

0376
1977
96

N° d'ordre 388

50376
1977
96

THÈSE

présentée à
**L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE**

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

MOUVEMENTS DE VIBRATION INTRA ET INTERMOLÉCULAIRES DE MOLÉCULES CHAÎNES



030 020306 7

Maître Assistant à l'Université du Droit et de la Santé de LILLE

DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

JURY : MM.	J. BILLARD	Président
	G. FLEURY	} Examineurs
	M. MIGEON	
	R. PICK	
	D.A. LONG	
	T. SHIMANOUCI	

LILLE le 27 juin 1977

A NICOLE

A mes Parents

A toute ma Famille.

AVANT PROPOS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique de la Faculté de Pharmacie de Lille sous la direction de Monsieur le Professeur G. FLEURY. Il m'a initié au calcul "a priori" des fréquences de vibration et m'a fait bénéficier de ses connaissances théoriques étendues dans ce domaine, faisant preuve de grandes qualités de pédagogue. Il m'a dirigé dans ce travail en m'apportant sans réserve son aide précieuse dans un contexte humain qui seul permet au chercheur de se réaliser pleinement.

Qu'il veuille trouver ici l'expression de toute ma gratitude et croire en mon dévouement.

Monsieur J. BILLARD, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Qu'il veuille bien croire en ma profonde reconnaissance.

Monsieur le Professeur M. MIGEON, Président de l'Université des Sciences et Techniques de Lille et Monsieur R. PICK, Professeur à l'Université de Paris VI ont accepté de juger ce travail.

Je les prie de trouver ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Monsieur T. SHIMANOUCHI, Professeur à l'Université de TOKYO (Japon) nous a proposé le sujet de ce travail. Il m'a permis d'effectuer dans son laboratoire un stage au cours duquel j'ai pu bénéficier, dans le domaine du calcul des fréquences de vibration, d'une infrastructure exceptionnelle. A maintes occasions, depuis 1972, nous avons eu des rencontres particulièrement fructueuses. Il me donne aujourd'hui la caution de sa très haute autorité scientifique.

Qu'il veuille croire en ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur D.A. LONG, Professeur à l'Université de BRADFORD (Grande Bretagne), me fait l'honneur de siéger dans ce jury.

Je l'en remercie très sincèrement.

Monsieur le Professeur R.N. JONES m'a accueilli lors d'un stage dans son laboratoire du Conseil National de Recherches à OTTAWA (Canada) et m'a permis d'y acquérir des connaissances dans le domaine des techniques de pointe de la spectroscopie Infrarouge.

Je l'en remercie vivement.

Je voudrais également exprimer mes remerciements envers Madame le Professeur P. SIMOVA, avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer lors d'un séjour à l'Académie des Sciences de SOFIA (Bulgarie)

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Docteur Y. MOSCHETTO, Directeur du Centre de Technologie Biomédicale I.N.S.E.R.M. de Lille, auprès duquel nous avons toujours trouvé une aide morale et matérielle dans des circonstances parfois difficiles.

Monsieur le Professeur M. DELHAYE, Directeur du Centre de Spectrochimie Infrarouge et Raman du C.N.R.S. (Lille-Paris) a su par son enseignement m'attirer vers la chimie physique et susciter mon orientation définitive vers la spectrométrie Raman

Qu'il me soit permis de lui exprimer ma reconnaissance pour la formation qu'il m'a donnée.

Madame N. FEBVAY-GAROT, Professeur à l'Université du Droit et de la Santé de Lille, m'a accueilli dans son laboratoire et m'y a confié des fonctions d'enseignement.

Qu'elle veuille bien croire en ma respectueuse gratitude.

Mes remerciements s'adressent également à :

Monsieur M. TASUMI, Professeur à l'Université de TOKYO (Japon)

Messieurs les Docteurs I. HARADA, H. TAKEUCHI, H. MATSUURA,
H. HAMAGUCHI, Y. OGAWA de l'Université de TOKYO (Japon)

Monsieur le Docteur N. KIROV de l'Académie des Sciences de Bulgarie
SOFIA (Bulgarie)

Monsieur A. NADEAU du Conseil National de Recherches du Canada
OTTAWA (Canada)

Mes collègues Chercheurs et Techniciens du Laboratoire de Physique
de la Faculté de Pharmacie de Lille et du Centre de Technologie Biomédicale
I.N.S.E.R.M. de Lille et en particulier Mesdemoiselles Chantal et Josette
LIBOURAUX pour la qualité de leur travail dans la réalisation matérielle de
cet ouvrage.

En fin je ne pourrais terminer sans remercier tous mes amis
que je ne peux citer mais qui se reconnaîtront dans ces lignes.

Ce travail a bénéficié de l'aide financière :

- de la Délégation Générale des Relations Culturelles, Scientifiques et Techniques, du Ministère des Affaires Etrangères.

- du Centre National de la Recherche Scientifique.

- de l'Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale.

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER
DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE
KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT,
MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARO, WATERLOT, WIEMAN,
ZAMANSKI.

PRESIDENTS HONORAIRES DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M. MIGEON.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. SACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DECOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. BRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LASLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie

Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M. LONJARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M. ZEYTOUNIAN Radyacour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BRIDoux Michel	Chimie Physique
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEPRez Gilbert	Physique Théorique
M. DENRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDHAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mme MARQUET Simone	Probabilités
M. NIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M. NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SLIBA Henri	Chimie Organique
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale

MAITRES DE CONFERENCES (Et Chargés d'Enseignement)

M. ADAM Michel	Sciences Economiques
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie

M.	BEGUIN Paul	Mécanique
M.	BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M.	BOSCO Denis	Probabilités
M.	SPEZINSKI Claude	Analyse Numérique
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie
M.	CARREZ Christian	Informatique
M.	COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
M.	CORDONNIER Vincent	Informatique
M.	COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M.	CRAMPON Norbert	Géologie
M.	CROSNIER Yves	Electronique
M.	DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M.	DEGAUQUE Pierre	Electronique
M.	DELORME Pierre	Physiologie Animale
M.	DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M.	DHAINAUT André	Biologie Animale
M.	DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M.	DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M.	DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M.	DUBOIS Henri	Physique
M.	DUEE Gérard	Géologie
M.	DYMENT Arthur	Mécanique
M.	ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M.	FAKIR Sabah	Algèbre
M.	FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M.	FOCT Jacques	Génie Mécanique
M.	FONTAINE Hubert	Physique
M.	FONTAINE Jacques	Electronique
M.	FOURNET Bernard	Biochimie
M.	GAMBLIN André	Géographie
M.	GERVAIS Michel	Gestion des Entreprises
M.	GOBLOT Rémi	Algèbre
M.	HECTOR Joseph	Géométrie
M.	JACOB Gérard	Informatique
M.	JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
M.	KREMBEL Jean	Biochimie
M.	LAURENT François	Automatique
M ^{le}	LEGRAND Denise	Algèbre
M ^{le}	LEGRAND Solange	Algèbre
M.	LEROY Yves	Electronique
M.	LHENAFF René	Géographie
M.	LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M.	MACKE Bruno	Physique
M.	MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M.	MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M.	N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M.	NOTELET Francis	Electrotechnique
M.	NUSSEMBAUM Maurice	Sciences Economiques
M.	PARSY Fernand	Mécanique
M.	PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M.	PECQUE Marcel	Chimie Physique
M.	PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M.	PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M.	PETIT Francis	Chimie Organique
M.	PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M.	POVY Lucien	Automatique
M.	RICHARD Alain	Biologie
M.	ROGALSKI Marc	Analyse
M.	ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M.	SIMON Michel	Sociologie
M.	SOMME Jean	Géographie

M^{lle} SPIK Geneviève
M. STANKIEWICZ François
M. STERBOUL François
M. TAILLEZ Roger
M. THERY Pierre
M. TOP Gérard
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. VILLETTE Michel
M. WALLART Francis
M. WERNER Georges
M^{me} ZIN-JUSTIN Nicole

Biochimie
Sciences Economiques
Informatique
Biologie
Electronique
Sciences Economiques
Automatique
Sociologie
Chimie Minérale
Mécanique
Chimie
Informatique
Algèbre

SOMMAIRE

MOUVEMENTS DE VIBRATION INTRA ET INTERMOLECULAIRES DE MOLECULES CHAINES

	page
INTRODUCTION : MOUVEMENTS DE VIBRATION D'ENSEMBLE DE MOLECULES D'INTERET BIOLOGIQUE, LEUR RELATION AVEC LES FONCTIONS ET LES PROPRIETES BIOLOGIQUES -	i
CHAPITRE I : RAPPELS SUR LA THEORIE DE LA DYNAMIQUE DE RESEAU DES CRISTAUX MOLECULAIRES -	
- I.1 : THEORIE DE BASE DE LA DYNAMIQUE DE RESEAU DES CRISTAUX MOLECULAIRES -	1
- I.2 : PROPRIETES DE SYMETRIE DE LA MATRICE DYNAMIQUE -	6
- I.3 : INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES -	10
I.3-a) Le potentiel atome-atome et la dynamique des cristaux moléculaires (interactions à courte distance) -	10
I.3-b) Les interactions dipole-dipole (interactions à longue distance) -	12
- I.4. : METHODE ET PROGRAMME DE CALCUL DES FREQUENCES DES VIBRATIONS INTRA ET INTERMOLECULAIRES -	14
- BIBLIOGRAPHIE	22
CHAPITRE II : LES MOUVEMENTS D'ENSEMBLE MOLECULAIRES -	
- II.1 : MOUVEMENTS LOCALISES -	25
II.1-a) Distribution des énergies cinétique et potentielle dans l'espace des coordonnées internes R -	26
II.1-b) Espace du champ de force modèle -	28
II.1-c) Projection cartésienne des modes -	29

	page
- II.2 MOUVEMENTS D'ENSEMBLE DU 1-2-TRANS DICHLOROETHANE -	30
- II.3 EXEMPLE DU MOUVEMENT D'ENSEMBLE DANS LE CAS DE MOLECULES CHAINES : LE MOUVEMENT ACCORDEON DES ALCANES LINEAIRES -	33
- II.4 CONCLUSION -	35
- BIBLIOGRAPHIE -	36

