

# Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and  
subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl19>

## Profil Theorique des Bandes D'Absorption Infrarouge de Polycristaux Moleculaires en Pastilles Optiquement Neutres

Par Gérard G. Dumas <sup>a</sup> & Marie-Paule Chédin <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Physique et Biophysique des Milieux Mal  
Ordonnés, Université, René Descartes, 45, rue des Saints-Pères,  
75720, Paris Cedex, 06

Version of record first published: 24 Sep 2006.

To cite this article: Par Gérard G. Dumas & Marie-Paule Chédin (1993): Profil Theorique des Bandes D'Absorption Infrarouge de Polycristaux Moleculaires en Pastilles Optiquement Neutres, Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 226:1, 137-188

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/10587259308028796>

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.

# Profil Théorique des Bandes D'Absorption Infrarouge de Polycristaux Moléculaires en Pastilles Optiquement Neutres

PAR GÉRARD G. DUMAS et MARIE-PAULE CHÉDIN

*Laboratoire de Physique et Biophysique des Milieux Mal Ordonnés, Université René Descartes,  
45, rue des Saints-Pères, 75720 Paris Cedex 06*

(Received May 12, 1991; in final form July 21, 1992)

Molecular crystals in KBr pellets have been studied by infrared spectroscopy. In the special case of strong oscillators, the absorption bands are dissymmetrical and show several secondary maxima. From Maxwell relations and an unsophisticated molecular model, the transmitted light has been calculated. In the calculations different phenomena have been taken into account such as absorption, diffusion, total reflexion and induced double refraction. The theoretical transmitted light involves only three fitted parameters. For the  $\omega_{22}$  normal mode of hexamethylenetetramine, calculated and experimental infrared intensities have been found in good agreement; it has been shown that the spectroscopic data are mostly disturbed by an interferential process. Afterwards, the damping constant has been determined; in the vicinity of the molecular frequency the crystal dielectric function has been derived: therefore, dielectrical permittivity and absorption, refraction index, extinction coefficient and reflexion coefficient have been easily deduced.

Les spectres infrarouges des cristaux moléculaires étudiés sous formes de pastilles de KBr, présentent, dans le cas d'oscillateurs forts, des bandes d'absorption nettement dissymétriques sur lesquelles on observe des maxima secondaires d'intensité. Nous avons élaboré un modèle qui, outre l'absorption, inclue d'autres phénomènes: diffusion, réflexion totale, biréfringence induite. L'intensité transmise théorique ne fait intervenir que trois paramètres ajustables.

Dans le cas du mode  $\omega_{22}$  de l'hexaméthylène-tétramine, intensité calculée et intensité expérimentale sont en bon accord: nous montrons que les données spectroscopiques correspondent à un spectre perturbé notamment par un système d'interférences. Il a été ainsi possible de déterminer la constante d'amortissement puis la fonction diélectrique du cristal au voisinage de la fréquence de ce mode: nous en avons déduit les variations de la permittivité et de l'absorption diélectriques, de l'indice de réfraction, du coefficient d'extinction, du facteur de réflexion ainsi que de l'absorbance infrarouge relative à ce mode normal.

*Keywords:* *infrared band profiles, molecular polycrystals*

## INTRODUCTION

La méthode la plus simple pour obtenir le spectre d'absorption infrarouge d'un composé solide à température ordinaire consiste à le diluer dans le nujol ou sous forme de pastille dans un substrat transparent aux radiations infrarouges tel le bromure de potassium, l'iodure de césum, etc.: le choix du support étant dicté par

par la gamme spectrale étudiée. La méthode des pastilles de KBr est la plus utilisée car cet halogénure alcalin est transparent entre 5000 et 450 cm<sup>-1</sup> qui se trouve être la région de la plupart des fréquences moléculaires.

Dans le cas de bandes de forte intensité, nous observons un profil complexe (existence de maxima secondaires, forte dissymétrie) qui interdit notamment la détermination de la constante d'amortissement des vibrateurs correspondants.

Dans ce qui suit, nous avons voulu apprécier dans quelle mesure l'échantillonnage (mode opératoire et nature du substrat) du solide étudié influence les spectres d'absorption infrarouge dans le double dessein de reconstituer les spectres non perturbés et d'en déduire les propriétés diélectriques et optiques du cristal moléculaire (en l'occurrence l'hexaméthylènetétramine).

## I. FONCTION DIELECTRIQUE CRISTALLINE

Dans un travail antérieur,<sup>1</sup> nous avons montré que la fonction diélectrique  $\tilde{\epsilon}_{(\omega)}^i$  d'un cristal moléculaire au voisinage d'un mode normal "i" de vibrations pouvait s'écrire:

$$\tilde{\epsilon}_{(\omega)}^i = \frac{S_1^i \cdot (\omega_1^i)^2}{(\omega_1^i)^2 - \omega^2 - j\gamma_1^i \omega} + (\epsilon'_i)_{fc} \quad (1)$$

où  $S_i$  est la force de l'oscillateur,  $\omega_1^i$  la fréquence de résonance macroscopique,  $\gamma_1^i$  la constante de damping et  $(\epsilon'_i)_{fc}$  constitue la constante diélectrique de fond continu et fait intervenir tous les autres modes de vibration de la molécule dans la mesure où ils sont actifs en absorption infrarouge.

Sous cette forme, on s'aperçoit que la détermination de cette fonction diélectrique n'est pas simple puisque même dans le cas d'un seul oscillateur ( $(\epsilon'_i)_{fc} = \epsilon'_{(\infty)}$ ) elle dépend de trois paramètres  $S_1^i$ ,  $\omega_1^i$  et  $\gamma_1^i$ . Comme nous le verrons plus loin, il est possible de relier  $\tilde{\epsilon}_{(\omega)}^i$  à certaines données spectrales telles le profil de la bande d'absorption infrarouge  $a_{(\omega)}^i$  ou le coefficient de réflexion infrarouge  $R_{(\omega)}^i$  obtenu par la méthode des rayons restants [A.T.R.]. Mais  $a_{(\omega)}^i$  et  $R_{(\omega)}^i$  sont alors des fonctions très complexes des paramètres précités et le fait d'obtenir des grandeurs calculées en assez bon accord avec les données expérimentales ne prouvent nullement que le "jeu" de paramètres ainsi déterminés soit le seul possible.

La formule (1) est valable pour tous les solides moléculaires sous réserve qu'ils soient justiciables du champ local de Lorentz (ce qui n'est pas toujours le cas: à cet égard on trouve de bien mauvais exemples dans la littérature). Dans le cas des cristaux piézoélectriques auxquels nous nous sommes intéressés, la détermination des paramètres devient moins ardue car ces systèmes présentent des modes optiques longitudinaux et transversaux actifs en diffusion Raman.

Selon Barker<sup>2</sup> les fréquences des modes transversal et longitudinal sont respectivement les pôle et zéro de la fonction diélectrique définie en (1).

$$\tilde{\omega}_{TO}^i = \mp \left\{ (\omega_1^i)^2 - \frac{(\gamma_1^i)^2}{4} \right\}^{1/2} - \frac{\gamma_1^i}{2} \quad (2)$$

$$\tilde{\omega}_{LO}^i = \mp \left\{ (\omega_1^i)^2 \left( 1 + \frac{S_1^i}{(\epsilon_i')_{fc}} \right) - \frac{(\gamma_1^i)^2}{4} \right\}^{1/2} - \frac{\gamma_1^i}{2} \quad (3)$$

Les spectres de diffusion Raman présentent des raies dont les fréquences correspondent aux parties réelles positives des fréquences figurant ci-dessus. Elles sont notées  $\omega_{TO}^i$  et  $\omega_{LO}^i$ .

$$\omega_{TO}^i = \Re e^+(\tilde{\omega}_{TO}^i) = \left\{ (\omega_1^i)^2 - \frac{(\gamma_1^i)^2}{4} \right\}^{1/2} \quad (4)$$

$$\omega_{LO}^i = \Re e^+(\tilde{\omega}_{LO}^i) = \left\{ (\omega_1^i)^2 \left( 1 + \frac{S_1^i}{(\epsilon_i')_{fc}} \right) - \frac{(\gamma_1^i)^2}{4} \right\}^{1/2} \quad (5)$$

A ce stade, on constate donc que l'on a deux observables  $\omega_{TO}^i$  et  $\omega_{LO}^i$  et quatre inconnues  $\omega_1^i$ ,  $S_1^i$ ,  $\gamma_1^i$  et  $(\epsilon_i')_{fc}$ : le problème serait aussi inextricable qu'au début si les solides moléculaires n'avaient pas la particularité de présenter des bandes d'absorption infrarouge fines (quelques  $\text{cm}^{-1}$  à mi-hauteur, valable pour les interactions faibles tels certains composés benzéniques). Or, nous avons mis en évidence antérieurement une relation entre la largeur de ces bandes et  $\gamma_1^{i3}$  qui sont du même ordre de grandeur. Dans la mesure où la fréquence de résonance macroscopique n'est pas trop basse (supérieure à  $400 \text{ cm}^{-1}$ ), on obtient  $(\gamma_1^i/\omega_1^i)^2 \ll 1$ .

Dans ces conditions les relations (4) et (5) se simplifient pour donner:

$$\omega_{TO}^i = \omega_1^i \quad (6)$$

$$\omega_{LO}^i = \omega_1^i \left( 1 + \frac{S_1^i}{(\epsilon_i')_{fc}} \right)^{1/2} \quad (7)$$

Le spectre de diffusion Raman donne immédiatement  $\omega_1^i$ .

Dans un travail récent,<sup>1</sup> nous avons proposé une méthode autorisant la détermination simultanée de  $S_1^i$  et de  $(\epsilon_i')_{fc}$ . Dans la mesure où les hypothèses ci-dessus sont valables, la détermination de  $\tilde{\epsilon}_{(\omega)}^i$  ne sera plus subordonnée qu'à celle de la constante de damping  $\gamma_1^i$ .

## II. DETERMINATION EXPERIMENTALE DES CONSTANTES DE DAMPING

Soit un échantillon constitué par une lame à faces rigoureusement parallèles d'épaisseur constante (à  $2.5 \mu$  près si l'on se trouve à  $10 \mu$ ) sur lequel tombe un

faisceau de radiations électromagnétiques infrarouges parallèles; soit  $I_0$  l'intensité "lumineuse" incidente et  $I_{T(\omega)}$  l'intensité lumineuse transmise (pour un mode "i"). La loi de Beer-Lambert indique:

$$I_{T(\omega)}^i = I_0 \cdot \exp(-a_{(\omega)}^i \cdot d) \quad (8)$$

d'où:

$$a_{(\omega)}^i = \frac{1}{d} \cdot \log \frac{I_0}{I_{T(\omega)}^i} \quad (9)$$

où  $a_{(\omega)}^i$  représente le profil de la bande d'absorption infrarouge. Par ailleurs:

$$a_{(\omega)}^i = \frac{2\omega}{c} \cdot \chi_{(\omega)}^i \quad (10)$$

et sachant que

$$\tilde{\epsilon}_{(\omega)}^i = \{n_{(\omega)}^i + j\chi_{(\omega)}^i\} \quad (11)$$

on détermine  $\chi_{(\omega)}^i$ :

$$\chi_{(\omega)}^i = \frac{1}{\sqrt{2}} \{[(\Re(\tilde{\epsilon}_{(\omega)}^i))^2 + (\Im(\tilde{\epsilon}_{(\omega)}^i))^2]^{1/2} - \Re(\tilde{\epsilon}_{(\omega)}^i)\}^{1/2} \quad (12)$$

avec:

$$\Re(\tilde{\epsilon}_{(\omega)}^i) = \frac{S_1^i \cdot (\omega_1^i)^2 [(\omega_1^i)^2 - \omega^2]}{[(\omega_1^i)^2 - \omega^2]^2 + (\gamma_1^i)^2 \omega^2} + (\epsilon_i^i)_{fc} \quad (13)$$

et

$$\Im(\tilde{\epsilon}_{(\omega)}^i) = \frac{S_1^i \cdot (\omega_1^i)^2 \gamma_1^i \cdot \omega}{[(\omega_1^i)^2 - \omega^2]^2 + (\gamma_1^i)^2 \omega^2} \quad (14)$$

Compte tenu de ce qui précède, la détermination de  $\gamma_1^i$  devient possible. En un point M du profil de la bande  $a_{(\omega_M)}^i$  est une fonction de  $d$ ,  $S_1^i$ ,  $\omega_1^i$ ,  $\gamma_1^i$  et  $(\epsilon_i^i)_{fc}$ . deux cas peuvent se produire:

- 1) l'épaisseur  $d$  est connue, seul  $\gamma_1^i$  reste à déterminer
- 2) dans le cas où  $d$  n'est pas connue, il suffit de prendre un autre point  $M'$  correspondant à  $a_{(\omega_{M'})}^i$  et de faire le rapport  $a_{(\omega_M)}^i/a_{(\omega_{M'})}^i$  (on élimine ainsi  $d$ ).

Antérieurement, nous avons proposé une méthode quant à la détermination de

$\gamma_1^{i4}$  et donnons simplement le résultat ( $\omega_M$  et  $\omega_{M'}$  correspondent à  $\omega_{LO}$  et  $\omega_{TO}$ ). La constante de damping s'obtient en résolvant numériquement la relation:

$$\frac{\Omega^2}{(1 + \Omega^2)\{(1 + \Omega^2)^{1/2} - \Omega\}} = \left(\frac{\chi_{LO}}{\chi_{Max}}\right)^2 = b \quad (15)$$

avec

$$\Omega = \frac{\gamma_1^{i'} \cdot (\epsilon_1'^i)_{fc}}{S_1^i} \quad (16)$$

où

$$\gamma_1^{i'} = \gamma_1^i / \omega_1^i \quad (17)$$

le terme de droite de la relation (15) est une constante telle que:

$$b = \left\{ \frac{\text{Log}[I_0/I_{T(\omega_{LO})}]}{\text{Log}[I_0/I_{T(\omega_1)}]} \right\} \quad (18)$$

Ces deux méthodes de calcul (on peut en envisager d'autres) procèdent du même raisonnement: déterminer la constante de damping à partir du profil de la bande d'absorption infrarouge donné par  $a_{(\omega)}^i$ . Il importe donc de savoir dans quelle mesure la donnée expérimentale  $a_{(\omega)}^i I_{exp}$  que l'on utilise correspond bien à la valeur théorique  $a_{(\omega)}^i I_{th}$  donnée par la relation (10).

### III. ETUDE DES PERTURBATIONS EVENTUELLES DE $a_{(\omega)}^i I_{th}$

#### III.1. Influence du Spectromètre

Supposons qu'à l'entrée du spectromètre, on ait  $a_{(\omega)}^i I_{th}$ ; à la sortie, on obtient un profil de bande  $a_{(\omega)}^i I_{exp}$  tel que:

$$a_{(\omega)}^i |_{exp} = a_{(\omega)}^i I_{th} \otimes F_{app} \quad (19)$$

où  $F_{app}$  est la fonction appareil. On peut s'affranchir de cette fonction en déconvoluant  $a_{(\omega)}^i I_{exp}$ . Signalons toutefois que cette opération n'est pas indispensable quand on utilise un spectromètre avec une bonne résolution (inférieure à  $1 \text{ cm}^{-1}$ ) et que la largeur des bandes d'absorption infrarouge obtenues est supérieure à  $5 \text{ cm}^{-1}$ .

#### III.2. Perturbations dues à la Molécule

a) Dans ce qui précède, on a toujours supposé un mode normal de vibration bien séparé en fréquence des autres modes. Ceci n'est pas toujours le cas et on peut assister à des cas de dégénérescence accidentelle.

b) Par ailleurs, une combinaison entre deux fréquences internes peut présenter une fréquence proche de celle du mode que l'on désire étudier.  $a_{(\omega)}^i I_{th}$  est déformé surtout si l'on se trouve dans le cas d'une résonance de Fermi (échange d'énergie entre les deux transitions vibrationnelles).

c) Signalons la présence éventuelle de bandes parasites dues à des effets isotropiques.

### III.3. Perturbations Induites par le Cristal

Outre les inconvénients signalés ci-dessus et qui subsistent dans le cristal, s'ajoutent celles qui sont induites par la symétrie du site cristallin en général plus basse que la symétrie moléculaire; ce qui peut provoquer:

- a) une levée de dégénérescence,
- b) apparition d'une structure de multiplets due au couplage intermoléculaire (effet Davydov),
- c) l'activité de processus multiphonons interne-interne (avec résonance ou non),
- d) apparition de processus multiphonons interne-externes (mise en jeu des fréquences de réseau).

### III.4. Influence d'Autres Facteurs

Compte tenu de ce qui précède, il est donc souhaitable de choisir un cristal pour lequel on évite une bonne partie des perturbations signalées plus haut: ainsi un cristal comportant une seule molécule par maille permet d'éliminer les cas III.3.a,b.

Cependant, même dans le cas où le cristal a été judicieusement choisi, on constate les faits expérimentaux suivants: lorsque les bandes d'absorption infrarouges sont intenses, il apparaît des maxima secondaires de part et d'autre des maxima d'intensité; corrélativement, on observe une forte dissymétrie de ces bandes.

Comme  $a_{(\omega)}^i$  est une fonction complexe de  $\omega$ , les deux observations précitées peuvent a priori trouver leur origine dans cette expression analytique. Dans le but d'étudier cette question, nous avons calculé la dérivée de  $a_{(\omega)}^i$ : le fastidieux calcul aboutit à une équation du 12<sup>ème</sup> degré en  $\omega$  que nous avons essayé de résoudre pour diverses valeurs de  $S_1^i$  et  $\gamma_1^{ii'}$ . Cette équation admet plusieurs solutions seulement pour des valeurs numériques de ces deux paramètres physiquement inacceptables.

Pour vérifier ce résultat, nous avons calculer  $a_{(\omega)}^i$  numériquement et sommes parvenus à la même conclusion.

A ce stade, il fallait donc introduire un phénomène que nous avions jusqu'alors négligé.

## IV. INFLUENCE DE LA REFLEXION

### IV.1. Généralités

Soit un faisceau de lumière parallèle d'intensité  $I_0$  tombant sous incidence normale sur un échantillon. En toute rigueur, on doit écrire:

$$I_0 = I_A + I_T + I_R + I_D \quad (20)$$

où:

$I_A$  = intensité absorbée

$I_T$  = intensité transmise

$I_R$  = intensité réfléchie

$I_D$  = intensité diffusée.

La relation (8) suppose implicitement que  $I_R$  et  $I_D$  sont négligeables. Pour l'instant, nous continuerons à négliger la lumière diffusée quitte à y revenir plus avant dans le texte et nous allons nous intéresser à la lumière transmise.

En dehors des zones d'absorption d'un cristal moléculaire, l'intensité réfléchie est peu intense: le coefficient de réflexion  $R$  est peu différent de:

$$R = \left\{ \frac{n_{(\infty)} - 1}{n_{(\infty)} + 1} \right\}^2 = \left\{ \frac{(\epsilon'_{(\infty)})^{1/2} - 1}{(\epsilon'_{(\infty)})^{1/2} + 1} \right\}^2 \quad (21)$$

Beaucoup de cristaux moléculaires présentent des indices de réfraction voisins de 1.5: on en déduit que  $R = 0.04$  et donc que la lumière réfléchie peut être négligée.

Il n'en est pas de même dans les zones d'absorption infrarouge pour lesquelles le facteur de réflexion devient une fonction compliquée de la fréquence:

$$R_{(\omega)}^i = \frac{(n_{(\omega)}^i - 1)^2 + (\chi_{(\omega)}^i)^2}{(n_{(\omega)}^i + 1)^2 + (\chi_{(\omega)}^i)^2} \quad (22)$$

En calculant numériquement  $R_{(\omega)}^i$ , pour différentes valeurs de  $S_{(\omega)}^i$  et de  $\gamma_1^i$ , on constate que le maximum de  $R_{(\omega)}^i$  est d'autant plus élevé que la bande d'absorption est intense ( $R_{(\omega)}^i|_{\text{Max}}$  peut atteindre 0.8) ce qui peut paraître paradoxal.  $R$  apparaît comme une entité qui va bien dans le sens des observations faites.

Dans ces conditions, il n'est plus possible de négliger l'intensité lumineuse réfléchie: l'influence de ces phénomènes de réflexion sur le spectre d'absorption infrarouge va donc faire l'objet du paragraphe suivant.

