

QD
3.5
UL
1971
P521

FACULTE DES SCIENCES

THESE

PRESENTEE

A L'ECOLE DES GRADUES
DE L'UNIVERSITE LAVAL

POUR L'OBTENTION

DU GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

PAR

MICHEL PEZOLET

BACHELIER ES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE LAVAL

SPECTRES DE VIBRATION DES PHASES CONDENSEES
DE QUELQUES MOLECULES DU TYPE XCN

AOUT 1971



A Jocelyne

REMERCIEMENTS

Je désire exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, le docteur Rodrique Savoie, pour l'aide bienveillante et les conseils judicieux qu'il m'a prodigués au cours de ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à tous les professeurs et étudiants gradués du département de Chimie, et plus particulièrement à ceux des laboratoires de spectroscopie, pour leur coopération et pour le climat de cordiale amitié qu'ils ont su créer.

Je suis également reconnaissant à mademoiselle Louise Choquette pour le dévouement avec lequel elle s'est consacrée à la dactylographie de cette thèse.

Enfin, je désire remercier le Conseil national de recherches du Canada pour l'octroi des bourses post-grade durant les années académiques 1968 à 1971.

TABLE DES MATIERES

	<u>Page</u>
REMERCIEMENTS	iii
LISTE DES FIGURES	vi
LISTE DES TABLEAUX	viii
INTRODUCTION	1
<u>Chapitre premier:</u> PARTIE THEORIQUE	8
1.1 - Diffusion Raman dans les cristaux piézoélectriques	9
1.1.1 - Cristaux cubiques	12
1.1.2 - Cristaux uniaxes	14
1.2 - Réflexion et absorption de l'infrarouge par les cristaux	17
1.2.1 - Spectres de réflexion	17
1.2.1.1 - Cristaux cubiques	17
1.2.1.2 - Cristaux uniaxes	23
1.2.2 - Spectres d'absorption	27
1.3 - Sommaire	30
<u>Chapitre deuxième:</u> PARTIE EXPERIMENTALE	31
2.1 - Appareils	32
2.1.1 - Spectromètre Raman Cary	32
2.1.2 - Spectromètre Raman à source laser	33
2.1.3 - Spectromètre pour l'infrarouge moyen	33
2.1.4 - Spectromètre pour l'infrarouge lointain	34

2.2 - Synthèse des échantillons	36
2.2.1 - Acide cyanhydrique	36
2.2.2 - Acide cyanhydrique deutérié	37
2.2.3 - Iodure de cyanogène	37
2.2.4 - Bromure de cyanogène	38
2.2.5 - Chlorure de cyanogène	38
2.3 - Cristallisation des échantillons et systèmes cryogéniques	39
2.3.1 - Pour l'infrarouge	39
2.3.2 - Pour le Raman	42
 <u>Chapitre troisième: SPECTRES DE VIBRATION DES PHASES</u> CONDENSEES DE HCN ET DCN	
	46
3.1 - Introduction	47
3.2 - Spectres des liquides	48
3.3 - Spectres des solides	51
3.3.1 - Résultats expérimentaux	53
3.3.2 - Discussion des résultats	53
 <u>Chapitre quatrième: SPECTRES DE VIBRATION DES PHASES</u> CONDENSEES DES HALOGENURES DE CYANOGENE (C1CN, BrCN ET ICN)	
	72
4.1 - Introduction	73
4.2 - Chlorure et bromure de cyanogène	75
4.2.1 - Spectres Raman des liquides	75
4.2.2 - Spectres Raman des solides	82
4.3 - Iodure de cyanogène	90
RESUME	97
BIBLIOGRAPHIE	102

LISTE DES FIGURES

	<u>Page</u>
Figure 1 - Diffusion inélastique d'un photon et création d'un phonon	11
Figure 2 - Onde longitudinale et onde transversale se propageant dans un réseau à deux dimensions .	13
Figure 3 - Vibrations transversales et longitudinale pour un mode triplement dégénéré dans un cristal cubique	14
Figure 4 - Vibrations transversale et longitudinale pour un mode doublement dégénéré dans un cristal uniaxe	15
Figure 5 - Indices de réfraction et d'absorption d'un cristal cubique composé d'oscillateurs harmoniques non-amortis	20
Figure 6 - Pouvoir réflecteur d'un milieu composé d'oscillateurs harmoniques non-amortis . . .	20
Figure 7 - Pouvoir réflecteur et indices d'absorption et de réfraction d'un cristal cubique contenant des oscillateurs amortis	21
Figure 8 - Indices de réfraction et d'absorption d'une raie extraordinaire dans un cristal uniaxe formé d'oscillateurs harmoniques non-amortis . . .	25
Figure 9 - Pouvoir réflecteur correspondant à la figure 8	25
Figure 10 - Transmission et réflexion à incidence oblique pour un film mince	29
Figure 11 - Montage utilisé pour enregistrer les spectres de réflexion	35
Figure 12 - Cellule à échantillon fermée	41

Figure 13 - Montage utilisé pour la préparation d'un monocristal de BrCN	44
Figure 14 - Spectres infrarouges de HCN et DCN liquides .	49
Figure 15 - Spectres d'absorption et de réflexion infrarouge, et spectres Raman dans les régions des modes de réseau et de valence de HCN cristallin dans sa phase I	54
Figure 16 - Spectres d'absorption et de réflexion infrarouge, et spectres Raman dans les régions des modes de réseau et de valence de HCN cristallin dans sa phase II	56
Figure 17 - Spectres d'absorption et de réflexion infrarouge, et spectres Raman dans la région du mode de déformation de HCN et DCN cristallins (phases I et II)	58
Figure 18 - Spectres d'absorption et de réflexion infrarouge, et spectres Raman dans les régions des modes de réseau et de valence de DCN cristallin dans sa phase I	59
Figure 19 - Spectres d'absorption et de réflexion infrarouge, et spectres Raman dans les régions des modes de réseau et de valence de DCN cristallin dans sa phase II	61
Figure 20 - Spectres Raman de ClCN et BrCN liquides . . .	76
Figure 21 - Spectre infrarouge lointain de ClCN liquide .	81
Figure 22 - Spectre Raman de ClCN et BrCN polycristallins	84
Figure 23 - Spectre Raman d'un monocristal de BrCN . . .	85
Figure 24 - Spectres d'absorption et de réflexion infrarouge, et spectre Raman de ICN cristallin	92

LISTE DES TABLEAUX

	<u>Page</u>
Tableau 1 - Fréquences de vibration de HCN et DCN liquides et gazeux	50
Tableau 2 - Tableau des corrélations de symétrie pour HCN et DCN cristallins	52
Tableau 3 - Fréquences des bandes Raman et infrarouges de HCN solide (phase I)	55
Tableau 4 - Fréquences des bandes Raman et infrarouges de HCN solide (phase II)	57
Tableau 5 - Fréquences des bandes Raman et infrarouges de DCN solide (phase I)	60
Tableau 6 - Fréquences des bandes Raman et infrarouges de DCN solide (phase II)	62
Tableau 7 - Fréquences longitudinales et transversales, variations du moment dipolaire et intensités relatives des bandes infrarouges de HCN cristallin	68
Tableau 8 - Fréquences longitudinales et transversales, variations du moment dipolaire et intensités relatives des bandes infrarouges de DCN cristallin	69
Tableau 9 - Fréquences de vibration de ClCN et BrCN gazeux et liquides	77
Tableau 10 - Constantes de force de valence pour les molécules libres et les dimères de ClCN et BrCN	79
Tableau 11 - Tableau des corrélations de symétrie pour ClCN et BrCN cristallins	83

Tableau 12 - Fréquences des bandes infrarouges et Raman de ClCN et BrCN cristallins	86
Tableau 13 - Tableau de corrélation pour ICN cristallin .	91
Tableau 14 - Fréquences des vibrations et variations correspondantes du moment dipolaire dans ICN cristallin	93

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Malgré la complexité des mouvements de vibration d'une molécule libre, ceux-ci peuvent être décomposés en plusieurs mouvements simples, dits modes fondamentaux de vibration. Puisque chacun des N atomes contenus dans la molécule possède trois degrés de liberté de mouvement, le nombre total des modes fondamentaux de vibration sera de $3N-6$ ($3N-5$ pour les molécules linéaires), les rotations et les translations n'étant pas considérées comme des mouvements de vibration. Les vibrations fondamentales possèdent chacune une symétrie particulière dans le groupe ponctuel de symétrie de la molécule, et leurs fréquences peuvent être mesurées par spectroscopie infrarouge ou Raman, suivant que les déplacements atomiques produisent une variation du moment dipolaire ou de la polarisabilité de la molécule.

Lors de la solidification d'un échantillon, on remarque souvent que certaines vibrations fondamentales, inactives dans le cas de la molécule libre, provoquent l'apparition de bandes dans les spectres, alors que d'autres modes donnent lieu à deux ou plusieurs bandes distinctes. Le nombre de vibrations fondamentales ne correspondant alors plus au total des degrés de liberté de tous les atomes de la molécule, il faut tenir compte de certains effets propres au cristal: effet de site

cristallin et effet de couplage entre les vibrations identiques des molécules dans le solide.

La notion de *site cristallin*, originalement introduite par Halford (1), tient compte de l'influence du champ cristallin sur les vibrations des molécules. Cette perturbation étant de nature purement électrostatique, elle se traduira tout d'abord par un déplacement plus ou moins prononcé des fréquences de vibration. Il peut aussi en résulter une levée de la dégénérescence de certaines vibrations si la molécule se situe dans un champ statique anisotrope. De plus, certaines transitions vibrationnelles normalement défendues peuvent être permises dans le cristal si la symétrie du site cristallin est moindre que celle de la molécule libre. Les modes de vibration ne dépendent alors plus uniquement de la symétrie intrinsèque de la molécule mais aussi de la symétrie de son environnement. La symétrie du *site* d'une molécule dans un cristal est décrite par l'ensemble des éléments de symétrie du cristal qui passent par le centre de gravité de la molécule. Ainsi, pour prévoir l'effet du champ cristallin, il suffit d'établir la corrélation entre les symétries des vibrations dans le groupe ponctuel de la molécule libre et celles dans le groupe ponctuel du site.

Le seul effet de site ne pouvant pas expliquer de façon adéquate les spectres de vibration des cristaux, Hornig (2), Winston et Halford (3) ont pris en considération le *couplage* entre les vibrations identiques des molécules dans le réseau cristallin. Dans leur optique, si une maille primitive contient N molécules, on doit s'attendre à ce que chaque vibration fonda-

mentale non-dégénérée donne lieu à N composantes dans le cristal. En pratique, pour tenir compte de l'effet de couplage, il suffit d'établir une corrélation entre les symétries des vibrations dans le groupe ponctuel du site cristallin et celles dans le groupe correspondant à la classe cristalline du solide (groupe facteur).

Il arrive assez souvent que des bandes supplémentaires, non prévues par les effets de site et de couplage, apparaissent dans les spectres de vibration (infrarouge et Raman) des substances cristallines. Un exemple typique est celui de HCl dans sa phase cristalline de basse température. Savoie et Anderson (4) ont enregistré les spectres Raman et infrarouge de HCl solide et y ont observé dans la région de 2700 cm^{-1} quatre bandes (deux apparaissant sous forme d'épaulements) coïncidentes dans les deux types de spectres. Natta (5) qui avait étudié la structure cristalline de ce solide par diffraction des rayons X, n'avait pu localiser les atomes d'hydrogène dans la maille élémentaire orthorhombique à faces centrées. Afin d'expliquer leurs résultats à partir de ces données, Savoie et Anderson (4) ont proposé une maille unitaire de symétrie C_{2v} , avec quatre molécules situées dans des positions générales de la maille primitive (sites de symétrie C_1). Une étude ultérieure par diffraction des neutrons (6) a démontré que la structure du cristal est effectivement de symétrie C_{2v} (groupe spatial C_{2v}^{12}), mais que la maille primitive contient seulement deux molécules situées sur des sites de symétrie C_s . D'après ces nouveaux résultats, on prévoit deux bandes, coïncidentes en Raman et

infrarouge, correspondant aux vibrations de valence H-Cl (en phase et hors-phase) des deux molécules de la maille primitive. Les deux bandes apparaissant sous forme d'épaulements dans les spectres demeuraient ainsi sans explication.

Dans un travail préliminaire à cette thèse (7), nous avons enregistré le spectre Raman de HCN et DCN cristallins. Comme pour HCl, toutes les fondamentales étaient compliquées d'épaulements inexplicables du côté des hautes fréquences. Après avoir envisagé plusieurs explications possibles à cette anomalie (erreur dans la détermination de la structure cristalline, désordre dans le cristal ou transition à $\vec{k} \neq 0$ (8)), nous sommes arrivés à penser que ce phénomène pouvait provenir de la nature *piézoélectrique* du cristal. En effet, il est bien connu (9) que dans les cristaux ne possédant pas de centre de symétrie (donc piézoélectriques), chaque bande Raman coïncidente avec une bande infrarouge se scinde en deux composantes distinctes, l'une transversale et l'autre longitudinale. Dans le cas des cristaux uniaxes, on devrait normalement observer une bande s'étendant de la fréquence transversale (ν_t) à la fréquence longitudinale (ν_ℓ). Haas et Hornig (10) ont démontré que la séparation entre ν_ℓ et ν_t est reliée à la variation du moment dipolaire ($\partial\mu/\partial Q$) et à l'intensité (I) de la bande d'absorption de la vibration infrarouge correspondante:

$$\nu_\ell^2 - \nu_t^2 \propto (\partial\mu/\partial Q)^2 \propto I.$$

Cette relation nous a permis de calculer l'intensité relative des bandes infrarouges de HCl et HBr cristallins à par-

tir des seuls spectres Raman. Pour ce faire, nous avons supposé que les fréquences ν_t correspondaient aux maxima des deux pics principaux, alors que les fréquences ν_g se situaient à la limite supérieure des épaulements observés du côté des hautes fréquences. Les rapports des intensités des deux composantes infrarouges ainsi calculés (1.55 pour HCl et 1.16 pour HBr (11)) étaient presque identiques aux valeurs mesurées expérimentalement (1.54 pour HCl et 1.14 pour HBr (12)). Une telle coïncidence est sans doute fortuite puisque la formule donnée ci-haut n'est qu'approximative, mais cela suggérerait quand même que notre interprétation des épaulements observés en Raman était juste.

Un semblable traitement appliqué aux bandes Raman de HCN solide (7) dans sa phase II (13) indiquait que les intensités des bandes infrarouges de ν_3 (valence C-H) et ν_2 (déformation H-C-N) devaient être respectivement 7.2 et 1.2 fois plus fortes que celle de ν_1 (valence C-N). Les rapports déterminés expérimentalement par Hoffman et Hornig (14) sont de 5.7 et 1.4 respectivement. Dans le cas de DCN solide (phase II), qui n'avait pas encore été étudié en infrarouge, nous prévoyions, d'après le spectre Raman, des bandes infrarouges d'intensité égale pour ν_1 et ν_3 alors que ν_2 devait être environ six fois plus faible que ces dernières.

Au début du présent travail, le seul spectre publié sur les phases condensées de HCN et DCN était celui en infrarouge moyen de HCN dans sa phase II (14). Afin de vérifier les prédictions que nous avons faites à partir des spectres Raman, nous avons enregistré les spectres infrarouges des phases con-

densées (liquide, phase I et phase II) de HCN et DCN. Nous avons aussi étudié les spectres de réflexion infrarouge de ces mêmes composés afin de vérifier notre attribution de ν_{ℓ} et ν_t pour chacune des vibrations fondamentales. En effet, chaque bande d'absorption infrarouge doit théoriquement donner lieu à une bande de réflexion délimitée par les fréquences ν_t et ν_{ℓ} (15).

Il nous a également paru intéressant d'enregistrer les spectres Raman des halogénures de cyanogène (ICN, ClCN et BrCN), puisque ICN a une structure cristalline piézoélectrique (16) tandis que ClCN et BrCN forment des cristaux centrosymétriques (17, 18). Il était donc à prévoir que le spectre Raman de ICN serait compliqué par des épaulements du côté des hautes fréquences des fondamentales, contrairement aux cas de ClCN et BrCN.

CHAPITRE PREMIER

PARTIE THEORIQUE

1. PARTIE THEORIQUE

Pour faciliter la compréhension des résultats expérimentaux accumulés au cours de ce travail, nous présenterons dans ce chapitre quelques notions théoriques nécessaires à l'analyse des spectres Raman et infrarouges des cristaux piézoélectriques (cristaux ne possédant pas de centre d'inversion). Nous introduirons entre autre les concepts de modes transversaux et longitudinaux, dont nous indiquerons les effets sur les spectres Raman et les spectres d'absorption et de réflexion infrarouge.

1.1 DIFFUSION RAMAN DANS LES CRISTAUX PIEZOELECTRIQUES

Lorsqu'il y a interaction entre un faisceau de lumière incidente, de fréquence Ω_1 se situant généralement dans la région du visible, et un cristal, il y a création ou destruction d'ondes de vibration se propageant dans le cristal. Ces ondes proviennent du déphasage entre les vibrations des molécules dans le cristal, et leur énergie est quantifiée. Un quantum de cette énergie se nomme *phonon*, par analogie avec le *photon*, qui est le quantum d'énergie d'une onde électromagnétique. Le principe de la conservation de l'énergie nécessite que l'énergie gagnée ou perdue par le cristal soit compensée par une diminution (effet Raman Stokes) ou une augmentation (effet Raman anti-Stokes) de

l'énergie de la lumière diffusée. Par conséquent:

$$\hbar\Omega_d = \hbar\Omega_i \pm \hbar\omega \quad [1]$$

où Ω_i , Ω_d et ω sont respectivement les fréquences de la lumière incidente, de la lumière diffusée et des phonons créés ou détruits. On considère généralement que ce sont les électrons du cristal qui servent d'intermédiaire à ce transfert d'énergie (19).

Un phonon est en général identifié à l'aide d'un vecteur d'onde \vec{k} qui en indique la longueur d'onde λ et la direction ($\vec{k} = 2\pi/\lambda$). Pour un cristal dont la maille élémentaire est de dimension d , k peut varier de 0 à π/d , suivant que les molécules dans le cristal vibrent toutes en phase ($\lambda = \infty$), ou hors-phase d'une maille à l'autre ($\lambda = 2d$). Cet intervalle dans lequel peut varier k se nomme première zone de Brillouin (20).

En plus de la conservation de l'énergie, il doit y avoir conservation de la quantité de mouvement au cours de la diffusion Raman. Si la radiation incidente, de longueur d'onde Λ_i , et la lumière diffusée, de longueur d'onde Λ_d , possèdent respectivement une quantité de mouvement $\hbar\vec{K}_i$ ($K_i = 2\pi/\Lambda_i$) et $\hbar\vec{K}_d$, le principe de la conservation de la quantité de mouvement exige que:

$$\hbar\vec{K}_i = \hbar\vec{K}_d \pm \hbar\vec{k} \quad [2]$$

ou \vec{k} est le vecteur d'onde du phonon (fig. 1a). La fréquence de la lumière incidente étant généralement du même ordre de grandeur que celle de la lumière diffusée, $\vec{K}_i \cong \vec{K}_d$, nous pouvons écrire:

$$k \cong 2K_i \sin \phi/2 \quad [3a]$$

où ϕ est l'angle entre \vec{K}_i et \vec{K}_d (fig. 1b).

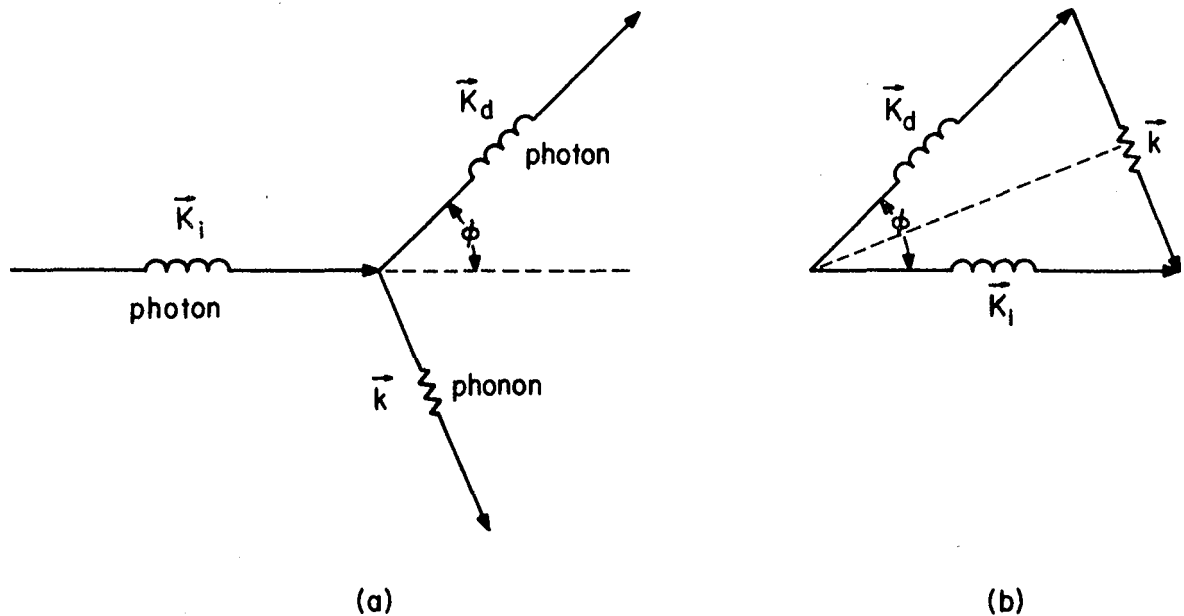


Figure 1 - Diffusion inélastique d'un photon de vecteur d'onde \vec{K}_i et création d'un phonon de vecteur d'onde \vec{k} .

Pour l'effet Raman transversal, alors que le faisceau Raman est recueilli à 90° du faisceau incident ($\phi = 90^\circ$), la valeur des vecteurs d'onde des phonons produits sera (d'après [3a]):

$$k \cong K_i \sqrt{2}. \quad [3b]$$

Ainsi, pour une raie excitatrice de fréquence $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ($\Lambda_i \cong 5000\text{\AA}$) dans le vide et $2 \eta \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ dans un cristal d'indice de réfraction η , les phonons résultant de la diffusion Raman auront un vecteur d'onde (\vec{k}) de l'ordre de $\sqrt{2} \eta 2\pi/\Lambda_i \cong 2.7 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur de k étant faible comparativement à la valeur maximum qu'il peut prendre à la limite de la première zone de Brillouin ($k = \pi/d \cong 5 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$ pour une maille élémentaire de dimension $d \cong 6\text{\AA}$), on considère que seuls les phonons de longueur d'onde beaucoup plus grande que la maille

élémentaire ($k \cong 0$) sont en cause au cours de l'effet Raman du premier ordre.

Dans les cristaux piézoélectriques, certaines vibrations sont simultanément actives en diffusion Raman et en absorption infrarouge, puisqu'elles causent à la fois une variation de la polarisabilité et du moment dipolaire des molécules dans le cristal. Il a été établi par Lyddane et Hertzfeld (21) que la fréquence d'un phonon, supportant une telle vibration et piloté par un vecteur d'onde \vec{k} qui n'est pas nul, dépend de l'angle formé par les directions respectives de \vec{k} et de la variation du moment dipolaire. Nous appellerons *onde longitudinale* un phonon dont la vibration produit une variation du moment dipolaire ayant la direction du vecteur de propagation \vec{k} , et *onde transversale* un phonon dont la vibration produit une variation du moment dipolaire perpendiculaire à \vec{k} (fig. 2) (22).

1.1.1 Cristaux cubiques

Dans les cristaux cubiques piézoélectriques, seules les vibrations triplement dégénérées produisent une variation du moment dipolaire, $\Delta\vec{\mu}$. Cette variation, qui ne se produit pas suivant un axe ou dans un plan particulier du cristal, peut être représentée par trois vecteurs orthogonaux qui ne coïncident pas nécessairement avec les axes cristallographiques (fig. 3). Pour n'importe laquelle orientation de \vec{k} , chacune de ces vibrations se dédoublera en une vibration longitudinale et en une vibration transversale, cette dernière étant doublement dégénérée pour des raisons de symétrie (fig. 3).