CHAPITRE III : MOUVEMENTS D'ENSEMBLE TRANSVERSES ACOUSTIQUES DANS LES ALCANES LINEAIRES -

- III.1 SITUATION EN 1972 -	39
- III.2 SPECTRES RAMAN DE BASSE FREQUENCE DES ALCANES LINEAIRES $C_n H_{2n+2}$ AVEC n PAIR ≥ 26 ET ATTRIBUTION AUX MODES INTRA ET INTERMOLECULAIRES -	41
III.2.a) Spectre Raman de basse fréquence de l'hexatria- contane normal et attribution à partir de la courbe de dispersion du polyéthylène orthorhombique -	41
III.2.b) Spectres Raman de basse fréquence des alcanes linéaires $C_n H_{2n+2}$ avec n pair ≥ 26 -	44
- III.3 SPECTRES RAMAN DE BASSE FREQUENCE ET CALCUL DES FREQUENCES DES VIBRATIONS INTRA ET INTERMOLE- CULAIRES DES ALCANES LINEAIRES TRICLINIQUES. DETERMINATION DE LA COURBE DE DISPERSION DU POLYMETHYLENE TRICLINIQUE ET CLASSIFICATION DES MOUVEMENTS D'ENSEMBLE -	46
- BIBLIOGRAPHIE -	51

CHAPITRE IV : MOUVEMENTS D'ENSEMBLE DANS LES ACIDES GRAS SATURES

- IV.1: INTERET DE L'ETUDE DES ACIDES GRAS -	55
- IV.2: POLYMORPHISME DES ACIDES GRAS -	56
- VI.3: SPECTRES RAMAN DES ACIDES GRAS SATURES $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$ AVEC $n = 6-28$, LA COMPLEXITE DU SPECTRE RAMAN DE BASSE FREQUENCE ET LA NECESSITE DU CALCUL DES FREQUENCES DE VIBRATION DE LA MOLECULE DANS LE CRISTAL -	58
- IV.4: MOUVEMENTS ACCORDEON DANS LES ACIDES GRAS SATURES -	62
- IV.5: CALCUL DES FREQUENCES DES VIBRATIONS INTRA ET INTERMOLECULAIRES DE L'ACIDE STEARIQUE $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$ ET DE SES ESPECES DEUTERIEES -	64
IV.5-a) Champ de force de symétrie locale -	64
IV.5-b) Champ de force de symétrie locale des groupements CH_3X ET $\text{X-CH}_2\text{-Y}$ -	69
IV.5-c) Calcul du spectre de vibration de l'acide adipique $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$ et champ de force de symétrie locale du groupement carboxylique -	72
IV.5-d) Calcul des fréquences de vibration de l'acide stéarique dans sa forme cristalline C. Corrélation entre les mouvement d'ensemble du dimère d'acide stéarique et de l'hexatriacontane $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$ -	86
IV.5-e) Interprétation des mouvements d'ensemble de l'acide palmitique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$ à partir de ceux du dotriacontane $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$ -	101
- BIBLIOGRAPHIE -	102
CONCLUSION : IMPORTANCE DE LA CONNAISSANCE DES MOUVEMENTS D'ENSEMBLE MOLECULAIRES -	108
PERSPECTIVES D'APPLICATION A L'ETUDE D'HOMOPOLYPEPTIDES -	
- BIBLIOGRAPHIE	113

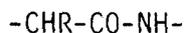
- INTRODUCTION -

- MOUVEMENTS DE VIBRATION D'ENSEMBLE DE MOLECULES D'INTERET
BIOLOGIQUE, LEUR RELATION AVEC LES FONCTIONS ET LES
PROPRIETES BIOLOGIQUES -

La conformation des macromolécules biologiques telles que les acides nucléiques et les protéines, conditionne leur spécificité. Elle est étroitement liée aux fréquences et modes des vibrations internes qui mettent en jeu tous les atomes de la macromolécule ^(1,2) et qui sont à distinguer des vibrations internes locales ⁽³⁾. Ces modes, de basse fréquence, sont appelés modes de vibration d'ensemble. Ils fournissent des informations sur les structures tertiaires et quaternaires, et par suite, sont reliés aux propriétés et fonctions biologiques. Des exemples de tels modes, observables par spectroscopie Raman, ont été décrits par P.G. DE GENNES et M. PAPOULAR ⁽⁴⁾. L'étude des modes de vibration d'ensemble des macromolécules biologiques doit se rapprocher des autres méthodes d'analyse conformationnelles telles que les calculs de la mécanique quantique ⁽⁵⁾, les méthodes semi-empiriques ⁽⁶⁾ et les mesures de résonance magnétique nucléaire à haute résolution.

Une telle étude demande, en premier lieu, d'envisager des modèles de macromolécules d'intérêt biologique, pour lesquels on effectue le calcul des fréquences des vibrations intra et intermoléculaires et de comparer ces fréquences avec les spectres observés. Le polymère le plus important est le polyéthylène $(-CH_2-)_n$ et c'est celui qu'on étudiera d'abord. Dans ce cas on a la chance de disposer de chaînes de longueur définie et qui sont les paraffines normales. Il est fondamental de disposer de telles molécules lorsqu'on veut étudier les mouvements de vibration d'ensemble de chaînes.

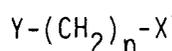
D'autres exemples à considérer sont les polypeptides et les protéines. Le motif unité dans ce cas



est plus complexe que celui du polyéthylène, mais ses vibrations sont cependant bien connues.

L'exemple du polyéthylène sera très utile pour envisager l'étude des mouvements de vibration d'ensemble des chaînes polypeptidiques. Les substances correspondant aux paraffines normales sont les homopolypeptides tels la polyglycine, la polyalanine ou le polyglutamate, comportant un nombre défini de résidus. Malheureusement, on ne possède pas à l'heure actuelle d'échantillons monodisperses bien que les techniques de séparation des divers composants d'un mélange hétérodispersé se développent rapidement.

Nous limiterons notre étude aux molécules chaînes du type



et traiterons le cas des paraffines ($X = Y = CH_3$) et des acides gras ($X = CH_3$, $Y = CO_2H$), motifs de base de certains modèles de membranes biologiques.

La méthode de calcul des fréquences de vibration cristalline ainsi que quelques rappels sur la théorie de base de la dynamique de réseau des cristaux moléculaires sont donnés dans le chapitre I.

La distinction parmi les vibrations intramoléculaires entre vibrations locales et vibrations d'ensemble sera décrite sur l'exemple simple du 1-2-trans dichloréthane dans le chapitre II. Nous y donnons de plus un exemple de mouvement d'ensemble, dans le cas de molécules chaînes, de type longitudinal acoustique.

Le chapitre III traite des mouvements d'ensemble transverses acoustiques des alcanes linéaires mis en évidence au moyen de la spectroscopie Raman de basse fréquence.

Une étude des mouvements du réseau cristallin et des mouvements intramoléculaires des acides gras saturés est faite dans le chapitre IV. Le calcul complet des fréquences des vibrations intra et intermoléculaires de l'acide stéarique dans sa forme cristalline C a été effectué.

Il fournit une bonne connaissance des mouvements d'ensemble de ce composé d'intérêt biologique et permet d'expliquer le spectre des fréquences de vibration de l'acide palmitique.

- CHAPITRE I -

RAPPELS SUR LA THEORIE DE LA DYNAMIQUE DE
RESEAU DES CRISTAUX MOLECULAIRES

Ce chapitre s'inspire essentiellement des ouvrages et articles suivants :

A.A. MARADUDIN, S.H. VOSKO

Reviews of Modern Physics - 40 (1) 1 - 37 (1968)

G.S. PAWLEY

Physica Status Solidi - 49, 475 (1972)

H. TAKEUCHI

PhD Thesis TOKYO (Japon) - (1975)

Dinamica dei reticoli e forze intermolecolari

édité par S. CALIFANO

Academic Press, New-York, London (1975)

I.1- THEORIE DE BASE DE LA DYNAMIQUE DE RESEAU DES CRISTAUX MOLECULAIRES -

La théorie de base de la dynamique de réseau des cristaux dans l'approximation harmonique est bien établie et un grand nombre de revues existent sur ce sujet (1-11). Il est possible de distinguer parmi les traitements cités précédemment deux types d'approche dans l'établissement des équations du mouvement. La première à l'exemple des références (1-3), utilise comme coordonnées de base les déplacements cartésiens de tous les atomes. Aucune relation, hormis celle imposée par la symétrie du cristal n'est supposée parmi les déplacements cartésiens. Elle convient particulièrement bien au traitement des vibrations cristallines de cristaux ioniques, c'est à dire de cristaux dans lesquels les déplacements des atomes sont éventuellement dus à des forces qui agissent de manière isolée. La seconde approche (4-7) constitue l'approximation du corps rigide et permet de décrire les vibrations de réseau de cristaux moléculaires sans que l'on puisse traiter les vibrations internes des molécules.

Il convient donc de combiner ces deux idées pour rendre compte des déformations moléculaires et ainsi de traiter les vibrations internes et les vibrations de réseau simultanément.

Récemment, la spectroscopie Raman de basse fréquence a fait de grands progrès dans le domaine expérimental (12). La spectroscopie inélastique des neutrons a vu sa résolution augmenter considérablement au cours des dernières années (12,13).

Le calcul du spectre des fréquences de vibration et leur comparaison avec les spectres observés apparaît donc indispensable si l'on veut avoir une connaissance des interactions intermoléculaires.

Donnons quelques rappels sur la matrice dynamique et quelques unes de ses propriétés.

Dans les problèmes dynamiques, il convient de choisir judicieusement les coordonnées dynamiques de façon à simplifier les équations du mouvement. Dans un cristal les déplacements des atomes d'une molécule effectuant un mouvement de vibration sont, de façon générale, exprimés comme des combinaisons linéaires de déplacements indépendants. Si la molécule contient n atomes, le nombre de ces coordonnées de déplacements indépendants sera $3n$. On sépare ces $3n$ coordonnées en coordonnées internes et coordonnées externes. Les coordonnées externes consistent en 3 déplacements de translation le long de 3 axes orthogonaux et 3 déplacements de rotation par rapport aux axes principaux d'inertie.

Comme coordonnées internes on utilisera les coordonnées de symétrie internes non redondantes ou bien les coordonnées normales. Les coordonnées internes et les coordonnées externes sont orthogonales entre elles.