#### IV.2. Interférences par Transmission d'un Matériau Absorbant

Soit  $I_0$  l'intensité d'un faisceau parallèle de radiations électromagnétiques polarisées rectilignement, se propageant dans un milieu d'indice  $n_1$  et tombant sous l'incidence normale sur un échantillon isotrope d'indice  $n_2$  constitué par une lame à faces parallèles d'épaisseur  $d$ ; si  $T$  est le facteur de transmission, Drude<sup>5</sup> montre que:

$$T = \frac{I_T}{I_0} = \frac{4\sqrt{\epsilon'_1\epsilon'_2}}{(\sqrt{\epsilon'_1} + \sqrt{\epsilon'_2})^2 e^{ip} - (\sqrt{\epsilon'_1} - \sqrt{\epsilon'_2})^2 e^{-ip}} \quad (23)$$

où  $\epsilon'_1$  et  $\epsilon'_2$  sont les constantes diélectriques des milieux 1 et 2: d'après Maxwell on a:

$$\epsilon'_1 = n_1^2 \quad (24)$$

$$\epsilon'_2 = n_2^2 \quad (25)$$

par ailleurs:

$$p = \frac{2\pi d}{\lambda} \quad (26)$$

Pour un milieu absorbant, on peut généraliser le résultat précédent en écrivant:

$$\tilde{T} = \frac{4\sqrt{\tilde{\epsilon}_1 \tilde{\epsilon}_2}}{(\sqrt{\tilde{\epsilon}_1} + \sqrt{\tilde{\epsilon}_2})^2 e^{ip} - (\sqrt{\tilde{\epsilon}_1} - \sqrt{\tilde{\epsilon}_2})^2 e^{-ip}} \quad (27)$$

que l'on peut mettre sous la forme:

$$\tilde{T} = \frac{4\tilde{n}_1 \tilde{n}_2}{(\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2)^2 e^{ip} - (\tilde{n}_1 - \tilde{n}_2)^2 e^{-ip}} \quad (28)$$

Dans ce qui suit on suppose que  $n_1 = 1$  et  $\tilde{n}_2 = \tilde{n}$  d'autre part

$$\lambda = \frac{2\pi c}{\omega \tilde{n}} \quad (29)$$

Il vient:

$$\tilde{T} = \frac{4\tilde{n}}{(1 + \tilde{n})^2 e^{-j\omega \tilde{n}(d/c)} - (1 - \tilde{n})^2 e^{j\omega \tilde{n}(d/c)}} \quad (30)$$

On retrouve ainsi la formule 10.15 figurant page 124 dans l'ouvrage de Born et Huang.<sup>6</sup>

Soit  $I_T$  l'intensité lumineuse transmise:

$$\frac{I_T}{I_0} = \tilde{T} \cdot \tilde{T}^* \quad (31)$$

Compte tenu des relations (10) et (11) et après quelques transformations, on aboutit à la relation:

$$\frac{I_T}{I_0} = e^{-a(\omega)d} \cdot \frac{(1 - R)^2 + 4R \sin^2 \varphi}{(1 - Re^{-a(\omega)d})^2 + 4Re^{-a(\omega)d} \sin^2(\alpha + \varphi)} \quad (32)$$

où

$$\alpha = 2\pi n \frac{d}{\lambda} \quad (33)$$

et

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{2\chi}{n^2 + \chi^2 - 1} \quad (34)$$

$R$  (coefficient de réflexion) est défini par la relation (22).

Il faut signaler que la relation (32) a été établie sous une forme un peu différente par L. Kellner<sup>7</sup> et plus tard par A. Mentzel.<sup>8</sup>

On remarque que pour un milieu non absorbant ( $\chi = 0$ ;  $a_{(\omega)} = 0$ ) cette même relation devient:

$$\frac{I_T}{I_0} = \frac{1}{1 + \frac{4R}{(1 - R)^2} \sin^2\alpha} \quad (35)$$

dans laquelle on reconnaît le facteur de transmission d'un interféromètre de Fabry-Perot.

La prise en compte de la lumière réfléchie conduit à conclure qu'il apparaît des interférences dans l'intensité transmise et que celles-ci pourraient être à l'origine des maxima secondaires évoqués précédemment.

La relation (32) peut être utilisée abusivement si l'on ne prend pas garde aux approximations qu'elle implique:

- la radiation électromagnétique incidente est polarisée rectilignement
- sa direction est perpendiculaire au dioptre d'entrée de l'échantillon
- l'échantillon est une lame à faces parallèles dont l'indice de réfraction  $n$  est le même en tous ses points (milieu isotrope).

Ainsi que nous le verrons plus loin, les conditions expérimentales dans lesquelles nous avons obtenu nos spectres sont loin de satisfaire tous les différents points mentionnés ci-dessus. En particulier, le spectromètre utilisé donne des radiations infra-rouges naturelles et si nous sommes sensiblement à l'incidence normale par rapport à la surface de la pastille, les microdomaines de composé actif peuvent avoir toutes les orientations possibles par rapport à cette direction.

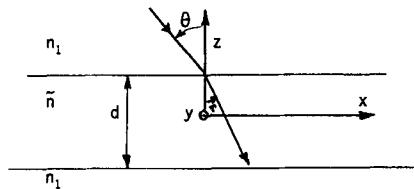
Notre dessein étant de proposer une formule explicitant la lumière transmise, il convient, au préalable, d'envisager des cas plus simples tels ceux que nous allons traiter ci-après (une partie des calculs qui vont suivre est traitée plus en détails dans la Thèse de Le Toullec<sup>9</sup>).

Dans ce qui suit, on supposera que l'épaisseur de l'échantillon est toujours beaucoup plus grande que les distances intermoléculaires: nous restons donc ainsi dans le cadre de l'approximation des ondes longues. Par ailleurs, nous sommes autorisés à considérer une polarisation et un champ électrique macroscopiques.

## V. TRANSMISSION D'UNE LAME A FACES PARALLELES

Dans ce paragraphe, nous rappelerons succinctement les calculs des coefficients de transmission d'une lame à faces parallèles d'un cristal cubique, d'épaisseur  $d$  et

d'indice complexe  $\tilde{n}$  dans un milieu isotrope non absorbant d'indice  $n_1$ ; les faces sont les plans d'équations  $z = \mp d/2$ ; le trièdre de référence est choisi comme l'indique la figure ci-dessous.



Les champs électrique et magnétique sont de la forme:

$$E = E(z) \exp(jq_x \cdot x - j\omega t) \quad (36)$$

$$H = H(z) \exp(jq_x \cdot x - j\omega t) \quad (37)$$

Considérons deux polarisations:

**a) E//au Plan D'incidence (Mode TM: Transversal Magnétique)**

L'application des relations de Maxwell donne après calculs:

$$\frac{dE_z(z)}{dz} = -jq_x \cdot E_x(z) \quad (\text{a.1})$$

$$\frac{d^2E_x(z)}{dz^2} - \beta^2 E_x(z) = 0 \quad (\text{a.2})$$

avec

$$\beta^2 = q_x^2 - \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \epsilon \quad (\text{a.3})$$

Après diverses considérations de parité et de normalisation, les champs  $E_x(z)$  et  $E_z(z)$  admettent comme solutions:

$$\begin{cases} E_z^{(1)}(z) = j \left( \frac{q_x}{\beta_0} \right) [B_1 e^{\beta_0 z} + B_0 e^{-\beta_0 z}] & \text{pour } z \geq \frac{1}{2} d \\ E_x^{(1)}(z) = -B_1 e^{\beta_0 z} + B_0 e^{-\beta_0 z} & \text{pour } z \geq \frac{1}{2} d \\ E_z^{(1)}(z) = -j \left( \frac{q_x}{\beta_0} \right) [B_1 e^{-\beta_0 z} + B_0 e^{\beta_0 z}] & \text{pour } z \leq -\frac{1}{2} d \\ E_x^{(1)}(z) = -B_1 e^{-\beta_0 z} + B_0 e^{\beta_0 z} & \text{pour } z \leq -\frac{1}{2} d \end{cases} \quad (\text{a.4})$$

et

$$\begin{cases} E_z^{(2)}(z) = j \left( \frac{q_x}{\beta_0} \right) [B_2 e^{\beta_0 z} + B_0 e^{-\beta_0 z}] & \text{pour } z \geq \frac{1}{2} d \\ E_x^{(2)}(z) = -B_2 e^{\beta_0 z} + B_0 e^{-\beta_0 z} & \text{pour } z \geq \frac{1}{2} d \end{cases} \quad (a.5)$$

$$\begin{cases} E_z^{(2)}(z) = j \left( \frac{q_x}{\beta_0} \right) [B_2 e^{-\beta_0 z} + B_0 e^{\beta_0 z}] & \text{pour } z \leq -\frac{1}{2} d \\ E_x^{(2)}(z) = B_2 e^{-\beta_0 z} - B_0 e^{\beta_0 z} & \text{pour } z \leq -\frac{1}{2} d \end{cases}$$

où

$$\beta_0^2 = q_x^2 - \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 n_1^2 \quad (a.6)$$

Des relations concernant les amplitudes de ces différentes ondes sont obtenues en tenant compte des conditions aux limites ( $z = \mp 1/2 d$ ) pour les composantes tangentielles de  $\mathbf{E}$  et les composantes normales de l'induction électrique  $\mathbf{D}$ .

Tous calculs faits, il vient:

$$\frac{B_1}{B_0} = e^{-\beta_0 d} \cdot \left\{ \frac{1 + \frac{\beta}{\epsilon \beta_0} \left[ \frac{e^{(1/2)\beta d} + e^{-(1/2)\beta d}}{e^{(1/2)\beta d} - e^{-(1/2)\beta d}} \right]}{1 - \frac{\beta}{\epsilon \beta_0} \left[ \frac{e^{(1/2)\beta d} + e^{-(1/2)\beta d}}{e^{(1/2)\beta d} - e^{-(1/2)\beta d}} \right]} \right\} \quad (a.7)$$

et

$$\frac{B_2}{B_0} = e^{-\beta_0 d} \cdot \left\{ \frac{1 + \frac{\beta}{\epsilon \beta_0} \left[ \frac{e^{(1/2)\beta d} - e^{-(1/2)\beta d}}{e^{(1/2)\beta d} + e^{-(1/2)\beta d}} \right]}{1 - \frac{\beta}{\epsilon \beta_0} \left[ \frac{e^{(1/2)\beta d} - e^{-(1/2)\beta d}}{e^{(1/2)\beta d} + e^{-(1/2)\beta d}} \right]} \right\} \quad (a.8)$$

A l'extérieur du cristal, la solution générale est de la forme:

$$E_x(z) = E_x^{(1)}(z) + E_x^{(2)}(z) = 2B_0 e^{-jq_z^0 z} - (B_1 + B_2)e^{jq_z^0 z}$$

pour  $z \geq \frac{1}{2} d$  (a.9)

$$E_x(z) = (B_2 - B_1)e^{jq_z^0 z} \quad \text{pour } z \leq -\frac{1}{2} d \quad (\text{a.10})$$

d'une part, et

$$E_z(z) = \left(\frac{q_x}{q_z^0}\right) \{2B_0 e^{-jq_z^0 z} + (B_1 + B_2)e^{jq_z^0 z}\} \quad \text{pour } z \geq \frac{1}{2} d \quad (\text{a.11})$$

$$E_z(z) = \left(\frac{q_x}{q_z^0}\right) \{(B_2 - B_1)e^{jq_z^0 z}\} \quad \text{pour } z \leq -\frac{1}{2} d \quad (\text{a.12})$$

d'autre part. Le champ magnétique est donné par sa seule composante  $H_y(z)$ :

$$H_y(z) = -\frac{\omega}{cq_x} E_z(z) \quad \text{pour } z \geq \frac{1}{2} d \text{ ou } z \leq -\frac{1}{2} d \quad (\text{a.13})$$

Le calcul des lumières réfléchie, transmise et absorbée implique l'utilisation de la composante Oz de la partie réelle du vecteur de Poynting  $S$ ; le calcul relatif à la lumière transmise donne:

$$\Re(S_z) = \left(\frac{\omega}{8\pi q_z^0}\right) \{B_2 - B_1\} \{B_2 - B_1\}^* \quad (\text{a.14})$$

et par suite le facteur de transmission  $T_{//}$

$$T_{//} = \frac{1}{4} \left\{ \left(\frac{B_2}{B_0}\right) - \left(\frac{B_1}{B_0}\right) \right\} \left\{ \left(\frac{B_2}{B_0}\right) - \left(\frac{B_1}{B_0}\right) \right\}^* \quad (\text{a.15})$$

$T_{//}$  s'exprime donc en fonction de la relation (a.15), compte tenu des égalités (a.7) et (a.8) qui permettent de calculer:

$$\frac{B_2}{B_0} - \frac{B_1}{B_0} = \frac{\frac{8\beta}{\epsilon\beta_0} e^{\beta_0 d}}{\left(1 + \frac{\beta}{\epsilon\beta_0}\right)^2 e^{\beta d} - \left(1 - \frac{\beta}{\epsilon\beta_0}\right)^2 e^{-\beta d}} \quad (\text{a.16})$$

A ce stade, il faut introduire l'angle  $\theta$  du rayon incident sur le dioptre d'entrée de la lame à faces parallèles.

Rappelons que:

$$\beta = \left[ q_x^2 - \epsilon \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 \right]^{1/2} = jq_z \quad (\text{a.17})$$

et

$$\beta_0 = \left[ q_x^2 - \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 n_1^2 \right]^{1/2} = jq_z^0 \quad (\text{a.18})$$

or (voir Figure ci-dessus)

$$q_z^0 = \left( \frac{\omega}{c} \right) n_1 \cos \theta \quad (\text{a.19})$$

et

$$q_x = \left( \frac{\omega}{c} \right) n_1 \sin \theta \quad (\text{a.20})$$

On en déduit que:

$$\beta = j \left( \frac{\omega}{c} \right) [\epsilon - n_1^2 \sin^2 \theta]^{1/2} \quad (\text{a.21})$$

et

$$\beta_0 = j \left( \frac{\omega}{c} \right) n_1 \cos \theta \quad (\text{a.22})$$

d'où

$$\frac{\beta}{\epsilon \beta_0} = \frac{[\epsilon - n_1^2 \sin^2 \theta]^{1/2}}{\epsilon n_1 \cos \theta} = \frac{\tilde{b}}{\tilde{a}} \quad (\text{a.23})$$

Le calcul de  $T_{II}$ , bien que n'offrant pas de réelles difficultés, est néanmoins long et fastidieux; nous nous bornerons à donner des résultats. On a intérêt à utiliser les notations suivantes:

$$\tilde{a} = n_1 \cos \theta \cdot \rho_0 \cdot e^{j\varphi_0} \quad (\text{a.24})$$

$$\tilde{b} = \rho_0^{1/2} \cdot e^{j(\varphi_2/2)} \quad (\text{a.25})$$

avec:

$$\rho_0 = \{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2\}^{1/2} \quad (a.26)$$

$$\rho_\theta = \{(\epsilon' - n_1^2 \sin^2 \theta)^2 + (\epsilon'')^2\}^{1/2} \quad (a.27)$$

$$\varphi_0 = \text{Arctg} \left( \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \right) \quad (a.28)$$

$$\varphi_2 = \text{Arctg} \left( \frac{\epsilon''}{\epsilon' - n_1^2 \sin^2 \theta} \right) \quad (a.29)$$

Le résultat final peut se mettre sous la forme:

$$T_{//} = e^{-a''_\theta d} \frac{(1 - R_{//})^2 + 4R_{//} \sin^2 \varphi_{//}}{(1 - R_{//} e^{-a''_\theta d})^2 + 4R_{//} e^{-a''_\theta d} \sin^2(\alpha_{//} + \varphi_{//})} \quad (a.30)$$

où

$$R_{//} = \frac{n_1^2 \cdot \rho_{(\theta)} - 2n_1 \cdot \cos \theta \{\epsilon' \cdot n_{(\theta)} + \epsilon'' \cdot \chi_{(\theta)}\} + \rho_0^2 \cdot \cos^2 \theta}{n_1^2 \cdot \rho_{(\theta)} + 2n_1 \cdot \cos \theta \{\epsilon' \cdot n_{(\theta)} + \epsilon'' \cdot \chi_{(\theta)}\} + \rho_0^2 \cdot \cos^2 \theta} \quad (a.31)$$

avec

$$\rho_{(\theta)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \rho_{(\theta)} + (\epsilon' - n_1^2 \cdot \sin^2 \theta) \}^{1/2} \quad (a.32)$$

$$\chi_{(\theta)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \rho_{(\theta)} - (\epsilon' - n_1^2 \cdot \sin^2 \theta) \}^{1/2} \quad (a.33)$$

$$a''_{(\theta)} = \frac{2\omega}{c} \cdot \chi_{(\theta)} \quad (a.34)$$

$$\operatorname{tg} \varphi_{//} = \mp \left( \frac{2n_1 \cdot \cos \theta \{\epsilon' \cdot \chi_{(\theta)} - \epsilon'' \cdot n_{(\theta)}\}}{n_1^2 \cdot \rho_\theta - (\rho_0 \cos \theta)^2} \right) \quad (a.35)$$

et

$$\alpha_{//} = \frac{2\omega}{c} \cdot d \cdot n_{(\theta)} \quad (a.36)$$

### b) Deuxième Cas: $E \perp$ au Plan d'Incidence (Mode TE: Transversal Électrique)

Ayant détaillé ce qui précède, nous traiterons beaucoup plus rapidement le présent paragraphe.

Dans ce cas, nous avons  $E_x(z) = E_z(z) = 0$ : le champ électrique  $\mathbf{E}$  n'a plus qu'une seule composante  $E_y(z)$ ; les relations de Maxwell donnent immédiatement:

$$\frac{d^2E_y(z)}{dz^2} - \beta^2 E_y(z) = 0 \quad (b.1)$$

Par la même démarche explicitée ci-dessus on aboutit à:

$$\frac{B_1}{B_0} = e^{\beta_0 d} \left\{ \frac{1 + \frac{\beta}{\beta_0} \left[ \frac{e^{(1/2)\beta d} - e^{-(1/2)\beta d}}{e^{(1/2)\beta d} + e^{-(1/2)\beta d}} \right]}{1 - \frac{\beta}{\beta_0} \left[ \frac{e^{(1/2)\beta d} - e^{-(1/2)\beta d}}{e^{(1/2)\beta d} + e^{-(1/2)\beta d}} \right]} \right\} \quad (b.2)$$

et

$$\frac{B_2}{B_0} = e^{\beta_0 d} \left\{ \frac{1 - \frac{\beta}{\beta_0} \left[ \frac{e^{(1/2)\beta d} + e^{-(1/2)\beta d}}{e^{(1/2)\beta d} - e^{-(1/2)\beta d}} \right]}{1 + \frac{\beta}{\beta_0} \left[ \frac{e^{(1/2)\beta d} + e^{-(1/2)\beta d}}{e^{(1/2)\beta d} - e^{-(1/2)\beta d}} \right]} \right\} \quad (b.3)$$

d'où

$$\left\{ \frac{B_2}{B_0} - \frac{B_1}{B_0} \right\} = \frac{8 \frac{\beta}{\beta_0} e^{\beta_0 d}}{\left(1 + \frac{\beta}{\beta_0}\right)^2 e^{\beta d} - \left(1 - \frac{\beta}{\beta_0}\right)^2 e^{-\beta d}} \quad (b.4)$$

$\beta$  et  $\beta_0$  sont les mêmes que dans le paragraphe précédent. Le facteur de transmission  $T_{\perp}$  s'écrit:

$$T_{\perp} = e^{-a_{(\theta)}^{\perp} d} \frac{(1 - R_{\perp})^2 + 4R_{\perp} \sin^2 \varphi_{\perp}}{(1 - R_{\perp} e^{-a_{(\theta)}^{\perp} d})^2 + 4R_{\perp} e^{-a_{(\theta)}^{\perp} d} \sin^2 (\alpha_{\perp} + \varphi_{\perp})} \quad (b.5)$$

La comparaison avec l'expression de  $T_{\parallel}$ , permet d'écrire:

$$a_{(\theta)}^{\perp} = a_{(\theta)}'' = a_{(\theta)} \quad (b.6)$$

$$\alpha_{\perp} = \alpha_{\parallel} = \alpha_{(\theta)} \quad (b.7)$$

Par ailleurs, nous avons:

$$R_{\perp} = \frac{n_1^2 \cdot \cos^2 \theta - 2n_1 \cdot \cos \theta \cdot n_{(\theta)} + \rho_{(\theta)}}{n_1^2 \cdot \cos^2 \theta + 2n_1 \cdot \cos \theta \cdot n_{(\theta)} + \rho_{(\theta)}} \quad (\text{b.8})$$

et

$$\operatorname{tg} \varphi_{\perp} = \mp \left( \frac{2n_1 \cdot \cos \theta \cdot \chi_{(\theta)}}{\rho_{(\theta)} - n_1^2 \cdot \cos^2 \theta} \right) \quad (\text{b.9})$$

*Remarques:*

a) pour l'incidence normale, on obtient:

$$T_{//} = T_{\perp} = e^{-ad} \frac{(1 - R)^2 + 4R \sin^2 \varphi}{(1 - Re^{-ad}) + 4Re^{-ad} \sin^2(\alpha + \varphi)} \quad (38)$$

avec les expressions bien connues:

$$a = \frac{2\omega}{c} \cdot \chi \quad (39)$$

$$R = \frac{(n - 1)^2 + \chi^2}{(n + 1)^2 + \chi^2} \quad (40)$$

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{2\chi}{n^2 + \chi^2 - 1} \quad (41)$$

$$\alpha = \frac{2\omega}{c} \cdot d.n \quad (42)$$

La relation (38) est précisément celle proposée par Born et Huang.<sup>6</sup>

b) en absence d'absorption, les facteurs de réflexion s'expriment par les relations suivantes:

$$R_{//} = \frac{\{n_1(\epsilon'_{(\infty)} - n_1^2 \cdot \sin^2 \theta)^{1/2} - \epsilon'_{(\infty)} \cdot \cos \theta\}^2}{\{n_1(\epsilon'_{(\infty)} - n_1^2 \cdot \sin^2 \theta)^{1/2} + \epsilon'_{(\infty)} \cdot \cos \theta\}^2} \quad (43)$$

$$R_{\perp} = \frac{\{(\epsilon'_{(\infty)} - n_1^2 \cdot \sin^2 \theta)^{1/2} - n_1 \cdot \cos \theta\}^2}{\{(\epsilon'_{(\infty)} - n_1^2 \cdot \sin^2 \theta)^{1/2} + n_1 \cdot \cos \theta\}^2} \quad (44)$$

Le lecteur pourra vérifier aisément que:

- 1)  $R_{//}$  et  $R_{\perp}$  sont égaux pour les incidences normale ou rasante.
- 2) Ces deux dernières relations permettent de retrouver les formules de Fresnel.
- 3)  $R_{//}$  s'annule pour  $\operatorname{tg} \theta = \sqrt{\epsilon'_{(\infty)}}$  (incidence de Brewster).

c) en absence d'absorption

$$T_i = \frac{1}{1 + \frac{4R_i}{(1 - R_i)^2} \cdot \sin^2 \alpha} \quad (45)$$

On peut montrer que  $\alpha$  peut se mettre sous la forme:

$$\alpha = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot (2n.d.\cos r) = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \Delta \quad (46)$$

où  $\Delta$  représente la différence de marche entre deux rayons consécutifs ( $r$  étant l'angle de réfraction).