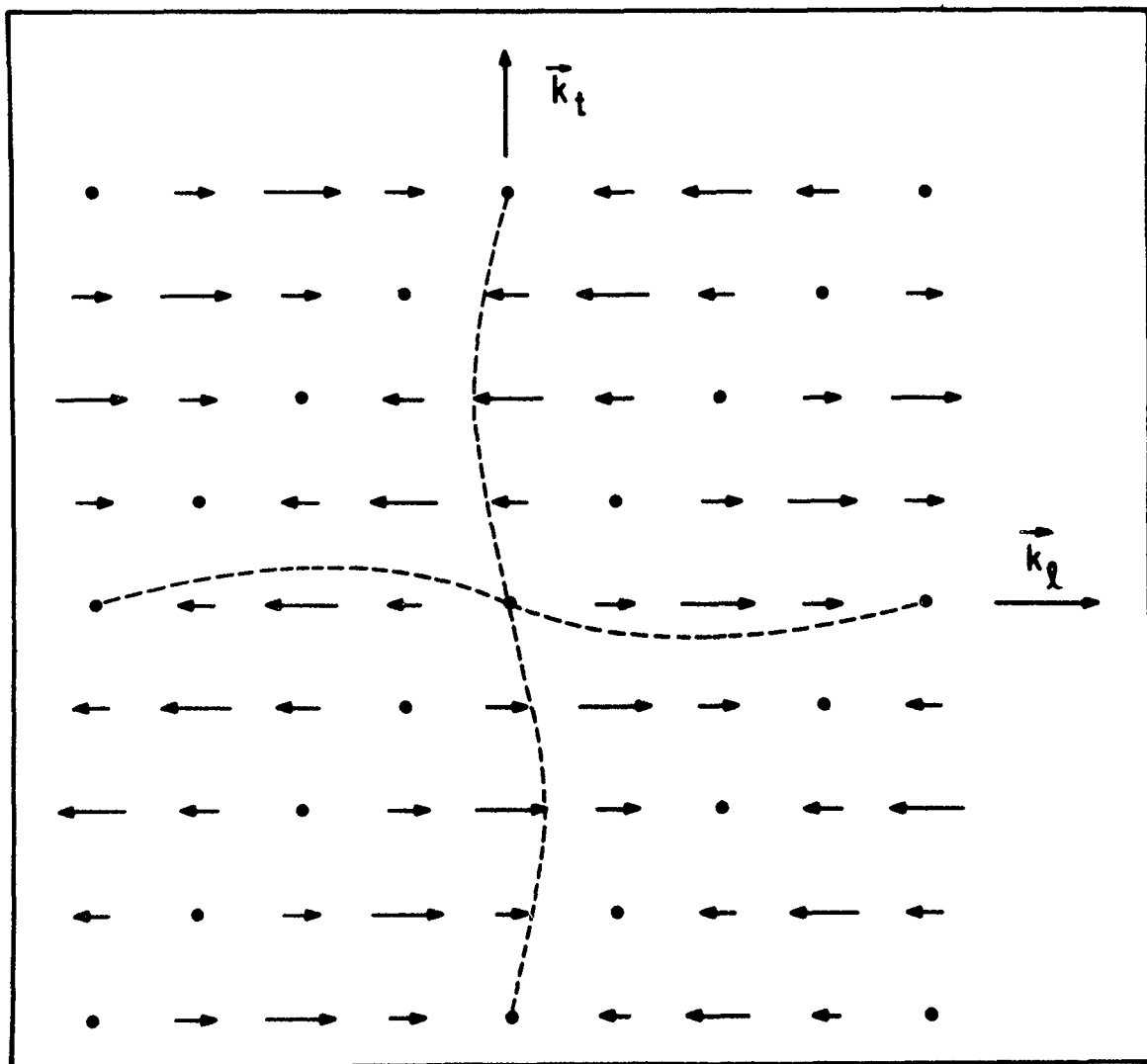


Figure 2 - Onde longitudinale et onde transversale se propageant dans un réseau à deux dimensions. Les vecteurs représentent les variations du moment dipolaire dans chacune des mailles du réseau.

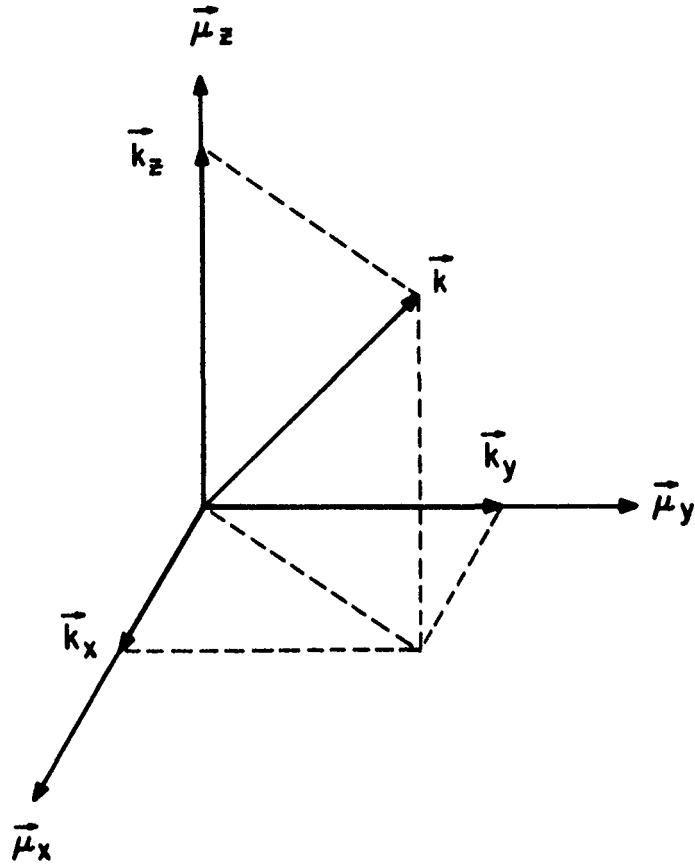


Figure 3 - Vibrations transversales et longitudinale pour un mode triplement dégénéré dans un cristal cubique.

On observera donc dans ce cas deux bandes Raman distinctes, l'une associée au mode transversal (doublement dégénéré) et l'autre associée au mode longitudinal (simple), ce dernier apparaissant à une fréquence plus élevée (22). Couture-Mathieu et ses collaborateurs ont observé un tel dédoublement dans les spectres de certains cristaux cubiques, comme la blende (ZnS, réf. 23), le bromate et le chlorate de sodium (22).

1.1.2 Cristaux uniaxes

Dans les cristaux uniaxes piézoélectriques, la varia-

tion du moment dipolaire se produit soit suivant l'axe optique (Z) pour les modes de vibration simples (A et B), soit dans un plan perpendiculaire à l'axe optique (plan XOY) pour les modes de vibration doublement dégénérés.

Considérons, à titre d'exemple, le cas où une vibration doublement dégénérée produit une variation du moment dipolaire dans le plan XOY (fig. 4), perpendiculaire à l'axe optique Z (cas du quartz dont le groupe facteur est de symétrie D_3 , réf. 24).

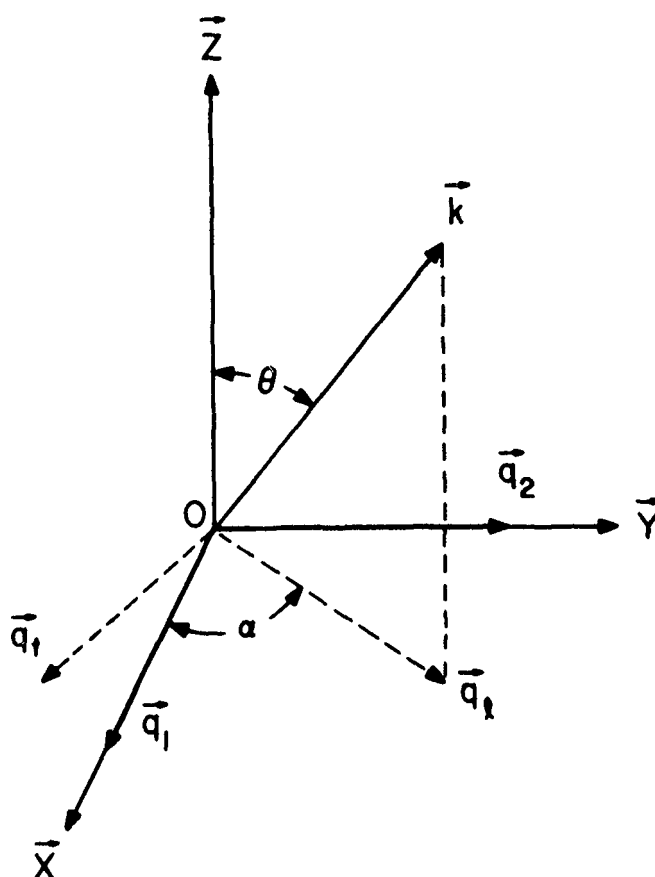


Figure 4 - Vibrations transversale et longitudinale pour un mode doublement dégénéré dans un cristal uniaxe.

Désignons par \vec{q}_1 et \vec{q}_2 les vecteurs orthogonaux, situés dans le

plan XOY, qui représentent les coordonnées normales de la vibration. Il est possible, par une transformation linéaire dans le plan XOY, de faire passer \vec{q}_1 à \vec{q}_t , normal à \vec{k} , et \vec{q}_2 à \vec{q}_ℓ , parallèle à la projection de \vec{k} dans le plan XOY. On remarque que, indépendamment de la valeur des angles α et θ , \vec{q}_t correspond toujours à une vibration transversale ($\vec{q}_t \cdot \vec{k} = 0$). Cette vibration, polarisée perpendiculairement au plan formé par l'axe optique et \vec{k} , donne naissance à la raie ordinaire dans le cristal, qui se comporte comme dans un cristal cubique (19). Contrairement à \vec{q}_t , \vec{q}_ℓ est en général associé à une vibration de fréquence ν_θ intermédiaire entre celle longitudinale, à laquelle elle se ramène lorsque $\theta = \pi/2$, et celle transversale, obtenue lorsque $\theta = 0$. Cette vibration associée à \vec{q}_ℓ est à l'origine de la raie extraordinaire dans un cristal uniaxe et est polarisée dans le plan formé par \vec{Z} (axe optique) et \vec{k} .

On observera donc pour chaque mode doublement dégénéré dans un cristal uniaxe deux bandes Raman distinctes, l'une transversale et indépendante de θ , l'autre partiellement transversale et longitudinale suivant la valeur que prend θ . Poulet (25) a démontré que pour de faibles différences entre $\nu_{\text{long.}}$ et $\nu_{\text{trans.}}$:

$$\nu_\theta^2 - \nu_{\text{trans.}}^2 \propto \sin^2\theta. \quad [4]$$

On voit, d'après cette relation, que seule la vibration transversale doit être observée si $\theta = 0$.

On peut démontrer, par un développement semblable, que la fréquence Raman d'un mode de vibration non-dégénéré dans un cristal uniaxe piézoélectrique est variable, se situant entre la

fréquence transversale ($\theta = \pi/2$) et celle longitudinale ($\theta = 0$). Des études sur la diffusion Raman par des monocristaux uniaxes piézoélectriques, tels le quartz (24), le perchlorate de lithium hydraté (26) et l'acide iodique (27), ont permis de vérifier cette théorie. En effet, on a décelé dans les spectres Raman de ces solides certaines raies dont la fréquence et l'intensité étaient fonction de l'angle θ . Loudon (19), dans son article sur les spectres Raman des cristaux, cite d'autres exemples où ce phénomène a été observé.

1.2 REFLEXION ET ABSORPTION DE L'INFRAROUGE PAR DES CRISTAUX

1.2.1 Spectres de réflexion

Afin d'expliquer les spectres de réflexion et d'absorption dans l'infrarouge, il est préférable d'envisager le phénomène comme provenant de l'interaction électrique des ondes électromagnétiques incidentes et des phonons engendrés par les vibrations dans le cristal. Pour ce faire, nous allons utiliser la théorie classique de dispersion de Huang (28).

1.2.1.1 Cristaux cubiques

Soit un cristal cubique, nécessairement isotrope, contenant un ensemble d'oscillateurs harmoniques, de masse réduite m , qui peuvent donner lieu à des vibrations de fréquence circulaire ω ($= 2\pi\nu$ cycles/sec ou $2\pi\bar{\nu}$ cm^{-1}). A ces oscillations sont associées dans le cristal des ondes électromagnétiques avec champ

électrique (\vec{E}) oscillant:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp i(kr - \omega t), \quad [5]$$

où \vec{k} est le vecteur d'onde ($k = 2\pi/\lambda$), orienté suivant la direction de propagation, et r la coordonnée de déplacement de l'onde. Le champ électrique \vec{E}_0 serait celui associé à un oscillateur libre dont la fréquence serait ω_0 . D'après la théorie de dispersion de Huang (28), il existe deux types d'ondes dans les cristaux cubiques:

- (a) les ondes longitudinales pour lesquelles le dipôle vibrant est parallèle à la direction de propagation ($\vec{E} \parallel \vec{k}$). La fréquence de ces ondes (ω_l) est indépendante de la longueur d'onde:

$$\omega_l^2 = \omega_0^2 + \rho/\eta_0^2; \quad \rho = 4\pi A e^2/m \quad [6]$$

où ρ représente la force d'oscillateur, A le nombre d'oscillateurs par cm^3 , et η_0 l'indice normal de réfraction extrapolé à partir des fréquences plus élevées.

- (b) les ondes transversales, pour lesquelles $\vec{E} \perp \vec{k}$. La fréquence de ces ondes varie avec la longueur d'onde:

$$(2\pi c/\lambda\omega)^2 = \eta_0^2 + \rho/(\omega_0^2 - \omega^2) \quad [7]$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide et λ la longueur d'onde du phonon.

La quantité $2\pi c/\lambda\omega$ ($= ck/\omega$) est généralement désignée sous le nom d'indice de réfraction complexe, N , pour les ondes transversales. L'indice de réfraction, η , et l'indice d'absorption, κ , correspondent respectivement aux parties réelles et imaginaires de N :

$$ck/\omega = N = \eta - i\kappa. \quad [8]$$

Dans la figure 5, on montre la relation entre $N (=ck/\omega)$ et ω pour toutes les ondes possibles dans un cristal cubique composé d'oscillateurs harmoniques non-amortis.

Le pouvoir réflecteur R , pour une incidence normale, peut être calculé par la formule:

$$R = r \cdot r^*, \text{ où } r = (N - 1)/(N + 1). \quad [9]$$

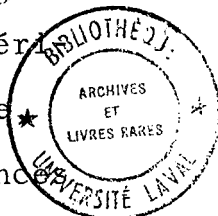
En remplaçant N par son équivalent dans l'équation [8], on obtient:

$$R = \{(\eta - 1)^2 + \kappa^2\} / \{(\eta + 1)^2 + \kappa^2\}. \quad [10]$$

La variation de R en fonction de la fréquence (ω) est illustrée à la figure 6.

D'après la figure 5, on voit que $2\pi c/\lambda\omega$ devient imaginaire entre ω_0 et ω_ℓ , de sorte que les ondes ayant ces fréquences ne peuvent pénétrer dans le cristal. La radiation incidente de fréquence intermédiaire entre ω_0 et ω_ℓ va donc être totalement réfléchie (fig. 6). On voit d'après la relation [6] que la largeur de la bande de réflexion est presque uniquement déterminée par la force d'oscillateur (ρ).

Quoique le modèle utilisé ci-haut (oscillateurs harmoniques non-amortis) donne une explication qualitative des phénomènes optiques observés au voisinage d'une bande d'absorption, il demeure toutefois inadéquat face à certains résultats expérimentaux (29). En effet, on prévoit d'après ce modèle une zone de réflexion totale ($R = 1$) qui n'est jamais observée expérimentalement (30). De plus, aucune absorption n'est prévue puisque celle-ci doit se situer dans le domaine de fréquence



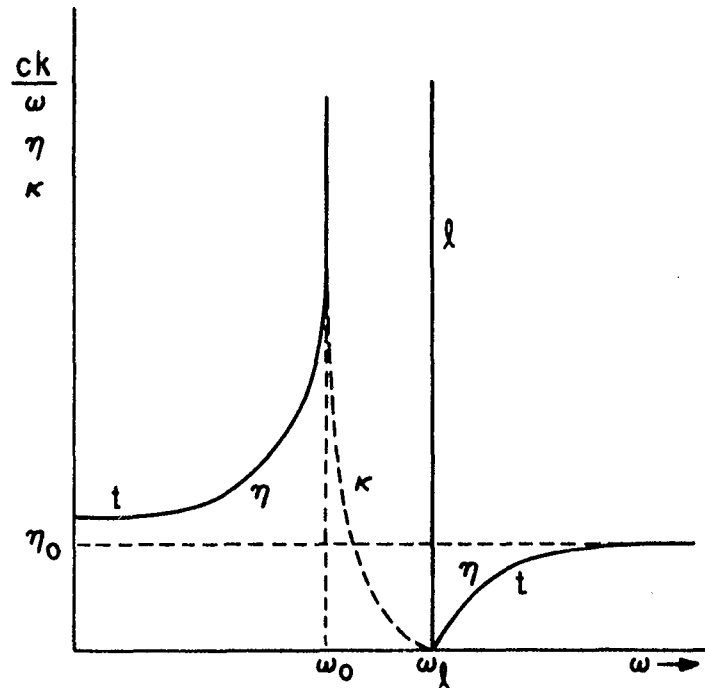


Figure 5 - Indices de réfraction (η) et d'absorption (κ) pour les ondes transversales (t), et $N (= ck/\omega)$ pour les ondes longitudinales (l), en fonction de la fréquence ω (réf. 9).

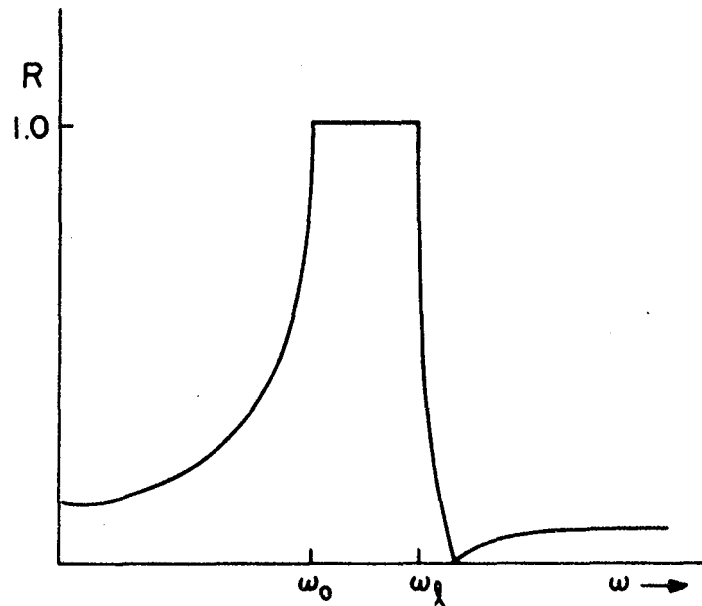


Figure 6 - Pouvoir réflecteur d'un milieu composé d'oscillateurs harmoniques non-amortis (réf. 9).

entre ω_0 et ω_l , région où la lumière incidente ne peut pénétrer dans le cristal. Pour expliquer les phénomènes observés, il faut introduire un facteur d'amortissement provenant du couplage anharmonique des oscillateurs (9, 31). Le calcul rigoureux de l'amortissement des vibrations dans un cristal étant extrêmement compliqué (8), il est plus facile d'en tenir compte empiriquement à l'aide d'une constante d'amortissement (f). L'équation [7] devient alors:

$$N^2 = \eta_0^2 + \rho / (\omega_0^2 - \omega^2 + if\omega). \quad [11]$$

La figure 7 montre la variation de η , κ et R en fonction de la fréquence dans un milieu composé d'oscillateurs amortis.

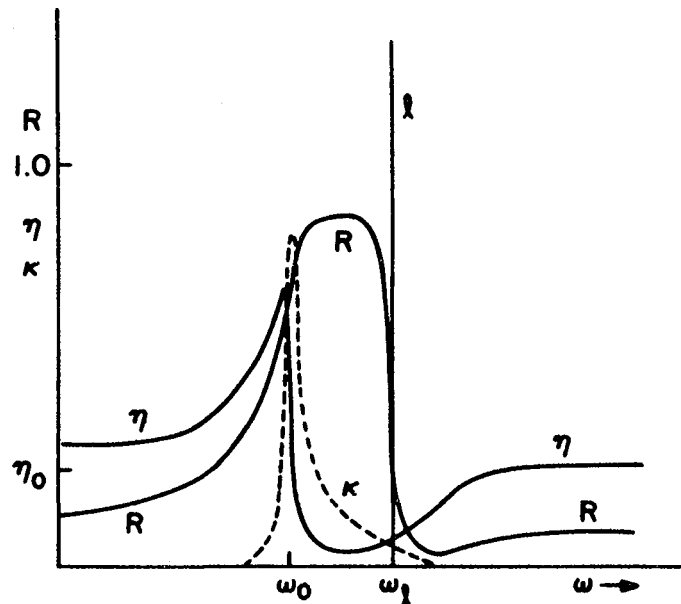


Figure 7 - Pouvoir réflecteur et indices d'absorption et de réfraction d'un cristal cubique contenant des oscillateurs amortis (réf. 9).

L'indice de réfraction N possède alors une partie réelle entre ω_0 et ω_l , de telle sorte que $R < 1$, et κ possède un maximum qui

se situe à la fréquence du maximum d'absorption (à $\omega \cong \omega_0$).

Hornig et ses collaborateurs (10, 29) ont utilisé le modèle du gaz orienté pour étudier les propriétés optiques d'un cristal au voisinage d'une bande d'absorption. D'après leur modèle, dans un cristal formé de molécules identiques situées sur des sites de symétrie équivalents, l'indice de réfraction peut s'exprimer par la relation:

$$N^2 = \eta_0^2 + \sum_j \frac{|\vec{E}_e|}{|\vec{E}|} 4\pi A \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_j} \right)^2 \frac{1}{(\omega_t^j)^2 - \omega^2 + i\omega} \quad [12]$$

Dans cette expression, $\partial \mu / \partial Q_j$ est la variation du moment dipolaire (μ) par rapport à la coordonnée normale de déplacement (Q) pour la j ième vibration de la molécule. La variation du moment dipolaire se produit dans la direction du champ électrique \vec{E} auquel se rapporte l'indice de réfraction N . Le terme $|\vec{E}_e| / |\vec{E}|$ tient compte du fait que le champ effectif, \vec{E}_e , agissant sur la molécule diffère du champ électrique macroscopique \vec{E} . Cette correction prend une forme simple lorsque le site cristallin est de symétrie tétraédrique ou supérieure (8). Dans ce cas, $|\vec{E}_e| / |\vec{E}| = [(\eta_0^2 + 2)/3]^2$, et la relation [12] devient, pour une molécule ne contenant qu'un seul oscillateur (molécule diatomique),

$$N^2 = \eta_0^2 + \left(\frac{\eta_0^2 + 2}{3} \right)^2 4\pi A \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)^2 \frac{1}{\omega_t^2 - \omega^2 + i\omega} \quad [13]$$

où $4\pi A (\partial \mu / \partial Q)^2 = \rho$, la force d'oscillateur. On remarque que cette dernière relation (éq. [13]) est analogue à celle donnée par l'équation [11], sauf qu'elle tient compte de l'effet du site dans le cristal. Cet effet de site change aussi la fréquence fondamentale (ω_0) de l'oscillateur libre (éq. [11]) en

une fréquence ω_t (éq. [13]):

$$\omega_t^2 = \omega_0^2 - \left(\frac{\eta_0^2 + 2}{3} \right) \frac{4\pi A}{3} \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)^2. \quad [14]$$

Si on effectue la correction pour le champ effectif dans l'équation [6], on obtient pour la fréquence longitudinale:

$$\omega_\ell^2 = \omega_t^2 + \frac{1}{\eta_0^2} \left(\frac{\eta_0^2 + 2}{3} \right)^2 4\pi A \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)^2. \quad [15]$$

En transposant et en remplaçant ω par $2\pi\nu$, où ν est la fréquence en cycles/sec., l'équation [15] devient:

$$\frac{\partial \mu}{\partial Q} = \pm \frac{3}{\eta_0^2 + 2} \left(\frac{\pi \eta_0^2 (\nu_\ell^2 - \nu_t^2)}{A} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad [16]$$

Cette relation s'avère très utile puisqu'elle permet de calculer le $\partial \mu / \partial Q$ pour une vibration, et partant l'intensité de la bande infrarouge qui lui est associée, à partir des valeurs de ν_t et ν_ℓ obtenues du spectre de réflexion, ou des bandes Raman correspondantes si le cristal est piézoélectrique (10). On doit toutefois se rappeler que le $\partial \mu / \partial Q$ calculé à l'aide de cette formule sera approximatif, puisque l'expression [16] ne s'applique strictement qu'aux cristaux cubiques avec sites de symétrie T_d ou supérieure à T_d . De plus, cette relation ne tient pas compte de l'interaction entre les diverses vibrations des molécules qui possèdent plus d'une fondamentale (32).