Les $3n$ coordonnées de déplacements indépendants $Q_{l\alpha i}$ sont reliées aux vecteurs (dimension $3n$) de déplacement cartésien $X_{l\alpha}$ par la relation :

$$X_{l\alpha} = \sum_i \sigma_{l\alpha i} Q_{l\alpha i} \quad [1]$$

où $\sigma_{l\alpha i}$ est le vecteur de déplacement cartésien associé au i ème mode, l et α repérant respectivement la cellule et la molécule dans la cellule.

Dans ces conditions, l'énergie cinétique $T_{l\alpha}$ de la molécule caractérisée par (l, α) s'écrira :

$$\begin{aligned} T_{l\alpha} &= \frac{1}{2} \dot{\tilde{X}}^T \tilde{M} \dot{\tilde{X}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \dot{Q}_{l\alpha i} \tilde{\sigma}_{l\alpha i} M \sigma_{l\alpha j} \dot{Q}_{l\alpha j} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} \dot{Q}_{l\alpha i} G_{l\alpha ij}^{-1} \dot{Q}_{l\alpha j} \end{aligned} \quad [2]$$

Dans cette relation M est une matrice diagonale à $3n$ dimensions dont les éléments diagonaux sont les masses des atomes de la molécule. Cette équation définit la matrice des masses réduites $G_{l\alpha}^{-1}$.

Désignons par :

$$\{\phi | v(\phi) + R\}$$

un élément du groupe spatial du cristal, c'est à dire une opération de symétrie qui renvoie le cristal sur lui même ⁽¹⁵⁾.

ϕ représenté dans cette notation un élément rotationnel correspondant à une rotation propre ou impropre, R est un vecteur de translation du réseau primitif et $v(\phi)$ la translation du réseau non primitif associé à ϕ .

Si l'élément $\{\phi | v(\phi) + R\}$ porte la molécule de référence (l, α) en la molécule (m, β) , sur l'équation [1] l'effet de cette opération sera :

$$\{\phi | v(\phi) + R\} X_{l\alpha} = X_{m\beta} \quad [3]$$

soit

$$\{\phi | v(\phi) + R\} \sum_i \sigma_{l\alpha i} Q_{l\alpha i} = \sum_i \phi \sigma_{l\alpha i} Q_{m\beta i}$$

ou

$$X_{m\beta} = \sum_i \phi \sigma_{l\alpha i} Q_{m\beta i} \quad [4]$$

L'équation [4] permet de définir $Q_{m\beta i}$.

On peut appliquer le même résultat aux molécules qui sont équivalentes par translation à la molécule (m,β) .

S'il existe plus d'une telle opération, l'une quelconque d'entre elles pourra servir à la définition de $Q_{m\beta i}$. L'énergie cinétique de la molécule (m,β) s'écrira :

$$\begin{aligned} T_{m\beta} &= \frac{1}{2} \dot{\tilde{X}}_{m\beta} M \dot{\tilde{X}}_{m\beta} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \dot{Q}_{m\beta i} \tilde{\sigma}_{l\alpha i} \tilde{\phi} M \tilde{\phi} \sigma_{l\alpha j} \dot{Q}_{m\beta j} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} \dot{Q}_{m\beta i} \tilde{\sigma}_{l\alpha i} M \sigma_{l\alpha j} \dot{Q}_{m\beta j} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} \dot{Q}_{m\beta i} G_{l\alpha ij}^{-1} \dot{Q}_{m\beta j} \end{aligned} \quad [5]$$

L'énergie cinétique totale du cristal sera la somme de l'énergie cinétique de toutes les molécules constituant le cristal.

$$T = \sum_{l,\alpha} T_{l\alpha} = \frac{1}{2} \sum_{l,\alpha} \sum_{i,j} \dot{Q}_{l\alpha i} G_{ij}^{-1} \dot{Q}_{l\alpha j} \quad [6]$$

Les éléments de la matrice G^{-1} étant indépendants du site de la molécule, les indices l et α sont omis dans l'expression de cette matrice.

Dans l'approximation harmonique l'énergie potentielle V est exprimée en série de puissances des déplacements $Q_{l\alpha i}$.

$$V = \frac{1}{2} \sum_{l\alpha i} \sum_{m\beta j} F_{l\alpha i, m\beta j} Q_{l\alpha i} Q_{m\beta j} \quad [7]$$

Les termes $F_{l\alpha i, m\beta j}$ sont les constantes de force pour lesquelles on suppose :

$$F_{l\alpha i, m\beta j} = F_{m\beta j, l\alpha i} \quad [8]$$

La symétrie translationnelle du cristal conduit à des déplacements de nature ondulatoire :

$$Q_i(k, \alpha) = N^{-1/2} \sum_l Q_{l\alpha i} \exp [ik \mathcal{R}(l, \alpha)] \quad [9]$$

où N est le nombre de cellules unités et $\mathcal{R}(l, \alpha)$ le vecteur repérant la position de la molécule (l, α) .

L'énergie cinétique du cristal s'écrit alors :

$$T = \sum_k T(k) \quad [10]$$

$$\text{où } T(k) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha i j} \dot{Q}_i^*(k, \alpha) G_{ij}^{-1} \dot{Q}_j(k, \alpha) \quad [11]$$

L'énergie potentielle s'écrira dans les mêmes conditions :

$$V = \sum_k V(k) \quad [12]$$

$$\text{où } V(k) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha i \beta j} Q_i^*(k, \alpha) F_{ij}(\alpha, \beta, k) Q_j(k, \beta) \quad [13]$$

$$\text{et } F_{ij}(\alpha, \beta, k) = \sum_m F_{l\alpha i, m\beta j} \exp [-ik(\mathcal{R}(m, \beta) - \mathcal{R}(l, \alpha))] \quad [14]$$

Dans cette dernière relation on a utilisé le fait que les constantes de forces $F_{l\alpha i, m\beta j}$ ne dépendent pas séparément des indices l et m mais de la différence $(m-l)$.

A partir des relations [11], [13] et [14] on définit la matrice dynamique $D(k)$ dont les valeurs propres sont les carrés des fréquences propres des phonons de vecteur d'onde k.

La matrice G est une matrice réelle symétrique, indépendante de k et α . On obtient l'élément (α, β) de la matrice $D(k)$ selon la méthode décrite par T. MIYAZAWA ⁽¹⁶⁾ et par E.B. WILSON et ses collaborateurs ⁽¹⁷⁾ :

$$D(\alpha, \beta, k) = \tilde{L}_{G0} F(\alpha, \beta, k) L_{G0} \quad [15]$$

$$\text{dans laquelle : } L_{G0} = L_G \Lambda_G^{1/2} \quad [16]$$

la matrice des valeurs propres et la matrice des vecteurs propres de G étant représentées par Λ_G et L_G respectivement.

Dans le cas où on utilise les coordonnées internes pondérées ou les coordonnées normales et les coordonnées externes comme coordonnées indépendantes, la matrice G est la matrice identité, et la matrice dynamique est :

$$D(\alpha, \beta, k) = F(\alpha, \beta, k) \quad [17]$$

I.2- PROPRIETES DE SYMETRIE DE LA MATRICE DYNAMIQUE -

Rappelons quelques propriétés de la matrice dynamique, particulièrement utiles lors de sa construction.

En particulier, si l'on désigne par $\{\phi|v(\phi)+R\}$ une opération de symétrie qui envoie les molécules (l,α) et (m,β) sur les molécules (l',α') et (m',β') respectivement, on aura dans ces conditions^(5,18) :

$$\begin{aligned} \{\phi|v(\phi)+R\} F_{ij}(\alpha,\beta,k) &= F_{ij}(\alpha',\beta',k) \\ &= \{\phi|v(\phi)+R\} \sum_m F_{l\alpha i, m\beta j} \exp[-ik\{\mathcal{R}(m,\beta) - \mathcal{R}(l,\alpha)\}] \\ &= \sum_m F_{l\alpha i, m\beta j} \exp[-ik\phi^{-1}\{\mathcal{R}(m,\beta) - \mathcal{R}(l,\alpha)\}] = F_{ij}(\alpha,\beta,\phi k) \end{aligned} \quad [18]$$

et en résumé :

$$F_{ij}(\alpha',\beta',k) = \{\phi|v(\phi)+R\} F_{ij}(\alpha,\beta,k) = F_{ij}(\alpha,\beta,\phi k) \quad [19]$$

La matrice dynamique $D(\alpha,\beta,k) = L_{GO}^{-1} F(\alpha,\beta,k) L_{GO}$ possède donc les mêmes propriétés de symétrie que $F_{ij}(\alpha,\beta,k)$. On a donc le résultat suivant :

$$\begin{aligned} D(\alpha,\beta,\phi k) &= D(\alpha',\beta',k) \quad \text{ou bien} \\ D(\alpha,\beta,k) &= D(\alpha',\beta',\phi^{-1}k) \end{aligned} \quad [20]$$

La propriété énoncée par la relation précédente et la propriété d'hermiticité sont deux propriétés importantes à utiliser lors de traitements numériques. Une autre propriété est particulièrement avantageuse lorsqu'on a affaire à des grosses molécules. Elle permet de rendre la matrice dynamique réelle et symétrique ce qui autorise un gain de temps appréciable quand il s'agit de la diagonaliser.