La relation (45) n'est autre que la fonction de répartition de l'intensité lumineuse donnée par un interféromètre de Fabry-Perot.

## VI. MODELISATION DES ECHANTILLONS

A ce stade, il convient de se demander en quoi le modèle simple considéré ci-dessus peut-être de quelque utilité pour l'interprétation des spectres des échantillons étudiés.

Rappelons que ces derniers sont des pastilles à faces sensiblement parallèles contenant quelques milligrammes du produit étudié dispersés dans du KBr: l'échantillon contient donc des microcristaux de formes diverses disposés de façon aléatoire dans un milieu constitué par des grains de KBr comprimé.

Dans le modèle que nous proposons, nous supposerons que les microcristaux sont tous identiques et présentent la forme d'une lame à faces parallèles; la normale de chacun d'eux fait un angle quelconque  $\theta$  avec la normale aux faces de la pastille (c'est à dire la direction des radiations infrarouges incidentes). Par ailleurs, on suppose que le milieu se comporte comme un monocristal de KBr (d'indice  $n_1$ ).

Par rapport à ce qui précède, on doit effectuer une moyenne sur toutes les orientations possibles de grains du produit.

La valeur moyenne  $\overline{T(\omega_i)}$  de  $T(\omega_i, \theta)$  en fonction de l'angle  $\theta$ , s'exprime par la relation suivante:

$$\overline{T_{//}(\omega_i)} = \frac{1}{\theta_2 - \theta_1} \int_{\theta_1}^{\theta_2} T_{//}(\omega_i, \theta) \cdot d\theta \quad (47)$$

dans laquelle  $\theta_2 - \theta_1$  constitue le domaine de variation de  $\theta$ . Sachant que  $\theta$  varie de  $+\pi/2$  à  $-\pi/2$  et que  $T_{//}(\omega_i, \theta)$  (ou  $T_{\perp}(\omega_i, \theta)$ ) est fonction uniquement de  $\cos^2 \theta$ , la relation précédente peut se mettre sous la forme:

$$\overline{T_{//}(\omega_i)} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} T_{//}(\omega_i, \theta) \cdot d\theta \quad (48)$$

$T_{\parallel}(\omega_i, \theta)$  est donné par la relation (a.30). On aura une expression similaire pour  $T_{\perp}(\omega_i)$  dans laquelle  $T_{\perp}(\omega_i, \theta)$  est donné par la relation (b.5).

Il reste à établir la liaison existant entre les données spectrales et les relations figurant ci-dessus.

Ecrivons que le champ électrique incident  $\mathbf{E}_i$  admet une composante  $\mathbf{E}_i^{\parallel}$  (dans le plan d'incidence) et une composante  $\mathbf{E}_i^{\perp}$  (perpendiculaire à ce plan):

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_i^{\parallel} + \mathbf{E}_i^{\perp} \quad (49)$$

l'intensité lumineuse associée  $I_i(\omega_i)$ , pour une fréquence  $\omega_i$ , est de la forme:

$$I_i(\omega_i) = \mathbf{E}_i \cdot (\mathbf{E}_i)^* \quad (50)$$

Compte tenu de la relation (49), on obtient:

$$I_i(\omega_i) = \mathbf{E}_i^{\parallel} \cdot (\mathbf{E}_i^{\parallel})^* + \mathbf{E}_i^{\perp} \cdot (\mathbf{E}_i^{\perp})^* = I_i^{\parallel}(\omega_i) + I_i^{\perp}(\omega_i) \quad (51)$$

A la sortie de l'échantillon, un raisonnement analogue relatif à la lumière transmise donne:

$$I_t(\omega_i) = I_t^{\parallel}(\omega_i) + I_t^{\perp}(\omega_i) \quad (52)$$

Par ailleurs, on peut écrire que:

$$I_t(\omega_i) = \overline{T_{\parallel}(\omega_i)} \cdot (I_t^{\parallel})_0 + \overline{T_{\perp}(\omega_i)} \cdot (I_t^{\perp})_0 \quad (53)$$

Cette dernière relation est valable à un instant donné; la source lumineuse utilisée par le spectromètre est un globar qui émet de la lumière naturelle. A chaque instant, on a:

$$\mathbf{E}_i^{\parallel} = \mathbf{E}_i \cos \eta t \quad (54)$$

$$\mathbf{E}_i^{\perp} = \mathbf{E}_i \sin \eta t \quad (55)$$

où  $\eta t$  représente l'angle azimutal.

Si l'on effectue une moyenne dans le temps, on obtient:

$$\overline{(\mathbf{E}_i^{\parallel})^2} = (\mathbf{E}_i^{\parallel})_0^2 \overline{\cos^2 \eta t} = \frac{1}{2} (\mathbf{E}_i^{\parallel})_0^2 \quad (56)$$

$$\overline{(\mathbf{E}_i^{\perp})^2} = (\mathbf{E}_i^{\perp})_0^2 \overline{\sin^2 \eta t} = \frac{1}{2} (\mathbf{E}_i^{\perp})_0^2 \quad (57)$$

il en résulte donc que

$$(I_i^{\parallel})_0 = (I_i^{\perp})_0 = \frac{I_0}{2} \quad (58)$$

où  $I_0$  est l'intensité lumineuse incidente. La prise en compte de la relation (58) dans l'égalité (53) implique que:

$$\frac{I_t(\omega_i)}{I_0} = \frac{1}{2} \{ \overline{T}_{//}(\omega_i) + \overline{T}_{\perp}(\omega_i) \} \quad (59)$$

La partie droite de cette relation apparaît donc comme le facteur de transmission effectif de l'échantillon.  $I_t$  et  $I_0$  sont données expérimentalement,  $\overline{T}_{//}(\omega_i)$  et  $\overline{T}_{\perp}(\omega_i)$  peuvent être calculés à l'aide des équations (47) et (48): la jonction entre les données spectrales et les grandeurs calculées est donc réalisée.

Etant donné le caractère grossier du modèle théorique considéré, il est probable qu'il existera une certaine inadéquation entre l'intensité transmise expérimentale et celle calculée par la relation (59). Une modification de cette dernière n'est donc pas à exclure a priori qui fera intervenir un ou plusieurs paramètres supplémentaires; *l'équation ainsi obtenue aura alors un caractère semi-empirique*.

## VII. RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS

La molécule de H.M.T., de formule  $N_4(CH_2)_6$ , possède la structure suivante: les quatre atomes d'azote forment un tétraèdre régulier et les groupements méthylènes se situent aux milieux des arêtes; sa symétrie  $T_d$  est préservée dans le cristal (groupe  $T_2$ ). d'espace  $T_d^{39,10}$  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.

Les 60 modes normaux de vibrations internes se répartissent suivant les représentations du groupe  $T_d$ :  $4A_1 + 1A_2 + 5E + 6F_1 + 9F_2$ . Les 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; les autres modes ( $1A_2 + 6F_1$ ) sont optiquement inactifs. Etant donnée la complexité observée dans la région des vibrations de valence des groupements  $CH_2$  tant en observation infrarouge qu'en diffusion Raman, nous nous sommes limités à l'étude des fréquences moléculaires inférieures à  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Dans cette hypothèse, le spectre de diffusion Raman doit présenter quatorze raies fondamentales ( $3A_1 + 4E + 7F_2$ ), le spectre infrarouge permet d'observer sept bandes ( $7F_2$ ).

Il n'est pas question de donner une liste exhaustive des études spectroscopiques suscitées par le H.M.T.: on en trouvera un résumé dans un article précédent<sup>11</sup> dans lequel nous avons, entre autres, proposé un jeu de fréquences pour les modes optiquement inactifs.

Le groupe de symétrie  $T_d$  ne possédant pas de centre de symétrie, le cristal de H.M.T. est un diélectrique piézoélectrique: il possède des modes polaires ( $F_2$ ). Ceux-ci ont été étudiés tout d'abord par Bobrov et Krauzman<sup>12</sup> puis par Bertie et Salinas.<sup>13</sup> Nous avons repris ces travaux dans le but de déterminer les propriétés diélectriques et optiques d'un cristal.<sup>4</sup>

Plus récemment, nous avons étendu ces recherches au H.M.T. perdeutérié.<sup>14,15</sup> Dans ces publications antérieures,<sup>4,14,15</sup> nous nous sommes attachés à l'étude des modes polaires  $F_2$  et en avons déduit les paramètres  $\omega_i^i$ ,  $S_i^i$  et  $\gamma_i^i$ , cités dans les

paragraphes précédents. Ce travail a été repris récemment en tenant compte de tous les modes de vibrations optiquement actifs.<sup>1</sup>

Le profil des bandes d'absorption infrarouge des modes polaires des cristaux organiques ne semble pas avoir été étudié à notre connaissance; nous avons publié un travail portant sur les largeurs à mi-hauteur de ces bandes.<sup>3</sup>

Dans ce qui suit, nous allons essayer de rendre compte par le calcul des spectres de transmission infrarouge observés. Indiquons qu'un tel travail a déjà été abordé pour les liquides seulement dans l'approximation de la formule simplifiée (8) (voir par exemple l'article de Warner *et al.*<sup>16</sup>).

### VIII. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Le H.M.T. (produit Touzart et Matignon) a été purifié par double sublimation; le composé, a été dilué dans du KBr très sec (2 à 3 mg pour environ 150 mg de "solvant"). Le mélange a été ensuite traité à la broyeuse électrique. Des pastilles sensiblement translucides ont été obtenues à la presse en exerçant sur ce mélange une pression de 1500 bars pendant cinq minutes.

Dans le double but d'étudier des spectres en fonction de la température et de protéger le H.M.T. de l'humidité de l'air, les échantillons ont été ensuite placés dans un cryostat Eurolabo.

Les spectres d'absorption infra-rouge ont été enregistrés à l'aide d'un spectro-mètre Perkin-Elmer 225; la résolution choisie a été de l'ordre de  $1 \text{ cm}^{-1}$  dans la gamme spectrale  $1600\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ ; la précision attendue pour les bandes les mieux définies est de  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ .

### IX. RESULTATS EXPERIMENTAUX

La Figure 1 présente le spectre de H.M.T., à 300 K, pour deux épaisseurs différentes: on note sur le spectre du haut, entre  $1500$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$ , la présence des sept bandes de type  $F_2$  attendues; il faut signaler que celle relative à une vibration de déformation des groupements méthyliques ( $\delta_{\text{CH}_3}$ ) pointée à  $1456 \text{ cm}^{-1}$  est probablement en résonance de Fermi avec la bande située à  $1440 \text{ cm}^{-1}$  (l'étude de cette région spectrale en fonction de la température, non présentée ici, révèle une inversion marquée de leurs intensités respectives): cette dernière est sans doute la combinaison  $\omega_4(A_4) + \omega_{24}(F_2)$  ( $778 + 674 = 1452 \text{ cm}^{-1}$ ) qui doit être particulièrement intense en infrarouge (symétrie  $F_2$ ) et donc favorable à une telle résonance.

Dans le cas d'un échantillon plus épais (spectre du bas), on observe une multitude de bandes de faible intensité: nous en avons donné l'attribution dans un article antérieur.<sup>12</sup>

La Figure 2 présente les spectres infrarouges étalés relatifs aux modes  $\omega_{25}$ ,  $\omega_{23}$ ,  $\omega_{22}$  et  $\omega_{21}$  (en notation de Herzberg<sup>18</sup>); les profils de trois d'entre eux sont assez simples: pour  $\omega_{25}$ , l'allure de la ligne de base peut s'expliquer par l'absorption commençante du KBr;  $\omega_{23}$  présente un épaulement marqué à  $807.5 \text{ cm}^{-1}$  attribuable probablement à une vibration interne (effet isotopique du  $^{13}\text{C}$  ?); quant à  $\omega_{21}$ , un faible épaulement se discerne à peine vers  $1234 \text{ cm}^{-1}$ . On note, a contrario,

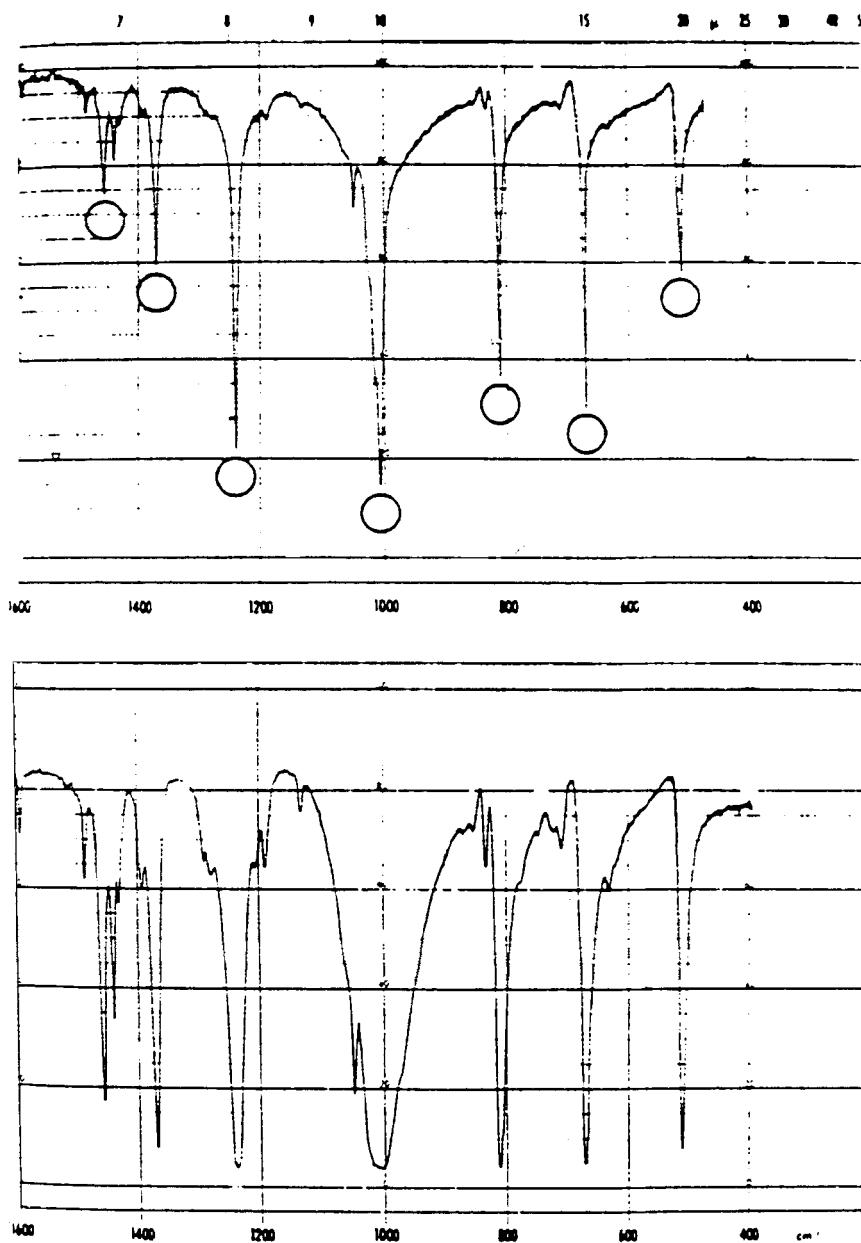


FIGURE 1 Spectre d'absorption infrarouge de H.M.T. polycristallin en pastilles de KBr (300 K) - en haut: échantillon mince; -en bas: échantillon épais; ○ indique les sept modes de symétrie  $F_2$ .

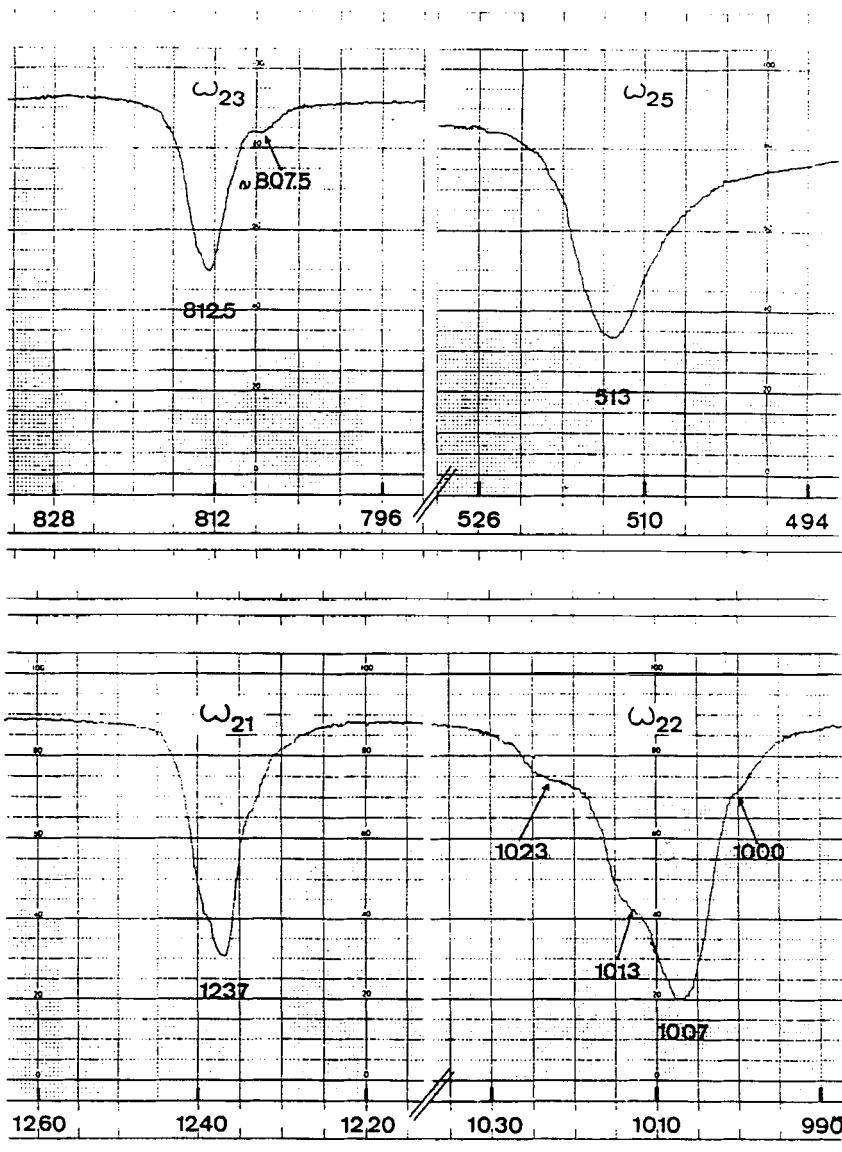


FIGURE 2 Spectres d'absorption infrarouge étalés de quelques modes polaires de H.M.T.

la complexité du profil de  $\omega_{22}$  (trois épaulements: 1000, 1013 et 1023  $\text{cm}^{-1}$  et forte dissymétrie.)