1.2.1.2 Cristaux uniaxes

Comme dans le cas de la diffusion Raman dans les cristaux uniaxes (section 1.1.2), nous considérerons une onde dans le cristal, avec un vecteur de propagation \vec{k} qui fait un angle θ

avec l'axe optique. Selon la théorie optique classique, il faut distinguer entre la raie extraordinaire, polarisée dans le plan de \vec{k} et l'axe optique, et la raie ordinaire, polarisée perpendiculairement à ce plan. L'indice de réfraction parallèle à l'axe étant η_c et celui perpendiculaire à l'axe, η_a , on a pour la raie ordinaire un indice de réfraction $\eta_\theta = \eta_a$, et pour la raie extraordinaire (9)

$$\frac{1}{\eta_\theta^2} = \frac{\sin^2\theta}{\eta_c^2} + \frac{\cos^2\theta}{\eta_a^2}. \quad [17]$$

Cette relation reste valable au voisinage d'une bande d'absorption, mais l'indice devient complexe ($\eta \rightarrow N$).

Considérons le cas d'oscillateurs non-amortis avec moment électrique perpendiculaire à l'axe optique (vibration E du quartz, 24). En négligeant la biréfringence normale, les indices sont donnés par:

$$N_c^2 = \eta_c^2 = \eta_o^2, \quad [18]$$

$$\text{et} \quad N_a^2 = (\eta_a - i\kappa_a)^2 = \eta_o^2 + \rho/(\omega_o^2 - \omega^2). \quad [19]$$

Nous ne traiterons que la raie extraordinaire, la raie ordinaire se comportant comme dans les cristaux cubiques. En remplaçant N_c (éq. [18]) et N_a (éq. [19]) dans la forme complexe de l'équation [17], on obtient:

$$\frac{1}{N_\theta^2} = \frac{1}{(\eta_\theta - i\kappa_\theta)^2} = \frac{\sin^2\theta}{\eta_o^2} + \frac{\cos^2\theta}{\eta_o^2 + \rho/(\omega_o^2 - \omega^2)}. \quad [20]$$

On donne à la figure 8 la variation de η_θ et κ_θ avec la fréquence, pour plusieurs valeurs de l'angle θ .

Comme les ondes du cristal (phonons) responsables de la réflexion doivent avoir un vecteur d'onde (\vec{k}) parallèle à

Figure 8

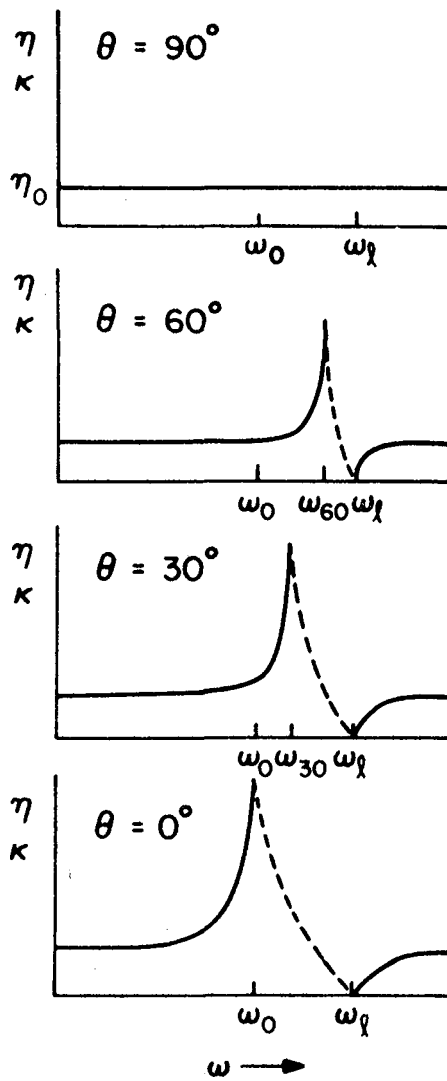


Figure 9

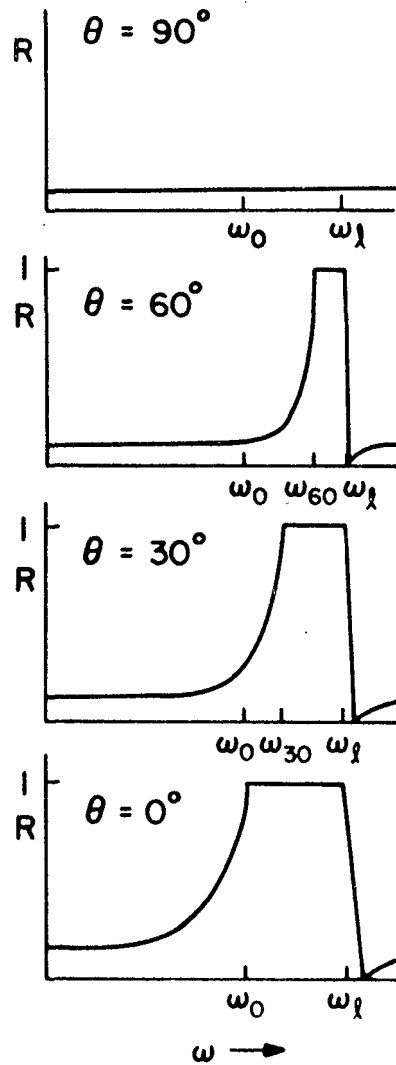


Figure 8 - Indices η_θ et κ_θ d'une raie extraordinaire dans un cristal uniaxe formé d'oscillateurs harmoniques non-amortis (réf. 9).

Figure 9 - Pouvoir réflecteur R_θ correspondant à la figure 8 (réf. 9).

celui de la lumière incidente (33), il faut mesurer la réflexion sur une face du cristal faisant un angle de $90^\circ - \theta$ avec l'axe optique, afin d'analyser l'effet de l'angle θ sur le pouvoir réflecteur R_θ . Ce dernier est donné par la relation:

$$R_\theta = \frac{(\eta_\theta - 1)^2 + \kappa_\theta^2}{(\eta_\theta + 1)^2 + \kappa_\theta^2} . \quad [21]$$

La figure 9 donne la variation de R_θ en fonction de la fréquence pour plusieurs valeurs de l'angle θ . Dans les figures 8 et 9, la fréquence des ondes longitudinales, qui n'existe que pour \vec{k} perpendiculaire à l'axe optique ($\theta = 90^\circ$), est donnée par:

$$\omega_\ell^2 = \omega_0^2 + \rho/\eta_0^2 . \quad [22]$$

D'après l'équation [20], on remarque que η_θ devient nul à $\omega = \omega_\ell$ et prend une valeur infinie à

$$\omega_\theta^2 = \omega_0^2 + (\rho/\eta_0^2) \sin^2\theta . \quad [23]$$

Cette relation est identique à celle trouvée par Poulet (25) pour la raie extraordinaire en diffusion Raman (éq. [4]). La fréquence Raman coïncide donc avec la limite inférieure de la bande de réflexion due à la raie extraordinaire.

En utilisant des oscillateurs avec amortissement, les résultats se modifient comme dans le cas des cristaux cubiques: on prévoit alors un maximum de réflexion entre ω_ℓ et ω_θ et un maximum d'absorption, pour un amortissement faible, coïncidant à peu près avec la fréquence Raman correspondante (ω_θ) si le cristal est piézoélectrique.

1.2.2 Spectres d'absorption

Dans la section précédente (section 1.2.1) sur les spectres de réflexion infrarouge, toute la discussion a été basée sur la théorie de dispersion de Huang (28). Cette théorie postule l'existence d'ondes longitudinales et transversales dans les cristaux lorsqu'une vibration produit une variation du moment dipolaire dans la maille élémentaire du cristal. Ce modèle, dérivé des équations de Maxwell (8), n'est toutefois valable que lorsque la longueur d'onde des ondes transversales et longitudinales est grande comparativement à la dimension de la maille cristalline, et petite par rapport aux dimensions du cristal (34). D'après Fröhlich (34), la fréquence des ondes longitudinales courtes (de même dimension que la maille) est à peu près égale à celle des ondes transversales. Il faut donc utiliser un échantillon épais lorsque l'on veut appliquer le modèle de Huang pour déterminer les propriétés optiques d'un cristal au voisinage d'une bande d'absorption.

Dans un cristal épais formé d'oscillateurs assez forts (ρ grand), la forte réflexion à la surface du cristal occasionne une transmission nulle sur l'étendue des fréquences allant de ω_t à ω_ℓ . Très peu d'informations concernant ω_t , ω_ℓ , η et κ peuvent alors être obtenues du spectre de transmission, et il est nécessaire d'enregistrer le spectre de réflexion pour de plus amples renseignements. En effet, l'analyse d'une bande de réflexion (à incidence normale) par la méthode de dispersion classique ou celle de Kramers-Krönig (35), rend possible la détermination des

valeurs de η et κ en fonction de la fréquence (32). On procède généralement de cette façon dans le cas des cristaux ioniques qui absorbent fortement dans l'infrarouge.

Lorsque l'interaction entre la radiation incidente et l'ensemble des oscillateurs dans le cristal est faible (surtout à cause d'une faible force d'oscillateur), la différence entre ω_{ℓ} et ω_t est petite, de telle sorte qu'il n'y a plus de région de dispersion anormale. Il suffit alors de choisir l'épaisseur de l'échantillon de façon à obtenir une intensité d'absorption satisfaisante. Ceci permet de calculer directement la valeur de $\kappa(\omega)$, dont le maximum se situe à ω_t (fig. 7), à partir de la relation

$$I = I_0 \exp(-2\pi\kappa(\omega)d/\lambda_0), \quad [24]$$

où I_0 et λ_0 sont respectivement l'intensité et la longueur d'onde de la radiation incidente, et d l'épaisseur de l'échantillon (36). Un tel traitement est généralement possible dans le cas des cristaux moléculaires.

La mesure directe de ω_{ℓ} et ω_t en absorption est cependant possible dans le cas d'un milieu composé d'oscillateurs forts, si l'épaisseur du film est beaucoup plus faible que la longueur d'onde de la lumière incidente. Dans ce cas, la théorie de Huang (28) n'est plus valable et la fréquence des modes transversaux et longitudinaux n'est plus déterminée par la direction des vecteurs d'onde, mais plutôt par la géométrie du milieu (36, 37). D'après Berreman (37), pour un film très mince d'un cristal cubique ionique (ex. NaCl), les vibrations transversales sont polarisées dans le plan du film alors que les vibrations

longitudinales sont polarisées perpendiculairement à ce plan. Cette polarisation particulière résulte du fait que la constante diélectrique (ϵ) de l'échantillon doit tendre vers un maximum ($\epsilon \rightarrow \infty$) à ω_t et vers zéro ($\epsilon \rightarrow 0$) à ω_ℓ (36, 37). En transmission à incidence normale, le vecteur champ électrique de la lumière incidente (\vec{E}_i) ne peut pas exciter le mode longitudinal ($\vec{k}_\ell \cdot \vec{E}_i = 0$) et un seul maximum d'absorption est observé à ω_t ($\vec{k}_t \cdot \vec{E}_i = 1$). Berreman a démontré que pour faire apparaître la bande associée au mode longitudinal, il faut étudier la transmission à incidence oblique. Dans ce cas, la composante, normale au plan du film, du champ électrique d'une onde lumineuse polarisée dans le plan d'incidence (plan formé par \vec{K}_i et \vec{K}_R , fig. 10) peut exciter le mode longitudinal, et la courbe de transmission affiche deux minima, l'un à ω_t et l'autre à ω_ℓ . Pour une lumière polarisée perpendiculairement au plan d'incidence, un seul minimum est observé à ω_t . On peut donc à l'aide de cette méthode déterminer les fréquences ω_ℓ et ω_t d'une vibration qui absorbe fortement en infrarouge.

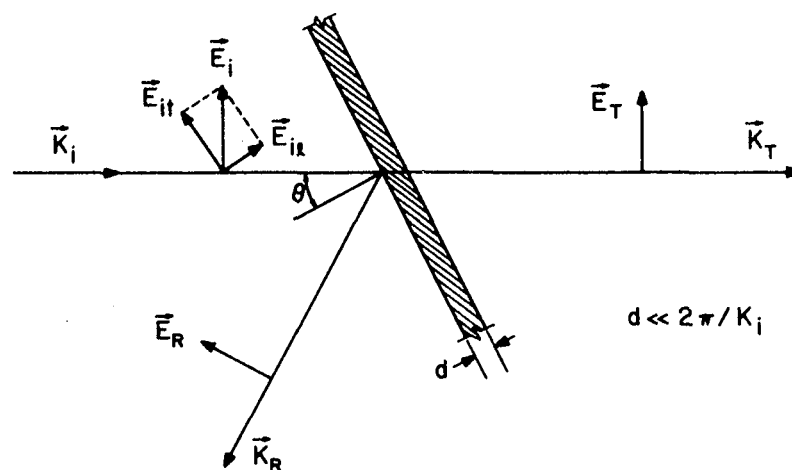


Figure 10 - Transmission et réflexion à incidence oblique pour un film mince.

1.3 SOMMAIRE

Lorsqu'une vibration dans un cristal produit une grande variation du moment dipolaire, certaines perturbations résultent de l'interaction des dipôles vibrants. Une telle vibration donne naissance en infrarouge à une bande de réflexion dont la largeur est fonction de la force d'oscillateur, et l'intensité, fonction de l'amortissement. Si le cristal est piézoélectrique, les limites inférieure (ω_t) et supérieure (ω_ρ) de la bande de réflexion correspondent aux fréquences des bandes Raman.

Pour les cristaux uniaxes, le spectre de réflexion est fortement affecté par l'orientation de la face étudiée relativement à l'axe optique. Il en est de même pour les fréquences des bandes Raman des cristaux uniaxes piézoélectriques. Pour des oscillateurs faibles, la courbe de transmission peut être obtenue directement en utilisant un film d'épaisseur convenable. Pour des oscillateurs forts, on se sert généralement du spectre de réflexion pour déterminer les propriétés optiques. On peut arriver aux mêmes résultats dans ce cas en étudiant en transmission à incidence oblique un film mince, alors que les fréquences ω_t et ω_ρ peuvent être mesurées directement.

CHAPITRE DEUXIEME

PARTIE EXPERIMENTALE

2. PARTIE EXPERIMENTALE

Dans ce chapitre, nous décrirons les différents spectromètres utilisés pour l'enregistrement des spectres reproduits dans cette thèse. Nous discuterons également des méthodes de préparation et de cristallisation des échantillons étudiés.

2.1 APPAREILS

2.1.1 Spectromètre Raman Cary

Les spectres Raman de polycristaux de ICN, ClCN et BrCN ont été enregistrés avec un spectromètre Cary (modèle 81) muni d'une lampe hélicoïdale à décharge au mercure (Toronto arc source). La raie excitatrice ($\lambda = 4358\text{\AA}$) était isolée par une solution filtre constituée d'un mélange d'ortho-nitrotoluène et d'éthyl violet en solution dans l'alcool isopropylique. Cet appareil était calibré à l'aide d'une lampe à décharge au néon et les fréquences rapportées plus loin sont précises à $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ environ dans le cas des bandes fines. Les fentes spectrales étaient ajustées de 0.5 à 5 cm^{-1} suivant l'intensité des bandes étudiées.

2.1.2 Spectromètre Raman à source laser

Les spectres Raman de BrCN monocristallin et de ICN polycristallin, ainsi que ceux de BrCN et ClCN liquides ont été enregistrés avec un spectromètre à source laser. Cet appareil était constitué d'un laser He-Ne (Spectra Physics, modèle 125), de $\sim 75\text{mW}$ de puissance à 6328\AA , et d'un monochromateur double (Spex, modèle 1400) muni d'une photomultiplicatrice refroidie à -20°C (ITT, modèle FW-130). Le signal à la sortie de la photomultiplicatrice était amplifié soit par un système de comptage de photons (Hamner Electronics), soit par un picoampèremètre à courant continu (Victoreen, modèle VTE-1). Le monochromateur était fréquemment calibré à l'aide d'une lampe à décharge au néon et la précision sur les fréquences est estimée à $\pm 1\text{ cm}^{-1}$ pour les bandes étroites. Les spectres étaient enregistrés avec des fentes spectrales variant de 0.7 à 3 cm^{-1} de façon à obtenir des bandes d'intensité raisonnable.

2.1.3. Spectromètre pour l'infrarouge moyen

Les spectres dans la région de l'infrarouge moyen (200 à 4000 cm^{-1}) ont été enregistrés avec un appareil Perkin-Elmer (modèle 621) à double faisceau et à réseaux. Les fentes mécaniques étaient ajustées de façon à obtenir une résolution de 1 cm^{-1} . Le calibrage de cet instrument était effectué à l'aide des spectres de vibration-rotation d'étalons gazeux, et la précision sur les fréquences est de l'ordre de 1 cm^{-1} pour les bandes fines.

Pour enregistrer les spectres de réflexion, le parcours optique du spectromètre Perkin-Elmer (modèle 621) a été légèrement modifié à l'aide d'un montage semblable à celui décrit par Bessette et Cabana (38). Ce système (fig. 11) fort simple n'est constitué que de deux miroirs plans (Perkin-Elmer, #012-2335) et d'un miroir concave (Perkin-Elmer, #012-0496), tous trois montés sur une plaque d'aluminium s'adaptant directement à l'appareil. Notre montage permettait d'utiliser les deux faisceaux du spectromètre alors que celui de Bessette et Cabana n'utilisait que le faisceau de référence (fig. 11). A cause de la différence de parcours optique entre les deux faisceaux, l'appareil était fréquemment purgé avec de l'azote gazeux sec pour éliminer toute absorption due à la vapeur d'eau. Le 100% de réflexion a été déterminé en remplaçant l'échantillon par un miroir plan, et la précision relative sur l'intensité dans nos mesures en réflexion est estimée à $\pm 10\%$.

2.1.4 Spectromètre pour l'infrarouge lointain

Dans la région de l'infrarouge lointain (20 à 400 cm^{-1}), les spectres ont été enregistrés avec un interféromètre de type Michelson (Fourier Spectrophotometer, RIIC, modèle FS-720) qui était directement relié à une calculatrice (Fourier Transform Computer, RIIC, modèle FTC-100/7) et à un enregistreur X-Y (RIIC, modèle HR-80). Ce système permettait de transformer directement les interférogrammes en spectres d'absorption. La résolution théorique de cet appareil est de 2.5 cm^{-1} dans la région de 40 à 400 cm^{-1} et de 1.25 cm^{-1} dans celle de 20 à

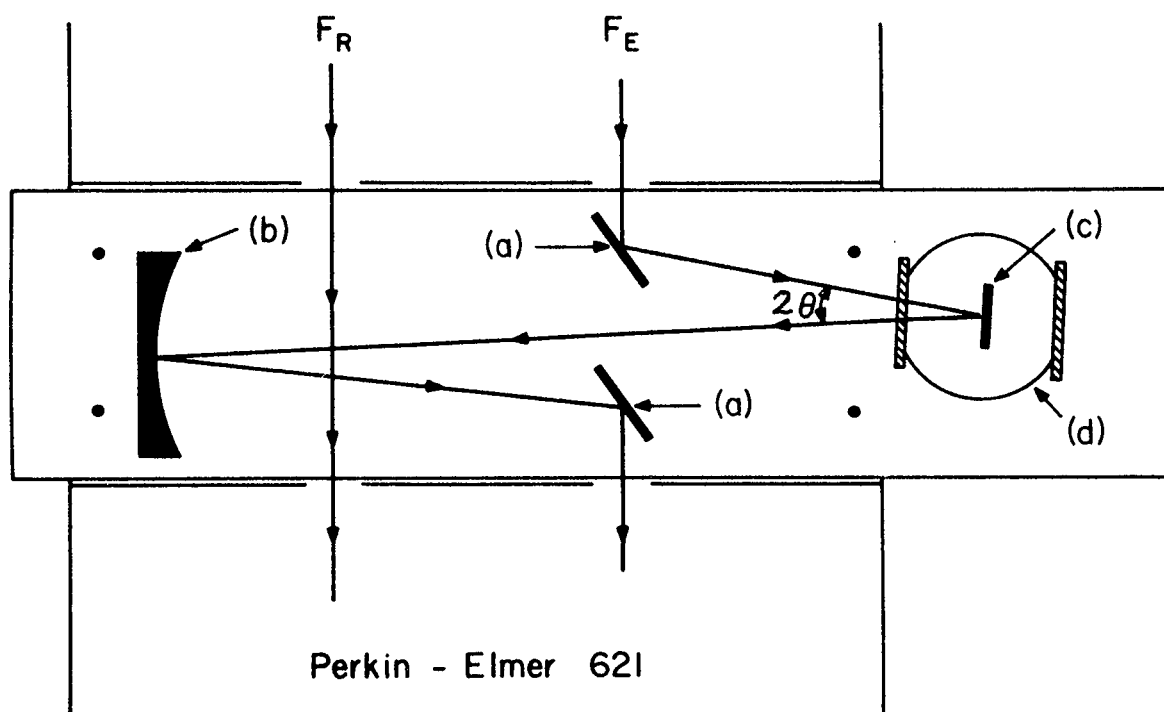


Figure 11 - Montage utilisé pour enregistrer les spectres de réflexion.

F_R - faisceau de référence

F_E - faisceau de l'échantillon

θ - angle d'incidence

(a) - miroir plan (P.E., #012-2335)

(b) - miroir concave (P.E., #012-0496)

(c) - échantillon

(d) - base du cryostat.

200 cm^{-1} . Un système de calibrage interne est incorporé à cet appareil et la précision sur les fréquences est de l'ordre de $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

2.2 SYNTHESE DES ECHANTILLONS

2.2.1 Acide cyanhydrique (HCN)

L'acide cyanhydrique utilisé dans nos expériences a été synthétisé par la méthode de Ziegler (39), modifiée de façon à pouvoir travailler sous pression réduite plutôt que sous atmosphère d'azote. Au cours de cette préparation, 250 ml d'une solution de H_2SO_4 (1:1 en volume) étaient ajoutés lentement (~ 1 heure) à une solution contenant 100 g de NaCN dans 250 ml d'eau. Le HCN dégagé lors de la réaction était piégé à la température de l'azote liquide après avoir passé au travers des colonnes desséchantes contenant du P_2O_5 et du CaCl_2 . Afin d'en éliminer les impuretés volatiles, le liquide obtenu (~ 70 ml) était chauffé à reflux (p.é. 25.70°C , réf. 40) pendant environ 15 minutes dans un système ouvert terminé par un tube contenant du CaCl_2 . Après cette opération, le liquide était distillé sous vide à plusieurs reprises. On ne conservait alors dans chaque cas que les fractions médianes du liquide distillé. Le distillat final était recueilli sur du P_2O_5 préalablement séché sous vide. Le HCN liquide ainsi obtenu (~ 50 ml, pour un rendement de $\sim 60\%$) était finalement transféré sous vide dans une ampoule et conservé à la température de l'azote liquide, de façon à éviter toute décomposition. Le HCN est solide

à 77°K, son point de fusion étant de -13.24° C (40). Une analyse par spectrométrie de masse d'un échantillon ainsi préparé a indiqué qu'il était relativement pur, à l'exception de traces d'eau (~0.2%).