Supposons, comme dans le cas de l'acide stéarique dans sa forme cristalline C, qu'il y ait 4 molécules par maille qu'on désignera par 1, 2, 3 et 4. Soit une opération de symétrie $\{\phi_\alpha|v(\phi_\alpha)+R\}$ qui porte la molécule $(l,1)$ sur la molécules (l,α) . La relation de multiplication des opérateurs ϕ_α est :

	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_4
ϕ_1	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_4
ϕ_2	ϕ_2	ϕ_1	ϕ_4	ϕ_3
ϕ_3	ϕ_3	ϕ_4	ϕ_1	ϕ_2
ϕ_4	ϕ_4	ϕ_3	ϕ_2	ϕ_1

[21]

ϕ_1 est identique à l'opération identité. La matrice dynamique est exprimée par :

$$D(k) = \begin{vmatrix} D(1,1,k) & D(1,2,k) & D(1,3,k) & D(1,4,k) \\ D(2,1,k) & D(2,2,k) & D(2,3,k) & D(2,4,k) \\ D(3,1,k) & D(3,2,k) & D(3,3,k) & D(3,4,k) \\ D(4,1,k) & D(4,2,k) & D(4,3,k) & D(4,4,k) \end{vmatrix} \quad [22]$$

Si l'on utilise la propriété précédente $D(\alpha, \beta, k) = D(\alpha', \beta', \phi^{-1} k)$ on obtient :

$$D(k) = \begin{vmatrix} D(1,1,k) & D(1,2,k) & D(1,3,k) & D(1,4,k) \\ D(1,2,\phi_2^{-1}k) & D(1,1,\phi_2^{-1}k) & D(1,4,\phi_2^{-1}k) & D(1,3,\phi_2^{-1}k) \\ D(1,3,\phi_3^{-1}k) & D(1,4,\phi_3^{-1}k) & D(1,1,\phi_3^{-1}k) & D(1,2,\phi_3^{-1}k) \\ D(1,4,\phi_4^{-1}k) & D(1,3,\phi_4^{-1}k) & D(1,2,\phi_4^{-1}k) & D(1,1,\phi_4^{-1}k) \end{vmatrix} \quad [23]$$

Pour calculer $D(k)$, il suffit donc de calculer les éléments $D(1,\alpha,k)$. Les éléments $D(1,\alpha,\phi_\alpha^{-1}k)$ peuvent être déterminés quand on connaît les éléments de la première ligne.

Au point r de la première zone de Brillouin, c'est à dire lorsque $k = 0$, la matrice dynamique prend une forme plus simple car $\phi^{-1}k = k = 0$. Dans ces conditions, il est possible de la diagonaliser par blocs pour donner les éléments diagonaux suivants :

$$\begin{aligned}
 & D(1,1,0) + D(1,2,0) + D(1,3,0) + D(1,4,0) \\
 & D(1,1,0) + D(1,2,0) - D(1,3,0) - D(1,4,0) \\
 & D(1,1,0) - D(1,2,0) + D(1,3,0) - D(1,4,0) \\
 & D(1,1,0) - D(1,2,0) - D(1,3,0) + D(1,4,0)
 \end{aligned} \tag{24}$$

Ces sous-matrices sont encore diagonalisables si les molécules se trouvent dans des sites de symétrie supérieure à C_1 . Pour une molécule à n atomes, la matrice dynamique est d'ordre $3n$ indépendant du nombre de molécules par maille.

Supposons que l'on connaisse une opération ϕ telle que :

$$\phi^{-1}k = k + k' \tag{25}$$

où k' est un vecteur de translation du réseau réciproque ou bien le vecteur nul, soit par exemple $\phi_3^{-1}k = k$. A partir de la relation de multiplication on a :

$$\phi_4 = \phi_3\phi_2 \text{ d'où } \phi_4^{-1} = \phi_2^{-1}\phi_3^{-1}$$

on obtient ainsi :

$$\phi_4^{-1}k = \phi_2^{-1}\phi_3^{-1}k = \phi_2^{-1}k$$

Dans ces conditions, la matrice dynamique prendra la forme suivante :

$$D(k) = \begin{vmatrix} A & C & D & E \\ C^+ & B & E^+ & F \\ D & E & A & C \\ E^+ & F & C^+ & B \end{vmatrix} \tag{26}$$

où C^+ et E^+ sont les conjugués hermitiques de C et E respectivement. Cette matrice dynamique est factorisé de la façon suivante :

$$D(k) = \begin{vmatrix} A + D & D + E & 0 & 0 \\ C^+ + E^+ & B + F & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A - B & C - E \\ 0 & 0 & C^+ - E^+ & B - F \end{vmatrix} \quad [27]$$

Supposons maintenant qu'on possède une opération ϕ telle que :

$$\phi^{-1}k = -k + k'$$

Dans ces conditions, il sera possible de rendre la matrice dynamique réelle et symétrique. Elle prend la forme :

$$D(k) = \begin{vmatrix} A & C & D & E \\ C^+ & B & E & F \\ D^* & E^* & A^* & C^* \\ E^+ & F^* & C & C^* \end{vmatrix} \quad [28]$$

$$D(k) = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} A+A^*+D+D^* & i(A-A^*+D-D^*) & C+C^*+E+E^* & i(C^*-C+E-E^*) \\ i(A-A^*+D-D^*) & A+A^*+D+D^* & i(C-C^*+E-E^*) & C+C^*-E-E^* \\ C+C^*+E+E^* & i(C-C^*+E-E^*) & B+B^*+F+F^* & i(B-B^*+F-F^*) \\ i(C^+-C+E-E^*) & C+C^*-E-E^* & i(B-B^*+F-F^*) & B+B^*-F-F^* \end{vmatrix} \quad [29]$$

A titre d'exemple lorsqu'on a $Jk = -k$ (J étant l'opération d'inversion), c'est à dire quand une molécule est transformée en la molécule de référence par inversion, il sera toujours possible de rendre la matrice dynamique réelle et symétrique.

I.3- INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES -

I.3-a) Le potentiel atome-atome et la dynamique des cristaux moléculaires (interactions à courte distance) -

Lorsqu'on veut résoudre des problèmes de dynamique de cristaux moléculaires, il est nécessaire d'envisager un modèle d'énergie potentielle agissant entre les molécules du cristal. Dans ces conditions on pourra déterminer des fréquences de vibration à partir d'un certain nombre de paramètres ou "constantes de force". Ce nombre de paramètres est habituellement plus grand que les données expérimentales. Il convient donc d'envisager un modèle de potentiel U ne contenant qu'un nombre limité de tels paramètres.

Le plus souvent ce modèle consiste en une somme d'interactions entre paires d'atomes parmi les molécules, ces interactions ne dépendant que de la distance r_{ij} entre les 2 atomes i et j considérés, l'atome i appartenant à la molécule n et l'atome j à la molécule m :

$$U_{nm} = \sum_i \sum_j V_{ij}(r_{ij}) \quad [30]$$

Les dérivées secondes de $V_{ij}(r_{ij})$ par rapport aux déplacements cartésiens x_i et x_j conduisent aux éléments de la matrice des constantes de force caractéristiques des interactions entre les atomes i et j :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 V_{ij}(r_{ij})}{\partial x_i \partial x_j} &= \frac{\partial^2 V_{ij}(r_{ij})}{\partial r_{ij}^2} \cdot \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_j} + \frac{\partial V_{ij}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \cdot \frac{\partial^2 r_{ij}}{\partial x_i \partial x_j} \\ &= \frac{\partial^2 V_{ij}(r_{ij})}{\partial r_{ij}^2} \cdot \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_j} - \frac{1}{r_{ij}} \cdot \frac{\partial V_{ij}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \left(E + \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_j} \right) \end{aligned} \quad [31]$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 V_{ij}(r_{ij})}{\partial x_i \partial x_i} &= \frac{\partial^2 V_{ij}(r_{ij})}{\partial x_j \partial x_j} = \frac{\partial^2 V_{ij}(r_{ij})}{\partial r_{ij}^2} \cdot \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} \\ &+ \frac{1}{r_{ij}} \cdot \frac{\partial V_{ij}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \left(E - \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} \right) \end{aligned} \quad [32]$$

Dans les équations précédentes E représentent la matrice identité à 3 dimensions, les dérivées :

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} = \frac{-\partial r_{ij}}{\partial x_j}$$

correspondent aux vecteurs s de la méthode de la matrice GF décrite par E. WILSON et al. (17), pour les vibrations moléculaires. Dans chacune de ces équations, le premier et le second terme expriment les variations de l'énergie potentielle en fonction des déplacements atomiques dans une direction parallèle pour le premier et dans une direction perpendiculaire pour le second, à la droite joignant les 2 atomes de la paire.

T. SHIMANOUCI et al. (3), ont développé un traitement matriciel de dynamique réticulaire, dans lequel les dérivées $\frac{\partial V(r)}{\partial r}$ sont négligées.

Les erreurs introduites par cette approximation ne sont pas importantes car les contacts interatomiques qui interviennent dans les problèmes vibrationnels sont voisins des contacts type Van der Waals pour lesquels les dérivées premières ne représentent que 10 % des dérivées secondes.

Les effets des dérivées premières sur les vibrations cristallines ont été étudiées par G. TADDEI et al. (19), dans le cas du benzène. Leurs résultats montrent que lorsqu'on tient compte des dérivées premières, les fréquences de réseau décroissent de 3 cm^{-1} environ. Par contre, la décomposition des raies n'est pas affectée.

Dans le modèle de potentiel U_{nm} , les termes V_{ij} ne contiennent qu'un petit nombre de paramètres qui ne dépendent que du type d'atomes i et j considérés. Le potentiel atome-atome a été décrit récemment par D.A. DOWS (20). La forme de V_{ij} la plus couramment utilisée est la suivante :

$$V_{ij} = A_{ij} \exp(-B_{ij} r_{ij}) - C_{ij} r_{ij}^{-6} \quad [33]$$

A partir de données de structures cristallines, d'énergies réticulaires et de constantes élastiques, A. KITAIGOROSKII (21) et D.E. WILLIAMS (22), ont présenté des séries de paramètres A, B et C pour les interactions H...H, H...C et C...C. A. ABE et ses collaborateurs (23) ont déterminé les paramètres mettant en jeu les atomes N, O, C et H.

Outre la détermination des fréquences vibrationnelles et des structures cristallines, le potentiel atome-atome permet le calcul de nombreuses propriétés des cristaux et en particulier la variation des fréquences de réseau avec la température, les constantes élastiques, les effets de la pression sur les fréquences de réseau et les seconds coefficients du viriel dans le cas des gaz.

I.3-b) Les interactions dipole-dipole
(interactions à longue distance) -

L'effet des interactions électrostatiques entre les dipôles d'un réseau cristallin sur les fréquences vibrationnelles a été décrit en détail par H. TAKEUCHI et ses collaborateurs (24). Leur traitement conduit à la définition du tenseur $D_{\alpha\beta}$:

$$D_{\alpha\beta} = \sum_{r_{1\beta} < R} (\mathbb{I}/r_{1\beta}^3 - 3R_{1\beta} R_{1\beta} / r_{1\beta}^5) - 4 \mathbb{I}/(3V_C) \quad [34]$$

où $R_{1\beta}$ décrit la position du dipôle $\mu_{1\beta}$ ($=\mu_\beta$) du site β de la cellule unité par rapport au dipôle de référence μ_α ; $r_{1\beta}$ est égal à $|R_{1\beta}|$, \mathbb{I} représente le tenseur identité, R le rayon de la sphère de Lorentz et V_C le volume de la cellule unité. Ce tenseur ne dépend que de la structure cristalline et non de la forme du cristal.