Soit  $\Gamma_1$  la demi-largeur côté basse fréquence d'une bande et  $\Gamma_2$  la demi-largeur côté haute fréquence: on peut définir un coefficient de dissymétrie  $d$  par:

$$d = \left| 1 - \frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} \right| \quad (60)$$

par ailleurs, on a

$$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2 \quad (61)$$

Le Tableau I consigne les valeurs de  $d$  pour les trois modes considérés.

L'examen de ce Tableau révèle que la dissymétrie augmente dans le sens  $\omega_{23}$ ,  $\omega_{21}$  et  $\omega_{22}$ , c'est à dire dans le même sens que les forces d'oscillateurs (voir Tableau II). On observe pour  $\omega_{22}$ , conjointement, une forte dissymétrie et des maxima secondaires situés de part et d'autre du maximum d'intensité: il nous a paru intéressant d'étudier plus en détail ces données expérimentales a priori inattendues.

## X. INTERPRETATION DES RESULTATS

Le Tableau II résume nos études antérieures concernant les modes de symétrie  $F_2$  de H.M.T. 300 K<sup>4,12</sup> et présente, pour chaque mode, la fréquence de résonance

TABLEAU I

Dissymétrie de modes polaires  $F_2$  de H.M.T. (300 K)

Mode	fréquence infrarouge (cm <sup>-1</sup> )	$\Gamma_1$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Gamma_2$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Gamma_0$ (cm <sup>-1</sup> )	d
$\omega_{23}$	812.5	1.8	2.4	4.2	0.25
$\omega_{22}$	1007.0	4.4	8.2	12.6	0.46
$\omega_{21}$	1237.0	2.3	3.5	5.8	0.35

TABLEAU II

Modes polaires de H.M.T. (300 K)

Mode	$\omega_1^t$ (a) (cm <sup>-1</sup> )	$(\Delta\omega)_p^t$ (cm <sup>-1</sup> )	$S_1^t \times 10^2$ (e)	$\gamma_1^t \times 10^3$	$\epsilon_{rc}^t$ (e)
$\omega_{25}$	515.0	(2.9)(c)	3.035	5.316	2.695
$\omega_{24}$	674.0	3.3	2.598	1.732	2.653
$\omega_{23}$	813.7	2.8	1.821	2.163	2.645
$\omega_{22}$	1007.0	13.5	6.673	-	2.482
$\omega_{21}$	1239.0	5.0	1.896	1.640	2.350
$\omega_{20}$	1370.0	(1.2)(c)	0.418	-	2.306
$\omega_{19}$	(1456)(b)	(0.55)(d)	0.175	-	2.313

(a) fréquence du mode  $\omega_{10}^t$  ( $\equiv \omega_1^t$ ) (diffusion Raman)

(b) bande en résonance de Fermi

(c) valeur à 80 K [4]

(d) valeur calculée [4]

(e) voir Référence [1]

macroscopique  $\omega_1^i$ , le dédoublement polaire  $(\Delta\omega)_p^i$  obtenu à partir de nos spectres de diffusion Raman, la force de l'oscillateur  $S_1^i$  ainsi que la constante diélectrique de fond continu  $\epsilon'_{fc}^{ii}$  (introduite dans un article précédent<sup>1)</sup>) et enfin le terme d'amortissement  $\gamma_1^{ii}$  (déterminé par la méthode exposée au paragraphe I.5); la structure de la bande d'absorption relative au mode  $\omega_{22}$  interdit le calcul de  $\gamma_1^{22}$  dont la détermination constitue l'un des buts du présent travail.

Dans ce qui suit, nous allons essayer de rendre compte du profil expérimental de la bande d'absorption infrarouge relative au mode  $\omega_{22}$ ; l'application de la relation (59) nécessite la connaissance de cinq grandeurs: les quatre qui apparaissent dans la fonction diélectrique (à savoir  $\omega_1^i$ ,  $S_1^i$ ,  $\gamma_1^{ii}$  et  $\epsilon'_{fc}^{ii}$ ) plus l'épaisseur "d" de l'échantillon. Dans une première étape nous donnerons une méthode de calcul d'une valeur approchée de "d" moyennant certaines approximations.

Soient les deux hypothèses suivantes:

—le maximum d'une bande d'absorption est peu affecté par les interférences tant en intensité qu'en fréquence (ce qu'il faudra vérifier a posteriori)

—la fréquence du maximum d'absorption ne diffère pas sensiblement de la fréquence macroscopique  $\omega_1$ .

Avec cette double condition, nous avons pour ce maximum:

$$\log \left[ \frac{I_0}{I_{T_{\min}}} \right] = 4\pi \cdot c \cdot \omega_1 \cdot \chi_{\max} \cdot d \quad (62)$$

par ailleurs:

$$\chi_{\max} \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left[ (\epsilon'_{fc})^2 + \left( \frac{S_1}{\gamma_1} \right)^2 \right]^{1/2} - \epsilon'_{fc} \right\}^{1/2} \quad (63)$$

Dans le cas des modes pour lesquels les paramètres  $\omega_1$ ,  $S_1$ ,  $\gamma_1$  et  $\epsilon'_{fc}$  sont connus (voir Tableau II) il est aisément d'en déduire "d" puisque le terme de gauche de la relation (62) est donné par l'expérience: ces calculs sont résumés par le Tableau III.

TABLEAU III  
Détermination de l'épaisseur de l'échantillon

Mode	$\omega_1$ (cm <sup>-1</sup> )	$\epsilon'_{fc}$	$\frac{S_1}{\gamma_1}$	$\left[ (\epsilon'_{fc})^2 + \left( \frac{S_1}{\gamma_1} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$ = A	$A^{1/2} - \epsilon'_{fc}$	$\chi_{\max}$	$a_{\max} \times 10^{-4}$	$\log \left( \frac{I_0}{I_{T_{\min}}} \right)$	d (μ)
$\omega_{25}$	515.0	2.695	5.709	39.85	3.618	1.345	0.870	0.235	0.27
$\omega_{24}$	674.0	2.653	15.000	232.04	12.580	3.547	2.124	0.518	0.24
$\omega_{23}$	813.7	2.645	8.368	77.02	6.131	1.750	1.787	0.609	0.34
$\omega_{21}$	1239.0	2.350	11.560	133.64	9.447	2.170	3.375	1.057	0.31
$\omega_{22}$	1007.0	2.482	32.85	1085.13	30.459	3.903	4.939	1.482	0.30

L'examen du Tableau III indique pour  $d$  (qui doit être évidemment le même pour tous les modes) la valeur suivante:

$$d = (0.29 \mp 0.05)\mu$$

Pour les calculs préliminaires ultérieurs nous avons adopté la valeur  $d = 0.30\mu$ .

En ce qui concerne le mode  $\omega_{22}$ , la connaissance, même approchée, de l'épaisseur autorise l'estimation de la constante d'amortissement du vibrateur considéré: la relation (62) permet de calculer  $\chi_{\text{Max}}$ , la relation (63) donne  $S_1/\gamma'_1$ ; la valeur de  $S_1$  (Tableau II) donne celle de  $\gamma'_1$ . Nous trouvons:

$$\gamma'^{22} = 2.03 \cdot 10^{-3}$$

#### Autre Détermination de la Constante d'Amortissement

Zhizhin<sup>19</sup> a étudié les spectres de réflexion d'un monocristal de H.M.T. et déterminé des grandeurs  $S_1$  et  $\gamma_1$  pour tous les modes polaires situés entre 550 et 1500 cm<sup>-1</sup> (dans cet article  $S_1$  est noté  $4\pi\rho$ ); pour  $S_1$ , on observe un bon accord avec nos résultats du Tableau II; il n'en est pas de même en ce qui concerne  $\gamma_1$ : le désaccord augmente avec la fréquence.

Soit  $\rho$  le rapport entre les valeurs de Zhizhin et des nôtres; la Figure 3 montre l'évolution de  $\rho$  en fonction de  $\omega$ .

Une interpolation grossière donne, pour  $\omega_{22}$ , une valeur de  $\rho$  égale à 1.58: sachant

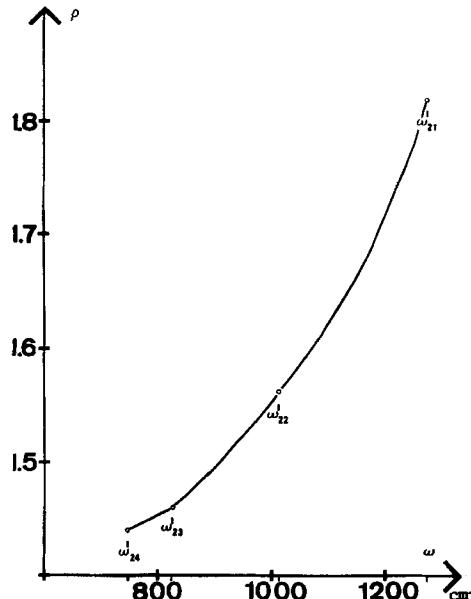


FIGURE 3 Variations de  $\rho$  en fonction de la fréquence (voir texte).

que la valeur de  $\gamma_1$  trouvée par Zhizhin vaut  $3.1 \text{ cm}^{-1}$ , on détermine une valeur corrigée ( $3.1/1.58 = 1.96 \text{ cm}^{-1}$ ) et par suite  $\gamma'_1$  ( $= 1.96/1.007$ ) soit

$$\gamma'^{22} = 1.945 \cdot 10^{-3}$$

Les deux valeurs de  $\gamma'^{22}$  trouvées par ces deux méthodes complètement indépendantes sont en excellent accord. En ce qui concerne les calculs qui suivent, nous avons retenu au début la valeur arrondie  $2.10^{-3}$ .

Le calcul de l'intensité transmise  $I$ , par l'échantillon peut s'effectuer selon deux processus différents:

a) les coefficients de transmission  $\overline{T}_{//}(\omega_i)$  et  $\overline{T}_{\perp}(\omega_i)$  sont calculés pour chaque fréquence par l'application directe des relations (47) et (48) et l'on en déduit ensuite l'intensité (relation (59)): le spectre est donc calculé point par point.

b) l'intensité  $I$ , est calculée pour l'ensemble du spectre (entre  $990$  et  $1030 \text{ cm}^{-1}$ ) pour différentes valeurs de l'angle  $\theta$ : on effectue ensuite une moyenne entre ces différents spectres.

Ces deux méthodes sont bien entendu équivalentes: pour des raisons de facilités de calculs, nous avons préféré choisir la seconde explicitée ci-dessous. Divisons le domaine de variation de  $\theta$  ( $0, \pi/2$ ) en  $N$  intervalles égaux: on peut écrire que:

$$\overline{T}_{//} = \frac{1}{N+1} \sum_{k=0}^{k=N} T_{//} \left( \frac{k}{N} \cdot \frac{\pi}{2} \right) \quad (64)$$

ainsi qu'une expression analogue pour  $\overline{T}_{\perp}$ . L'intensité moyenne transmise  $\overline{T}_m$  s'exprime par la relation suivante:

$$\overline{T}_m = \frac{I_0}{2} \cdot \frac{1}{N+1} \sum_{k=0}^{k=N} \left\{ T_{//} \left( \frac{k}{N} \cdot \frac{\pi}{2} \right) + T_{\perp} \left( \frac{k}{N} \cdot \frac{\pi}{2} \right) \right\} \quad (65)$$

Les calculs seront d'autant plus précis que  $N$  sera grand.

D'après ce qui figure ci-avant, possédant les cinq paramètres évoqués plus haut, nous avons calculé  $I''_t$  ( $= T_{//}(\theta).I_0$ ) (Figure 4). La Figure 4 présente l'évolution de  $I''_t$  en fonction de l'angle  $\theta$  (dans ce calcul  $k$  varie de  $0$  à  $8$ ); on peut remarquer que:

- la fréquence du maximum d'absorption de la bande principale est pratiquement constante ( $1005.9 \text{ cm}^{-1}$ ).
- il existe, sauf pour  $\theta = 0$  et  $\theta = \pi/2$ , une bande située vers les hautes fréquences dont l'intensité dépend fortement de  $\theta$ , alors que sa fréquence y est peu sensible ( $1019.5 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\theta = \pi/16$ ;  $1019 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\theta = 7\pi/16$ ). On retrouve le fait qu'il n'y a pas de lumière transmise dans le cas d'une incidence rasante ( $\theta = \pi/2$ ). Nous avons également calculé  $I^{\perp}_t$  ( $= T_{\perp}(\theta).I_0$ ) (Figure 5) et obtenons un résultat remarquablement simple: nous notons une seule bande d'absorption dont l'intensité et la largeur à mi-hauteur augmentent en même temps que  $\theta$ ; la fréquence du minimum de transmission reste pratiquement constante mais sa valeur ( $1006.6$

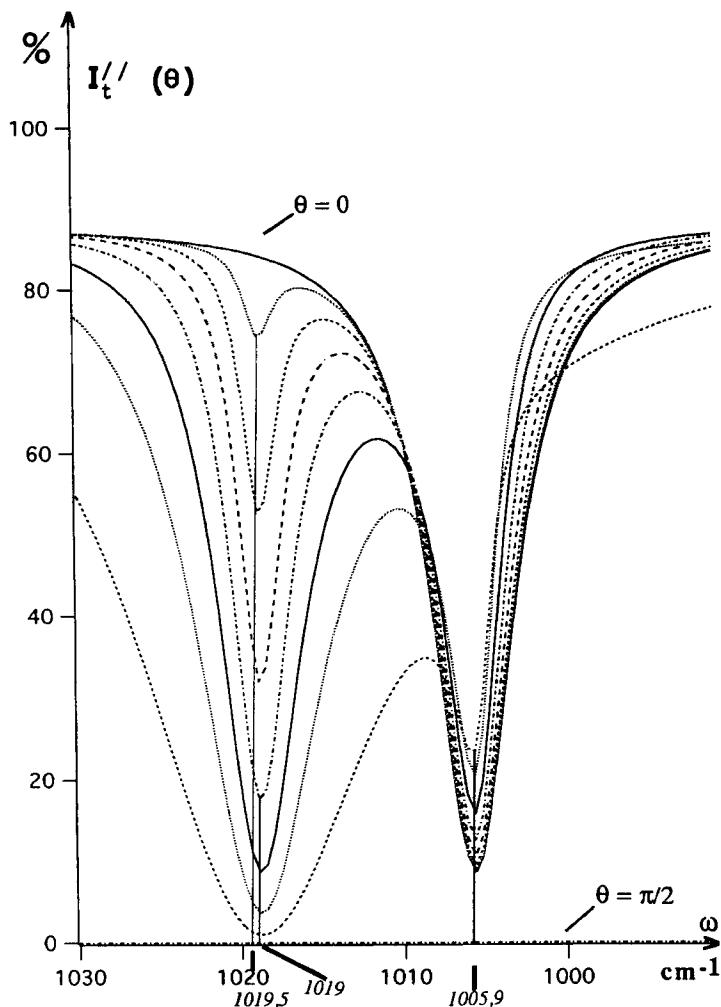


FIGURE 4 H.M.T. 300 K mode  $\omega_{22}$ : évolution de la composante parallèle de la lumière transmise  $I_t''(\theta)$  en fonction de l'angle d'incidence  $\theta$ .

$\text{cm}^{-1}$ ) est sensiblement plus forte que celle de  $I_t''(\theta)$  ( $1005.9 \text{ cm}^{-1}$ ). Les résultats concernant l'intensité transmise  $I_t(\theta)$  ( $= 1/2(I_t''(\theta) + I_t^{\perp}(\theta))$ ) en fonction de l'angle d'incidence sont présentés Figure 6.

Enfin l'intensité transmise moyenne  $\bar{I}_t$  est donnée par la Figure 7. Ce graphe est particulièrement intéressant car il se compare directement au spectre expérimental (Figure 2); la confrontation est plutôt décevante: nous n'observons qu'un maximum secondaire au lieu de trois (et encore celui-ci est-il mal positionné); on note, pour la bande d'absorption principale, centrée sur  $\omega_i^{22}$ , une transmission minimale trop faible (8.5% au lieu de 20%), une largeur à mi-hauteur nettement insuffisante; de plus, si on désigne par  $\omega_{\text{Max}}$  la fréquence correspondant au maximum d'absorption,

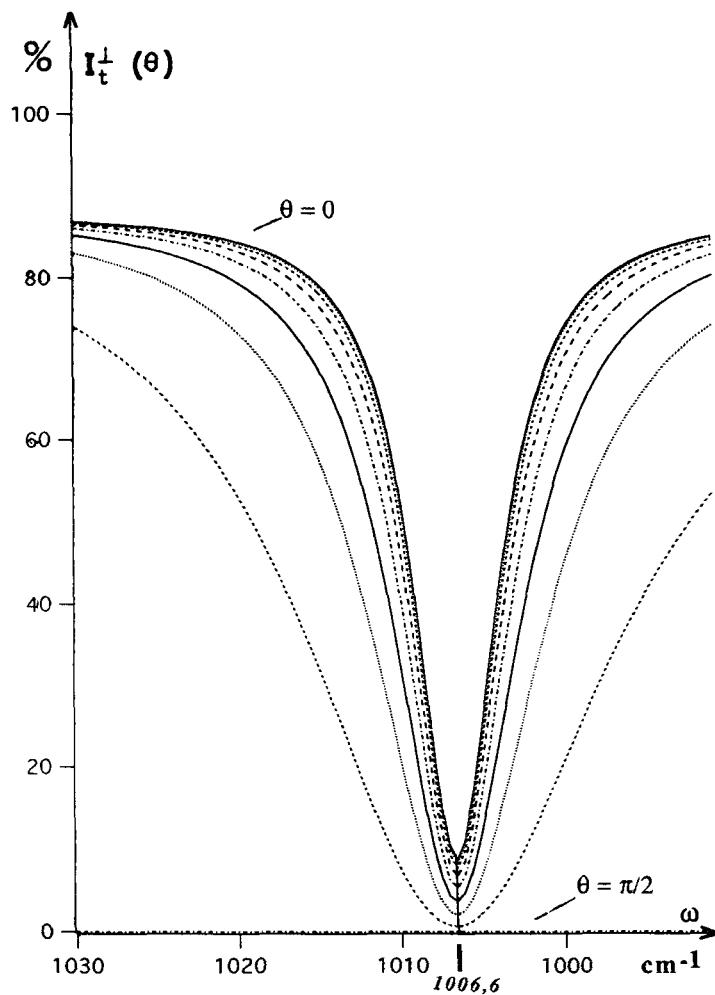


FIGURE 5 H.M.T. 300 K mode  $\omega_{22}$ : évolution de la composante perpendiculaire de la lumière transmise  $I_t^\perp(\theta)$  en fonction de l'angle d'incidence  $\theta$ .

celle-ci est nettement inférieure à la donnée expérimentale ( $1005.8 \text{ cm}^{-1}$  au lieu de  $1007.2 \text{ cm}^{-1}$ ). D'autre part, la "ligne de base" est mal située (74% de transmission à  $1030 \text{ cm}^{-1}$  comparé à 85% pour le spectre à la même fréquence).

Il n'est pas très difficile de montrer que l'intensité maximum d'une bande d'absorption est une fonction inverse de la constante d'amortissement  $\gamma_1'$  alors que sa largeur à mi-hauteur est fonction croissante du même paramètre: ces deux remarques nous ont conduits à augmenter notablement la valeur de  $\gamma_1'^{22}$  ( $3.3 \cdot 10^{-3}$  au lieu de  $2 \cdot 10^{-3}$ ); le maximum secondaire observé sur la Figure 7 (à  $1019.3 \text{ cm}^{-1}$ ) n'est pas en accord avec les fréquences expérimentales observées de ce côté de la bande d'absorption ( $1013$  et  $1023 \text{ cm}^{-1}$ ) (voir Figure 2): de plus, cette fréquence est pratiquement insensible aux variations des principaux paramètres (à savoir  $S_1^{22}$  et  $\gamma_1'^{22}$ ).