2.2.2 Acide cyanhydrique deutérié (DCN)

L'acide cyanhydrique deutérié a été préparé par une méthode similaire à celle employée pour HCN: 65 ml d'une solution de D_2SO_4 dans du D_2O (1:1 en volume) étaient ajoutés à 30 g de NaCN dissous dans 50 g de D_2O (pureté isotopique, 99.7%, Merck Sharp and Dohme of Canada Ltd.). Nous avons obtenu le D_2SO_4 par la réaction lente de l'anhydride sulfurique, provenant de la distillation d'acide sulfurique fumant contenant 30% de SO_3 , avec de l'eau lourde refroidie par de la glace. Afin d'empêcher toute contamination isotopique, le montage servant à la synthèse de DCN était préalablement lavé avec de l'eau lourde et séché sous vide pendant une douzaine d'heures. Les colonnes desséchantes utilisées ne contenaient que du $CaCl_2$ déshydraté par chauffage sous vide.

D'après l'intensité relative de la bande infrarouge due à la vibration de valence C-N (ν_1) de HCN présent comme impureté dans le DCN liquide, nous avons estimé que le pourcentage de deutériation était supérieur à 95%.

2.2.3 Iodure de cyanogène (ICN)

L'iodure de cyanogène a été obtenu par la réaction, à

0°C, d'une solution aqueuse de NaCN (27 g de NaCN dans 100 ml d'eau) avec de l'iode solide (127 g), tel que décrit par Bak et Hillebert (41). Après extraction du ICN avec de l'éther froid, ce solvant était évaporé sous vide et le résidu était recristallisé dans de l'eau froide. Afin d'avoir un produit d'une plus grande pureté, il fallait le recristalliser à plusieurs reprises dans du chloroforme froid. Après séchage sous vide, les cristaux de ICN se présentaient sous forme d'aiguilles blanches et fibreuses, qui ne coloraient pas le chloroforme lorsque dissoutes dans ce solvant (une coloration violette de la solution se produit si le ICN est contaminé par de l'iode). Le produit pur se sublimait sans décomposition sous vide (p.f. 146°C, réf. 42), mais les cristaux ainsi obtenus avaient la forme d'aiguilles soyeuses et difficiles à manipuler.

2.2.4 Bromure de cyanogène (BrCN)

Le bromure de cyanogène utilisé a été obtenu commercialement de Eastman Organic Chemicals Company et purifié par sublimation sous vide (p.f. 51.3°C, p.é. 61.3°C, réf. 42).

2.2.5 Chlorure de cyanogène (ClCN)

Nous avons synthétisé le chlorure de cyanogène par la méthode décrite par Woolf (43). Il s'agissait de faire barbotter du chlore dans une suspension aqueuse de $K_2[Zn(CN)_4]$ (130 g de KCN, 145 g de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ et 400 ml de H_2O), maintenue à -10°C afin d'éviter la formation de $(CN)_x$ et de $C_3N_3Cl_3$. Le ClCN dégagé lors de la réaction était séché sur du $CaCl_2$ et du $Mg(ClO_4)_2$,

et piégé à la température de l'acétone-glace sèche (-80°C). Il était ensuite chauffé à reflux (~ 1 heure) au-dessus d'un mélange de CaCO_3 , de ZnO et de mercure, afin d'éliminer le HCl , HCN et Cl_2 respectivement. Finalement, le ClCN était distillé sous vide à deux reprises, le second distillat étant recueilli sur du P_2O_5 préalablement séché sous vide à 200°C . Un échantillon de 40 ml de liquide a été recueilli à la fin de la synthèse (rendement de $\sim 30\%$), et une analyse par spectrométrie de masse a démontré que le produit était pur (p.f. -6.5°C , p.é. 12.6°C , réf. 42), à l'exception de traces de C_2N_2 et de CO_2 . Aucune bande attribuable à ces impuretés n'a pu être décelée dans nos spectres Raman.

Nous avons également préparé du ClCN par la méthode de Coleman, Leeper et Schulze (44, 45), qui consiste à faire barbotter du chlore dans une solution sursaturée de KCN dans du CCl_4 . Quoique plus efficace que l'autre méthode, le ClCN obtenu était toujours contaminé par du CCl_4 dont la pression de vapeur est de 70 torrs au point d'ébullition du ClCN (12.6°C). Nous avons donc utilisé le produit de la première synthèse pour l'enregistrement des spectres.

2.3 CRISTALLISATION DES ECHANTILLONS ET SYSTEMES CRYOGENIQUES

2.3.1 Pour l'infrarouge

Les spectres infrarouges de HCN , DCN et ClCN dans leurs phases condensées ont été enregistrés à l'aide d'un cryostat conventionnel muni d'une cellule à échantillon fermée (à épaisseur

variable) semblable à celle décrite par Fournier (46). Ce type de cellule est avantageux puisqu'il permet de cristalliser les échantillons à partir du liquide, même à une épaisseur aussi faible que un micron.

Afin d'assurer une meilleure cristallisation des échantillons, notre montage (fig. 12) a été construit de façon à ce qu'un gradient de température se crée dans la cellule à échantillon lors de la cristallisation. Pour ce faire, le tube de cuivre (c) dans lequel circule le réfrigérant (azote liquide) était soudé sur la seule partie inférieure de la cellule (fig. 12), alors qu'un élément chauffant (e) sur la partie supérieure permettait de contrôler ce gradient de température. La température des parties inférieure et supérieure de la cellule à échantillon étaient mesurées à l'aide de thermocouples cuivre-constantan (f). Nous avons utilisé des fenêtres d'Intran -2 ou -4 (Eastman Kodak) dans l'infrarouge moyen et des fenêtres de quartz cristallin ou de silicium dans l'infrarouge lointain. L'épaisseur des échantillons, mesurée par le nombre de franges d'interférence présentes dans le spectre avant que le produit ne soit introduit dans la cellule (47), variait de un micron (en l'absence de cale d'écartement) à un millimètre.

Pour introduire les échantillons dans la cellule, cette dernière était refroidie par addition de petites quantités d'azote liquide dans le cryostat. Lorsque la température de liquéfaction de l'échantillon était atteinte, on laissait entrer le produit qui se condensait entre les deux fenêtres. Une fois l'enceinte remplie du liquide, on refroidissait lentement tout

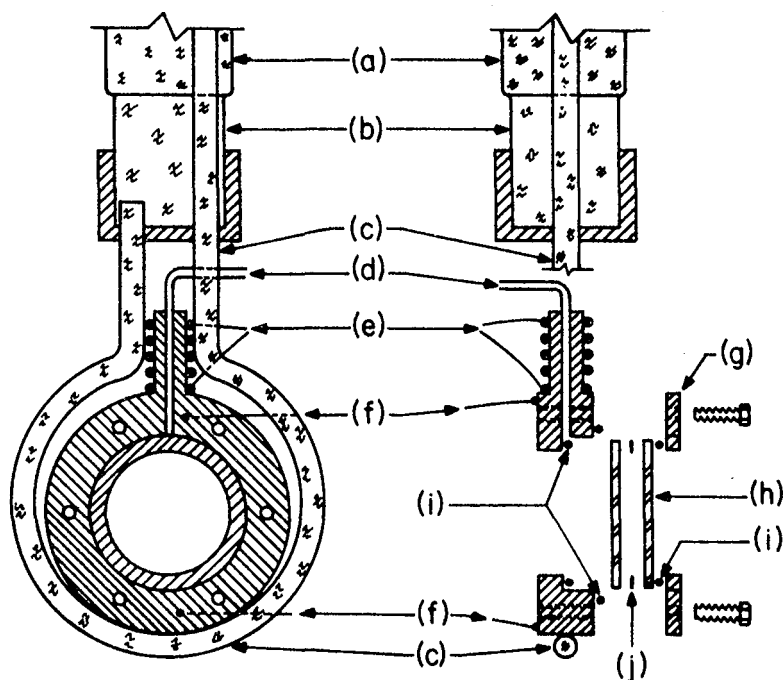


Figure 12 - Cellule à échantillon fermée (épaisseur variable).

- (a) - cryostat en verre
- (b) - joint Kovar
- (c) - tube de cuivre dans lequel circule le réfrigérant
- (d) - tube servant à introduire l'échantillon
- (e) - élément chauffant
- (f) - thermocouples cuivre-constantan
- (g) - partie amovible de la cellule
- (h) - fenêtres optiques
- (i) - joints étanches d'indium
- (j) - cale d'écartement.

en maintenant un gradient de température d'environ 5°C dans le compartiment à échantillon. De cette façon, les cristaux croissaient lentement (~ 5 min.) du bas vers le haut. Les films minces (1 à 50μ), généralement transparents, n'avaient pas tendance à se fissurer lors de l'abaissement subséquent de la température. Par contre, les cristaux épais (~ 1 mm) utilisés pour l'enregistrement des spectres de réflexion présentaient de nombreuses fissures à basse température.

Pour enregistrer le spectre infrarouge lointain de ICN à basse température, nous avons utilisé un cryostat conventionnel muni de fenêtres extérieures en polyéthylène. Les échantillons étaient obtenus par sublimation de la vapeur (pression de vapeur: 0.9 torr à 25°C , réf. 48) sur une fenêtre de silicium taillée en coin, refroidie à -100°C . Afin d'améliorer la qualité du dépôt, l'injecteur était placé à environ 5 cm de la fenêtre et un cône de Teflon dirigeait le gaz vers la fenêtre (49). Les échantillons étaient recuits par élévation de la température jusqu'à -30°C , et une perte partielle du produit en résultait généralement. Les films minces étaient presque toujours transparents alors que les dépôts épais présentaient un aspect blanchâtre et diffus. Il a donc été impossible d'obtenir des spectres de réflexion convenables de ce produit.

2.3.2 Pour le Raman

Les meilleurs spectres Raman de ICN avec le spectromètre Cary ont été obtenus en pressant de petites aiguilles à l'intérieur d'une cellule à parois coniques (50). Avec le spec-

tromètre Raman à source laser, une grosse aiguille polycristalline de ICN ($2 \text{ mm} \times 2 \text{ cm}$), provenant de l'évaporation lente d'une solution dans du chloroforme, a été étudiée dans un capillaire scellé. Dans les deux cas les spectres étaient à peu près identiques.

Les spectres Raman de BrCN et ClCN dans leurs phases condensées ont été enregistrés dans des cellules cylindriques (de 19 mm de diamètre pour le Cary et de 6 mm pour le Spex) dont l'une des extrémités était fermée par une fenêtre plane de Pyrex.

Nous avons préparé de gros polycristaux de BrCN en laissant glisser lentement (~ 1 heure) dans un anneau métallique chauffé une cellule contenant de petits polycristaux. La température de l'anneau était ajustée de façon à ce que le BrCN (p.f. 51.3°C) se liquéfie au centre de l'anneau. Les échantillons ainsi obtenus étaient blanchâtres et légèrement translucides. Pour préparer des monocristaux de BrCN, nous avons utilisé la méthode de Bridgman, modifiée par Horton et Glasgow (51). D'après cette technique, une cellule contenant l'échantillon est descendue lentement (~ 12 heures) dans un bain à température constante constitué de deux liquides non miscibles (fig. 13), la température de chacune des phases étant ajustée de façon à maintenir l'échantillon liquide (T_1) au-dessus de l'interface, et solide au-dessous (T_2). En utilisant le montage décrit à la figure 13, nous avons réussi à obtenir un monocristal de BrCN parfaitement transparent.

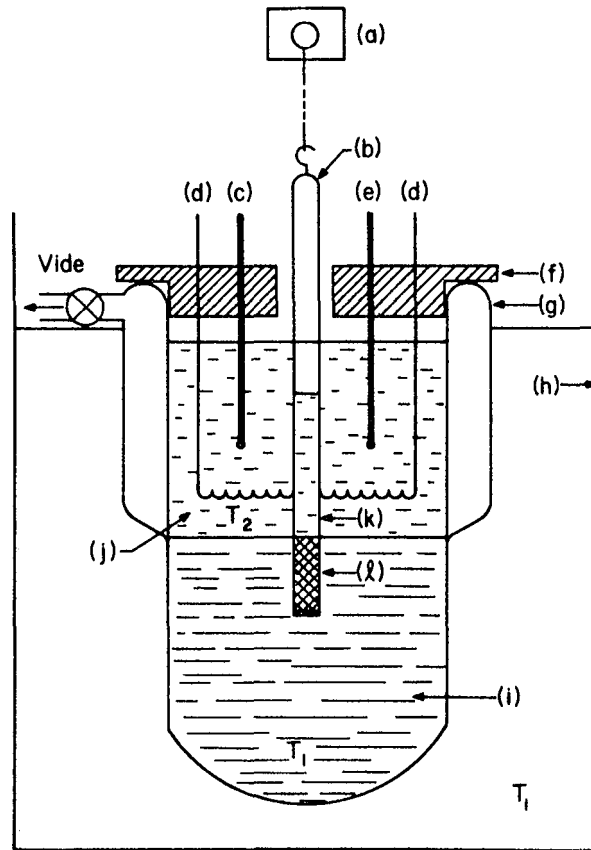


Figure 13 - Montage utilisé pour la préparation d'un monocrystal de BrCN.

- (a) - moteur à vitesse variable
- (b) - cellule à échantillon (6 mm de diamètre)
- (c) - thermocouple cuivre-constantan
- (d) - élément chauffant circulaire qui maintient la phase supérieure à une température T_2 . Cet élément est branché sur un système de chauffage proportionnel (Versa - Therm, Proportional Electronic Temperature Controller, modèle 2156)
- (e) - thermistor servant à régler l'intensité du chauffage
- (f) - couvercle de Plexiglass

- (g) - bain de Pyrex dont la partie supérieure à double paroi est évacuée
- (h) - bain à température constante (T_1)
- (i) - liquide dont la température T_1 est légèrement plus basse que le point de fusion de l'échantillon.

Pour obtenir des polycristaux de ClCN, une cellule pleine de liquide était abaissée lentement (1/2 à 2 heures) dans un bain à température constante maintenue à -20°C (p.f. de ClCN -6.5°C). Les échantillons étaient presque transparents, mais avaient tendance à se fendiller lors du refroidissement. Nous avons fait plusieurs essais en vue d'obtenir un monocristal de ClCN en utilisant le procédé décrit plus haut pour BrCN. Les échantillons solides ainsi obtenus, tout en étant de bonne qualité, n'étaient probablement pas monocristallins puisque toutes les tentatives d'alignement pour l'étude Raman en lumière polarisée se sont avérées infructueuses.

Pour l'enregistrement des spectres à basse température, les différentes cellules à échantillon, placées à l'intérieur d'un Dewar de Pyrex à fond plat, étaient refroidies par un courant d'azote gazeux froid (52). Pour l'étude de BrCN et ClCN liquides, l'azote froid était remplacé par un courant d'air chaud.

CHAPITRE TROISIEME

SPECTRES DE VIBRATION DES PHASES CONDENSEES DE HCN ET DCN

3. SPECTRES DE VIBRATION DES PHASES CONDENSEES DE HCN ET DCN

3.1 INTRODUCTION

La structure de la molécule libre de HCN a été déterminée sans ambiguïté à partir des spectres de micro-ondes (53) et de vibration-rotation (54). A cause des caractères donneur de l'atome d'azote et accepteur du groupement C-H, l'acide cyanhydrique forme des liaisons hydrogène assez fortes. Il en résulte une certaine association en phase vapeur (40) et une constante diélectrique exceptionnellement élevée dans le liquide, qui a été expliquée par la formation de polymères linéaires (55, 56).

Des mesures calorimétriques sur HCN (p.f. 259.86° K) ont permis à Giaouque et Ruehrwein (40) de mettre en évidence une transition de phase cristalline à 170.37° K. Ces auteurs ont attribué la très faible variation d'entropie (0.022 u.e.) accompagnant cette transition à un réarrangement impliquant des unités contenant un grand nombre de molécules. Ce résultat a été confirmé plus tard par une étude par diffraction des rayons X (13) qui a permis d'établir que les deux phases cristallines sont composées de chaînes linéaires infinies, les molécules et les chaînes étant toutes orientées dans la même direction (suivant

l'axe \vec{c}). La maille élémentaire du cristal dans la phase de haute température (phase I), décrite par le groupe spatial $C_{4v}^9 - I4mm$, est de symétrie tétragonale et possède les dimensions suivantes: $a = b = 4.63\text{\AA}$, et $c = 4.34\text{\AA}$. Dans la phase de basse température (phase II), de symétrie orthorhombique ($C_{2v}^{20} - Imm$), les dimensions a et b de la maille cristallographique sont légèrement différentes ($a = 4.13$ et $b = 4.85\text{\AA}$).

La technique de la spectroscopie infrarouge a été peu exploitée jusqu'ici pour étudier les phases condensées de HCN et DCN. En effet, le seul spectre infrarouge connu est celui de HCN solide dans sa phase II, publié par Hoffman et Hornig (14). Les spectres infrarouges de HCN et DCN isolés dans diverses matrices solides ont également été enregistrés (57). De plus, Krause et Friedrich (58) s'appliquent actuellement à mesurer les intensités absolues des bandes dues aux fondamentales et au mode de réseau de HCN solide.

En vue de compléter ces travaux, et surtout afin de vérifier les prédictions que nous avons faites à partir des spectres Raman quant aux fréquences des modes longitudinaux dans ces solides (7), nous avons enregistré les spectres infrarouges d'absorption et de réflexion de HCN et DCN purs dans leurs phases condensées (liquide, phase I et phase II).

3.2 SPECTRES DES LIQUIDES

Les spectres infrarouges de HCN (à -5°C) et DCN (à 0°C) liquides sont reproduits à la figure 14. Les fréquences des

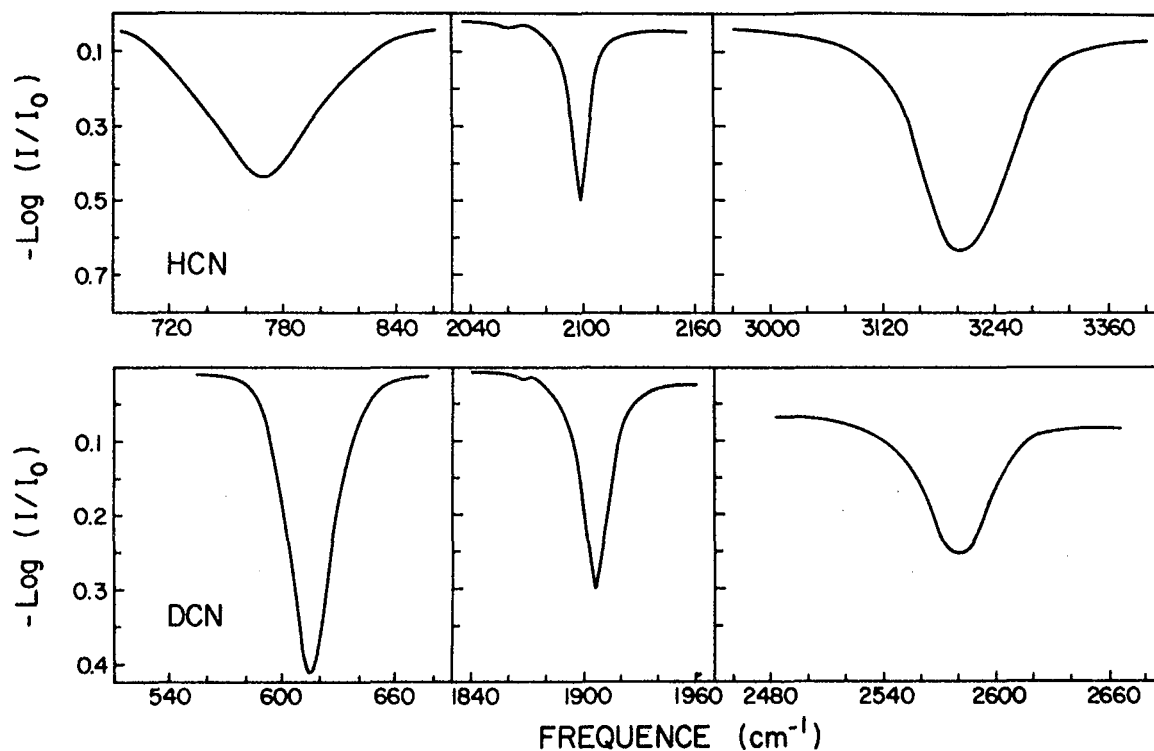


Figure 14 - Spectres infrarouges de HCN et DCN liquides à -5°C et 0°C respectivement, à une résolution de 2 cm^{-1} . L'épaisseur des échantillons était de 4.5μ pour HCN, et de 1.5 et 6μ pour DCN dans les régions respectives de ν_1 et ν_3 , et ν_2 .

bandes au maximum d'absorption sont regroupées dans le tableau 1, dans lequel on retrouve également les fréquences Raman des liquides et les fréquences infrarouges en phase gazeuse.

Les spectres infrarouges de HCN et DCN liquides mettent en évidence plusieurs effets dus aux liaisons hydrogène: la vibration de valence C-H (ou C-D) (ν_3) donne lieu à une bande assez large de fréquence passablement inférieure à celle dans le gaz, tandis que la bande due à la vibration de déformation (ν_2) se déplace vers les hautes fréquences lors de la condensation. Il

Tableau I

Fréquences de vibration de HCN et DCN liquides et gazeux

Fréquences (en cm^{-1})						
HCN			DCN			Attribution
Gaz	Liquide		Gaz	Liquide		
i.r.*	i.r. (-5°C)	R(-12°C)†	i.r.*	i.r. (0°C)	R(-12°C)†	
3311.4	3206	3207	2630.3	2578	2575	ν_3
3295	--	--	2589	--	--	$\nu_3(\text{H}^{13}\text{CN})$
2096.7	2098	2097	1928.0	1908	1908	ν_1
--	2063	--	--	--	--	$\nu_1(\text{H}^{13}\text{CN})$
712.1	770	$\sim 798\ddagger$	569.1	615	~ 622	ν_2

* Référence 54.

† Référence 7.

‡ Dans un travail plus récent, cette bande a été décelée à $\sim 779 \text{ cm}^{-1}$.

est intéressant de noter que la fréquence de la vibration de valence C-N de HCN varie très peu en passant du gaz au liquide ($\Delta\nu_1 \cong 1 \text{ cm}^{-1}$), contrairement au cas de DCN ($\Delta\nu_1 \cong 20 \text{ cm}^{-1}$). Nous ne croyons pas qu'il faille en conclure que les liaisons hydrogène sont plus fortes dans DCN, d'autant plus que la variation de la fréquence de ν_3 en passant du gaz au liquide est comparable dans HCN et DCN. Il semble plutôt que le mode ν_1 soit

plus sensible aux variations de fréquence de ν_3 dans DCN qu'il ne l'est dans HCN. Ceci peut s'expliquer par un couplage intermoléculaire plus grand dans DCN, à cause de la plus faible différence entre les fréquences de ν_1 et ν_3 . Ce couplage plus élevé a également pour effet d'élargir la bande due à la vibration ν_1 de DCN liquide (fig. 14).

Mises à part ces particularités, les spectres de HCN et DCN liquides sont ceux attendus pour des composés de ce genre. On remarque toutefois que les bandes dues à ν_2 et ν_3 ne sont apparemment pas coïncidentes en Raman et en infrarouge. Cette lacune résulte sans doute de l'imprécision dans la localisation des maxima des bandes Raman, qui sont larges et faibles pour ces deux modes. Nous avons d'ailleurs réenregistré le spectre Raman de HCN liquide, en utilisant le spectromètre à source laser, et le mode de déformation a été localisé à $\sim 779 \text{ cm}^{-1}$, alors que nous avions précédemment obtenu une valeur de 798 cm^{-1} (7). Dans le cas de DCN liquide, nous n'avons observé aucune différence notable entre les spectres obtenus avec le spectromètre Cary et celui à source laser, autre qu'une légère augmentation d'intensité avec ce dernier.