L'énergie d'interaction électrostatique entre les dipôles μ_α et μ_β s'écrit :

$$V = \mu_\alpha D_{\alpha\beta} \mu_\beta \quad [35]$$

Si l'on développe le moment dipolaire moléculaire dans le cristal en puissance des coordonnées de déplacement S :

$$\mu = \mu^\circ + \sum_i \frac{\partial \mu}{\partial S_i} S_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial^2 \mu}{\partial S_i \partial S_j} S_i S_j + \dots \quad [36]$$

où μ° est le moment dipolaire permanent, on obtient les éléments de la matrice d'énergie d'interaction dipole-dipole (dans l'approximation $k\omega \ll 0$, c'est à dire pour les modes optiquement actifs) $f_{\alpha\beta}^{ij}$:

$$f_{\alpha\beta}^{ij} = \frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial S_i} \cdot D_{\alpha\beta} \cdot \frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial S_j}$$

[37]

$$f_{\alpha\alpha}^{ij} = \frac{\partial^2 \mu_{\alpha}}{\partial S_i \partial S_j} \cdot D_{\alpha\alpha} \mu_{\alpha}$$

Les termes de couplage entre modes $f_{\alpha\beta}^{ij}$ ($i \neq j$) peuvent être négligés en première approximation. Pour les modes intramoléculaires, on obtient les valeurs de $\frac{\partial \mu}{\partial S_i}$ à partir des intensités des bandes d'absorption infrarouge à l'état gaz

(modèle du gaz orienté). Les constantes de force correspondantes contribuent à la décomposition des raies. Les constantes de force relatives aux termes $\frac{\partial^2 \mu}{\partial S_i^2}$ contribuent aux glissements des raies.

En ce qui concerne les modes de réseau rotationnels et translationnels, les termes $\frac{\partial \mu}{\partial S_i}$ et $\frac{\partial^2 \mu}{\partial S_i^2}$ sont évalués par différenciation numérique du dipole permanent μ^0 par rapport aux coordonnées des mouvements correspondants

I.4- METHODE ET PROGRAMME DU CALCUL DES FREQUENCES DE VIBRATION
INTRA ET INTERMOLECULAIRES DE CRISTAUX MOLECULAIRES -

La notation des matrices figurant dans la suite est celle donnée par T. SHIMANOUCI ⁽²⁵⁾. La position des atomes de la molécule de référence (notée 1) de la cellule origine peut être donnée de trois façons différentes. Il est d'abord possible de donner A la matrice des paramètres atomiques (fractions de a, b et c) et la matrice V donnant l'expression des vecteurs \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} dans un repère cartésien cristallin. On obtient ainsi la matrice des coordonnées cartésiennes des atomes dans le système cartésien du cristal :

$$X_C = VA \quad [38]$$

On peut également fournir les coordonnées cartésiennes des atomes dans un repère moléculaire. Elles sont transformées en coordonnées cartésiennes dans le système du cristal :

$$X_C = T_{CM} X_M + X_M^{\circ} \quad [39]$$

où T_{CM} est la matrice de transformation du repère cartésien moléculaire en repère cartésien cristallin et X_M° les coordonnées cartésiennes dans le système cristallin du centre de gravité de la molécule. La troisième possibilité consiste à donner la matrice X_C directement, lorsque celle-ci est connue.

Compte tenu de la matrice de transformation W et du vecteur de transformation T qui permettent de passer de la molécule de référence à la molécule N de la cellule origine, on calcule ensuite la matrice D de transformation des coordonnées cristallines cartésiennes de la molécule de référence aux coordonnées cristallines de la molécule N dans la cellule origine.

Si l'on désigne par A_1 la matrice des paramètres atomiques de la molécule de référence, A_N la matrice des paramètres atomiques de la molécule N, X_1 la matrice des coordonnées cristallines cartésiennes de la molécule de référence et X_N la matrice des coordonnées cristallines cartésiennes de la molécule N, on a les relations suivantes :

$$A_N = WA_1 + T$$

$$X_N = VA_N = VWA_1 + VT$$

[40]

$$X_1 = VA_1 \quad \text{d'où} \quad A_1 = V^{-1} X_1$$

$$X_N = VWV^{-1} X_1 + VT$$

si l'on pose $D = VWV^{-1}$, on obtient :

$$X_N = DX_1 + VT$$

[41]

Les données suivantes consistent en le vecteur de translation T_L de la cellule origine à toute cellule P (dans le système des paramètres du réseau) et la différence de phase vibrationnelle entre la molécule de référence et la molécule N de la cellule origine (suivant les représentations irréductibles du groupe facteur). Le vecteur T_L est transformé dans le système cristallin cartésien :

$$T_X = VT_L$$

[42]

On définit ensuite la matrice U de passage des coordonnées internes moléculaires aux coordonnées de symétrie intermoléculaire auxquelles on ajoute 3 coordonnées de translation d'ensemble et 3 coordonnées de rotation d'ensemble.

Le calcul des éléments de la matrice B correspondant aux coordonnées intramoléculaires, est décrit dans la littérature ⁽²⁵⁾.

Il convient de définir les éléments de la matrice B relatifs aux coordonnées "externes" de translation et de rotation.

Si l'on désigne par r_i le vecteur dont l'origine est le centre de gravité de la molécule et dont l'extrémité est l'atome i, lorsque la molécule est au repos dans sa position d'équilibre, dans le formalisme de la matrice B de la méthode de la matrice GF, les coordonnées de translation et de rotation sont définies par :

$$B_{\epsilon i}^T = \frac{m_i}{M_o} e_{\epsilon} \quad [43]$$

$$B_{\alpha i}^R = \frac{m_i}{I_{\alpha}} w_{\alpha} \times r_i^{\circ} \quad [44]$$

où m_i est la masse de l'atome i , e_{ϵ} le vecteur unitaire le long de l'axe ϵ ($\epsilon=x, y$ et z), M_o la masse de la molécule, I_{α} le moment d'inertie par rapport à l'axe principal α et w_{α} le vecteur unitaire le long de cet axe. On obtient ainsi les éléments matriciels de $G = B M^{-1} B$:

$$G_{T_{\epsilon} T_{\nu}} = \sum_i \frac{m_i^2}{M_o^2} e_{\epsilon} \cdot e_{\nu} \frac{1}{m_i} = \frac{1}{M_o} \delta_{\epsilon \nu} \quad [45]$$

$$\begin{aligned} G_{R_{\alpha} R_{\beta}} &= \sum_i \frac{m_i}{I_{\alpha}} (w_{\alpha} \times r_i^{\circ}) \cdot \frac{m_i}{I_{\beta}} (w_{\beta} \times r_i^{\circ}) \frac{1}{m_i} \\ &= \frac{\delta_{\alpha \beta}}{I_{\alpha}^2} \sum_i m_i (w_{\alpha} \times r_i^{\circ})^2 = \frac{1}{I_{\alpha}} \delta_{\alpha \beta} \end{aligned} \quad [46]$$

$$\begin{aligned} G_{T_{\epsilon} R_{\alpha}} &= \sum_i \frac{m_i}{M_o} \frac{m_i}{I_{\alpha}} e_{\epsilon} (w_{\alpha} \times r_i^{\circ}) \frac{1}{m_i} \\ &= \frac{1}{M_o I_{\alpha}} e_{\epsilon} (w_{\alpha} \times \sum_i m_i r_i^{\circ}) = 0 \end{aligned} \quad [47]$$

(en effet, par définition du centre de gravité $\sum_i m_i r_i^{\circ} = 0$)

Si S_i est l'élément de la matrice B d'une coordonnée intramoléculaire, on a alors :

$$\sum_i S_i = 0 \quad [48]$$

$$\sum_i r_i^{\circ} \times S_i = 0 \quad [49]$$

Ainsi donc, les termes croisés entre coordonnées "internes" et coordonnées "externes" disparaissent.

$$G_{VT_\epsilon} = \sum_i \frac{M_i}{M_o} \mathbf{e}_\epsilon S_i \frac{1}{m_i} = \frac{1}{M_o} \mathbf{e}_\epsilon \sum_i S_i = 0 \quad [50]$$

$$\begin{aligned} G_{VR_\alpha} &= \frac{1}{I_\alpha} \sum_i m_i (\mathbf{w}_\alpha \times \mathbf{r}_i^\circ) S_i \frac{1}{m_i} \\ &= \frac{1}{I_\alpha} \sum_i (\mathbf{w}_\alpha \times \mathbf{r}_i^\circ) S_i \\ &= \frac{1}{I_\alpha} \mathbf{w}_\alpha \times \left(\sum_i \mathbf{r}_i^\circ \times S_i \right) = 0 \end{aligned} \quad [51]$$

On a vu que les 3n coordonnées de déplacement indépendantes $Q_{1\alpha i}$ pour une molécule à n atomes (3n-6 coordonnées de symétrie interne non redondantes ou 3n-6 coordonnées normales auxquelles on ajoute 3 coordonnées de déplacement de translation et 3 coordonnées de déplacement de rotation) sont reliées aux vecteurs à 3n dimensions de déplacement cartésien $X_{1\alpha}$ par l'équation :

$$X_{1\alpha} = \sum_i \sigma_{1\alpha i} Q_{1\alpha i}$$

où $\sigma_{1\alpha i}$ est le vecteur de déplacement cartésien associé au i ème mode, 1 repérant la cellule et α la molécule dans la cellule.

A partir des définitions des coordonnées de translation et de rotation, on obtient :

$$\sigma_{1\alpha} = M^{-1} \tilde{B} G^{-1}$$

La matrice B des coordonnées de rotation est exprimée en premier lieu dans la base du système des axes principaux d'inertie. Elle est ensuite transformée dans le système cartésien lié au cristal.