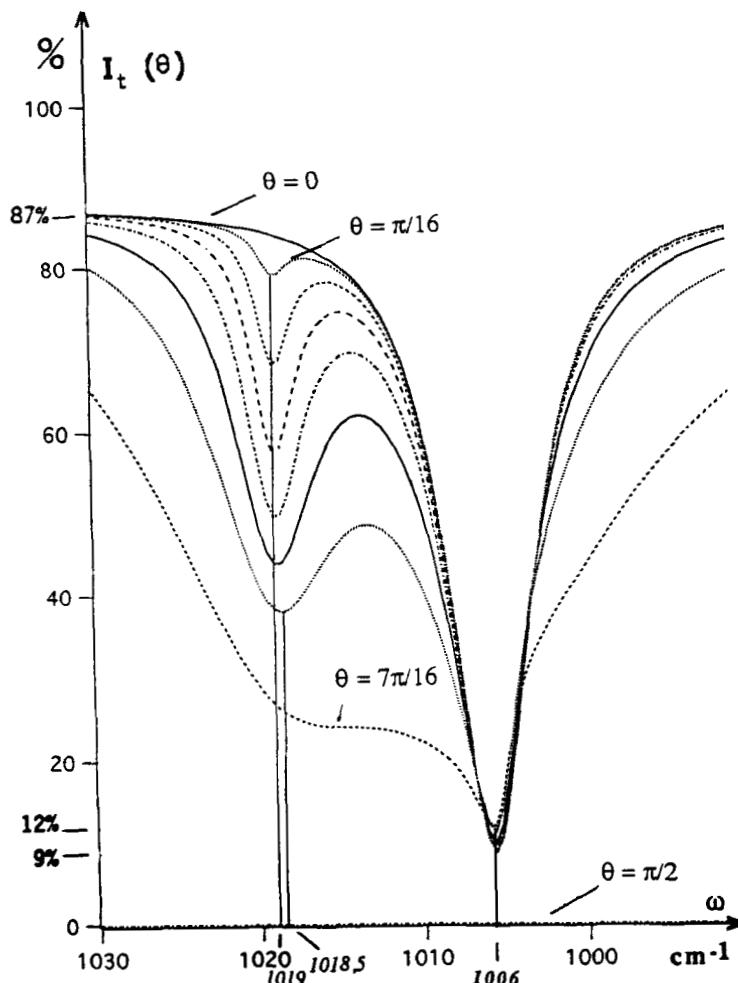


FIGURE 6 H.M.T. 300 K mode  $\omega_{22}$ : évolution de la lumière transmise totale  $I_t(\theta)$  en fonction de l'angle d'incidence  $\theta$ .

Or, la position des interférences est conditionnée par l'angle  $\varphi_{\parallel}$  (puisque l'on n'observe pas de maxima secondaire pour  $\bar{I}_t$ ). Ceci nous a suggéré de prendre à la place de l'angle  $\varphi_{\parallel}$ , un autre angle  $\varphi'$ , relié à celui-ci par la relation simple:

$$\varphi'_{\parallel} = k_{\varphi_{\parallel}} \cdot \varphi_{\parallel} \quad (66)$$

Partant de ces deux hypothèses, les calculs ont donné de bien meilleurs résultats (Figure 8).

Pour  $k_{\varphi_{\parallel}} = 2$  et  $\gamma_1^{22} = 3.3 \cdot 10^{-3}$ , l'intensité transmise calculée  $\bar{I}_t$  présente deux maxima secondaires situés à  $1012$  et  $1019.3 \text{ cm}^{-1}$  (ainsi qu'un troisième d'intensité beaucoup plus faible vers  $1027 \text{ cm}^{-1}$ ).

La bande principale acquiert une largeur à mi-hauteur ainsi qu'une transmission

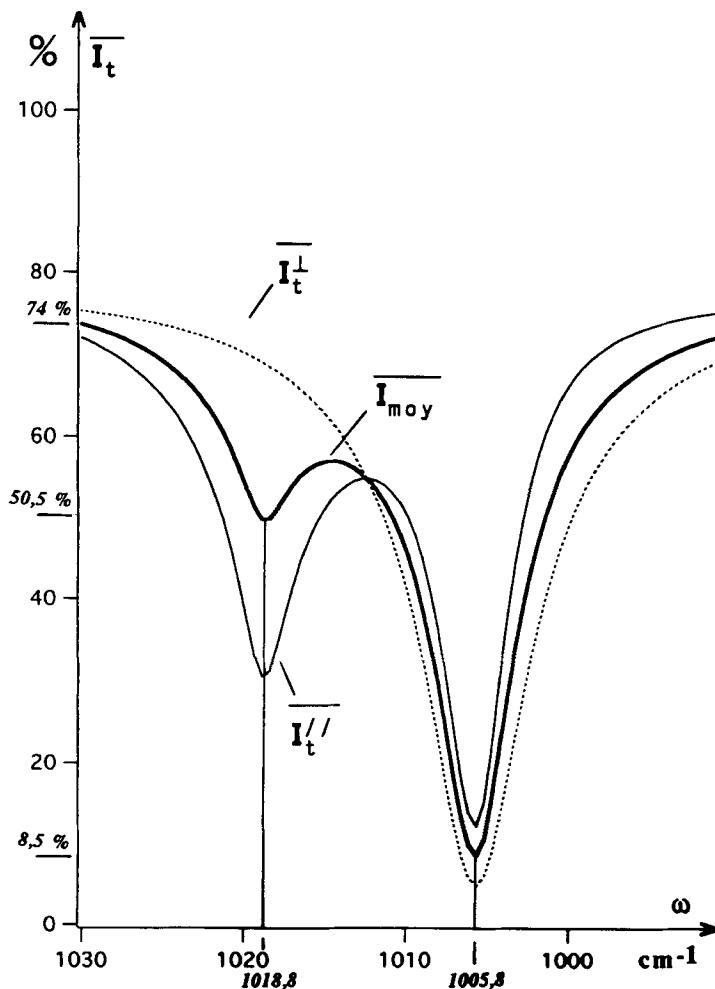


FIGURE 7 H.M.T. 300 K mode  $\omega_{22}$ : évolution de l'intensité transmise moyenne  $\overline{I_{moy}}$ .

minimum correctes;  $\omega_{Max}$  a augmenté dans le bon sens en prenant la valeur  $1006.3 \text{ cm}^{-1}$ .

Il subsiste néanmoins deux inconvénients majeurs: la mauvaise fréquence  $\omega'$  du maximum secondaire situé vers  $1019 \text{ cm}^{-1}$  et la position erronée de la ligne de base (75% de transmission à  $1030 \text{ cm}^{-1}$ ).

Par la suite, nous nous sommes aperçus que la fréquence  $\omega'$  était assez sensible à la variation de  $S_1^{22}$ : lorsque la valeur de  $S_1^{22}$  augmente,  $\omega'$  se déplace vers les hautes fréquences alors que la fréquence de l'autre maximum secondaire semble peu affectée. Pour  $S_1^{22} = 8.5 \cdot 10^{-2}$ ,  $\omega'$  prend la valeur  $1022.3 \text{ cm}^{-1}$ , donc en bon accord avec la valeur expérimentale (Figure 9).

Malheureusement, le fait d'augmenter  $S_1^{22}$  entraîne un accroissement marqué de l'absorption maximale (17.5%) (voir relation (63)). Pour ramener ce maximum à 20% de transmission, la solution évidente consiste à diminuer  $\gamma_1^{22}$  avec l'incon-

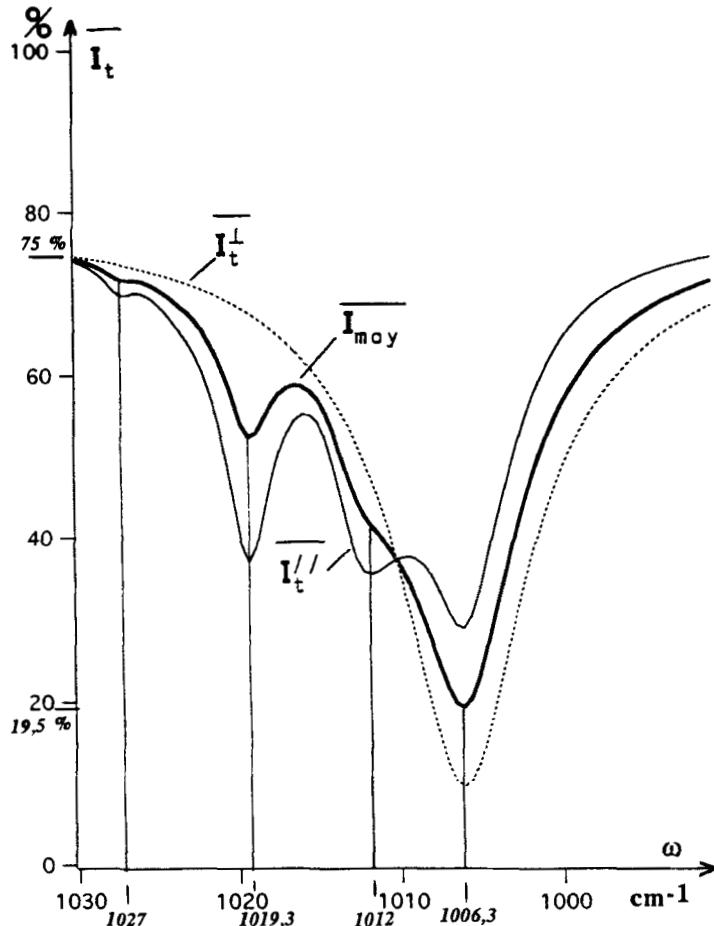


FIGURE 8 H.M.T. 300 K mode  $\omega_{22}$ : évolution de l'intensité transmise moyenne  $\overline{I}_{\text{moy}}$ , après l'introduction des paramètres  $k_{\varphi_{\parallel}}$  et  $k_{\varphi_{\perp}}$ .

vénient de diminuer également la largeur à mi-hauteur de la bande. Nous avons donc utilisé un autre procédé.

On remarque, et cela peut paraître paradoxal, qu'une bande d'absorption est d'autant plus intense que le facteur de réflexion est élevé; nous avons donc été amenés à introduire des coefficients de réflexion effectifs  $R_{\text{eff}}^{''}$  et  $R_{\text{eff}}^{\perp}$  exprimés simplement par les relations:

$$R_{\text{eff}}^{''} = k_{\parallel} \cdot R_{\parallel} \quad (67)$$

$$R_{\text{eff}}^{\perp} = k_{\perp} \cdot R_{\perp} \quad (68)$$

avec  $k_{\parallel}$  et  $k_{\perp}$  inférieurs à l'unité.

La Figure 9 correspond à  $k_{\parallel} = k_{\perp} = 0.4$ .

A ce stade de calculs, il ne subsiste plus qu'un seul inconvénient: la ligne de

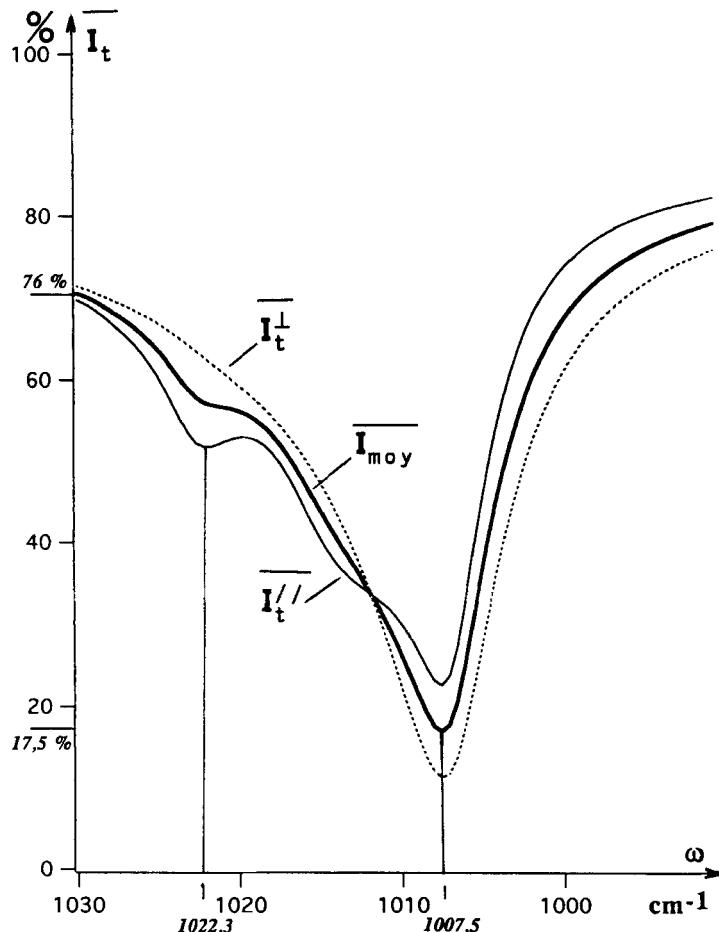


FIGURE 9 H.M.T. 300 K mode  $\omega_{22}$ : évolution de l'intensité transmise moyenne  $\overline{I_{moy}}$ , après l'introduction des paramètres  $k_{\parallel}$  et  $k_{\perp}$ .

base correspond à une absorption trop élevée; une façon de remédier à cela consiste à augmenter fortement la valeur de  $I_0$  ce que rien ne peut justifier physiquement; la solution correcte nous semble être la suivante.

Jusqu'alors, nous avons supposé implicitement que tous les rayons lumineux incidents traversent l'échantillon et ceci quelque soit la fréquence et l'angle d'incidence; de ce fait, nous avons négliger de prendre en compte la réflexion totale. La seconde loi des Descartes:

$$n_1 \sin \theta = n_{(\theta)} \sin r \quad (69)$$

(où  $r$  représente l'angle de réfraction) implique que:

$$n_{(\theta)} \geq n_1 \sin \theta \quad (70)$$

condition devant être vérifiée pour que ces rayons sortent de l'échantillon.

Pour étudier l'inégalité précédente, il convient de comparer  $n_{(\theta)}$  à  $n_1 \sin \theta$  en fonction de  $\theta$  et de la fréquence (Figure 10). La Figure 10 présente le graphe de  $n_{(\theta)}$ , en fonction de la fréquence pour trois valeurs de  $\theta$  ( $\theta = 0, \pi/4$  et  $\pi/2$ );  $n_{(\theta)}$  admet comme asymptote  $n_\infty(\theta)$  donnée par:

$$n_\infty(\theta) = \{\epsilon'_{(\infty)} - n_1^2 \sin^2 \theta\}^{1/2} \quad (71)$$

Il présente deux extrema: l'un est un maximum dont la fréquence ( $1005 \text{ cm}^{-1}$ ) est

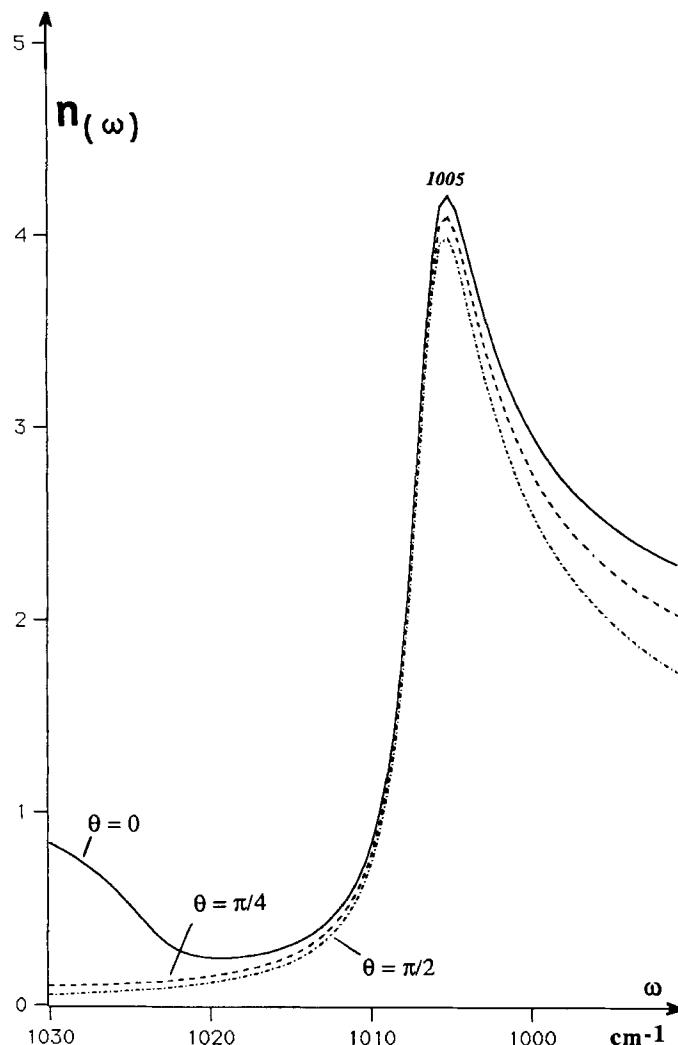


FIGURE 10 H.M.T. 300 K mode  $\omega_{22}$ : variation de l'indice de réfraction  $n_{(\omega)}$  en fonction de l'angle d'incidence.

peu sensible à la valeur de l'angle  $\theta$ ; l'autre un minimum dont la fréquence  $\omega_{\text{Min}}$  s'exprime par:

$$\omega_{\text{Min}} = \omega_1^{22} \left\{ 1 + \frac{3S_1^{22}}{4(\epsilon'_{\text{eff}} - 2n_1^2 \sin^2 \theta)} \right\}^{1/2} \quad (72)$$

Il faut noter que  $n_{(\theta)}$  est supérieur à  $n_1$  pour toutes les fréquences inférieures à la fréquence de résonance macroscopique  $\omega_1$ : donc, pour cette région spectrale, tous les rayons traversent l'échantillon (tout au moins dans la zone de fréquence supérieure à  $990 \text{ cm}^{-1}$  qui seule nous intéresse ici).

Définissons l'angle limite noté  $\theta_L$  satisfaisant la relation:

$$n_{(\theta_L)} = n_1 \sin \theta_L \quad (73)$$

d'après l'expression de  $n_{(\theta)}$  (a.32),  $\theta_L$  dépend de la fréquence (Figure 11). Sur cette Figure, nous avons également fait figurer la variation de  $\omega_{\text{Min}}$ : les deux graphes se coupent en un point  $\Omega$  qui correspond au cas où  $n_1 \sin \theta$  est tangent à  $n_{(\theta)}$  en son minimum; le point  $\Omega$  sépare donc  $\theta_L$  en deux branches notées  $\theta_L(A)$  et  $\theta_L(B)$  (voir Figure 11). L'examen du graphe indique que le H.M.T. devient aussi réfringent que le milieu qui l'entoure pour  $n_{(\theta)} = n_1$  (soit  $\theta_L = \pi/2$  et  $\omega = 1008.2 \text{ cm}^{-1}$ ).

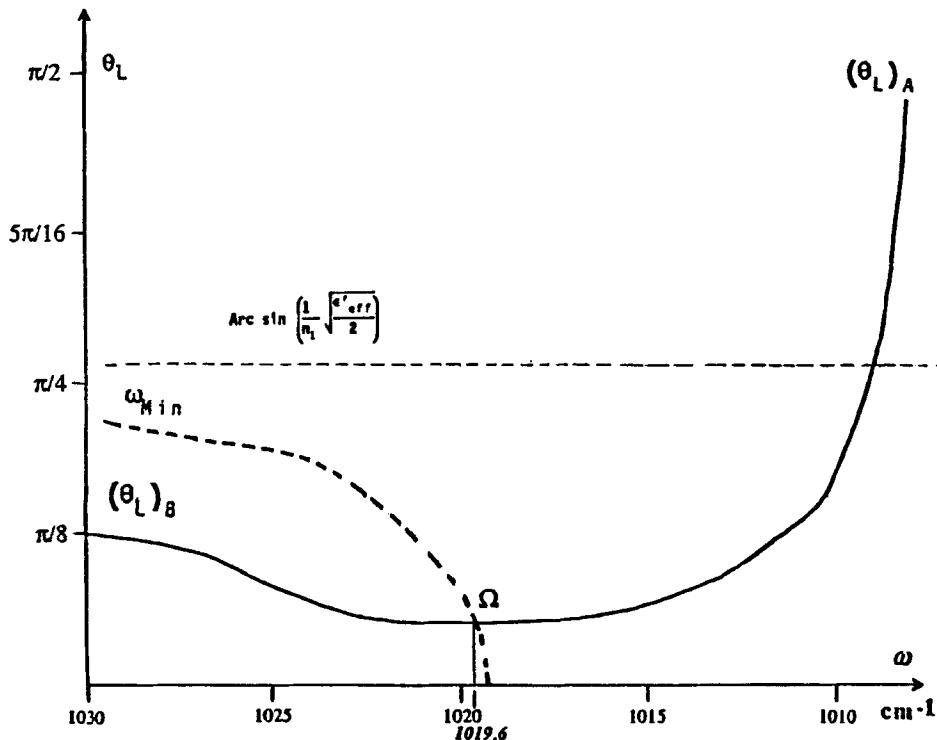


FIGURE 11 H.M.T. 300 K mode  $\omega_{22}$ : réflexion totale: évolution de l'angle limite  $\theta_L$  en fonction de la fréquence.