3.3 SPECTRES DES SOLIDES

Les deux phases solides de l'acide cyanhydrique ont des structures cristallines assez simples (13), la maille élémentaire ne contenant que deux molécules dans chaque cas. Comme il n'y a qu'une molécule par maille primitive et que les modes acoustiques ont une fréquence nulle au centre de la zone de

Tableau 2

Tableau des corrélations de symétrie pour HCN et DCN cristallins

Phase I				Phase II				
Activité	Groupe	facteur	Site	Molécule libre	Site	Groupe	facteur	Activité
	C_{4v}		C_{4v}	$C_{\infty v}$	C_{2v}	C_{2v}		
R i.r.	A_1	—	A_1	(ν_1, ν_3)	A_1	—	A_1	R i.r.
R i.r.	E	—	E	(ν_2, R_{xy})	E	—	B_1	R i.r.
							B_2	R i.r.

Brillouin ($\vec{k} = 0$), aucun mode de réseau de translation n'est prévu dans les spectres de vibration du solide pur.

Afin de mettre en évidence les effets de site et de couplage dans le cristal, nous avons construit un tableau des corrélations de symétrie (tableau 2) en utilisant la théorie des groupes de la façon habituelle (2, 3). On voit d'après ce diagramme qu'aucun des deux modes de valence (ν_1 et ν_3) ne doit se dédoubler dans le solide (phases I et II). Par contre, les modes de déformation et de libration, dégénérés dans la phase I, se scindent en deux composantes (B_1 et B_2) dans la phase II.

Physiquement, ce dédoublement provient de l'anisotropie du champ statique cristallin suivant les axes x et y du solide dans sa phase de basse température. Il en résulte des fréquences différentes pour les mouvements dans les deux plans mutuellement perpendiculaires, dans le cas des modes doublement dégénérés dans la molécule libre.

3.3.1 Résultats expérimentaux

Les spectres d'absorption et de réflexion infrarouge des deux phases cristallines de HCN et DCN sont reproduits aux figures 15, 16, 18 et 19 (régions des modes de réseau et de valence ν_1 et ν_3), et à la figure 17 (région de ν_2). L'épaisseur des échantillons était de 1.5 et 2.5 microns pour l'étude des fondamentales de HCN et DCN respectivement, et de 6 microns pour l'enregistrement des spectres dans la région des modes de réseau des deux produits. Des films beaucoup plus épais (1 mm) ont servi à obtenir les spectres de réflexion. Afin de faciliter la discussion des résultats obtenus en infrarouge, nous avons inclus les spectres Raman (7) dans certaines des figures (fig. 15 à 19 incl.). Les fréquences des bandes observées dans ces différents spectres sont regroupées aux tableaux 3 à 6 inclusivement.

3.3.2 Discussion des résultats

Les spectres Raman et infrarouges de HCN et DCN solides diffèrent appréciablement de ceux prévus à partir des structures

(suite p. 63)

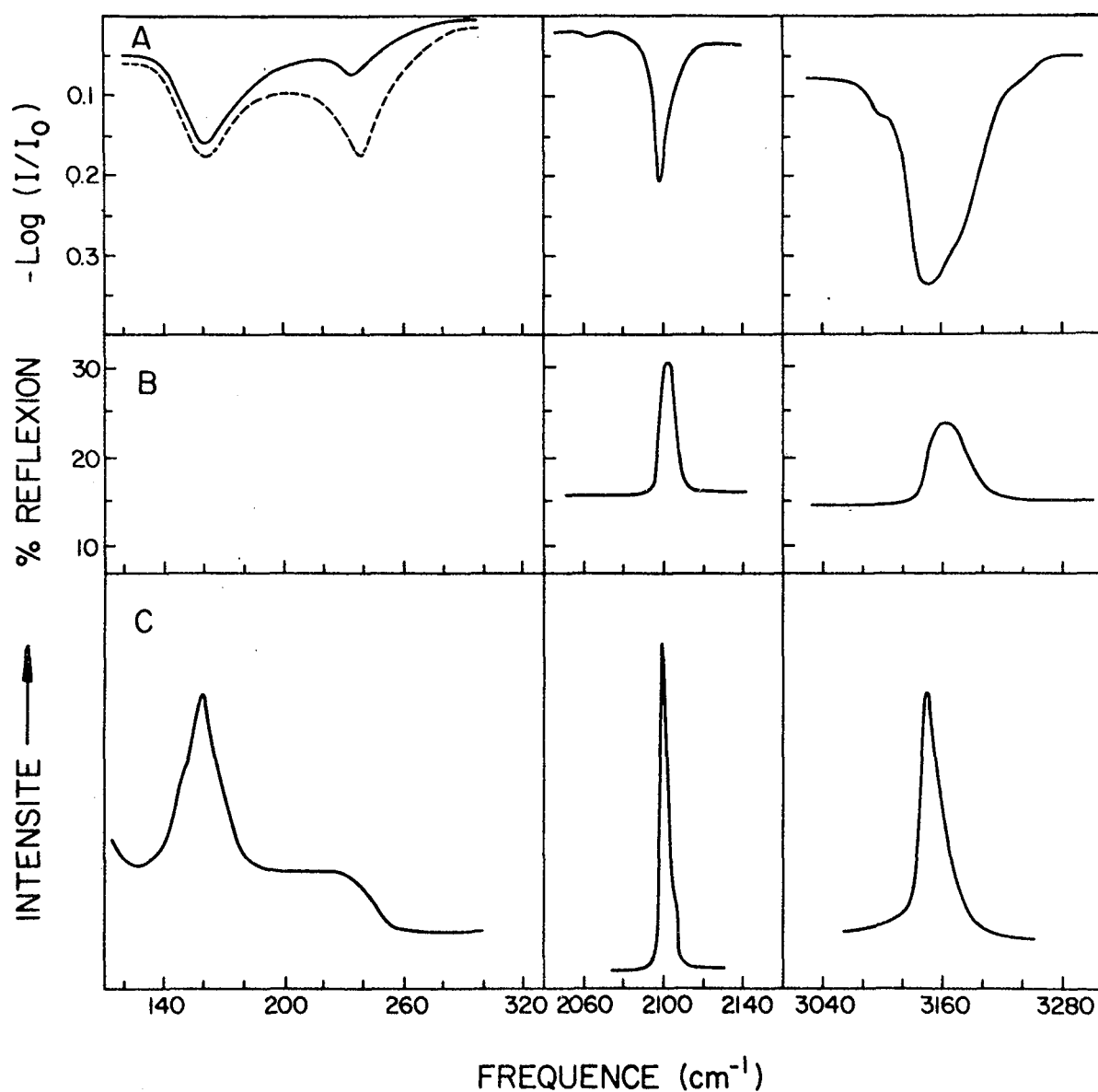


Figure 15 - Spectres d'absorption (A) et de réflexion (B) infrarouge, et spectres Raman (C) (7) dans les régions des modes de réseau et de valence de HCN cristallin dans sa phase I. Le trait plein en (A) indique une incidence normale (90°), et le trait pointillé, une incidence oblique (60°).

Tableau 3

Fréquences (en cm^{-1}) des bandes Raman et infrarouges de HCN solide (phase I)

Raman (-90°C)	Infrarouge (-90°C)		Attribution
Référence 7	Absorption	Réflexion*	
161	162	--	ν_t } $\nu_{\text{lib.}}$
~ 245	239	--	ν_l }
819	818	819	ν_t } ν_2
~ 840	836	841	ν_l }
--	1608	--	$2\nu_2$
2064	2064	--	ν_1 (H^{13}CN)
2098	2098	2098	ν_t } ν_1
~ 2106	--	2107	ν_l }
--	~ 3100	--	?
3145	3144	3144	ν_t } ν_3
~ 3190	--	3188	ν_l }
--	~ 3240	--	?

* Les fréquences indiquées délimitent les bandes de réflexion.

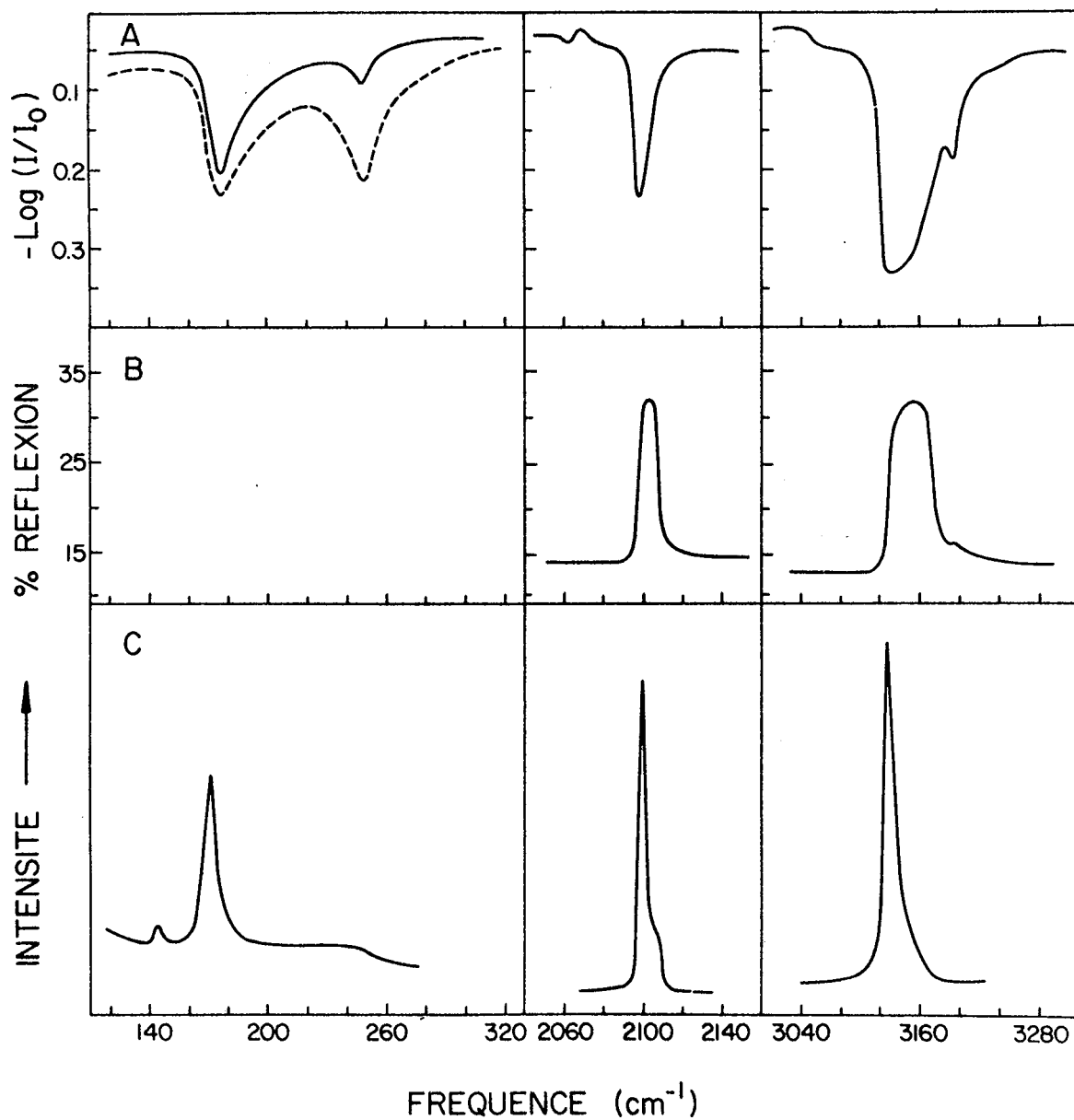


Figure 16 - Spectres d'absorption (A) et de réflexion (B) infrarouge, et spectres Raman (C) (7) dans les régions des modes de réseau et de valence de HCN cristallin dans sa phase II. Le trait plein en (A) indique une incidence normale (90°), et le trait pointillé, une incidence oblique (60°).

Tableau 4

Fréquences (en cm^{-1}) des bandes Raman et infrarouges de HCN solide (phase II)

Raman (-195° C)		Infrarouge (-185° C)			Attribution
Référence 7	Absorption		Réflexion*		
	Ce travail	Référence 14			
173	176	--	--	ν_t	} $\nu_{\text{lib.}}$
~255	249	--	--	ν_ℓ	
827	826	828	827	ν_t	} ν_2
~ 849	847	838	848	ν_ℓ	
--	1622	1632	--	$2\nu_2$	
2064	2064	2063	--	ν_1 (H^{13}CN)	
2098	2098	2097	2098	ν_t	} ν_1
~2108	--	--	2108	ν_ℓ	
--	~3060	--	--	?	
3129	3130	3132	3130	ν_t	} ν_3
~3173	--	--	3172	ν_ℓ	
--	3194	--	--	$\nu_3 + \nu_{\text{réseau}}$	
--	~3240	--	--	?	

* Les fréquences indiquées sont celles qui délimitent les bandes de réflexion.

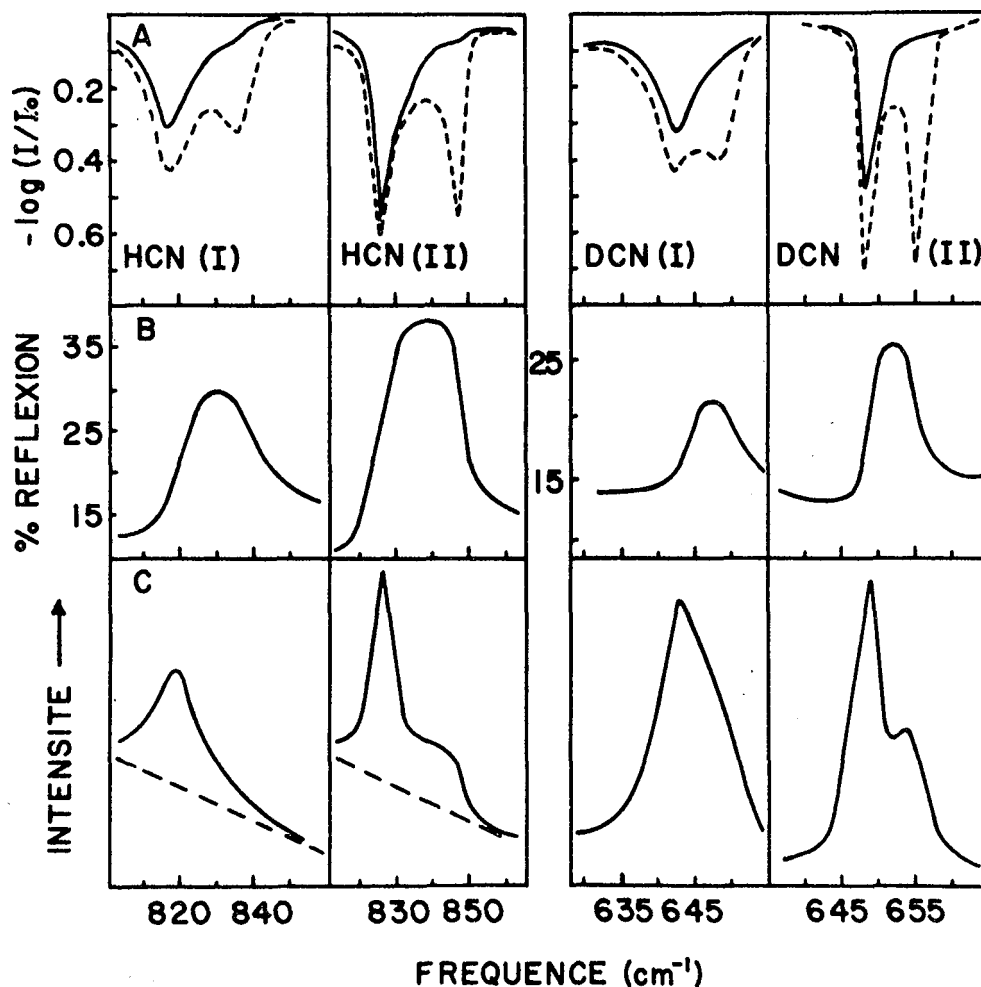


Figure 17 - Spectres d'absorption (A) et de réflexion (B) infrarouge, et spectres Raman (C) (7) dans la région du mode de déformation de HCN et DCN cristallins (phases I et II). Le trait plein en (A) indique une incidence normale (90°), et le trait pointillé, une incidence oblique (60°).

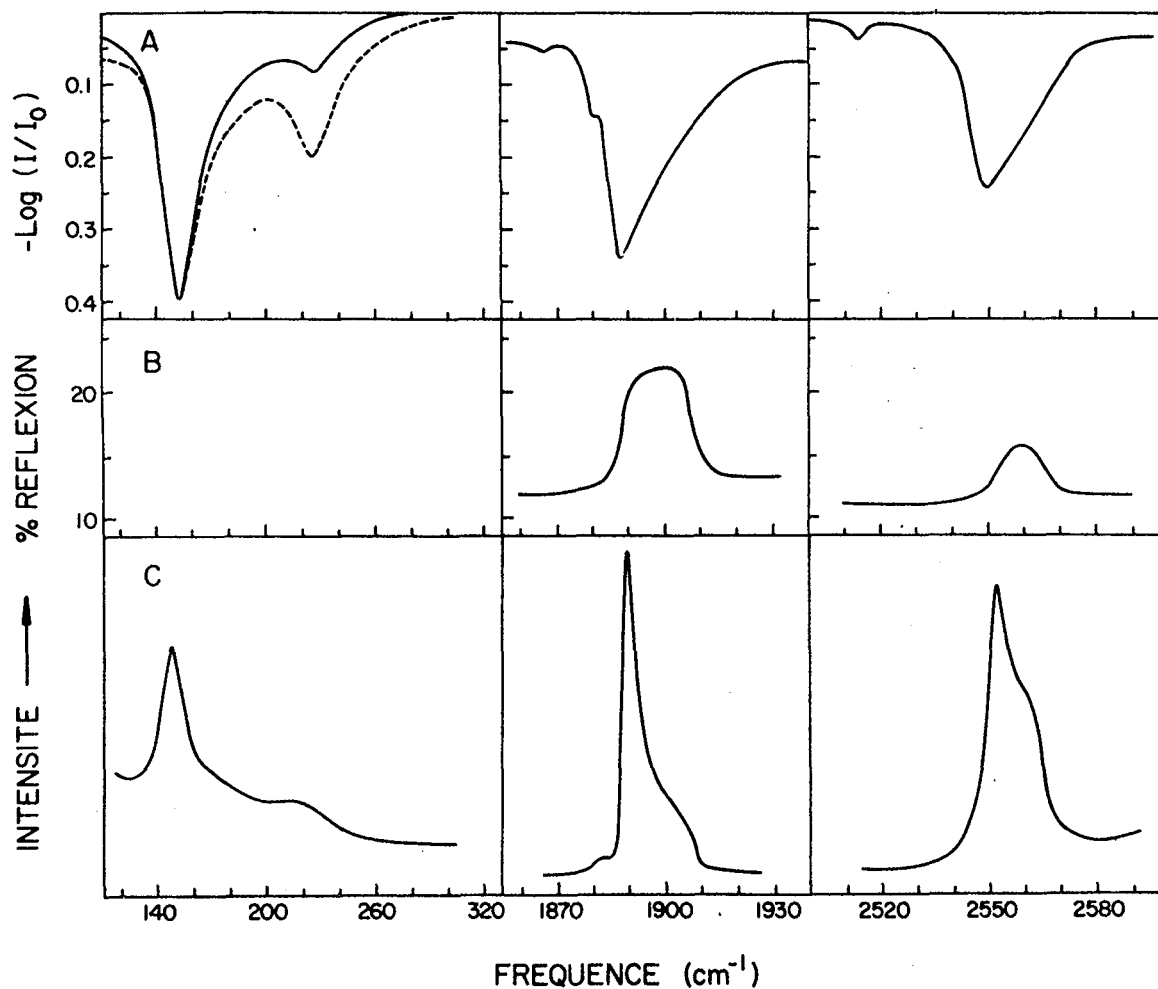


Figure 18 - Spectres d'absorption (A) et de réflexion (B) infrarouge, et spectres Raman (C) (7) dans les régions des modes de réseau et de valence de DCN cristallin dans sa phase I. Le trait plein en (A) indique une incidence normale (90°), et le trait pointillé, une incidence oblique (60°).

Tableau 5

Fréquences (en cm^{-1}) des bandes Raman et infrarouges de DCN solide (phase I)

Raman (-90°C)	Infrarouge (-90°C)		
Référence 7	Absorption	Réflexion*	Attribution
149	153	--	ν_t } $\nu_{\text{lib.}}$
~ 235	226	--	ν_ℓ }
643	642	643	ν_t } ν_2
~ 649	647	650	ν_ℓ }
--	1270	--	$2\nu_2$
--	1868	--	ν_1 (DC^{15}N)
--	1882	--	ν_1 (D^{13}CN)
1890	1888	1888	ν_t } ν_1
~ 1908	--	1908	ν_ℓ }
--	2514	--	ν_3 (D^{13}CN)
2553	2550	2552	ν_t } ν_3
~ 2565	--	2567	ν_ℓ }

* Les fréquences indiquées délimitent les bandes de réflexion.

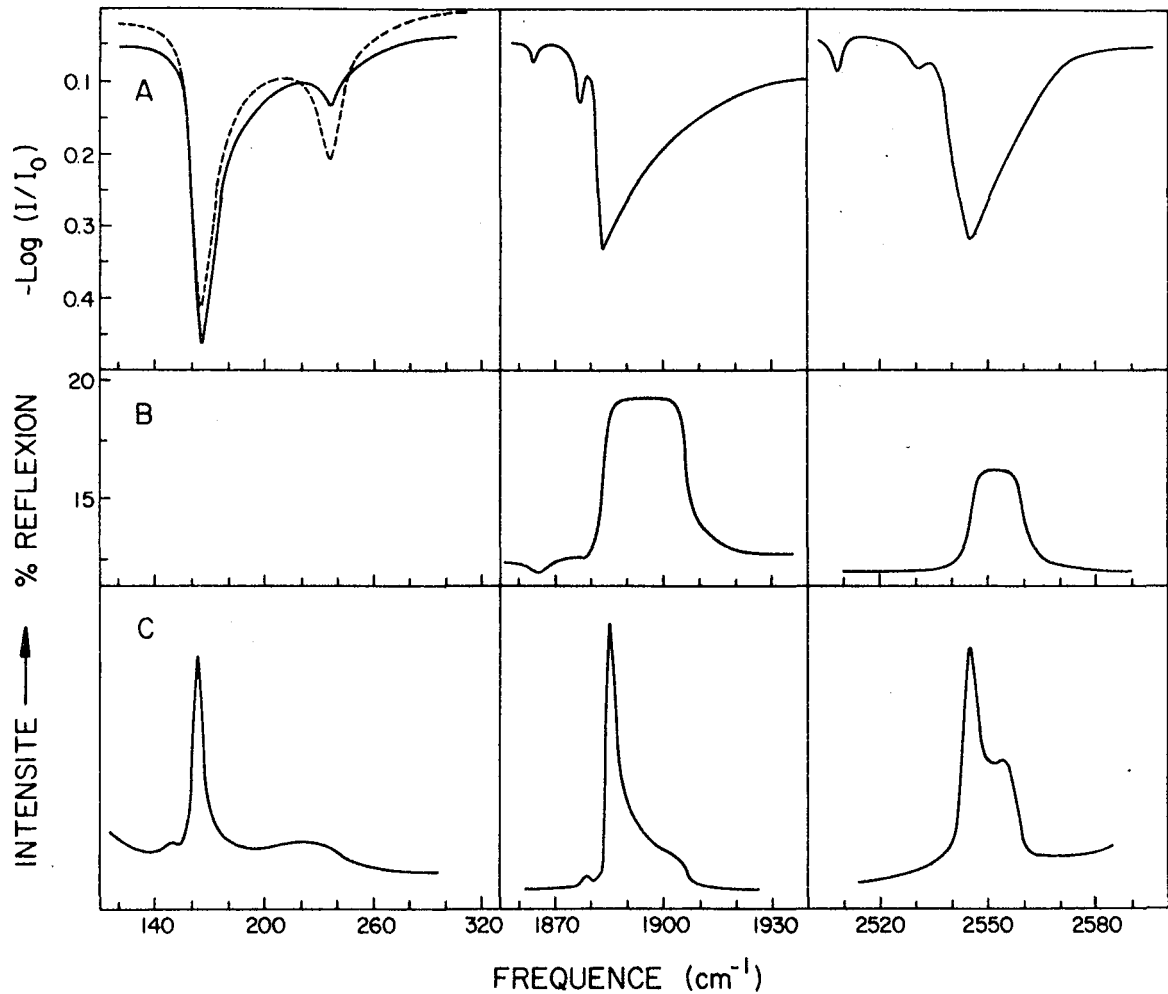


Figure 19 - Spectres d'absorption (A) et de réflexion (B) infrarouge, et spectres Raman (C) (7) dans les régions des modes de réseau et de valence de DCN cristallin dans sa phase II. Le trait plein en (A) indique une incidence normale (90°), et le trait pointillé, une incidence oblique (60°).