Les produits matriciels suivants sont alors effectués :

$$B_S = \tilde{B} U \quad [52]$$

$$G_S = B_S M^{-1} \tilde{B}_S \quad [53]$$

La matrice G_S est ensuite diagonalisée :

$$\tilde{L}_{GS} G_S L_{GS} = \Lambda_{GS}$$

$$\text{soit } G_S = L_{GS}^{-1} \Lambda_{GS} L_{GS} \quad [54]$$

On détermine les matrices $\Lambda_{GS}^{1/2}$ et $\Lambda_{GS}^{-1/2}$, on établit les coordonnées redondantes et on donne aux éléments

$\Lambda_{GS}^{1/2}$ et $\Lambda_{GS}^{-1/2}$ correspondant à ces coordonnées la valeur zéro. On réalise les opérations matricielles ci-dessous :

$$L_{GS0} = L_{GS} \Lambda_{GS}^{1/2}$$

$$G_S^{-1} = (L_{GS}^{-1} \Lambda_{GS} L_{GS})^{-1} = L_{GS} \Lambda_{GS}^{-1} \tilde{L}_{GS}$$

$$= (L_{GS} \Lambda_{GS}^{-1/2}) (\tilde{L}_{GS} \Lambda_{GS}^{-1/2})$$

$$\text{soit } G_S^{-1} = \tilde{B}_S^{-1} M B_S^{-1}$$

$$B_S^{-1} = M^{-1} \tilde{B}_S (\tilde{B}_S^{-1} M B_S^{-1}) = M^{-1} \tilde{B}_S G_S^{-1} \quad [55]$$

Il s'agit ensuite de déterminer les éléments de la matrice des contraintes Z . En ce qui concerne les termes intramoléculaires, ceux-ci sont rentrés directement (base des coordonnées de symétrie locale). Il reste donc à calculer les éléments Z_{SI} intermoléculaires. Il convient d'abord de donner les éléments Z_R correspondant aux coordonnées internes intermoléculaires (interaction du type liaison hydrogène).

Ces termes sont transférés dans la matrice Z_{SI} , correspondant aux interactions intermoléculaires de la façon suivante :

$$\tilde{R}' Z_R R' = \tilde{X} B' Z_R B' X = \tilde{R}_S \tilde{B}_S^{-1} \tilde{B}' \Phi Z_R B' B^{-1} R_S \quad [56]$$

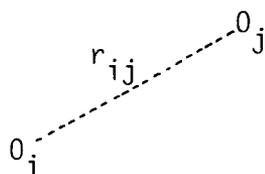
où R' est le vecteur des coordonnées intermoléculaires, B' la matrice B correspondant à ce vecteur, R_S le vecteur des coordonnées de symétrie intramoléculaires auxquelles on ajoute les coordonnées de translation et de rotation Φ est la matrice dont les éléments sont les différences de phases vibrationnelles correspondant à chaque représentation irréductible du groupe facteur.

On obtient donc :

$$Z_{SI} = \tilde{B}_S^{-1} \tilde{B}' \phi Z_{R'} B' B_S^{-1}$$

Ensuite, les termes d'interaction entre atomes non liés sont calculés à partir d'un modèle de fonction potentielle interatomique du type :

$$V_{ij} = A \exp(-B r_{ij}) - C r_{ij}^{-6} \quad [57]$$



$$V'_{ij} = -AB \exp(-B r_{ij}) + 6C r_{ij}^{-7} \quad [58]$$

$$V''_{ij} = AB^2 \exp(-B r_{ij}) - 42C r_{ij}^{-8} \quad [59]$$

Ainsi que nous l'avons vu précédemment, l'omission du terme faisant intervenir la dérivée première V'_{ij} :

$$\frac{V'_{ij}}{r_{ij}} = -\frac{AB}{r_{ij}} \exp(-B r_{ij}) + 6C r_{ij}^{-8} \quad [60]$$

n'introduit généralement pas d'erreur appréciable. Le terme :

$$V''_{ij} = +AB^2 \exp(-B r_{ij}) - 42C r_{ij}^{-8}$$

est celui dont on tiendra compte.

A partir de la matrice $Z_{r_{ij}}$ relative aux coordonnées d'interaction entre atomes non liés et de la matrice B' relative à ces mêmes coordonnées, on définit la matrice :

$$\tilde{Z}_X = \tilde{B}' Z_{r_{ij}} B' \quad [61]$$

Soit la matrice :

$$R = B_{S1}^{-1} - \phi \cdot D \cdot B_{S2}^{-1}$$

où B_{S1}^{-1} est l'inverse de la matrice B correspondant aux atomes de la cellule origine et B_{S2}^{-1} correspondant aux atomes d'une autre cellule.

On obtient ensuite les éléments de la matrice Z_{SI} correspondant aux interactions entre atomes non liés :

$$Z_{SI} = \tilde{R} Z_X R$$

A partir de la matrice Z_{SI} et du vecteur des valeurs numériques des constantes de force f_i , on calcule la matrice :

$$F_S = \sum_{i=1}^N f_i Z_{SI}^i \quad [62]$$

puis la matrice

$$F_C = \tilde{L}_{GSO} F_S L_{GSO} \quad [63]$$

Cette matrice symétrique est diagonalisée :

$$\tilde{L}_{FC} F_C L_{FC} = \Lambda C$$

Le programme exécute ensuite le calcul des fréquences de vibrations $\nu_i = 1302,83 \lambda_i^{1/2}$ à partir de ΛC , la matrice $L_S = L_{GSO} \cdot L_{FC}$, la matrice de distribution d'énergie potentielle (PED) $_{ij}$:

$$(PED)_{ij} = \frac{(L_{ij})^2 (F_S)_{ii}}{\nu_i} \times 100 \quad [64]$$

et la jacobien :

$$\begin{aligned} J_{ih} &= \frac{\partial \nu_i}{\partial f_h} = \frac{N_A \times 10^5}{8\pi^2 c^2} \times \frac{(\tilde{L}_S Z_S^h L_S)_{ii}}{\nu_i} \\ &= 848686,0 \times \frac{(\tilde{L}_S Z_S^h L_S)_{ii}}{\nu_i} \quad (25) \end{aligned} \quad [65]$$

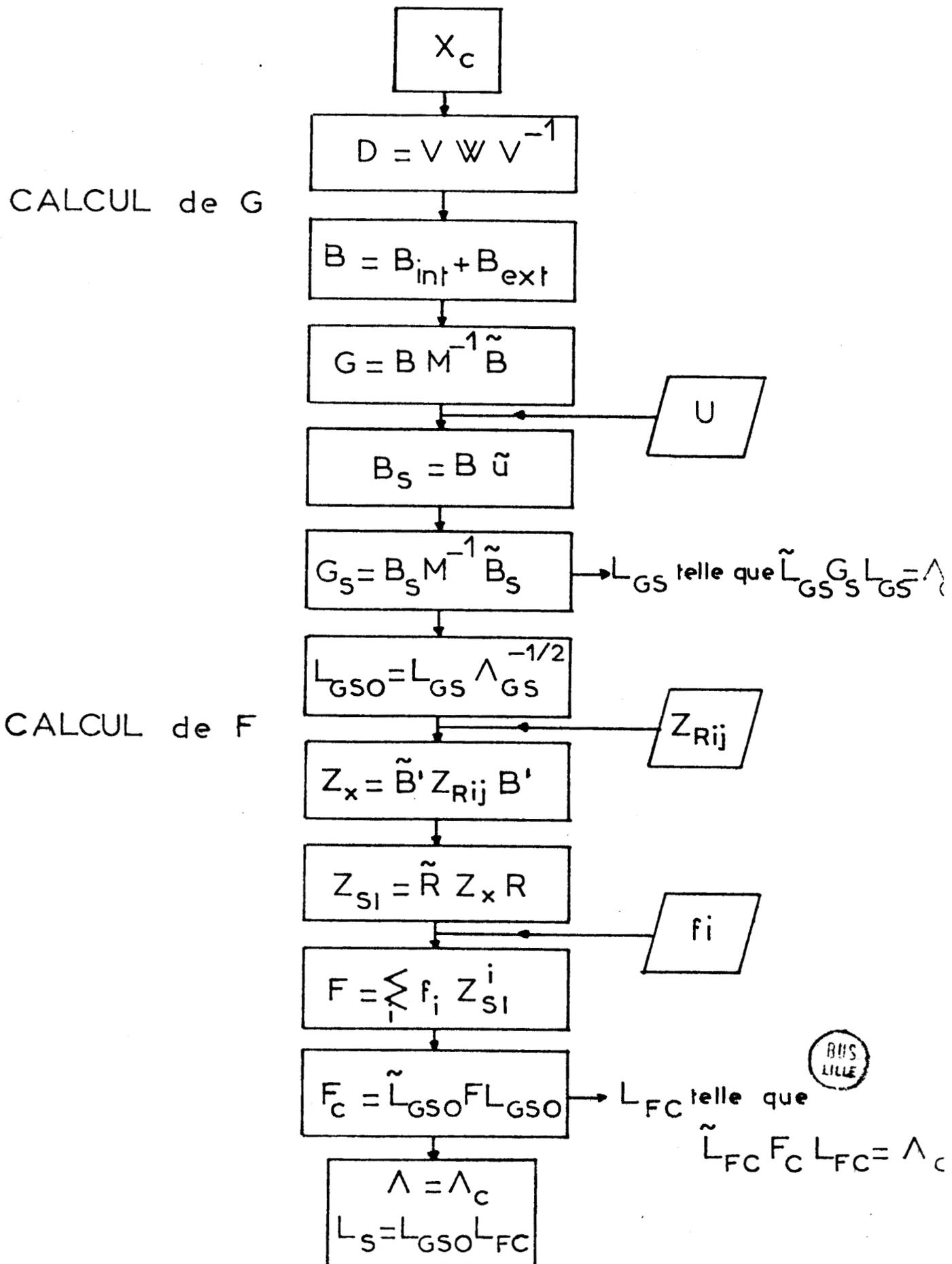
Les différentes étapes de calcul sont résumées dans l'organigramme ci-joint.

La diagonalisation de la matrice $G_S F_S$, dans le cas où celle-ci est d'ordre élevé, (100 x 100), se fait par la méthode de HOUSEHOLDER ⁽²⁶⁾. A titre d'information, nous donnons ci-dessous le rapport entre les temps de diagonalisation d'une matrice d'ordre n par la méthode de JACOBI et la méthode de HOUSEHOLDER :

n	t JACOBI / t HOUSEHOLDER
4	0,29
5	0,82
8	1,24
10	4,52
50	11,14
100	17,67
140	15,69

Dans la méthode de HOUSEHOLDER, la matrice à diagonaliser est d'abord réduite à une forme tridiagonale, les valeurs propres sont calculées par bisection, les vecteurs propres sont engendrés par itération inverse.