En général, à une fréquence donnée de l'angle limite correspondent deux fréquences: à titre d'exemple à  $\theta_L = \pi/8$  sont associées les fréquences  $\omega_A = 1011.5 \text{ cm}^{-1}$  et  $\omega_B = 1029.4 \text{ cm}^{-1}$ ; toutes les fréquences comprises entre ces deux valeurs admettent un angle limite plus faible. On observe une dégénérescence ( $\omega_A = \omega_B$ ) au point  $\Omega$  de coordonnées  $1019.5 \text{ cm}^{-1}$  et  $\theta_L = 9^\circ 16'$ ; tous les rayons d'incidence inférieure à cette dernière valeur traversent l'échantillon puisque la relation (69) se trouve toujours vérifiée quelque soit la fréquence. Pour terminer, signalons que l'angle  $\theta_L$  est borné supérieurement du côté des hautes fréquences: en effet,  $\omega_B$  n'existe que si l'asymptote  $n_\infty(\theta)$  est supérieure à  $n_1 \sin \theta$ , d'où

$$\{\epsilon'_{\text{eff}}^{22} - n_1^2 \sin^2 \theta\}^{1/2} > n_1 \sin \theta \quad (74)$$

il en résulte une borne supérieure de  $\theta_L$  (notée  $\text{Maj}(\theta_L)$ ) s'exprimant par:

$$\text{Maj}(\theta_L) = \text{Arc sin} \left( \frac{1}{n_1} \sqrt{\frac{\epsilon'_{\text{eff}}^{22}}{2}} \right) \quad (75)$$

(soit un angle d'environ  $47^\circ$ , 9). Nous avons montré que les grandes valeurs de  $\omega_B$  s'obtiennent à partir de la relation:

$$\omega_B = \omega_1^{22} \left\{ 1 + \frac{S_1^{22}}{\epsilon'_{\text{eff}} - 2n_1^2 \sin^2 \theta} \right\}^{1/2} \quad (76)$$

si l'on considère un angle de  $\pi/4$ , on détermine pour  $\omega_B$  la valeur  $1178 \text{ cm}^{-1}$ !

Il résulte, de ce qui précède, un résultat important: si les deux méthodes de calcul des coefficients de transmission restent encore équivalentes pour les fréquences inférieures à  $1008.2 \text{ cm}^{-1}$  ( $n_{(\theta)} = n_1$ ), il n'en est plus de même pour les fréquences supérieures à cette valeur.

La première méthode reste la seule analytiquement valable: encore faut-il l'adapter; ainsi les relations (47) et (48) doivent être modifiées et pour une fréquence  $\omega_i$ , on a désormais:

$$\overline{T_{(\omega_i)}^*} = \frac{1}{\text{Arc sin } \theta_L} \int_0^{\text{Arc sin } \theta_L} T_{(\omega_i, \theta)}^* d\theta \quad (77)$$

A l'aide de la relation précédente, nous avons calculé  $\overline{T_{//}}$  et  $\overline{T_{\perp}}$  ainsi que leur moyenne (Figure 12).

Cette fois, nous obtenons une ligne de base correcte (85% de transmission à  $1030 \text{ cm}^{-1}$  alors que la valeur expérimentale est égale à 85.5%) par contre, nous n'observons plus le second maximum secondaire vers  $1025 \text{ cm}^{-1}$ ; nous pouvons en donner l'explication suivante: Considérons, pour une fréquence donnée  $\omega_i$ , l'évolution de  $T_{(\omega_i, \theta)}^*$  en fonction de  $\theta$ : pour les valeurs petites de  $\theta$ , le facteur de transmission est sensiblement constant; à partir de  $20^\circ$  environ, il diminue fortement jusqu'à sa valeur minimum obtenue pour  $\theta = \pi/2$ . Il en résulte qu'à des valeurs faibles de l'angle limite  $\theta_L$  correspondent des valeurs élevées de  $\overline{T_{//(\omega_i)}}$ . Le fait de

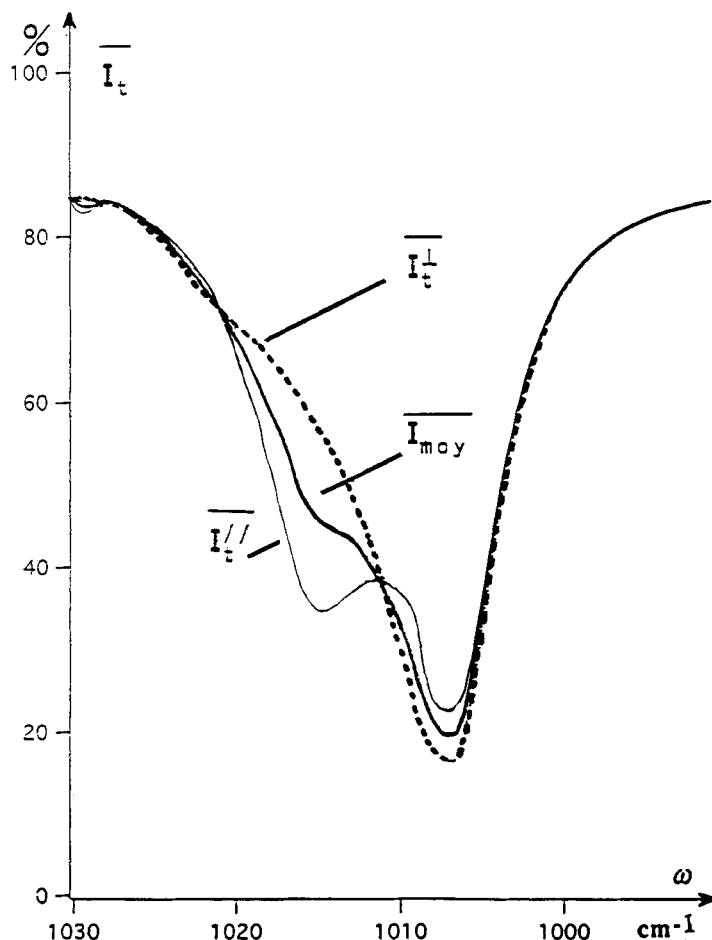


FIGURE 12 H.M.T. 300 K mode  $\omega_{22}$ : variation de la lumière transmise moyenne  $\overline{I_{moy}}$ , en tenant compte de l'angle limite de réfraction.

ne plus observer le second maximum secondaire indique que  $\theta_L$  présente des valeurs trop faibles dans cette région spectrale. La raison majeure en est que  $n_{(\theta)}$  est sous-évalué: il faut donc faire intervenir une hypothèse supplémentaire.

Cette dernière peut découler du processus d'échantillonnage: rappelons que les pastilles étudiées en spectrométrie d'absorption infrarouge sont obtenues en soumettant le mélange pulvérulent H.M.T.-KBr à de fortes pressions (1.5 kg bars pendant plusieurs minutes): il n'est pas irréaliste de penser qu'il peut en résulter des contraintes rémanentes provoquant une biréfringence induite.

Rappelons brièvement quelques données classiques: Un faisceau de lumière naturelle tombant sur une lame à faces parallèles taillée dans un cristal biréfringent donne naissance à deux rayons réfractés: l'un, noté rayon ordinaire (champ électrique  $E$  perpendiculaire au plan d'incidence) suit les lois de Descartes, l'autre appelé rayon extraordinaire ( $E$  parallèle au plan d'incidence) n'obéit généralement pas à celles-ci: son indice de réfraction  $n_e$  varie avec la direction d'incidence; de plus, le

rayon réfracté ne se situe plus dans le plan d'incidence. Ce phénomène peut donc bien expliquer le fait signalé ci-dessus: à savoir que l'introduction d'un angle limite donne de bons résultats pour  $\overline{T_{\perp(\theta)}}$  et non pour  $\overline{T_{\parallel(\theta)}}$ . Si l'on considère, dans l'échantillon, une lame à faces parallèles donnée, on pourrait penser que son axe optique induit, étant perpendiculaire aux faces de la pastille, est parallèle au rayon incident: or, on sait que, dans ce cas, on ne peut observer de biréfringence. Il faut donc admettre que pour chacune des lames à faces parallèles de l'échantillon, l'axe optique induit fait un certain angle  $\gamma$  avec la direction du faisceau incident, tout en restant dans le plan d'incidence. Dans ce cas, la construction de Huyghens relative aux rayons réfractés est plane mais la loi de la réfraction du rayon extraordinaire est plus compliquée que la loi de Descartes.<sup>18</sup> Si le rayon réfracté fait un angle  $\gamma$  avec l'axe optique induit, l'indice de réfraction  $n'_e$  du rayon extraordinaire est donné par la relation:

$$n'_e = n_e \cdot n_0 \left\{ \frac{\cos^2 \gamma}{n_e^2} + \frac{\sin^2 \gamma}{n_0^2} \right\}^{1/2} \quad (78)$$

où  $n_0$  et  $n_e$  constituent les indices de réfraction ordinaire et extraordinaire principal.

Nous devons désormais considérer, pour chacune des lames à faces parallèles, un indice ordinaire  $n_{(0)}^\perp$  et un indice extraordinaire  $n_{(0)}^\parallel$ : on peut admettre que  $n_{(0)}^\perp$  est peu différent de  $n_{(0)}$ , calculé dans ce qui précède, alors que  $n_{(0)}^\parallel$  est supérieur à  $n_{(0)}$  (ou à  $n_{(0)}^\perp$ ); en effet la pression induit une biréfringence telle que  $n_e > n_0$  (on a alors un cristal positif) ce qui n'est pas toujours le cas pour les doubles réfractions naturelles. Une façon d'augmenter l'angle limite consiste donc à translater la courbe  $n_{(0)}$  vers les angles plus élevés. Nous constatons finalement un assez bon accord entre les intensités transmises expérimentale et calculée lorsque  $\theta_L$  vaut environ  $\pi/8$  en son minimum.

Etant donné la complexité du problème théorique posé, nulle tentative n'a été faite pour exploiter plus avant ce résultat. Cependant, d'un point de vue qualitatif, cette hypothèse a plusieurs avantages: en premier lieu, puisque  $n_{(0)}^\perp = n_{(0)}$ , elle justifie la valeur  $k\varphi_\perp = 1$ ; de plus, si  $n_{(0)}^\perp > n_{(0)}$ , cela entraîne que  $k\varphi_\parallel$  est supérieur à 1 (rappelons que nous avons trouvé  $k\varphi_\parallel = 2$ ).

Cette hypothèse peut également expliquer l'origine de l'épaulemen à  $1000 \text{ cm}^{-1}$  que nous n'avons pu retrouver par les calculs. Les cristaux de H.M.T., sous l'influence de la pression deviennent uniaxes alors qu'ils étaient isotropes avant l'échantillonnage: il en résulte un abaissement de symétrie du groupe facteur et par suite du groupe du site: le mode  $\omega_{22}$  qui caractérise une vibration de symétrie  $F_3$  (donc triplement dégénérée) subit une levée de dégénérescence qui devrait être totale car l'axe optique induit n'a aucune raison de coïncider avec les éléments de symétrie du groupe cubique  $T_d$ : on peut donc s'attendre à observer sur le spectre d'absorption infrarouge une structure à trois composantes: si la biréfringence rémanente est faible, deux d'entre elles devraient être d'intensité faible et l'épaulemen à  $1000 \text{ cm}^{-1}$  peut trouver son origine dans l'une de ces deux composantes; la seconde peut ne pas être observable (intensité trop faible ou masquée par les phénomènes d'interférences).

Signalons également que chacun des indices principaux d'un cristal varie avec la

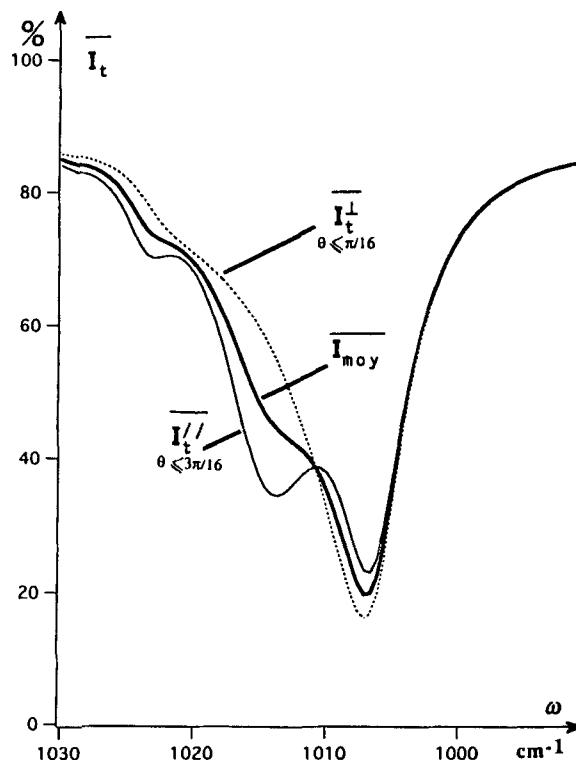


FIGURE 13 H.M.T. 300 K mode  $\omega_{22}$ : variation de la lumière transmise moyenne  $\overline{I_{moy}}$ , en tenant compte de la biréfringence de l'échantillon.

fréquence  $\omega$ ; en général, la loi de variation n'est pas la même pour chacun d'eux; il en résulte que la différence  $(n_e - n_0)$  est également une fonction de la fréquence. Un cristal uniaxe possède alors deux indices d'extinction  $\chi_0$  et  $\chi_e$ : il en résulte qu'il peut arriver que la fréquence du maxima d'absorption soit sensiblement différente selon que l'on considère  $\chi_0$  ou  $\chi_e$ : l'apparition de l'épaulement situé à  $1000\text{ cm}^{-1}$  pourrait ainsi trouver son explication. Il faut d'ailleurs signaler que l'on observe le même phénomène pour le mode de vibration  $\omega_{21}$  du H.M.T. (voir Figure 2). Il semble donc se confirmer que cet épaulement ne trouve pas son origine dans un phénomène d'interférences.

Remarquons également qu'il n'est pas nécessaire d'évoquer des contraintes rémanentes dans le cristal pour provoquer le phénomène de biréfringence. En effet, celui-ci peut s'observer également dans des milieux présentant une distribution anisotrope d'éléments isotropes<sup>20</sup>: c'est précisément le cas de nos échantillons.

Nous venons d'émettre l'hypothèse supplémentaire que la biréfringence induite doit être faible (l'angle  $\gamma$  doit être petit ce qui semble logique a priori): il faut bien qu'il en soit ainsi pour que le champ de Lorentz puisse encore constituer une approximation valable.

Ces études préliminaires terminées, nous avons cherché à affiner les paramètres en ajustant directement l'intensité transmise théorique au profil du spectre expér-

imental; ce que nous avons considéré comme le meilleur résultat est présenté Figure 14.

Les calculs rendent bien compte des maxima secondaires expérimentaux observés vers  $1013$  et  $1023\text{ cm}^{-1}$ ; on note un excellent accord pour les faibles transmissions. Malgré de multiples tentatives, il n'a pas été possible de justifier l'épaulement situé à  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Le graphe théorique a été obtenu avec les valeurs suivantes:

$$\omega_1^{22} = 1006.4\text{ cm}^{-1}$$

$$S_1^{22} = 7.5 - 8.5 \cdot 10^{-2}$$

$$\gamma_1'^{22} = 3.0 - 3.5 \cdot 10^{-3}$$

$$\epsilon_{fc}'^{22} = 2.482$$

$$d = 0.31 - 0.33\mu$$

$$k_{\parallel} = 0.4 \mp 0.1$$

$$k_{\perp} = 0.4 \mp 0.1$$

$$k_{\varphi_{\parallel}} = 2$$

Il faut souligner que nous avions peu de latitude quant à la variation de certains de ces paramètres déjà connus avec une assez bonne précision.

$$\omega_1^{22} = (1006 \mp 1)\text{ cm}^{-1}$$

$$S_1^{22} = (6.73 \mp 0.34) \cdot 10^{-2}$$

$$d = (0.29 \mp 0.05)\mu$$

Les seules grandeurs pouvant varier sensiblement restaient  $\gamma_1'^{22}$  (inconnu),  $k_{\parallel}$  et  $k_{\perp}$ ; encore faut-il noter qu'il existe des relations de redondance. Par exemple, lors d'une série de calculs, le minimum de transmission ne conserve la même valeur que si la quantité  $d \cdot (S_1^{22}/\gamma_1'^{22})^{1/2}$  reste constante.

Si l'on compare les cinq premiers paramètres à leurs valeurs initiales, nous constatons essentiellement une valeur de la constante d'amortissement nettement supérieure à la valeur approchée estimée auparavant ( $3.5 \cdot 10^{-3}$  au lieu de  $2.0 \cdot 10^{-3}$ ); notons également une augmentation marquée de la force d'oscillateur ( $8.5 \cdot 10^{-2}$  au lieu de  $6.7 \cdot 10^{-2}$ ).

*Nous avons donc atteint l'un des buts que nous nous étions proposé: à savoir calculer la constante d'amortissement, relative à un mode normal de vibration donné, malgré le profil complexe de la bande d'absorption infrarouge correspondante.*

*Notre modèle très simple, voire grossier si l'on considère la complexité des échan-*

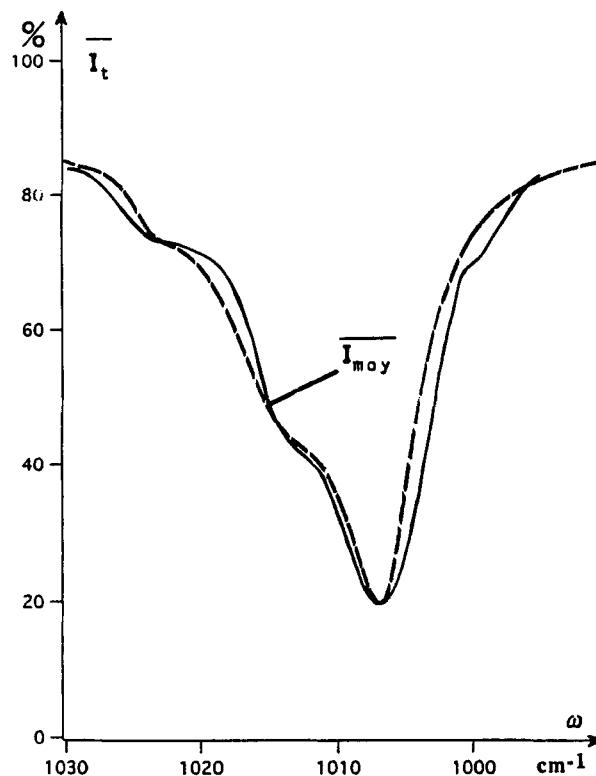


FIGURE 14 H.M.T. 300 K mode  $\omega_{22}$ : comparaison entre la Figure 13 et le spectre expérimental (—).

tillois étudiés, permet d'obtenir des résultats en très bon accord avec les données expérimentales. Notre théorie conduit à des relations semi-empiriques faisant intervenir seulement trois paramètres ( $k_{\parallel}$ ,  $k_{\perp}$  et  $k_{\varphi_{\parallel}}$ ).

La détermination de  $\gamma_1^{22}$  implique celle de la fonction diélectrique au voisinage du mode polaire  $\omega_{22}$ ; nous pouvons donc déterminer toutes les grandeurs qui en découlent. La Figure 15 présente l'évolution de  $\epsilon'(\omega)$ : celle-ci s'annule pour une fréquence légèrement supérieure à  $\omega_1^{22}$  ( $1006.5 \text{ cm}^{-1}$ ) et pour  $1023.4 \text{ cm}^{-1}$  (valeur sensiblement plus élevée que celle du mode longitudinal optique); elle coupe son asymptote  $\epsilon'_{fc}^{22}$  pour  $\omega_1^{22}$  et présente un maximum (14.74) et un minimum (-9.74) pour les fréquences  $1004.75$  et  $1008.25 \text{ cm}^{-1}$  (données théoriquement par  $\omega_1^{22}$  ( $1 \mp \gamma_1^{22}/2$ )).

Cette même Figure montre également le graphe de l'absorption diélectrique  $\epsilon''(\omega)$  qui admet un maximum de 24.3 ( $= S_1^{22}/\gamma_1^{22}$ ) pour la fréquence de résonance macroscopique et possède une largeur à mi-hauteur d'environ  $3.5 \text{ cm}^{-1}$  ( $= \gamma_1^{22} \cdot \omega_1^{22}$ ).