Tableau 6

Fréquences (en cm^{-1}) des bandes Raman et infrarouges de DCN solide (phase II)

Raman (-195° C)		Infrarouge (-185° C)		Attribution
Référence 7	Absorption	Réflexion*		
163	165	--	ν_t	} $\nu_{\text{lib.}}$
~ 240	236	--	ν_l	
648	648	648	ν_t	} ν_2
~ 656	655	655	ν_l	
--	1280	--	$2\nu_2$	
--	1865	--	ν_1 (DC ¹⁵ N)	
1878	1878	--	ν_1 (D ¹³ CN)	
1885	1885	1884	ν_t	} ν_1
~ 1906	--	1907	ν_l	
--	2509	--	ν_3 (D ¹³ CN)	
2528	2531	--	ν_3 (DC ¹⁵ N)	
2545	2545	2545	ν_t	} ν_3
~ 2558	--	2560	ν_l	

* Les fréquences indiquées délimitent les bandes de réflexion.

crystallines. En effet, le dédoublement prévu pour les modes de libration et de déformation n'est pas observé dans la phase II, et toutes les bandes dues aux fondamentales (le mode de libration inclus) sont compliquées en Raman par des épaulements du côté des hautes fréquences. Nous avons déjà (7, 11) attribué ces asymétries au dédoublement des vibrations en composantes transversales et longitudinales dans les cristaux piézoélectriques.

Théoriquement, dans le cas des monocristaux piézoélectriques uniaxes ou biaxes, la fréquence Raman, ν_θ , de chaque vibration fondamentale produisant une variation du moment dipolaire dans le cristal doit varier de ν_t à ν_ℓ , suivant la valeur que prend l'angle θ formé par l'axe optique et la direction (\vec{k}) des phonons créés au cours du processus de la diffusion Raman (section 1.1.2). Pour chaque mode doublement dégénéré, deux bandes doivent apparaître: l'une de fréquence invariante ν_t , l'autre de fréquence variable ν_θ localisée entre ν_t et ν_ℓ , suivant la valeur de θ . Dans le cas de polycristaux composés d'une infinité de monocristaux orientés au hasard, θ prend toutes les valeurs entre 0 et $\pi/2$, et une bande limitée par ν_t et ν_ℓ est prévue pour chaque fondamentale non-dégénérée, alors qu'une bande fine située à ν_t et un épaulement (plus ou moins bien résolu) s'étendant jusqu'à ν_ℓ sont prévus pour chaque mode doublement dégénéré.

Contrairement aux prévisions, toutes les bandes Raman des fondamentales de HCN et DCN cristallins (fig. 15-C à 19-C

inclusivement) ont l'allure de celles anticipées pour les vibrations doublement dégénérées. Nous ne croyons pas que ces résultats soient en contradiction avec la théorie, mais plutôt qu'ils proviennent du fait que les échantillons sont composés de monocristaux de dimensions différentes. En effet, d'après Fröhlich (34), les fréquences longitudinales seraient à peu près égales aux fréquences transversales lorsque les cristaux sont petits. Ainsi, pour chaque bande Raman due à un mode non-dégénéré, la bande principale (ν_t) serait attribuable aux petits monocristaux contenus dans l'échantillon, alors que l'épaulement proviendrait de monocristaux suffisamment volumineux pour que les phonons puissent avoir une longueur d'onde beaucoup plus grande que la dimension de la maille cristallographique. Savoie et Anderson (4) ont d'ailleurs remarqué que l'intensité relative des épaulements observés dans les spectres Raman de HCl et HBr cristallins variaient d'un échantillon à l'autre. Notons cependant que les formes des bandes Raman de HCN et DCN solides étaient sensiblement les mêmes, quel que soit le temps de cristallisation des échantillons.

Les spectres d'absorption infrarouge, à incidence normale (90°), de HCN et DCN cristallins (fig. 15-A à 19-A incl.) sont à peu près ceux que l'on aurait pu prédire à partir des spectres Raman (7). En effet, le dédoublement prévu pour les modes de libration et de déformation n'est pas observé dans la phase II, contrairement à ce qu'ont publié Hoffman et Hornig (14). La deuxième composante du mode de déformation observée à 838 cm^{-1} par ces auteurs résultait sûrement d'un effet de

réflexion en surface, puisque l'intensité relative des deux bandes à 828 et 838 cm^{-1} dans leurs spectres variait d'un échantillon à l'autre. Nos spectres mettent en évidence le même effet, les bandes présentant une asymétrie plus ou moins marquée du côté des hautes fréquences. Nous croyons également que cet effet de réflexion est à l'origine de la non-coïncidence entre les fréquences Raman et infrarouges des modes de libration (tableaux 3 à 6 incl.). Un tel déplacement des fréquences des bandes infrarouges a d'ailleurs été observé à maintes occasions, notamment dans le cas de ICN (section 4.3) et de Li_2CO_3 (59). Par ailleurs, la différence entre les fréquences des bandes Raman et infrarouges dues aux vibrations fondamentales est en général inférieure à l'erreur expérimentale combinée sur la mesure des fréquences ($\pm 2 \text{ cm}^{-1}$).

Comme l'épaisseur des films étudiés était assez faible (1 à 3 microns), nous avons enregistré les spectres infrarouges à incidence oblique ($\sim 60^\circ$) afin d'observer directement les bandes résultant des vibrations longitudinales (37). De nouvelles bandes sont effectivement apparues dans le cas des modes de libration et de déformation (fig. 15-A à 19-A incl.), quoiqu'un effet semblable n'ait pas été décelé dans la région des modes de valence (ν_1 et ν_3). Ce dédoublement de ν_2 et R_{xy} n'est sûrement pas attribuable à l'effet du site cristallin puisqu'il se produit également dans la phase 1 (tableau 2). De plus, les fréquences de ces nouvelles bandes coïncident assez bien avec celles des modes longitudinaux déterminés à partir des bandes Raman (tableaux 3 à 6 incl.).

Afin d'expliquer ces résultats, il faut se référer au travail de Berreman (37) (section 1.2.2). D'après cet auteur, dans un échantillon très mince la variation du moment dipolaire au cours d'une vibration donnée serait perpendiculaire ou parallèle au plan du film, suivant que le mode est respectivement longitudinal ou transversal. Comme nous n'avons observé aucun mode longitudinal dû aux vibrations de valence (ν_1 et ν_3), nous croyons que les mouvements impliqués dans ces vibrations se produisent dans le plan du film. Pour ce faire, il faut que les monocristaux contenus dans les échantillons soient orientés de telle sorte que l'axe optique (\vec{c}) soit parallèle au plan du film. Cette hypothèse est d'autant plus valable qu'en examinant les échantillons avec deux polariseurs croisés, situés de part et d'autre de l'échantillon, nous avons observé des plages de couleurs différentes, qui s'illuminaient et s'éteignaient périodiquement (à tous les 90°) lors de la rotation des polariseurs. Du point de vue optique (60), cet effet ne se produit que lorsqu'on étudie une coupe du cristal qui n'est pas perpendiculaire à l'axe optique. Il semble donc qu'il y ait eu orientation préférentielle lors de la cristallisation, les molécules ayant tendance à s'aligner parallèlement aux fenêtres. Dans cette orientation particulière, les deux mouvements perpendiculaires des modes de libration et de déformation se produisent parallèlement (vibrations transversales) et perpendiculairement (vibrations longitudinales) au plan du film étudié. Ainsi, pour une incidence oblique, il est possible d'exciter les modes longitudinaux de ces vibrations (section 1.2.2). A incidence normale,

seules les vibrations transversales devraient apparaître, mais la convergence du faisceau infrarouge fait qu'il y a toujours une légère excitation des vibrations longitudinales.

Pour compléter les résultats obtenus en diffusion et en absorption, nous avons enregistré les spectres infrarouges de réflexion de films de HCN et DCN cristallins. Des films épais (~ 1 mm) ont alors été utilisés, afin d'éviter toute interférence due à la réflexion par la face arrière du cristal. A cette épaisseur, il était difficile d'obtenir des échantillons polycristallins de bonne qualité, de sorte que les pourcentages de réflexion obtenus sont assez faibles (fig. 15 à 19 incl.). Malgré cela, il est clair que les bandes de réflexion coïncident bien avec les épaulements observés au voisinage des bandes Raman et infrarouges. Puisque chaque bande de réflexion doit être délimitée par ν_t et ν_ℓ du côté des basses et hautes fréquences respectivement, nous avons arbitrairement choisi ces fréquences à mi-hauteur de chaque côté de la bande de réflexion. Les fréquences ν_ℓ et ν_t ainsi déterminées (tableaux 3 à 6 incl.) concordent assez bien avec celles obtenues à partir des bandes Raman et d'absorption infrarouge.

On a regroupé dans les tableaux 7 et 8 les valeurs moyennes, calculées à partir des trois types de spectres, de ν_ℓ et ν_t pour chaque fondamentale (le mode de libration inclus) de HCN et DCN cristallins. A partir de ces valeurs de ν_ℓ et ν_t , et en utilisant la formule de Haas et Hornig (équation [16]) (10), nous avons calculé la valeur de la variation du moment dipolaire ($\partial\mu/\partial Q$) pour chaque vibration. Dans ce calcul,

Tableau 7

Fréquences longitudinales et transversales, variations du moment dipolaire et intensités relatives des bandes infrarouges de HCN cristallin

Vibration	Fréquences (en cm^{-1})			Intensité relative‡	
	ν_t	ν_ℓ	$\partial\mu/\partial Q^*$	Calculée	Mesurée
<u>Phase I</u>					
$\nu_{\text{lib.}}$	161.5	239	68.9	0.86	1.0
ν_2	818.5	836	66.6	0.81	2.0
ν_1	2098	2106.5	74.0	1.0	1.0
ν_3	3144.5	3189	207.7	7.9	11.8
<u>Phase II</u>					
$\nu_{\text{lib.}}$	174	249	69.7	0.75	0.82
ν_2	826.5	847	72.5	0.81	2.4
ν_1	2098	2108	80.2	1.0	1.0
ν_3	3129.5	3172.5	203.7	6.5	10.5

* En $\text{ues/g}^{\frac{1}{2}}$.

‡ Par rapport à ν_1 , dont l'intensité a été arbitrairement fixée à 1.

Tableau 8

Fréquences longitudinales et transversales, variations du moment dipolaire et intensités relatives des bandes infrarouges de DCN cristallin

Vibration	Fréquences (en cm^{-1})			Intensité relative‡	
	ν_t	ν_l	$\partial\mu/\partial Q^*$	Calculée	Mesurée
<u>Phase I</u>					
$\nu_{\text{lib.}}$	150	226	67.3	0.39	0.30
ν_2	642.5	647	30.3	0.08	0.27
ν_1	1889	1908	107.0	1.0	1.0
ν_3	2551.5	2566	108.5	1.02	0.8
<u>Phase II</u>					
$\nu_{\text{lib.}}$	164	236	67.6	0.35	0.30
ν_2	648	655	38.1	0.11	0.3
ν_1	1885	1906.5	113.8	1.0	1.0
ν_3	2545	2559	106.5	0.87	1.0

* En $\text{ues/g}^{\frac{1}{2}}$.

‡ Par rapport à ν_1 , dont l'intensité a été arbitrairement fixée à 1.

l'indice de réfraction a été fixé à 1.3 (61) et la densité à 0.925 g/cm^3 (62). On retrouve aux tableaux 7 et 8 les valeurs calculées des $\partial\mu/\partial Q$. On ne peut malheureusement pas comparer ces valeurs avec celles, relativement précises, que l'on peut obtenir à partir des intensités absolues des bandes infrarouges, ces mesures n'ayant pas encore été publiées. Cependant, même si la formule utilisée n'est qu'approximative (section 1.2.1.1), elle permet généralement de préciser les valeurs des $\partial\mu/\partial Q$ à 20% près dans le cas des composés simples. On remarque (tableaux 7 et 8) que la variation du moment dipolaire associée à ν_3 (valence C-H) de HCN est environ trois fois plus grande que celle de ν_1 (valence C-N), tandis que dans DCN, les deux valeurs sont à peu près égales. Cette différence peut s'expliquer par le couplage (intermoléculaire) des vibrations de valence C-D et C-N dans DCN, qui est plus important que celui des vibrations correspondantes dans HCN. Les interactions moléculaires peuvent être en partie responsables de cette anomalie apparente, vu la grande mobilité de l'hydrogène par rapport au deutérium.

Les valeurs de ν_t et ν_l ont également été utilisées pour calculer les intensités relatives (I) des bandes infrarouges:

$$I \propto (\partial\mu/\partial Q)^2 \propto \nu_l^2 - \nu_t^2.$$

Les intensités calculées sont comparées, aux tableaux 7 et 8, à celles que nous avons mesurées expérimentalement. L'accord n'est pas très satisfaisant, surtout dans le cas de HCN, mais il faut remarquer que nos mesures des intensités ont probablement été faussées par suite des effets d'orientation préférentielle des

monocristaux contenus dans les films étudiés. Il sera intéressant de comparer nos valeurs calculées des intensités relatives et des $\partial\mu/\partial Q$ avec celles que publieront Krause et Friedrich (58). En effet, les mesures des intensités des bandes infrarouges de HCN et DCN cristallins effectuées par ces chercheurs devraient être supérieures aux nôtres, puisqu'ils utilisent des films polycristallins obtenus par déposition des échantillons gazeux. On obtient dans ce cas une distribution statistique de l'orientation des monocristaux formés, de sorte que les mesures des intensités sont alors plus représentatives de l'effet physique recherché.

CHAPITRE QUATRIEME

SPECTRES DE VIBRATION DES PHASES CONDENSEES
DES HALOGENURES DE CYANOGENE (C1CN, BrCN ET ICN)

4. SPECTRES DE VIBRATION DES PHASES CONDENSEES DES HALOGENURES DE CYANOGENE (ClCN, BrCN ET ICN)

4.1 INTRODUCTION

La structure linéaire (de symétrie $C_{\infty v}$) des halogénures de cyanogène est maintenant bien établie, à la suite d'études par diffraction des électrons (63) et par spectroscopie de micro-ondes (64-67). L'analyse des spectres infrarouges à haute résolution (67, 68) a aussi grandement contribué à la détermination des paramètres géométriques de ces molécules. De nombreuses bandes, provenant aussi bien de combinaisons et harmoniques que des diverses espèces isotopiques, ont également été observées dans les spectres infrarouges des échantillons gazeux (69, 70). En phase liquide, seuls les spectres Raman de ClCN et BrCN sont connus (71, 72), le ICN ne pouvant être fondu sans décomposition (42). Le spectre Raman de ce dernier en solution dans de l'alcool a cependant été publié (71).

Des travaux sur la diffraction des rayons X par des monocristaux d'halogénures de cyanogène ont démontré que ClCN (18) et BrCN (17) ont des structures cristallines isomorphes, différentes de celle de ICN (16). Les bromure et chlorure de cyanogène cristallisent sous forme de chaînes linéaires infinies,

toutes parallèles à l'axe cristallographique \vec{c} , mais alternativement antiparallèles entre elles. La symétrie de la maille élémentaire, contenant deux molécules situées sur des sites de symétrie C_{2v} , est alors définie par le groupe spatial D_{2h}^{13} -Pmmn du système orthorhombique. Par ailleurs, les cristaux de ICN sont également formés de chaînes linéaires et parallèles, mais celles-ci sont toutes orientées dans la même direction. Les molécules occupent alors des sites de symétrie C_{3v} , et la maille primitive contient une molécule du cristal dont la symétrie spatiale est C_{3v}^5 - R3m.

Les spectres infrarouges dans la région des modes internes des halogénures de cyanogène solides ont été enregistrés par Freitag et Nixon (69). Récemment, Bandy et ses collaborateurs (73) ont mesuré les intensités absolues des bandes infrarouges dans cette région. Dans le domaine des modes de réseau, seules les intensités des bandes infrarouges de ClCN et BrCN ont été déterminées (74). Même si les spectres infrarouges étaient en général conformes à ceux prévus à partir des structures cristallines de ces composés, il nous a semblé intéressant d'en obtenir les spectres Raman correspondants, qui n'avaient jamais été publiés. Nous avons également jugé nécessaire de réenregistrer les spectres Raman de ClCN et BrCN liquides, à cause d'une certaine disparité dans les résultats publiés (71, 72), et surtout parce que plusieurs bandes inattendues avaient été décelées dans le spectre de ClCN liquide (72).

Notre intérêt principal dans cette étude était centré sur le fait que le solide de ICN est piézoélectrique alors que

C1CN et BrCN possèdent des structures cristallines centrosymétriques. En effet, étant donné que les épaulements observés du côté des hautes fréquences des fondamentales de HCN et DCN ne peuvent être présents dans un spectre Raman que si les cristaux étudiés ne sont pas centrosymétriques, il était à prévoir que les bandes dans le spectre Raman de ICN seraient compliquées par une telle dispersion anormale, contrairement à celles des spectres Raman de BrCN et C1CN.

4.2 CHLORURE ET BROMURE DE CYANOGENE

4.2.1 Spectres Raman des liquides

Les spectres Raman de C1CN et BrCN liquides sont reproduits à la figure 20 et les fréquences des bandes observées sont regroupées au tableau 9. Les épaulements anormaux du côté des basses fréquences de ν_1 (valence C-Cl) et ν_3 (valence C-N) dans le spectre de C1CN ont déjà été rapportés par Wagner (72). Cet effet est encore plus prononcé dans le spectre de BrCN liquide, mais n'a pas été signalé par ce dernier auteur. La séparation des fréquences des deux composantes de ν_1 dans C1CN liquide correspond assez bien à celle prévue (8 cm^{-1}) pour les espèces isotopiques $^{35}\text{C1CN}$ et $^{37}\text{C1CN}$ (69). Par contre, dans la région de ν_3 , le décalage isotopique calculé est inférieur à 1 cm^{-1} alors que les bandes observées sont distantes d'environ 5 cm^{-1} . Dans le cas de BrCN, les isotopes ^{79}Br et ^{81}Br devraient normalement scinder ν_1 en deux bandes d'intensité égale, séparées par 2 cm^{-1} tout au plus, tandis qu'aucun effet appréciable n'est prévu pour ν_3 . Le spectre que nous avons obtenu diffère considérablement

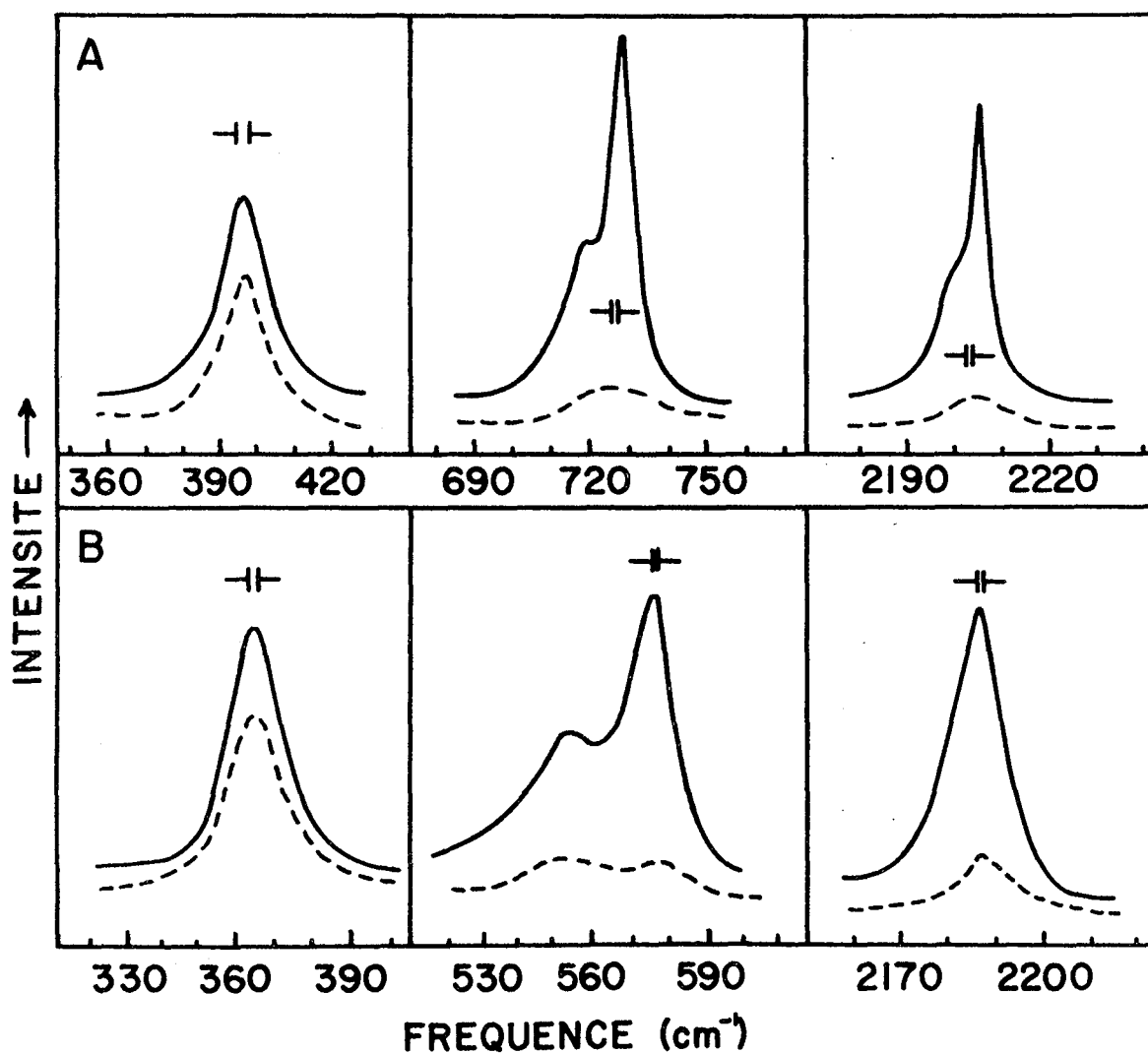


Figure 20 - Spectres Raman de ClCN (A) et BrCN (B) liquides, à 7°C et 54°C respectivement, le faisceau laser étant polarisé parallèlement (—) et perpendiculairement (---) à l'axe du spectromètre.

Tableau 9

Fréquences de vibration (en cm^{-1}) de ClCN et BrCN gazeux et liquides

ClCN			BrCN			Attribution**
Gaz (i.r.)	Liquide	(Raman)*	Gaz (i.r.)	Liquide	(Raman)‡	
Réf. 69	Obs.	Calc.†	Réf. 69	Obs.	Calc.†	
380	398	--	342	365	--	ν_2
--	720	720	--	554	555	ν_1 , C-X lié
714	728	728	575	577	578	ν_1 , C-X libre
2164	--	--	2147	--	--	ν_3 , (X ¹³ CN)
--	2200	2199	--	~ 2181	2178	ν_3 , C-N lié
2219	2205	2205	2200	2187	2187	ν_3 , C-N libre

** X = Cl ou Br.

* A 7° C.

‡ A 54° C.