ORGANIGRAMME DE CALCUL



- CHAPITRE II -

LES MOUVEMENTS D'ENSEMBLE MOLECULAIRES

-II.1- MOUVEMENTS LOCALISES -

Supposons le problème séculaire résolu, c'est à dire la matrice $G F$ diagonalisée :

$$G F L = \Lambda L \quad [1]$$

Λ est une matrice diagonale dont les éléments λ_j sont reliés aux nombres d'onde \bar{v}_j par

$$\lambda_j = 4\pi^2 c^2 \bar{v}_j^2 \quad [2]$$

L décrit le mode correspondant.

En vue de l'attribution, il est courant d'introduire les 3 critères suivants de caractérisation des fréquences :

- la distribution des énergies potentielle et cinétique dans l'espace des coordonnées internes (ou de symétrie) ;
- la distribution de l'énergie potentielle dans l'espace des constantes de force (modèle de champ de force de Urey-Bradley valence ou champ de symétrie locale) ;
- la projection cartésienne des modes.

Ces concepts sont cependant insuffisants pour caractériser et classer les modes de vibration. D'autres méthodes ont été proposées comme la méthode de distribution de l'énergie totale (1-3).

-II.1-a) Distribution des énergies potentielle et cinétique dans l'espace des coordonnées internes R -

Considérons la matrice des modes normaux de vibration L_R telle que :

$$R = L_R Q \quad [3]$$

Supposons que seul le α ième mode $Q_\alpha = 1$, les autres étant nuls. Les amplitudes de R_i sont données par la α ième colonne de L_R soit :

$$R_i = L_{i\alpha} \quad [4]$$

Les termes $L_{i\alpha}$ ont donc une dimension et varient avec les unités choisies pour les R_i (dans le cas des déformations de valence, on peut multiplier par les longueurs de liaison mais ce procédé est arbitraire).

La matrice des modes normaux ne décrit pas le mode α de façon satisfaisante (4).

Considérons la matrice d'énergie potentielle diagonalisée :

$$\tilde{L} F L = \Lambda \quad [5]$$

Pour le mode α , on a :

$$\lambda_\alpha = \sum_{i,j} L_{i\alpha} L_{j\alpha} F_{ij} = \sum_{i,j} \lambda_{ij}^\alpha \quad [6]$$

Les quantités λ_{ij}^α sont invariantes quelles que soient les unités choisies pour R_i et R_j .

Q_α pourra être considéré comme étant essentiellement le mouvement R_i et λ_α sera une constante caractéristique si et seulement si λ_{ij}^α est le terme dominant de la somme précédente : le mode correspondant est alors caractéristique du point de vue dynamique. Cependant, les termes d'interaction peuvent être non négligeables. P. PULAY et F. TOROK (5) ont proposé que la contribution de la coordonnée R_i à l'énergie potentielle soit exprimée par :

$$V_i^{(k)} = \sum_j F_{ij} L_{ik} L_{jk} / \lambda_k = L_{ik} L_{ki}^{-1} \quad [7]$$

c'est à dire :

$$2V^{(k)} = v_k Q_k^2 \sum_i V_i^{(k)} \quad \text{avec} \quad \sum_i V_i^{(k)} = 1 \quad [8]$$

Dans ces conditions les termes d'interaction $V_{ij}^{(k)} = V_{ji}^{(k)}$ sont également répartis sur R_i et R_j . Cette distribution a été largement discutée, justifiée et utilisée (5-7).

Cependant elle ne donne pas une image réelle de la nature du mode⁽²⁾.

Considérons la matrice énergie cinétique :

$$\tilde{L}_{G0} G^{-1} L_{G0} = E \quad [9]$$

Pour le mode α on a :

$$1 = \sum_{i,j} L_{i\alpha} L_{j\alpha} (G^{-1})_{ij} = \sum_{i,j} \eta_{ij}^{\alpha} \quad [10]$$

Les quantités η_{ij}^{α} jouent le même rôle que les λ_{ij}^{α} et caractérisent les couplages cinématiques.

Les η_{ij}^{α} satisfont la règle des sommes :

$$\sum_{\alpha} \eta_{ij}^{\alpha} = (G^{-1})_{ij} \sum_{\alpha} L_{i\alpha} L_{j\alpha} = (G^{-1})_{ij} (\tilde{L}L)_{ij} = (G^{-1})_{ij} (G)_{ij} \quad [11]$$

Si G est diagonale on obtient la règle de TELLER :

$$\sum_{\alpha} \eta_{ij}^{\alpha} = \delta_{ij} \quad [12]$$

On peut obtenir une règle analogue pour les λ_{ij}^{α} :

$$\sum_{\alpha} \lambda_{ij}^{\alpha} = F_{ij} G_{ij} \quad [13]$$

Si la i ième coordonnée interne R_i est prépondérante dans le α ième mode Q_α , alors :

$$\lambda_\alpha \approx \omega_{ii}^\alpha \text{ ou } \lambda_\alpha \approx L_{i\alpha}^2 F_{ii} \quad [14]$$

$$\text{et } L_{i\alpha}^2 (G^{-1})_{ii} \approx 1 \quad [15]$$

La valeur $\lambda_i^\circ = F_{ii}/(G^{-1})_{ii}$ représente la fréquence qui correspond à la coordonnée R_i en l'absence de couplage.

Il suffira d'inspecter les termes $L_{i\alpha}^2 F_{ii}$ et $L_{i\alpha}^2 (G^{-1})_{ii}$ pour trouver les coordonnées R_i mises en jeu dans le α ième mode.

-II.1-b) Espace du champ de force modèle -

Soit ϕ la matrice des constantes de force telle que :

$$F = Z \phi \quad Z \text{ étant la matrice des contraintes.} \quad [16]$$

La contribution de chaque constante de force à un mode normal s'exprime par le produit matriciel :

$$\Lambda^{-1} J Z \phi \quad (8) \quad [17]$$

Les éléments de cette matrice représentent les contributions fractionnaires de chaque coordonnée dans le champ ϕ à la fréquence $\lambda^{(9)}$.

-II.1-c) Projection cartésienne des modes -

Elle s'obtient à partir des relations :

$$R = B X \quad [18]$$

$$R = L Q \quad [19]$$

Cependant, la matrice B étant rectangulaire, nous devons définir la transformation inverse par une nouvelle matrice A telle que :

$$X = A R \quad \text{et} \quad BA = E \quad E \text{ étant la matrice identité.}$$

Nous savons que

$$BM^{-1}B = G \quad \text{donc} \quad BM^{-1}BG^{-1} = E \quad \text{et par suite} \quad A = M^{-1}BG^{-1}$$

puisque $R = LQ$, $X = L_X Q = ALQ = (M^{-1}BG^{-1}L)Q$ et

$$L_X = M^{-1}BG^{-1}L = M^{-1}BFLA^{-1}. \quad [20]$$

-II.2 - MOUVEMENTS D'ENSEMBLE : EXEMPLE DU 1-2 TRANS DICHLORETHANE -

Les méthodes précédentes ont été très utilisées pour caractériser les modes de vibration de molécules petites (nombre d'atome < 50). Cependant pour de grosses molécules de très nombreux couplages dynamiques et cinématiques apparaissent.

En vue de décrire les spectres de vibration de grosses molécules, T. SHIMANOUCI ⁽¹⁰⁾ a introduit la notion de vibrations d'ensemble que nous allons décrire sur la molécule de 1-2 trans dichloroéthane.

Cette molécule a toujours été la molécule-clé pour les travaux de S. MIZUSHIMA ^(11,12), du fait de son importance comme molécule modèle pour l'étude des rotations empêchées.

Les premiers calculs des modes de vibration de cette molécule ont été faits par S. MIZUSHIMA et Y. MORINO ⁽¹³⁾ en la traitant comme un corps à 4 masses. Ces calculs ont été améliorés par S. MIZUSHIMA et ses collaborateurs ^(14,15).

Les calculs des modes en tenant compte de tous les atomes ont confirmé les résultats précédents ⁽¹⁶⁻¹⁸⁾.

La description des modes à partir des distributions d'énergie potentielle figure dans la colonne 4 du tableau 1.

Cependant, lorsqu'on calcule les déplacements atomiques au cours de chaque vibration, les modes sont décrits différemment.

Le mouvement du i ième atome pendant la vibration normale a est donné par :

$$\begin{aligned} x_i^a &= x_i^o + d (L_x)_{xi}^a \sin 2\pi c \bar{\nu}_a t \\ y_i^a &= y_i^o + d (L_x)_{yi}^a \sin 2\pi c \bar{\nu}_a t \\ z_i^a &= z_i^o + d (L_x)_{zi}^a \sin 2\pi c \bar{\nu}_a t \end{aligned} \quad [21]$$

x_i^o , y_i^o et z_i^o sont les coordonnées du i ième atome au repos ;
 $\bar{\nu}_a$ est le nombre d'onde de la vibration a

TABLEAU 1

VIBRATIONS NORMALES DU 1,2-TRANS-DICHLOROETHANE

			OBS.				ATTRIBUTION	
			cm ⁻¹		A partir de la distribution d'énergie potentielle		A partir de L _x	
a _g	v ₁	2957	CH ₂	valence	CH ₂	valence		
	v ₂	1445	CH ₂	cisaillement	CH ₂	cisaillement		
	v ₃	1304	CH ₂	balancement	CH ₂	balancement		
	v ₄	1052	CC	valence	(CH ₂ -CH ₂)	valence		
	v ₅	754	CCl	valence	(CH ₂ -CH ₂)	rotation		
	v ₆	300	CCC1	déformation	(CH ₂ Cl-CH ₂ Cl)	valence (élongation de la molécule)**		
a _u	v ₇	3005	CH ₂	valence	CH ₂	valence		
	v ₈	1123	CH ₂	torsion	CH ₂	torsion		
	v ₉	773	CH ₂	rotation	CH ₂	rotation		
	v ₁₀	123	CC	torsion	(CH ₂ -CH ₂)	translation (déformation de la molécule)**		
b _g	v ₁₁	3005	CH ₂	valence	CH ₂	valence		
	v ₁₂	1264	CH ₂	torsion	CH ₂	torsion		
	v ₁₃	989	CH ₂	rotation	CH ₂	rotation		
b _u	v ₁₄	2983	CH ₂	valence	CH ₂	valence		
	v ₁₅	1461	CH ₂	cisaillement	CH ₂	cisaillement		
	v ₁₆	1232	CH ₂	balancement	CH ₂	balancement		
	v ₁₇	728	CCl	valence	(CH ₂ -CH ₂)	translation		
	v ₁₈	222	CCC1	déformation	(CH ₂ -CH ₂)	translation (déformation de la molécule)**		

** vibrations d'ensemble

$(L_X)_{xi}^a$, $(L_X)_{yi}^a$ et $(L_X)_{zi}^a$ sont les éléments de la matrice L_X telle que :

$$X = L_X Q$$

Le coefficient d'homogénéité des grandeurs physiques vaut :

$$d = 6,84 \frac{\sqrt{T}}{\nu_a}$$

si l'on prend pour unité de longueur l'angström, pour unités de masse les unités de masses atomiques, et si l'on admet que l'énergie totale du système vaut KT où T est la température en degré Kelvin.