La Figure 16 donne la variation de l'indice de réfraction  $n_{(\omega)}$  du H.M.T.: on note un maximum (4.20 pour  $1005.2 \text{ cm}^{-1}$ ) et un minimum (0.24 pour  $1019 \text{ cm}^{-1}$ ); le graphe coupe son asymptote  $\sqrt{\epsilon'_{fc}^{22}}$  à  $1008.6 \text{ cm}^{-1}$ . Rappelons que  $n_{(\omega)}$  n'est autre que  $n_{(0)}$  pour  $\theta = 0$ ; par ailleurs, remarquons que  $n_{(\omega)}$  est toujours inférieur

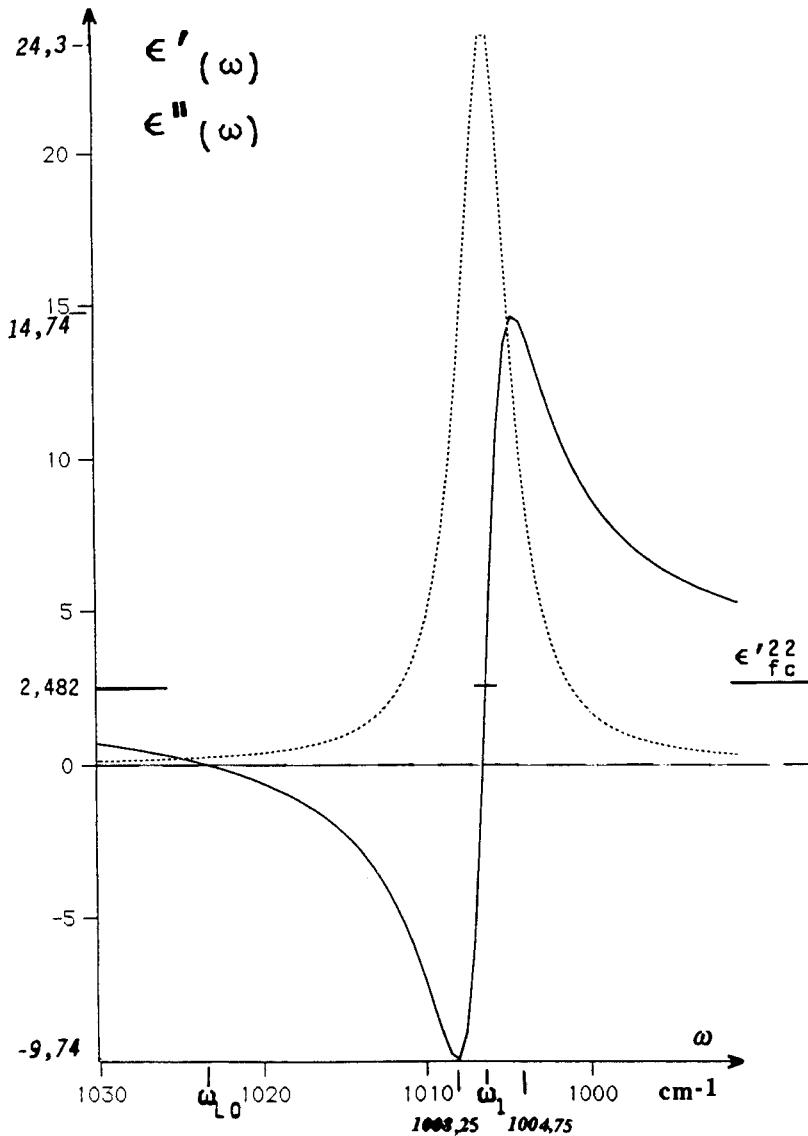
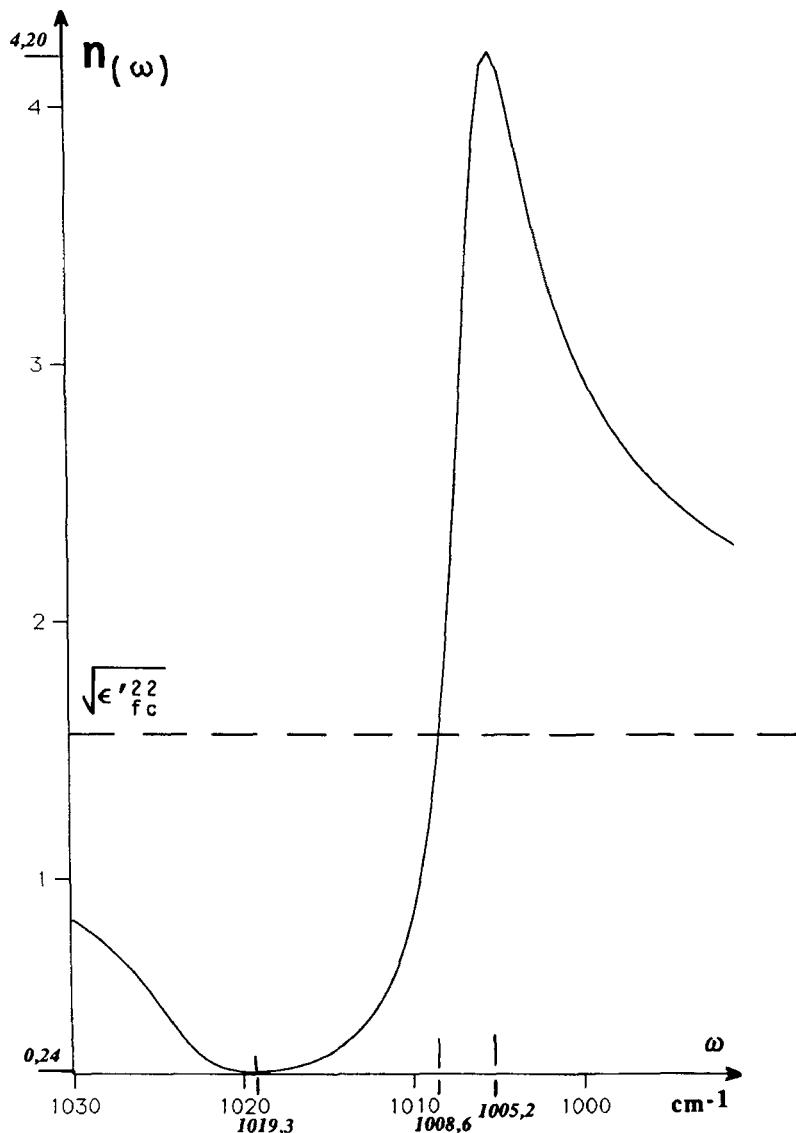


FIGURE 15 H.M.T. 300 K mode  $\omega_{22}$ :  $\epsilon'(\omega)$  (—) et  $\epsilon''(\omega)$  (---) en fonction de la fréquence.

à l'unité (et a fortiori à  $n_1$ ) dans la gamme spectrale ( $1010-1030 \text{ cm}^{-1}$ ) où nous avons mis en évidence les phénomènes d'interférences.

Nous avons représenté, à la Figure 17, la fonction  $\chi_{(\omega)}$  dont le maximum (3.72) correspond à la fréquence  $1007.3 \text{ cm}^{-1}$ : cette grandeur présente une largeur à mi-hauteur d'environ  $8 \text{ cm}^{-1}$ .

L'absorbance  $a_{(\omega)}$  possède évidemment un graphe analogue à celui de  $\chi_{(\omega)}$ : notons la valeur importante du maximum ( $4.75 \cdot 10^4$  à  $1007.3 \text{ cm}^{-1}$ ) rarement observée

FIGURE 16 H.M.T. 300 K mode  $\omega_{22}$ : indice de réfraction  $n_{(\omega)}$ .

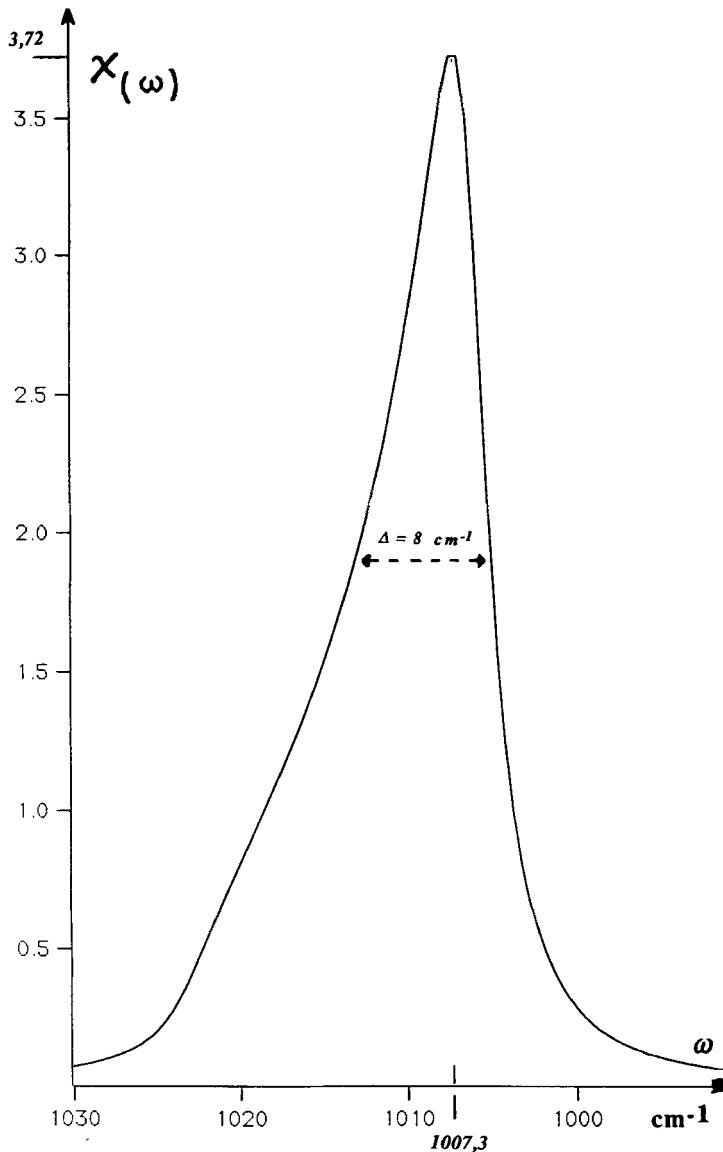
dans le cas des cristaux moléculaires organiques (Figure 18); signalons une largeur à mi-hauteur analogue à celle de  $\chi_{(\omega)}$  ( $8.2 \text{ cm}^{-1}$ ).

L'intensité transmise  $I_t$  calculée à partir de la relation:

$$I_t = I_0 e^{-a_{(\omega)} d} \quad (79)$$

(où l'absorbance  $a_{(\omega)}$  est égale à  $a_{(0)}$  pour  $\theta = 0$ ) est représentée par la Figure 19.

La transmission minimum est de 20% pour une fréquence égale à  $1007.2 \text{ cm}^{-1}$

FIGURE 17 H.M.T. 300 K mode  $\omega_{22}$ : coefficient d'extinction  $\chi_{(\omega)}$ .

(valeur expérimentale  $1007.25 \text{ cm}^{-1}$ ): on note une largeur de bande à mi-hauteur de  $13.25 \text{ cm}^{-1}$ .

Sur la même Figure, nous avons tracé la courbe correspondant à la fonction  $I_t = I_0 \cdot e^{-\overline{a_{(\theta)}} \cdot d}$  où  $\overline{a_{(\theta)}}$  est définie par:

$$\overline{a_{(\theta)}} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} a_{(\theta)} \cdot d\theta \quad (80)$$

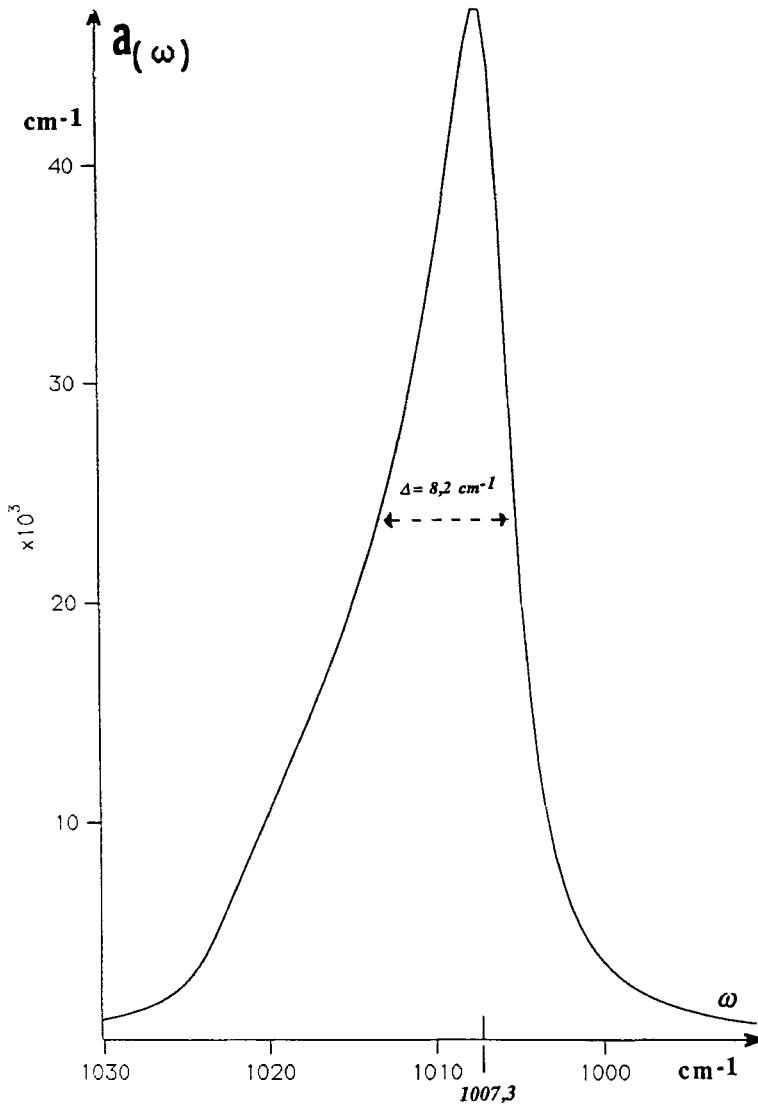


FIGURE 18 H.M.T. 300 K mode  $\omega_{22}$ : absorbance  $a(\omega)$ .

pour les fréquences inférieures à  $1008.2 \text{ cm}^{-1}$ , et par:

$$\overline{a_{(\theta)}} = \frac{1}{\text{Arc sin } \theta_L} \int_0^{\text{Arc sin } \theta_L} a_{(\theta)} \cdot d\theta \quad (81)$$

pour les hautes fréquences.

La bande d'absorption infrarouge non perturbée par les interférences n'est pas  $I_t = I_0 \cdot e^{-a(\omega) \cdot d}$  comme adoptée généralement mais  $I_t = I_0 \cdot e^{-\overline{a(\theta)} \cdot d}$ . Intéressons-nous à la dissymétrie des deux graphes correspondants: ceux-ci présentent tous

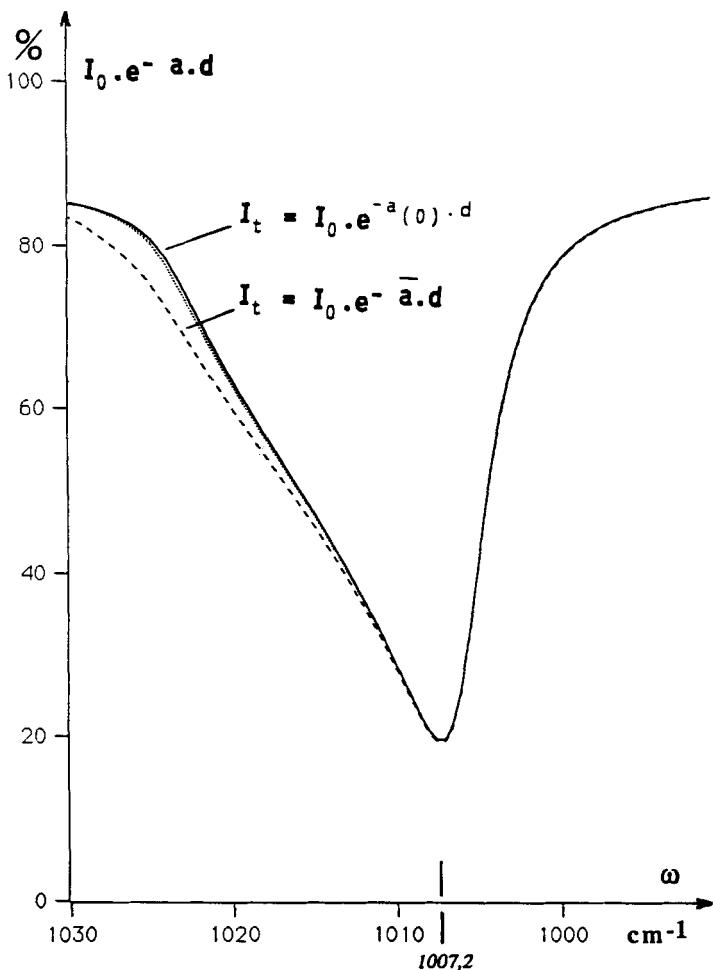


FIGURE 19 H.M.T. 300 K mode  $\omega_{22}$ : comparaison entre les intensités transmises calculées à partir de l'absorbance moyenne d'une part et de l'absorbance pour  $\theta = 0$  d'autre part.

deux une demi-largeur à mi-hauteur côté basses fréquences  $\Gamma_1 = 3 \text{ cm}^{-1}$ ; on observe une différence du côté hautes fréquences:  $\Gamma_2$ , égale à  $10.25 \text{ cm}^{-1}$  pour  $I_1$ , s'élève à  $11.5 \text{ cm}^{-1}$  pour  $I_2$ . Le coefficient de dissymétrie, défini plus avant dans le texte, est de 0.70 pour  $I_1$  et de 0.74 pour  $I_2$ . Rappelons qu'il était égal à 0.46 pour l'intensité transmise expérimentale. La valeur de 0.74 est à comparer avec 0.25 (mode  $\omega_{22}$ ) et 0.35 (mode  $\omega_1$ ). Nous en concluons donc que l'apparition d'interférences sur une bande d'absorption infrarouge s'accompagne d'un accroissement de sa dissymétrie. Nous justifions ainsi, théoriquement, les observations expérimentales décrites auparavant.

La Figure 20 suivante compare  $I_0 \cdot e^{-\overline{a}(\theta) \cdot d}$  et le spectre expérimental. Cette Figure est intéressante car elle illustre parfaitement les phénomènes observés: du côté haute fréquence, on observe un processus interférentiel qui admet précisément comme ligne de base la fonction  $I_0 \cdot e^{-\overline{a}(\theta) \cdot d}$ .

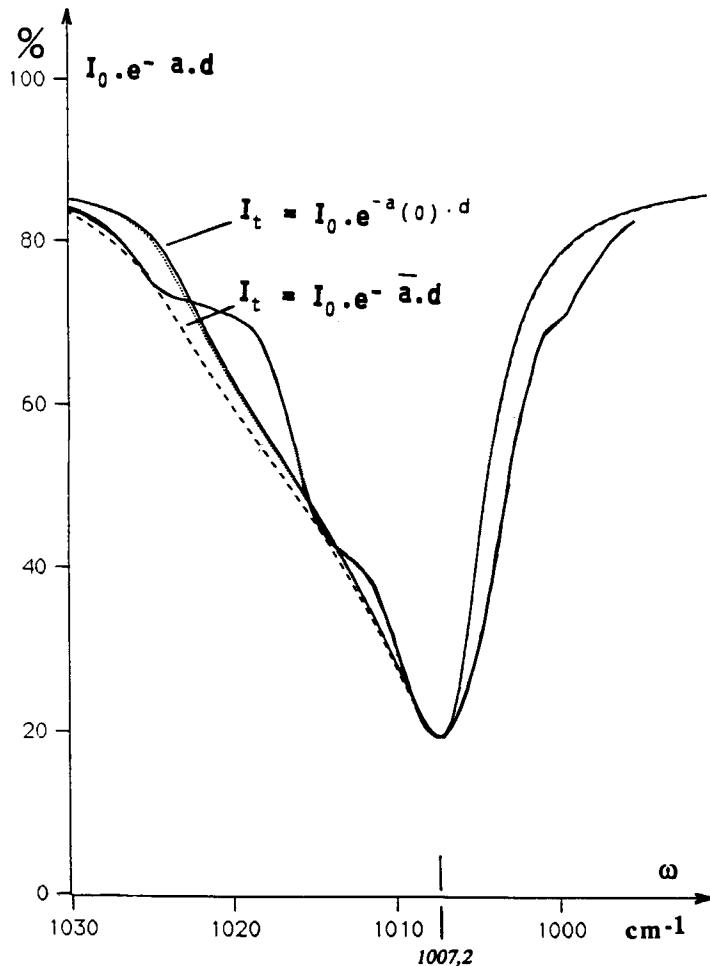
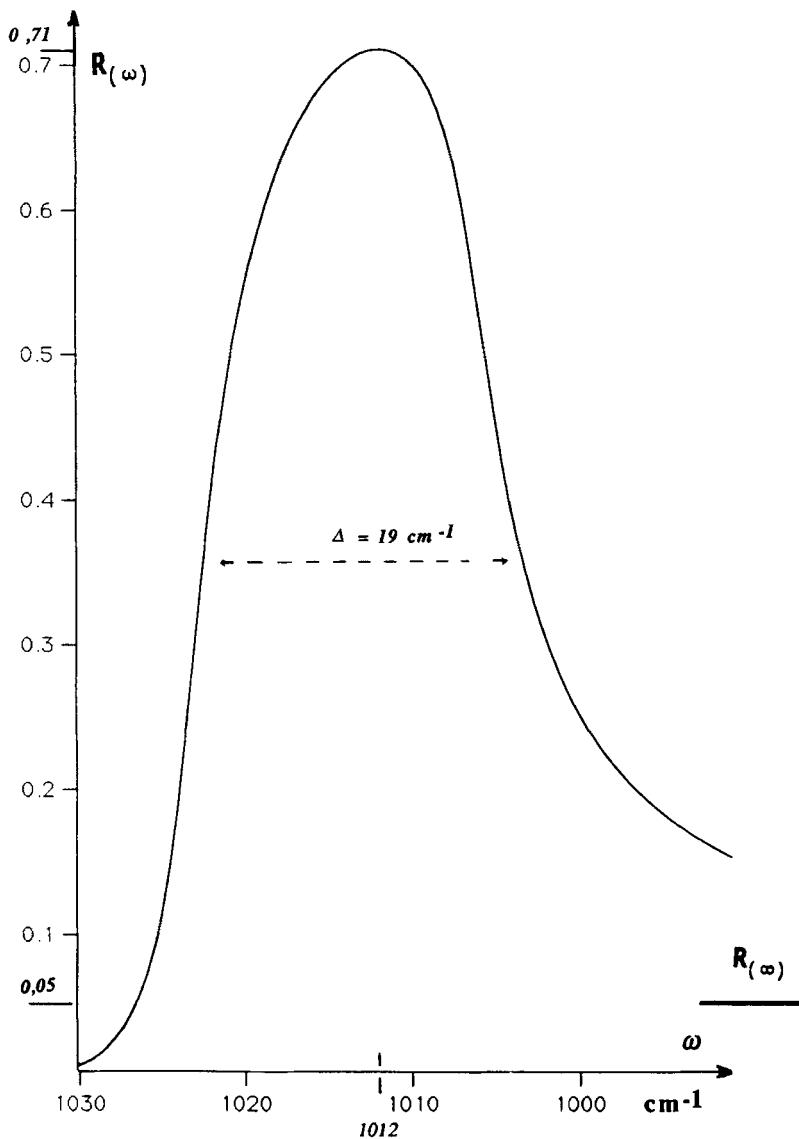


FIGURE 20 H.M.T. 300 K mode  $\omega_{22}$ : comparaison entre la Figure 19 et le spectre expérimental (—).