† Fréquences calculées pour des dimères linéaires; les constantes de force utilisées sont données au tableau 10.

de celui prévu en tenant compte des effets isotopiques, particulièrement dans la région de ν_1 où la composante de basse fréquence apparaît à quelques 23 cm^{-1} du pic principal. Il semble que les épaulements anormaux dans les spectres Raman de ClCN et BrCN liquides ne puissent s'expliquer par les effets isotopiques, à l'exception peut-être de celui dans la région de ν_1 de ClCN.

A défaut d'une autre explication logique pour ces épaulements, nous suggérons qu'ils proviennent de molécules associées dans la phase liquide. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons évalué les constantes de force de valence requises pour que des dimères linéaires XCN-XCN puissent donner lieu aux bandes observées dans les spectres. Même si l'existence d'autres types de dimères pouvait être envisagée, il nous a semblé logique de supposer que des agrégats linéaires devraient être plus stables, étant donné la structure des solides.

Dans l'approximation du potentiel harmonique, les calculs des constantes de force ont été exécutés par la méthode de la matrice GF de Wilson (75). A partir des fréquences de ν_1 , $\nu_3(^{12}\text{C})$ et $\nu_3(^{13}\text{C})$ mesurées en phase gazeuse (69), les constantes de force de valence f_{11} (valence C-X) et f_{55} (valence C-N), ainsi que la constante de force d'interaction f_{12} ont tout d'abord été calculées pour les molécules libres ClCN et BrCN. Les résultats de ces calculs sont donnés au tableau 10. Dans le cas des dimères, les calculs étaient plus compliqués parce qu'il fallait tenir compte d'un certain nombre de constantes de force supplémentaires:

Tableau 10

Constantes de force de valence (en mdyne/Å) pour les molécules libres et les dimères de ClCN et BrCN

Constantes de force**	ClCN		BrCN	
	Gaz	Dimère	Gaz	Dimère
f_{44} (C-X lié)	--	5.08	--	3.85
f_{11} (C-X libre)	4.99	5.17	4.15	4.10
f_{22} (C-N lié)	--	16.40	--	16.50
f_{55} (C-N libre)	16.81	16.55	16.87	16.75
$f_{12} = f_{45}$ (interaction C-X, C-N)	-0.23	-0.23*	-0.21	-0.21*
f_{33} (intermoléculaire)	--	0.1†	--	0.15†

** X = Cl ou Br.

* Valeur estimée identique à celle de la molécule libre.

† Valeur supposée.

$$X \frac{f_{11}}{f_{12}} C \frac{f_{22}}{f_{23}} N \frac{f_{33}}{f_{34}} X \frac{f_{44}}{f_{45}} C \frac{f_{55}}{f_{45}} N.$$

Pour simplifier le problème, nous avons supposé que les constantes de force d'interaction f_{12} et f_{45} étaient égales et qu'elles avaient la même valeur que dans les molécules libres. De plus, les constantes de force f_{23} et f_{34} ont été annulées puisque le couplage entre des mouvements intra et intermoléculaires est généralement très faible. En principe, la constante de force de valence intermoléculaire, f_{33} , doit être obtenue de la fréquence de la vibration correspondante dont la bande d'absorption devrait être située dans le domaine de l'infrarouge lointain. Afin de localiser cette bande, nous avons enregistré le spectre infrarouge lointain de ClCN liquide. Ce spectre, illustré à la figure 21, met uniquement en évidence une bande large que l'on retrouve dans le spectre de tout liquide. Dans le cas de ClCN liquide, cette bande est centrée à $60-70 \text{ cm}^{-1}$ et est d'intensité approximativement égale à celle du spectre de CH_3CN liquide (76). Elle résulte sans doute de plusieurs types de mouvements moléculaires et ne peut être attribuée uniquement aux oscillations de valence intermoléculaire. Néanmoins, nous avons supposé que cette dernière vibration avait une fréquence de $\sim 70 \text{ cm}^{-1}$, ce qui conduit à une valeur de 0.1 mdyne/\AA pour f_{33} . Puisque le dédoublement de ν_1 est plus important dans le cas de BrCN, nous avons attribué une valeur plus élevée (0.15 mdyne/\AA) à la constante de force f_{33} dans ce composé. Les autres constantes de force ont alors été ajustées de façon à reproduire les fréquences expérimentales avec le plus de précision possible. Les résultats de

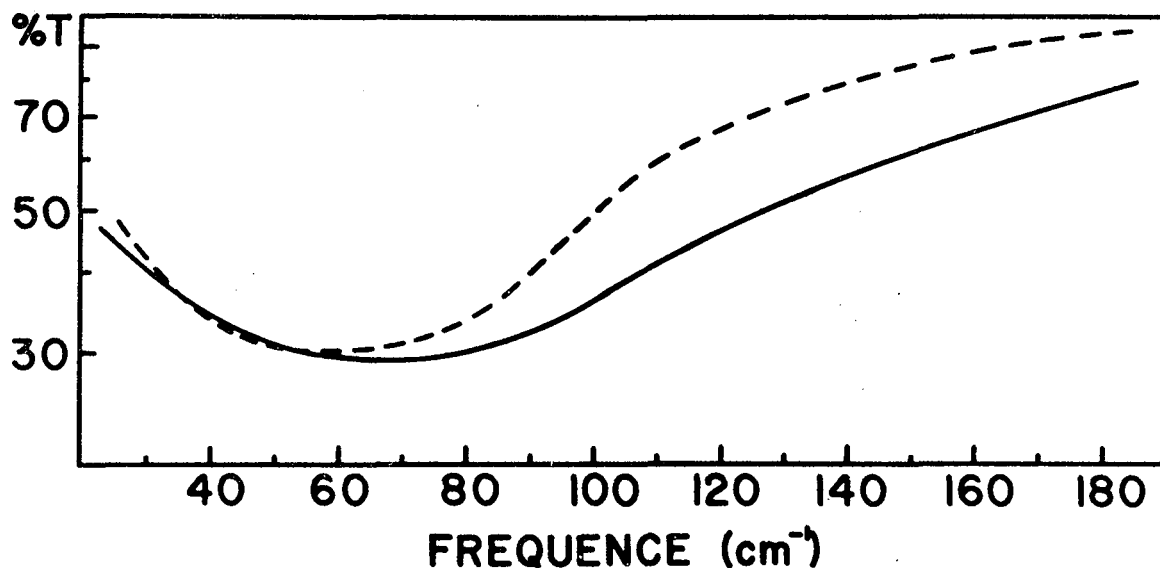


Figure 21 - Spectre infrarouge lointain de C1CN liquide à -5°C (—) et à 23°C (-----).

nos calculs se retrouvent au tableau 10 et les fréquences calculées sont incluses dans le tableau 9.

L'abaissement des constantes de force de valence C-N et C-X par association moléculaire est compatible avec l'hypothèse de la présence de dimères (ou de polymères supérieurs) dans C1CN et BrCN liquides, même si les résultats de nos calculs ne prouvent pas la validité de cette supposition. Cependant, si notre interprétation est bonne, nos calculs démontrent que la formation de tels dimères diminue l'énergie de la liaison intramoléculaire C-N (lié) de $\sim 1\%$, alors que la liaison C-X est beaucoup plus perturbée ($\sim 5\%$). De plus, les intensités des bandes attribuées aux groupements "libres" et "liés" indiquent que $\sim 50\%$ des molécules dans BrCN liquide, et un peu moins dans C1CN

liquide, sont associées. Une telle polymérisation en phase liquide a d'ailleurs été proposée par Cook et Robinson (42) afin d'expliquer le désaccord entre les valeurs calculées et observées de la tension superficielle au voisinage du point d'ébullition. Les résultats d'études par résonance quadrupolaire sur ClCN (77) et BrCN (17) solides ont été expliqués en supposant un certain degré de covalence pour les liaisons intermoléculaires. Cette supposition, avancée afin d'expliquer le fait que les molécules dans les chaînes de ClCN et BrCN sont plus rapprochées que prévu d'après les rayons de Van der Waals des atomes, a cependant été remise en question récemment (78). De plus, l'effet Mössbauer dans ICN cristallin n'a permis de déceler aucune liaison intermoléculaire covalente dans ce solide. Toutefois, même si les forces intermoléculaires dans les halogénures de cyanogène solides semblent assez faibles, cela n'exclut pas la possibilité d'association moléculaire dans les liquides, la situation pouvant être fort différente dans les deux phases.

4.2.2 Spectres Raman des solides

Le chlorure et le bromure de cyanogène possèdent des structures cristallines simples, et on peut facilement tenir compte des effets de site et de couplage dans ces cristaux en utilisant le tableau des corrélations de symétrie (tableau 11), construit de la façon habituelle (1-3). En examinant ce tableau, on remarque que dans l'approximation du site cristallin chaque mode de symétrie Σ^+ dans la molécule libre se transforme en un mode A_1 , tandis que chaque vibration doublement dégénérée (π)

Tableau 11

Tableau des corrélations de symétrie pour ClCN et BrCN cristallins

Vibration	Molécule libre	Site	Groupe facteur	Activité
	$C_{\infty v}$	C_{2v}	D_{2h}	
ν_1, ν_3, T_z	Σ^+	A_1	A_g (xx, yy, zz) -- R B_{1u} (z) i.r. --	
ν_2, R_{xy}, T_{xy}	π	B_1 B_2	B_{2g} (zx) -- R B_{3u} (x) i.r. -- B_{3g} (yz) -- R B_{2u} (y) i.r. --	

se scinde en deux composantes, de symétrie B_1 et B_2 . Comme il y a deux molécules par maille primitive, chaque mode de symétrie A ou B dans le groupe du site donnera deux composantes par effet de couplage dans le cristal, dont une de symétrie *gerade*, active en Raman seulement, et l'autre de symétrie *ungerade*, uniquement active en infrarouge.

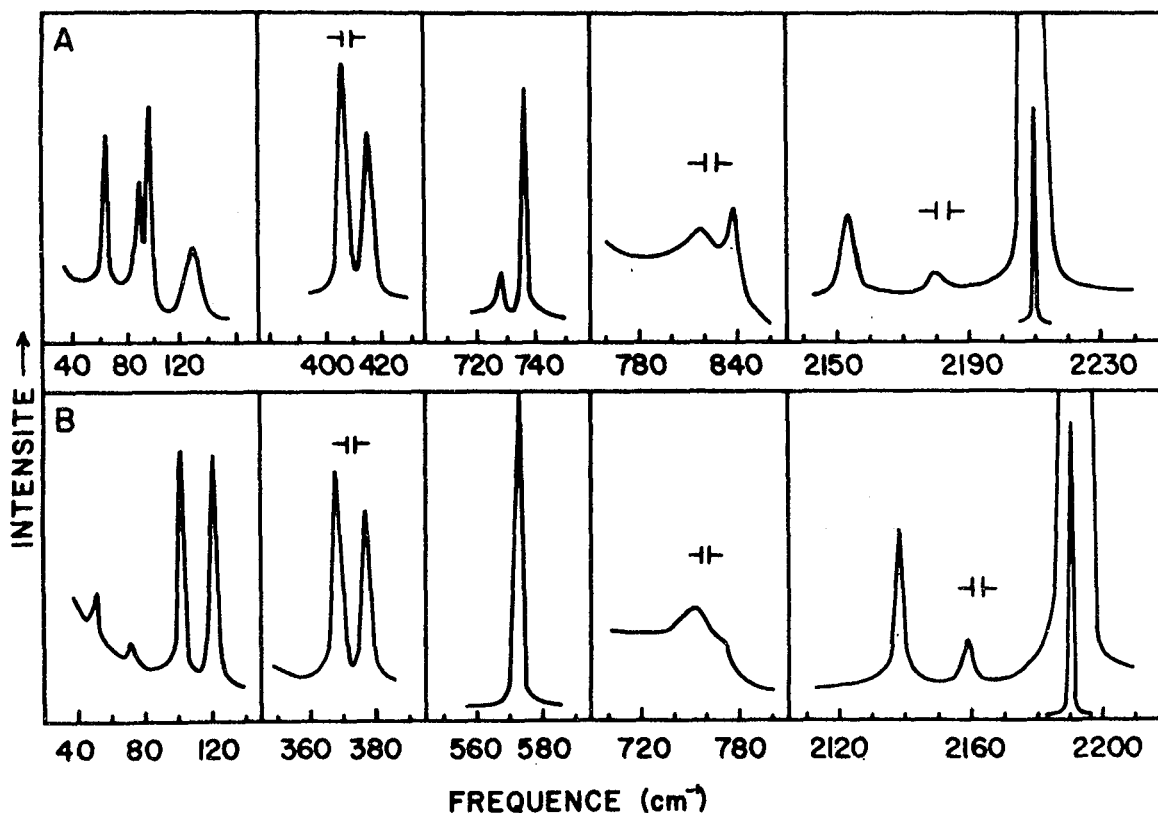


Figure 22 - Spectres Raman de ClCN (A) et BrCN (B) polycristallins à -195°C . Fentes spectrales: 1.4 cm^{-1} dans la région des modes de réseau, et 0.6 cm^{-1} dans les régions des modes de valence.

La plupart des bandes observées dans les spectres Raman de ClCN et BrCN cristallins (fig. 22 et 23, tableau 12) peuvent être expliquées sans ambiguïté en se référant au tableau de corrélation. A l'exception des bandes faibles dues aux espèces isotopiques les moins abondantes, les régions des modes de valence ν_1 et ν_3 des spectres Raman de ClCN et BrCN font voir chacune un pic étroit, dû sans aucun doute au mode de symétrie A_g . On remarque que la plupart des fréquences Raman coïncident avec celles observées en infrarouge (69, 73), contrairement à

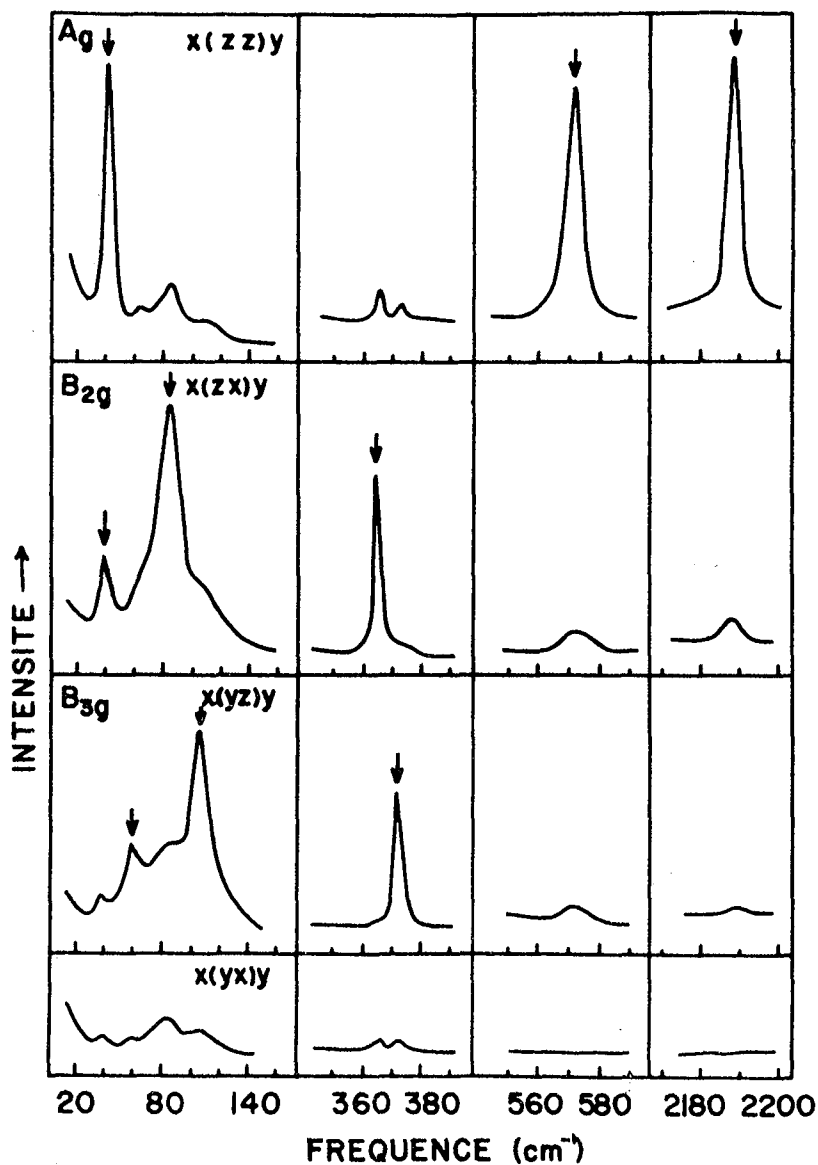


Figure 23 - Spectres Raman d'un monocristal de BrCN à 27°C. Les orientations du cristal relativement aux plans de polarisation des faisceaux incident et Raman sont données suivant la convention de T.C. Damen, S.P.S. Porto et B. Tell, *Phys. Rev.* 142, 570 (1966).

Tableau 12

Fréquences des bandes infrarouges et Raman de ClCN et BrCN cristallins

Fréquences (en cm^{-1})						
ClCN			BrCN			Attribution
i.r.*	Raman		i.r.*	Raman		
-180° C	-70° C	-195° C	-180° C	35° C	-195° C	
--	59	65	--	40	50	T_x (B_{2g})
--	59	65	--	42	53	T_z (A_g)
--	77	90	--	61	71	T_y (B_{3g})
--	84	97	--	85	102	R_y (B_{2g})
93	--	--	104	--	--	R_y (B_{3u})
--	120	130	--	107	121	R_x (B_{3g})
114	--	--	121	--	--	R_x (B_{2u})
--	405	405	--	366	368	ν_2 (B_{2g})
--	412	414	--	373	377	ν_2 (B_{3g})
398	--	--	363	--	--	ν_2 ($B_{2u} + B_{3u}$)
--	728	728	--	--	--	ν_1 (^{37}Cl)
--	736	736	--	574	573	ν_1 (A_g)
734	--	--	573	--	--	ν_1 (B_{1u})
--	810	817	740	745	755	$2\nu_2$
830	833	839	762	760	770	
2158	2155	2154	2142	2138	2138	ν_3 (^{13}C)
2182	2179	2179	2163	2159	2159	ν_3 (^{15}N)
--	2209	2210	--	2190	2190	ν_3 (A_g)
2209	--	--	2193	--	--	ν_3 (B_{1u})

* Référence 74 pour l'infrarouge lointain et références 69 et 73 pour l'infrarouge moyen.

ce qui est prévu à partir de la structure centrosymétrique de ces cristaux. Ceci peut s'expliquer par le fait que ces fréquences sont très peu sensibles à l'environnement moléculaire dans le cristal, tel qu'indiqué par leur très faible dépendance de la température (voir tableau 12). Il est également intéressant de comparer l'intensité relative des bandes dues aux modes de valence ν_1 des espèces isotopiques $^{37}\text{ClCN}$ et $^{35}\text{ClCN}$. Le rapport des intensités mesurées est de 1:5 alors que celui prédit à partir de l'abondance naturelle des isotopes ^{37}Cl et ^{35}Cl est de 1:3. Il semble que l'intensité du mode de valence ν_1 (^{35}Cl) soit considérablement accrue par effet de couplage intermoléculaire.

Deux bandes bien séparées, dues aux vibrations de symétrie B_{2g} et B_{3g} , caractérisent la région de ν_2 des spectres Raman de ClCN et BrCN . Ce résultat est inattendu puisque les deux composantes infrarouges, de symétrie B_{3u} et B_{2u} , ont essentiellement la même fréquence (69). On attribue la composante Raman de haute fréquence au mode B_{3g} , cette vibration se produisant dans le plan yz , dans lequel les mouvements moléculaires sont plus restreints (les dimensions des mailles sont: $a = 5.68\text{\AA}$ et $b = 3.98\text{\AA}$ pour ClCN (18), et, $a = 6.02\text{\AA}$ et $b = 4.12\text{\AA}$ pour BrCN (17)). On s'est servi de cette attribution des bandes Raman dues aux modes de symétrie B_{2g} et B_{3g} dans la région de ν_2 , lors de l'alignement des monocristaux de BrCN utilisés pour notre étude en lumière polarisée (fig. 23). L'extinction complète des bandes, prévue pour certaines orientations de l'analyseur et du polariseur, n'a toutefois pas toujours été possible.

Ceci peut s'expliquer par un mauvais alignement du cristal, mais il est également possible qu'une partie de l'échantillon n'ait pas été parfaitement monocristalline. Néanmoins, les résultats obtenus sont suffisamment caractéristiques pour permettre une interprétation unique de toutes les bandes du spectre Raman de BrCN solide.

D'après le tableau de corrélation (tableau 11) de ClCN et BrCN cristallins, six modes de réseau de translation sont prédits, dont trois actifs en Raman (A_g , B_{2g} et B_{3g}) et trois actifs en infrarouge (B_{1u} , B_{2u} et B_{3u}). Les trois modes Raman correspondent aux translations hors-phase des deux molécules de la maille élémentaire, tandis que les trois modes prévus en infrarouge proviennent des translations en phase de ces deux molécules, et ont une fréquence nulle au centre de la zone de Brillouin ($\vec{k} = 0$). Vu l'anisotropie locale du champ cristallin (site de symétrie C_{2v}), la dégénérescence du mode R_{xy} de la molécule libre est levée au niveau du site, et chaque composante donne par la suite deux modes au niveau du groupe facteur, dont l'un actif en Raman (B_{2g} ou B_{3g}) et l'autre actif en infrarouge (B_{3u} ou B_{2u}).

Dans le spectre Raman de BrCN, les deux composantes du mode de libration sont facilement identifiées puisqu'elles apparaissent sous forme d'un doublet intense, similaire à celui observé dans la région de ν_2 . Les spectres en lumière polarisée indiquent que la composante de plus haute fréquence est de symétrie B_{3g} , comme dans le cas de ν_2 . Des trois modes de

translation actifs en Raman, les deux types de mouvement perpendiculaires aux axes des chaînes (T_x et T_y) donnent lieu à un doublet de faible intensité, dont les composantes demeurent étroites à toutes les températures, contrairement au comportement des modes de libration correspondants (R_x et R_y). Le mode de translation T_z (A_g) apparaît à une fréquence presque identique à celle de T_x (B_{2g}) et diminue appréciablement d'intensité, relativement à T_x et T_y , lors de l'abaissement de la température. Des changements d'intensité avec la température sont également à signaler dans le cas des deux modes de libration: à la température de la pièce, la composante de basse fréquence est beaucoup plus intense que l'autre, alors qu'à 77° K, les deux bandes sont d'intensité égale.

La région des modes de réseau du spectre Raman de ClCN solide est plus difficile à interpréter, parce que nous n'avons pu obtenir les spectres en lumière polarisée d'un monocristal de cette substance. On devrait toutefois s'attendre à ce que le spectre de ClCN soit similaire à celui de BrCN, vu les structures isomorphes de ces deux solides. Dans le spectre de BrCN, les deux modes de libration (B_{2g} et B_{3g}) ont des fréquences comparables à celles des composantes infrarouges correspondantes (B_{3u} et B_{2u}). Ces dernières apparaissent à 93 et 114 cm^{-1} dans le spectre infrarouge lointain de ClCN cristallin (74), ce qui suggère que les bandes dues aux modes de libration dans le spectre Raman sont celles à 97 et 130 cm^{-1} . Contrairement au cas de BrCN, la composante Raman de haute fréquence ($R_x(B_{3g})$) est d'intensité beaucoup plus faible que l'autre et sa fréquence

diffère passablement de celle du mode infrarouge (B_{2u}). Ceci provient probablement d'un phénomène de résonance avec le mode T_y (B_{3g}), auquel nous attribuons la bande fine à 90 cm^{-1} . Pour ce qui est des deux autres modes de translation actifs en Raman, nous croyons qu'ils sont superposés dans la bande de plus basse fréquence (à 65 cm^{-1}), comme dans le cas de BrCN.

Notre attribution des bandes dues aux modes de libration dans les spectres Raman de ClCN et BrCN est compatible avec celle proposée par Friedrich (74) pour les librations actives en infrarouge ($\nu(B_{2u}) > \nu(B_{3u})$). En outre, les fréquences des modes B_{2g} et B_{3g} calculées par cet auteur à partir des intensités des bandes infrarouges, sont très près de celles observées dans le cas de ClCN. L'accord est cependant moins bon dans le cas de BrCN.