Nous terminons cette partie en nous intéressant aux coefficients de réflexion: le coefficient de réflexion  $R_{(\omega)}$  du H.M.T. sous incidence normale est présenté à la Figure 21. Il admet un maximum (0.71) pour une fréquence d'environ  $1012 \text{ cm}^{-1}$  et une largeur à mi-hauteur  $\Delta R_{12} = 19 \text{ cm}^{-1}$ ; nous avons tracé également son asymptote  $R_\infty$  donnée par la relation:

$$R_\infty = \left( \frac{\sqrt{\epsilon'(\infty)} - 1}{\sqrt{\epsilon'(\infty)} + 1} \right)^2 \quad (82)$$

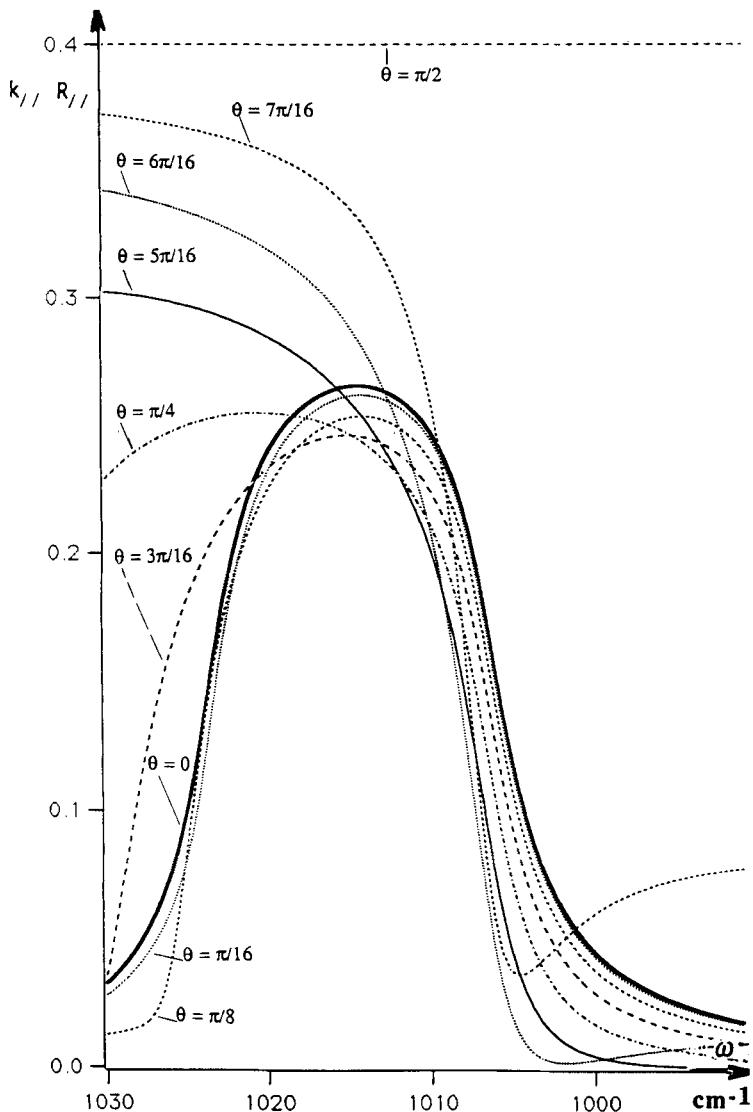
et qui vaut 0.05.

FIGURE 21 H.M.T. 300 K mode  $\omega_{22}$ : coefficient de réflexion  $R_{(\omega)}$ .

Ce qui précède concernait le cristal de H.M.T. 300 K sous incidence normale: intéressons-nous maintenant aux facteurs effectifs de réflexion du H.M.T. dans une pastille de KBr.

Le facteur de réflexion  $R_{//}(\theta)$  est donné par la relation (a.31): la Figure 22 présente la variation de  $k_{//}R_{//}(\theta)$  en fonction de  $\theta$  et de la fréquence.

Comme  $k_{//} = 0.4$ , les courbes sont limitées en ordonnées par cette valeur (qui correspond d'ailleurs à  $k_{//}R(\theta)$  pour  $\theta = \pi/2$ ): on note une dissymétrie de plus en

FIGURE 22 H.M.T. 300 K mode  $\omega_{22}$ :  $k_{\parallel}R_{\parallel}(\theta)$  en fonction de la fréquence.

plus marquée lorsque  $\theta$  augmente;  $k_{\parallel}R(\theta)$  décroît, fortement quelque soit  $\theta$ , à partir d'environ  $\omega_1^{22}$ ; chaque courbe admet comme asymptote, tant du côté haute fréquence que du côté basse fréquence, la valeur  $k_{\parallel}R_{\parallel}^{\infty}(\theta)$  définie par:

$$k_{\parallel}R_{\parallel}^{\infty} = k_{\parallel} \left\{ \frac{n_1(\epsilon'_{(\infty)} - n_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} - \epsilon'_{(\infty)} \cos \theta}{n_1(\epsilon'_{(\infty)} - n_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + \epsilon'_{(\infty)} \cos \theta} \right\}^2 \quad (83)$$

En outre, cette Figure montre la variation de  $k_{\parallel} \cdot \overline{R}_{\parallel}$ : ce graphe ressemble au

facteur de réflexion du H.M.T. ( $\theta = 0$ ) (à une affinité près) du côté basse fréquence mais il décroît beaucoup moins vite du côté haute fréquence. Son maximum (proche de 0.29) correspond à une fréquence de l'ordre de  $1017 \text{ cm}^{-1}$ , donc décalé en fréquence par rapport au H.M.T. cristal ( $1012 \text{ cm}^{-1}$ ).

Les graphes relatifs à la polarisation perpendiculaire sont plus intéressants: la Figure 23 montre  $k_{\perp}R_{\perp}(\theta)$  en fonction de la fréquence.

Le facteur de réflexion  $R_{\perp}(\theta)$  est exprimé par la relation (b.8)  $k_{\parallel}R_{\parallel}(\theta)$  et  $k_{\perp}R_{\perp}(\theta)$

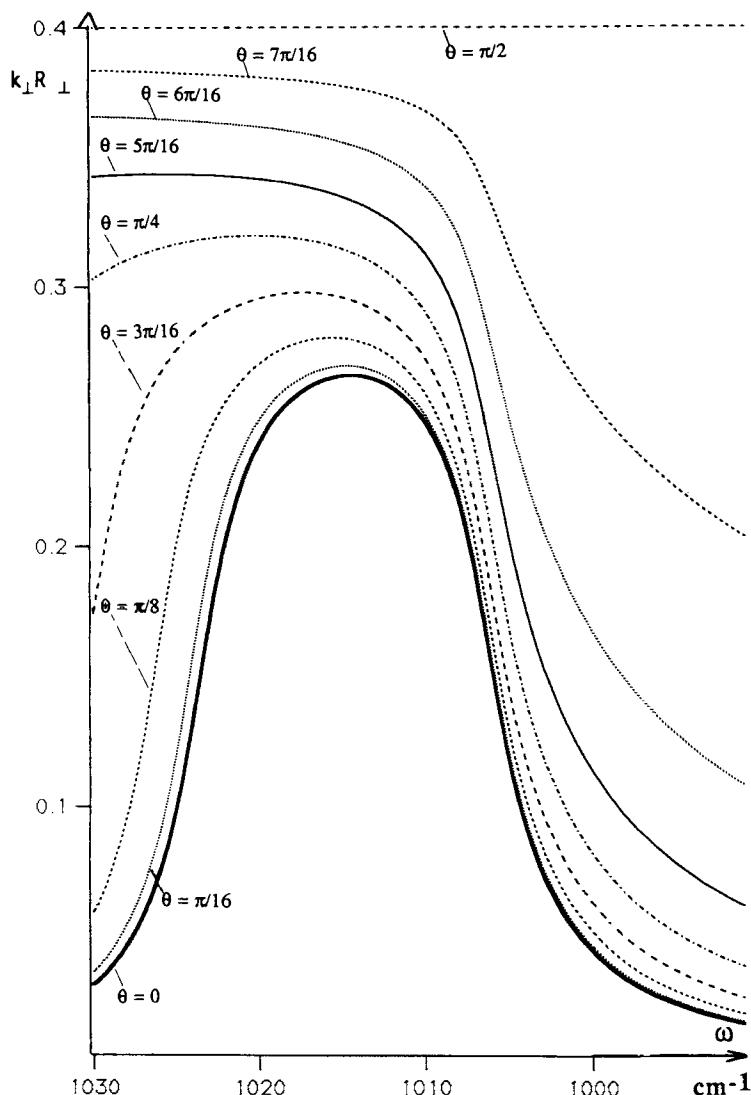


FIGURE 23 H.M.T. 300 K mode  $\omega_{22}$ :  $k_{\perp}R_{\perp}(\theta)$  en fonction de la fréquence.

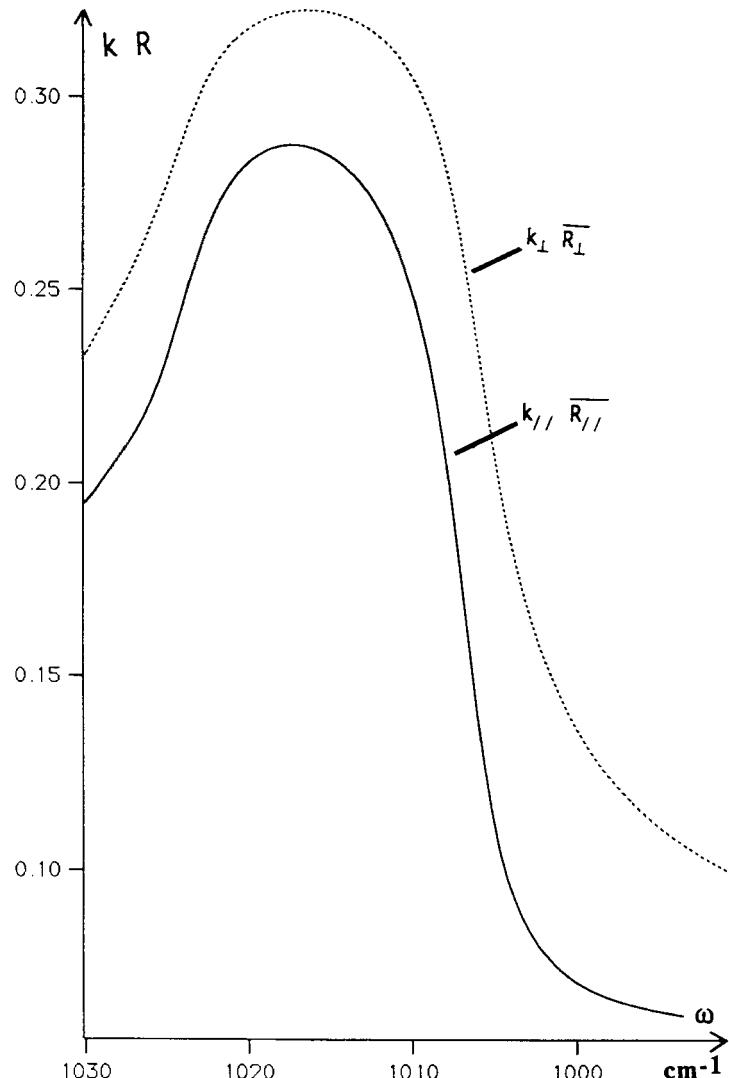


FIGURE 24 H.M.T. 300 K mode  $\omega_{22}$ :  $k_{\parallel}\overline{R}_{\parallel}$  et  $k_{\perp}\overline{R}_{\perp}$  en fonction de la fréquence.

ont des comportements similaires du côté-basse fréquence (décroissance marquée à partir de  $\omega_1^{22}$ ); l'asymptote  $k_{\perp}R_{\perp}^{\infty}(\theta)$  est donnée par:

$$k_{\perp}R_{\perp}^{\infty}(\theta) = k_{\perp} \left\{ \frac{(\epsilon'_{(\infty)} - n_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} - n_1 \cos \theta}{(\epsilon'_{(\infty)} - n_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + n_1 \cos \theta} \right\}^2 \quad (84)$$

Par contre, on note pour  $k_{\perp}R_{\perp}(\theta)$  des valeurs plus élevées du côté des hautes fréquences. Il en résulte que  $k_{\perp}R_{\perp}$  apparaît comme plus massif que  $k_{\parallel}\overline{R}_{\parallel}$ , le maximum de l'un devient pratiquement un pallier ( $\approx 0.31$ ) entre 1010 et 1020

$\text{cm}^{-1}$ . De plus la décroissance est nettement moins marquée du côté haute fréquence (à  $1030 \text{ cm}^{-1}$ :  $k_{\perp}R_{\perp}$  atteint encore près de 0.24 alors que  $k_{\parallel}R_{\parallel}$  se situe au dessous de 0.20). Ce résultat est surprenant, car nous avons constaté que les interférences étaient d'autant plus marquées que  $k_iR_i$  était élevé: or c'est précisément en polarisation arallèle qu'apparaissent les interférences. Afin de mieux comparer  $k_{\parallel}R_{\parallel}$  et  $k_{\perp}R_{\perp}$ , nous les avons consignées dans la Figure 24. Signalons que ces deux graphes présentent des asymptotes pratiquement identiques: 0.048 pour  $k_{\parallel}R_{\parallel}^{\infty}$  et 0.046 pour  $k_{\perp}R_{\perp}^{\infty}$  (valeurs à rapprocher de 0.05 =  $R_{\infty}$  du H.M.T. cristal sous incidence normale).

Dans ces différents calculs, il n'a pas été tenu compte de la biréfringence: une façon simple de l'introduire consiste à modifier  $\epsilon'_{\infty}$ ; ainsi dans la relation (83), il faut remplacer  $\sqrt{\epsilon'_{\infty}}$  par  $\sqrt{\epsilon'_{\infty}} + \Delta n$  où  $\Delta n$  représente précisément cette biréfringence ( $\Delta n = n_e - n_0$ ) alors que tout ce qui concerne la polarisation perpendiculaire reste inchangée. Une estimation faite à partir des angles limites de réfraction donne pour  $\Delta n$  une valeur proche de 0.3.

Indiquons enfin un résultat (qui n'était pas l'un des buts de nos recherches): nous avons déterminé l'épaisseur moyenne ( $0.33 \mu$ ) des grains de H.M.T. dans l'échantillon étudié avec une bonne précision ( $\mp 0.03 \mu$ ).

## CONCLUSION

Lorsque les bandes absorption infrarouge d'un cristal moléculaire, étudié sous forme de pastilles de KBr, présentent une intensité notable, il apparaît des maxima secondaires; on observe conjointement une forte dissymétrie de ces bandes: c'est notamment le cas du mode  $\omega_{22}$  du H.M.T. (300 K). Nous avons voulu rendre compte théoriquement de ces deux observations. A partir des relations de Maxwell appliquées à un modèle moléculaire simple, nous avons proposé, pour l'intensité transmise, une expression semi-empirique ne faisant intervenir que trois paramètres ajustables ( $k_{\varphi_{\parallel}}, k_{\parallel}$  et  $k_{\perp}$ ). En tenant compte de la réflexion totale et de la biréfringence des cristaux, on observe un accord satisfaisant entre le spectre calculé et le spectre expérimental: les maxima secondaires du côté haute fréquence de la bande d'absorption sont dûs à des interférences alors que l'épaulement situé de l'autre côté trouve son origine dans la biréfringence. De plus, les calculs rendent parfaitement compte de la dissymétrie observée.

Par ailleurs, nous avons déterminé la valeur de la constante d'amortissement: ce qui nous a permis de définir complètement la fonction diélectrique du cristal au voisinage du mode  $\omega_{21}$  et d'en déduire les grandeurs qui en dépendent: permittivité diélectrique, absorption diélectrique, indice de réfraction, coefficient d'extinction, absorbance et facteur de réflexion.

En mettant particulièrement en exergue l'influence de l'échantillonnage sur les spectres d'absorption infrarouge, cette étude a montré qu'il convient d'appréhender avec précaution certaines données expérimentales: ainsi les maxima secondaires observés ont pu être, en d'autres cas, attribués à des composantes du couplage de Davydov ce qui a conduit certains à des conclusions erronées quant à la structure cristalline des composés étudiés dans la mesure où celle-ci n'a pas été déterminée antérieurement.

**BIBLIOGRAPHIE**

1. G. G. Dumas, M. Jaffrain, et M-P. Chédin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **180B**, 425, (1990).
2. A. S. Barker, *Phys. Rev.*, **12**, 4071, (1975).
3. M-P. Chédin, G. G. Dumas et M. Jaffrain, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **298**, 1, (1984).
4. M-P. Chédin et G. G. Dumas, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **128**, 329, (1985).
5. P. Drude, *Lehrb. d. Optik*, **S.283**, (1900).
6. M. Born and K. Huang, "Dynamical Theory of Crystal Lattices," Oxford, Clarendon Press (1970) p. 124.
7. L. Kellner, *Zeit. f. Phys.*, **56**, 215, (1929).
8. M. Czerny, *Zeit. f. Phys.*, **65**, 600, (1930).
9. R. Le Toullec, Thèse d'Etat, (Paris), 1968.
10. W. Cochran and G. S. Pawley, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A280**, 1, (1964).
11. A. K. Duckworth, B. T. M. Willis and G. S. Pawley, *Acta Cryst.*, **A26**, 263 (1970) et références citées dans cet article.
12. M-P. Chédin, J-P. Le Rolland, G. Lacrampe et G. G. Dumas, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **78**, 67, (1981).
13. A. V. Bobrov and M. Krauzman, *J. Ram. Spectry.*, **1**, 365, (1973).
14. J. E. Bertie and M. Solinas, *J. Chem. Phys.*, **61**, 1966, (1974).
15. G. G. Dumas, M-P. Chédin, G. Lacrampe et M. Jaffrain, *Mol. Cryst.*, **170**, 231, (1989).
16. G. G. Dumas, G. Lacrampe, M-P. Chedin and M. Jaffrain, *Spectrochim. Acta*, **45A**, 3, 357, (1989).
17. J. W. Warner and M. Wolfsberg, *J. Chem. Phys.*, **78**, 1722, (1983).
18. J-P. Mathieu, "Physique Expérimentale," Sedes, Paris, (1961).
19. P. Fleury et J-P. Mathieu, "Lumière," Eyrolles, Paris (1961).