En terminant, nous insistons sur le fait qu'aucune des bandes des spectres Raman de ClCN et BrCN cristallins n'est compliquée par un épaulement du côté des hautes fréquences. Ce résultat était à prévoir, vu la structure centrosymétrique de ces solides.

4.3 IODUREN DE CYANOGENE

La théorie des groupes (1-3) permet de prévoir des spectres Raman et infrarouges assez simples pour ICN cristallin. Le tableau de corrélation (tableau 13) indique qu'aucune des fondamentales ne devrait être dédoublée dans les spectres de vibration de ce solide, que ce soit par effet de site ou de

Tableau 13

Tableau de corrélation pour ICN cristallin

Vibration	Molécule libre	Site	Groupe facteur	Activité
	$C_{\infty v}$	C_{3v}	C_{3v}	
ν_1, ν_3, T_z	A_1	A_1	A_1	R i.r.
ν_2, R_{xy}, T_{xy}	E_1	E	E	R i.r.

couplage. Dans la région des vibrations de réseau, une seule bande est prévue (due au mode de libration doublement dégénéré) dans les deux types de spectres, les trois translations correspondant à des modes acoustiques de fréquence nulle dans le cristal. Toutes les vibrations étant actives à la fois en Raman et en infrarouge, les fréquences des bandes dans les deux types de spectres devraient être identiques.

Le spectre Raman de ICN cristallin à la température de l'azote liquide est reproduit à la figure 24-C et les fréquences des maxima d'intensité sont données au tableau 14. Même si dans l'ensemble ce spectre est conforme à celui qui est prévu d'après le tableau de corrélation, il est évident que plusieurs des fondamentales sont compliquées par des épaulements du côté des hautes fréquences, comme ce fut le cas avec HCN (chapitre 3). Cet effet, faible dans la région du mode de valence C-N (ν_3)

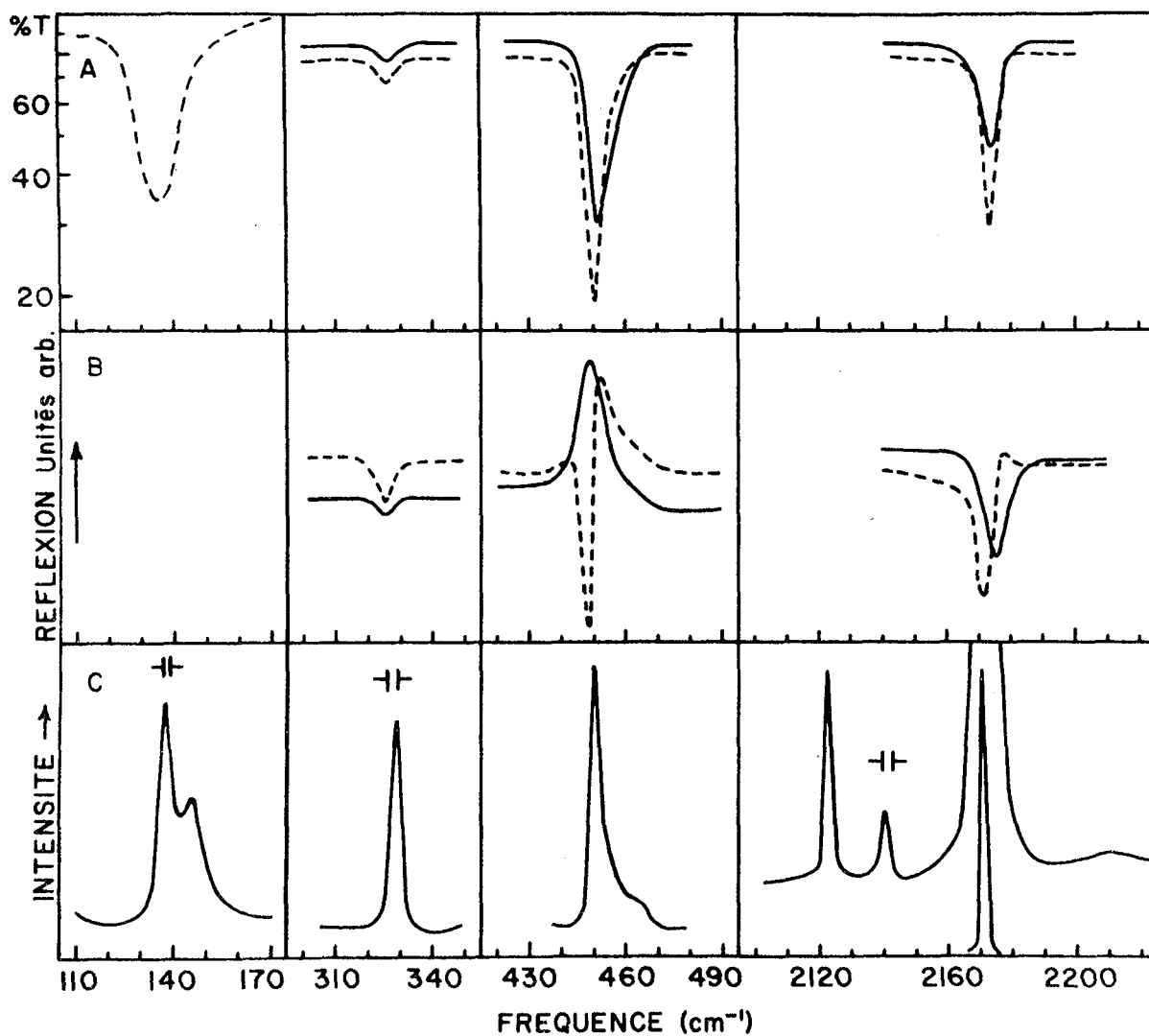


Figure 24 - Spectres d'absorption (A) et de réflexion (B) infra-rouge, et spectre Raman (C) de ICN cristallin à -195°C . L'épaisseur des films pour l'infrarouge était de 3 microns (---) et de 1 micron (—). Les fentes spectrales dans les régions de 450 et 2170 cm^{-1} du spectre Raman étaient de 0.7 et 0.5 cm^{-1} respectivement.

Tableau 14

Fréquences des vibrations et variations correspondantes du moment dipolaire dans ICN cristallin

Fréquences (en cm^{-1})			$\partial\mu/\partial Q$ (en ues/ $\text{g}^{\frac{1}{2}}$)		
i.r.	Raman		Attribution	Calculé	Réf. 73
$\sim -190^\circ\text{C}$	35°C	-195°C			
136	127	136 } 151† } 329 } <330† } 449 } 465† }	R_{xy} { ν_t ν_ℓ	33	--
327*	330	329 } <330† }	ν_2 { ν_t ν_ℓ	<13	11.1
451*	456	449 } 465† }	ν_1 { ν_t ν_ℓ	61	73.3
2125*	2122	2124	ν_3 (^{13}C)		
2142*	2139	2141	ν_3 (^{15}N)		
2172.5	2169	2172 } ~ 2175 † }	ν_3 { ν_t ν_ℓ	~ 58	65.7
	2200	2210	$\nu_3 + \nu_{\text{réseau}}$		

* Référence 69.

† Limite de l'épaulement associé à la bande principale.

où on ne remarque qu'une légère asymétrie de la bande observée, est plus prononcé dans la région du mode de valence C-I (ν_1), l'épaulement s'étendant jusqu'à 20 cm^{-1} du pic principal. Dans la région du mode de libration, l'épaulement a une telle proportion qu'il apparaît sous forme d'une composante bien séparée.

Afin de vérifier que ces épaulements étaient bien occasionnés par la séparation des fréquences transversales et longitudinales dans ce cristal piézoélectrique, nous avons essayé d'en enregistrer le spectre de réflexion (fig. 24-B). Malheureusement, à cause de la piètre qualité et du faible pouvoir réflecteur des films épais, nous avons dû utiliser des films minces, de sorte que le spectre de réflexion obtenu (fig. 24-B) est compliqué de bandes dues à l'absorption et à l'interférence par suite de réflexion sur la face arrière des films. Nous avons quand même calculé la variation du moment dipolaire associée à chaque vibration fondamentale (le mode de réseau inclus) en utilisant les fréquences ν_ℓ et ν_t , évaluées uniquement à partir des spectres Raman (tableau 14), dans la formule de Haas et Hornig (10) (éq. [16]). Dans ce calcul, la densité du cristal a été fixée à 3.1 g/cm^3 (16) et l'indice de réfraction à 1.64 (80). L'accord qualitatif entre les valeurs des $\partial\mu/\partial Q$ ainsi calculés (voir tableau 14) et ceux obtenus à partir de la mesure des intensités des bandes infrarouges (73), confirment une fois de plus notre explication des épaulements observés dans les spectres Raman.

Il existe un désaccord apparent entre les fréquences infrarouges (69) et nos fréquences Raman des fondamentales de ICN cristallin (voir tableau 14). La différence dans la région de ν_1 et ν_2 n'est pas très importante puisqu'elle est probablement inférieure à l'erreur expérimentale combinée ($\pm 2 \text{ cm}^{-1}$) sur la mesure des fréquences. Par contre, la fréquence publiée pour la bande infrarouge due à ν_3 (2176 cm^{-1} , réf. 69) diffère appréciablement de celle que nous avons mesurée en Raman (2172 cm^{-1}). Afin de clarifier ce point, nous avons réenregistré le spectre infrarouge de ICN dans cette région (fig. 24-A). Ce spectre a permis de vérifier la coïncidence entre les fréquences infrarouges et Raman, puisque le maximum d'absorption dû à ν_3 a été décelé à $2172\text{-}2173 \text{ cm}^{-1}$. La situation est toutefois différente dans la région de l'infrarouge lointain, la fréquence du mode de libration variant de 136 à 141 cm^{-1} , selon l'échantillon. Dans les films bien cristallisés, la fréquence infrarouge était dans la plupart des cas identique à la fréquence Raman correspondante. Mais lorsqu'on mesurait l'absorption de films plus épais, il semble que l'augmentation de la réflexion avait tendance à déplacer le maximum de la bande vers les hautes fréquences, comme nous l'avons observé pour les modes de libration de HCN et DCN (section 3.3).

Une particularité intéressante du spectre Raman de ICN cristallin est la bande faible située à 2200 cm^{-1} . Nous croyons que cette bande provient d'une combinaison de ν_3 avec un mode de réseau, à $\vec{k} \neq 0$. Même si des transitions de ce genre sont rarement observées, elles ne sont pas théoriquement interdites (81).

Un phénomène semblable a d'ailleurs été observé dans le spectre infrarouge de OCS solide (82).

RESUME

RESUME

Dans les cristaux piézoélectriques, qui ne possèdent pas de centre d'inversion, certaines vibrations produisent simultanément une variation du moment dipolaire et de la polarisabilité des molécules dans le solide. Il en résulte que les fréquences des phonons créés ou détruits au cours du processus de la diffusion Raman sont fortement dépendantes de leur direction de propagation relativement à l'orientation des dipôles oscillants. Ainsi, suivant que le vecteur de propagation du phonon est parallèle ou perpendiculaire à la direction de la variation du moment dipolaire, la fréquence du phonon est longitudinale (ν_ℓ) ou transversale (ν_t), la première étant plus élevée. La séparation entre les fréquences Raman ν_ℓ et ν_t est directement proportionnelle à la variation du moment dipolaire au cours de la vibration ($\partial\mu/\partial Q$), et, par le fait même, à l'intensité (I) de la bande infrarouge correspondante.

En infrarouge, la forte interaction entre les champs électriques des dipôles oscillants fait que la lumière peut difficilement pénétrer dans le cristal, l'indice de réfraction devenant alors très élevé. Ceci se manifeste dans les spectres par de larges bandes de réflexion, délimitées de part et d'autre par les fréquences ν_ℓ et ν_t . Avec des films très minces, il est

possible de déterminer directement ν_t et ν_l , suivant que l'absorption est étudiée à incidence normale ou oblique respectivement.

Au début des présentes recherches, ces différents phénomènes avaient été très peu étudiés dans les cristaux moléculaires, vu les faibles valeurs des $\partial\mu/\partial Q$ associés aux vibrations dans de tels cristaux. Nous avons, dans un travail préliminaire, attribué les épaulements observés du côté des hautes fréquences des bandes fondamentales dans les spectres Raman de HCN et DCN cristallins, à la séparation des composantes transversales et longitudinales dans ces solides. Afin de vérifier le bien-fondé de cette explication, nous avons entrepris l'étude des spectres de vibration de quelques cristaux composés de molécules du type XCN (où X = H, D, Cl, Br et I).

Nous avons enregistré les spectres d'absorption et de réflexion infrarouge de HCN et DCN solides, afin de mieux déterminer les fréquences des modes longitudinaux, déjà déduites des spectres Raman. Les spectres d'absorption, à incidence normale, de films minces (~ 1 micron) n'ont fait voir aucune particularité intéressante, sauf que certaines bandes étaient compliquées d'un massif résultant de la réflexion à la surface des films. A incidence oblique, des bandes supplémentaires dues aux modes longitudinaux sont apparues dans les régions des modes de libration et de déformation. Ces résultats peuvent s'expliquer en supposant une orientation préférentielle des monocristaux dans les échantillons. Les spectres de réflexion de films épais ont

permis de vérifier avec plus d'exactitude la position des fréquences longitudinales. Les $\partial\mu/\partial Q$ et les intensités relatives des bandes infrarouges dues aux vibrations fondamentales ont alors été calculés à partir des valeurs des fréquences ν_l et ν_t . Pour compléter notre étude des phases condensées de HCN et DCN, nous avons enregistré les spectres infrarouges des liquides. Ces spectres, comme les spectres Raman, ont mis en évidence l'association moléculaire par liaison hydrogène dans ces liquides.

Comme les données expérimentales relatives aux spectres Raman des halogénures de cyanogène étaient à peu près inexistantes, nous avons enregistré les spectres Raman des phases condensées de ces produits. Ce travail présentait en plus un intérêt particulier, du fait que le solide de ICN est piézoélectrique alors que ClCN et BrCN possèdent des structures cristallines centrosymétriques. Dans les spectres Raman de BrCN et ClCN liquides, les bandes dues aux vibrations de valence sont compliquées par des épaulements du côté des basses fréquences. Nous croyons que cette anomalie provient d'un certain degré d'association moléculaire en phase liquide. Des calculs de constantes de force ont permis de vérifier que cette supposition était logique. Les spectres Raman de BrCN et ClCN solides sont en parfait accord avec les structures cristallines de ces composés. Le spectre en lumière polarisée d'un cristal unique de BrCN a permis d'identifier toutes les bandes Raman dans le spectre de ce solide. Le spectre Raman de ClCN solide a été interprété à la lumière de celui de BrCN. Aucun mode longitudinal n'a été

décelé dans ces spectres, tel que prévu par les structures cristallines centrosymétriques de ces produits. Par contre, les épaulements du côté des hautes fréquences de certaines bandes du spectre Raman de ICN solide ont permis de confirmer que le cristal était piézoélectrique, et on a pu estimer les fréquences des modes longitudinaux associés aux vibrations fondamentales. Les variations du moment dipolaire calculées à partir de ces fréquences sont qualitativement en accord avec les valeurs déduites de la mesure des intensités des bandes infrarouges.

Il semble donc, d'après nos résultats, que les modes longitudinaux peuvent être observés dans les spectres Raman des cristaux moléculaires. Leur présence est alors d'une importance capitale dans la détermination des structures cristallines, puisqu'elle indique de façon non-équivoque que le solide possède une structure cristalline non-centrosymétrique.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

1. R.S. Halford, J. Chem. Phys. 14, 8 (1946).
2. D.F. Hornig, J. Chem. Phys. 16, 1063 (1948).
3. H. Winston et R.S. Halford, J. Chem. Phys. 17, 607 (1949).
4. R. Savoie et A. Anderson, J. Chem. Phys. 44, 548 (1966).
5. G. Natta, Gazz. Chim. Ital. 63, 425 (1933).
6. E. Sándor et R.F.C. Farrow, Nature 213, 171 (1967).
7. M. Pézolet et R. Savoie, Can. J. Chem. 47, 3041 (1969).
8. M. Born et K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices (Oxford Univ. Press, London, 1956), 2nd ed.
9. J.A.A. Ketelaar, C. Haas et J. Fahrenfort, Physica 20, 1259 (1954).
10. C. Haas et D.F. Hornig, J. Chem. Phys. 26, 707 (1957).
11. R. Savoie et M. Pézolet, J. Chem. Phys. 50, 2781 (1969).
12. H.B. Friedrich et W.B. Person, J. Chem. Phys. 39, 811 (1963).
13. W.J. Dulmage et W.N. Lipscomb, Acta Cryst. 4, 330, (1951).
14. R.E. Hoffman et D.F. Hornig, J. Chem. Phys. 17, 1163 (1949).
15. C. Haas et J.A.A. Ketelaar, Phys. Rev. 103, 564 (1956).
16. J.A.A. Ketelaar et J.W. Zwartsenberg, Rec. Trav. Chim. 58, 448 (1939).
17. S. Geller et A.L. Schawlow, J. Chem. Phys. 23, 779 (1955).
18. R.B. Heiart et G.B. Carpenter, Acta Cryst. 9, 889 (1956).
19. R. Loudon, Advan. Phys. 13, 423 (1964).
20. L. Brillouin, Wave Propagation in Periodic Structures (McGraw Hill, New York, 1946).
21. R.H. Lyddane et K.F. Hertzfeld, Phys. Rev. 54, 846 (1938).

22. L. Couture-Mathieu, H. Poulet et J.P. Mathieu, Compt. Rend. (Paris) 234, 1761 (1952).
23. L. Couture-Mathieu et J.P. Mathieu, Compt. Rend. (Paris) 236, 371 (1953).
24. J.P. Mathieu et L. Couture-Mathieu, Compt. Rend. (Paris) 234, 1961 (1952).
25. H. Poulet, Compt. Rend. (Paris) 234, 2185 (1952).
26. J.P. Mathieu et L. Couture-Mathieu, J. Phys. Radium 13, 271 (1952).
27. L. Couture-Mathieu et J.P. Mathieu, Compt. Rend. (Paris) 231, 839 (1950).
28. K. Huang, Proc. Roy. Soc. (London) A208, 352 (1951).
29. W. Vedder et D.F. Hornig, Advan. Spectry. 2, 189 (1961).
30. C. Haas et J.P. Mathieu, J. Phys. Radium 15, 492 (1954).
31. C. Haas, Spectrochim. Acta 8, 19 (1956).
32. G. Andermann et D.A. Dows, J. Phys. Chem. Solids 28, 1307 (1967).
33. L. Couture-Mathieu, J.A.A. Ketelaar, W. Vedder et J. Fahrenfort, Physica 18, 762 (1952).
34. H. Fröhlich et N.F. Mott, Proc. Roy. Soc. (London) A171, 496 (1939).
35. G. Andermann, A. Caron et D.A. Dows, J. Opt. Soc. Am. 55, 1210 (1965).
36. E. Burstein, Dynamical Processes in Solid State Optics (Benjamin, New York, 1967), edited by R. Kubo and H. Kamimura.
37. D.W. Berreman, Phys. Rev. 130, 2193 (1963).
38. F. Bessette et A. Cabana, Spectrochim. Acta 25A, 157 (1969).
39. K. Ziegler, Org. Syn. 7, 50 (1927).
40. W.F. Giaque et R.A. Ruehrwein, J. Am. Chem. Soc. 61, 2626 (1939).

41. B. Bak et A. Hillebert, *Org. Syn.* 32, 29 (1952).
42. R.P. Cook et P.L. Robinson, *J. Chem. Soc.* 1935, 1001.
43. A.A. Woolf, *J. Chem. Soc.* 1953, 4121.
44. G.H. Coleman, R.W. Leeper et C.C. Schulze, *Inorg. Syn.* 2, 90 (1946).
45. O. Glemser, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry* (Academic Press, New York, 1963), edited by G. Brauer, 2nd ed., vol. 1, p. 662.
46. R.P. Fournier, thèse de doctorat (Université Laval, Québec, 1970), p. 14.
47. H.H. Willard, L.L. Merritt, Jr. et J.A. Dean, *Instrumental Methods of Analysis* (Van Nostrand, Princeton, 1965), 4th ed., p. 137.
48. J.A.A. Ketelaar et S. Kruyer, *Rec. Trav. Chim.* 62, 550 (1943).
49. J. Tremblay, thèse de doctorat (Université Laval, Québec, 1971).
50. R.H. Busey et O.L. Keller, Jr., *J. Chem. Phys.* 41, 215 (1964).
51. A.T. Horton et A.R. Glasgow, *J. Res. Natl. Bur. Std.* 69C, 195 (1965).
52. R. Savoie et M. Pézolet, *Can. J. Chem.* 45, 1677 (1967).
53. J.W. Simmons, W.E. Anderson et W. Gordy, *Phys. Rev.* 77, 77, (1950).
54. D.H. Rank, G. Skorinko, D.P. Eastman et T.A. Wiggins, *J. Opt. Soc. Am.* 50, 421 (1960).
H.C. Allen, Jr., E.D. Tidwell et E.K. Plyler, *J. Chem. Phys.* 25, 302 (1956).
W.S. Richardson, *J. Chem. Phys.* 19, 1213 (1951).
55. G.E. Coates et J.E. Coates, *J. Chem. Soc.* 1944, 77.
56. R.H. Cole, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 2012 (1955).

57. C.M. King et E.R. Nixon, J. Chem. Phys. 48, 1685 (1968).
58. P. Krause et H.B. Friedrich, Twenty-sixth Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy (The Ohio State University, Columbus, Ohio, 1971), conférence C-1.
59. M.H. Brooker et J.B. Bates, J. Chem. Phys. 54, 4788 (1971).
60. N.H. Hartshorne et A. Stuart, Practical Optical Crystallography (Edward Arnold, London, 1969), 2nd. edition.
61. Handbook of Chemistry and Physics (Chemical Rubber, Cleveland, 1968), 49th edition.
62. O. Werner, Z. Physik. Chem. (Leipzig) B4, 371 (1929).
63. J.Y. Beach et A. Turkevich, J. Am. Chem. Soc. 61, 299 (1939).
64. C.H. Townes, A.N. Holden et F.R. Merritt, Phys. Rev. 74, 1113 (1948).
65. W. Low, Phys. Rev. 97, 1664 (1955).
66. C.A. Burrus et W. Gordy, Phys. Rev. 101, 599 (1956).
67. W.J. Lafferty, D.R. Lide et R.A. Toth, J. Chem. Phys. 43, 2063 (1965).
68. A.G. Maki et C.T. Gott, J. Chem. Phys. 36, 2282 (1962).
69. W.O. Freitag et E.R. Nixon, J. Chem. Phys. 24, 109 (1956).
70. S. Hemple et E.R. Nixon, J. Chem. Phys. 47, 4273 (1967); *ibid.* 48, 5288 (1968).
71. W. West et M. Farnsworth, J. Chem. Phys. 1, 402 (1933).
72. J. Wagner, Z. Physik. Chem. (Leipzig) B48, 309 (1941); *ibid.* A193, 55 (1943).
73. A.R. Bandy, H.B. Friedrich et W.B. Person, J. Chem. Phys. 53, 674 (1970).
74. H.B. Friedrich, J. Chem. Phys. 52, 3005 (1970).
75. E.B. Wilson, Jr., J.C. Decius et P.C. Cross, Molecular Vibrations (McGraw-Hill, New York, 1955), chapitre 7.

76. S.G. Kroon et J. Van der Elsken, Chem. Phys. Letters 1, 285 (1967).
77. P.A. Casabella et P.J. Bray, J. Chem. Phys. 28, 1182 (1958).
78. P.L. Olympia, Jr. et M.K. Olympia, J. Chem. Phys. 54, 1421 (1971)
79. M. Pasternak et T. Sonnino, J. Chem. Phys. 48, 2009 (1968).
80. A.R. Bandy, Ph.D. Thesis (University of Florida, 1968).
81. S.S. Mitra, J. Chem. Phys. 39, 3031 (1963).
82. J.E. Cahill, K.L. Treuil, R.E. Miller et G.E. Leroi, J. Chem. Phys. 49, 3320 (1968).