La figure 1 donne les projections x_i^a , y_i^a , z_i^a quand on donne à $2\pi c \nu_a t$ les valeurs -90° , -80° , ... $+80^\circ$, $+90^\circ$.

On constate que ces diverses projections se chevauchent, faisant apparaître des surfaces de recouvrement.

La colonne 5 du tableau 1 donne la description des modes de vibration à partir de ces projections.

La vibration ν_6 (déformation angulaire symétrique C-C-Cl) est aussi décrite comme un mode de valence d'ensemble. C'est une sorte de vibration de valence Cl.....Cl, tous les autres atomes suivant le mouvement des atomes de chlore.

Les modes ν_{10} (torsion C-C) et ν_{18} (déformation angulaire anti-symétrique) sont des modes de déformation angulaire de la molécule puisque lorsque les 2 atomes de chlore se déplacent dans une direction, le motif central CH_2-CH_2 se déplace en sens inverse.

Le mode ν_{17} (valence antisymétrique C-Cl) se comporte de la même façon, cependant il n'est pas responsable d'une déformation de toute la molécule mais seulement d'une translation locale du groupe CH_2-CH_2 .

Les autres modes sont des vibrations localisées. Les modes ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_7 , ν_8 , ν_{11} , ν_{12} , ν_{14} , ν_{15} et ν_{16} ne mettent en jeu que des mouvements des atomes d'hydrogène, les atomes de chlore et de carbone restant pratiquement fixes.

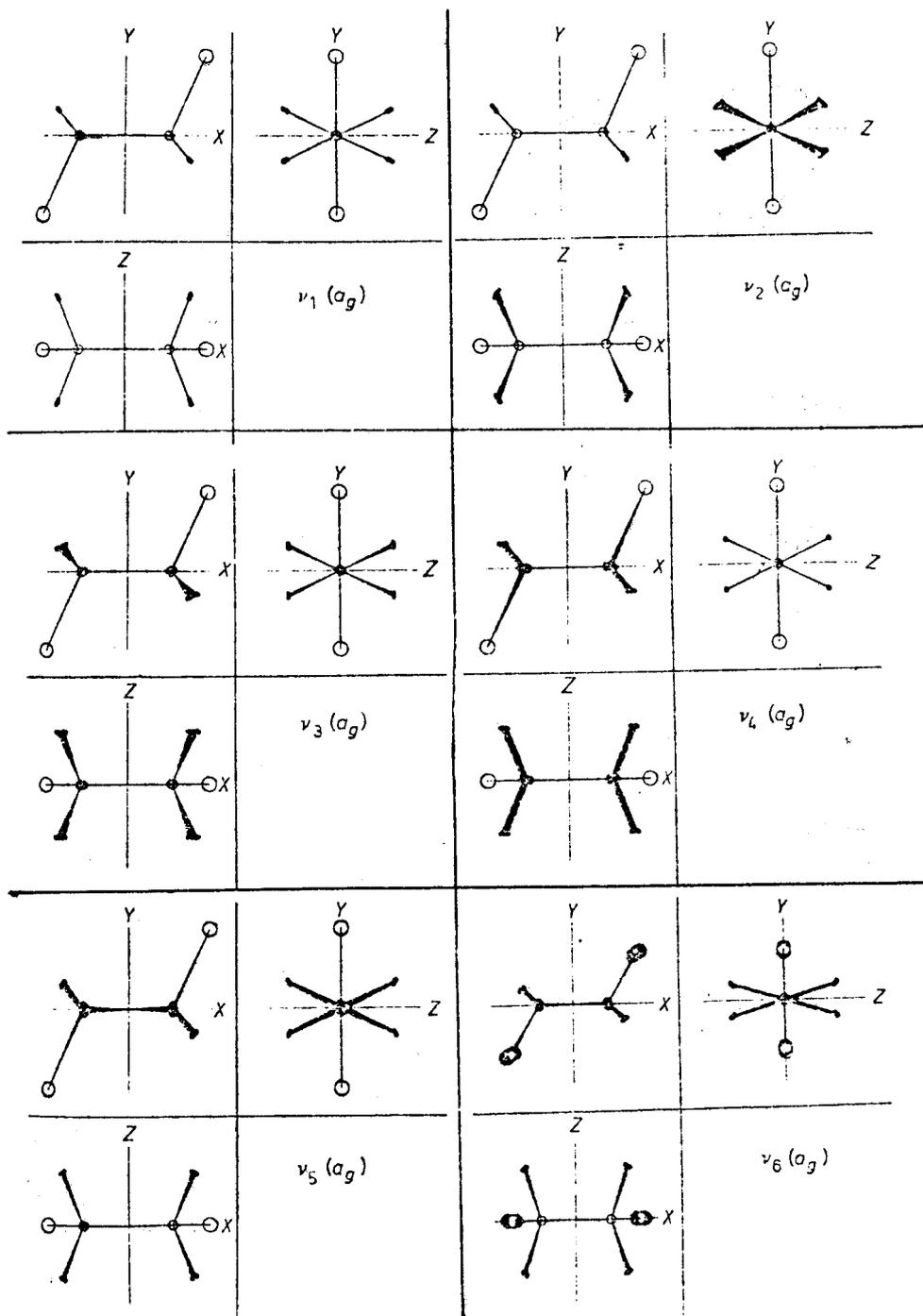


FIGURE 1 : Déplacements atomiques lors des vibrations normales du 1-2-dichloroéthane (trans). Les amplitudes sont 2,5 fois plus grandes que celles à 300 K (d'après la référence 10).

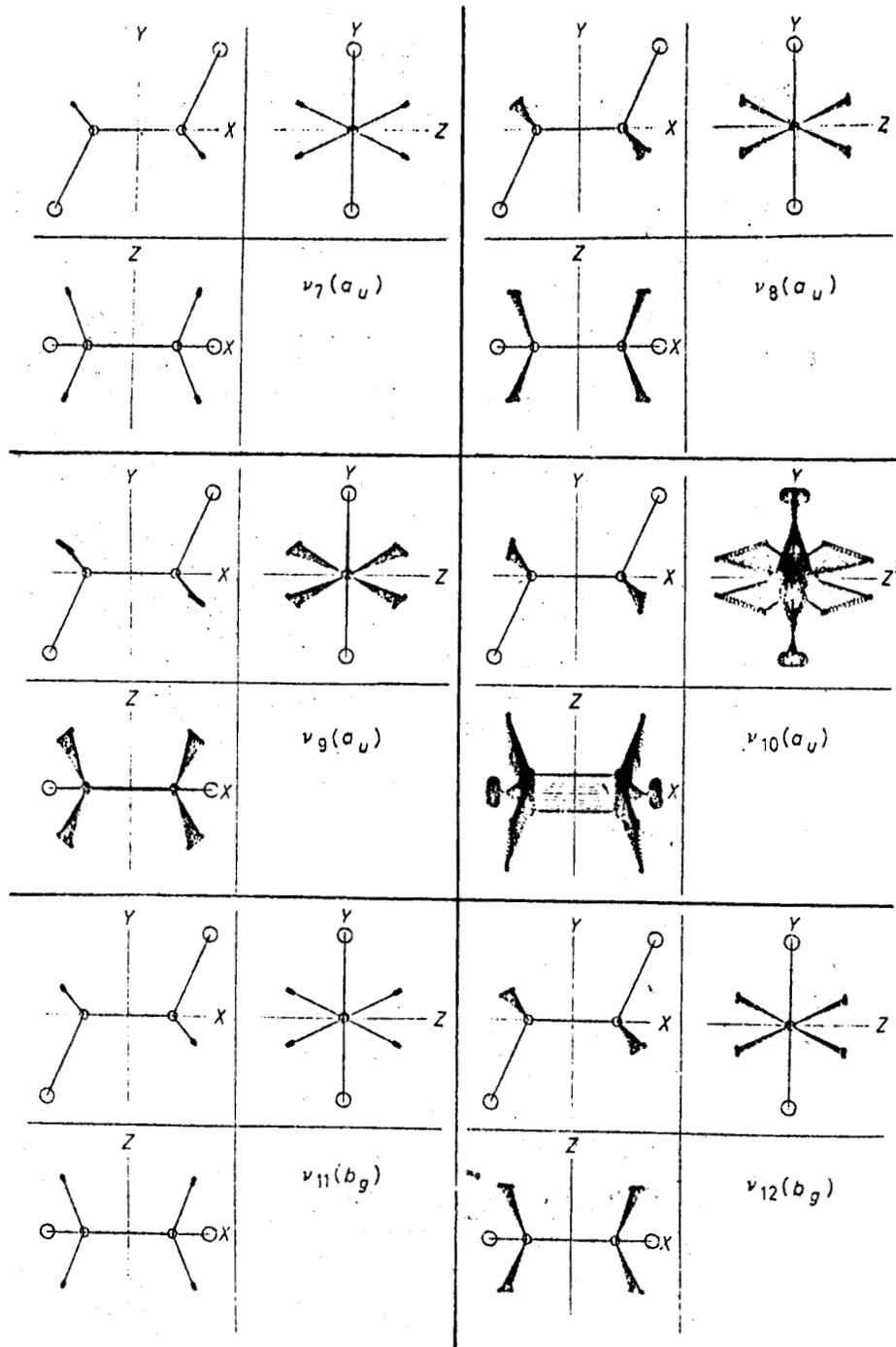


FIGURE 1 : Suite.



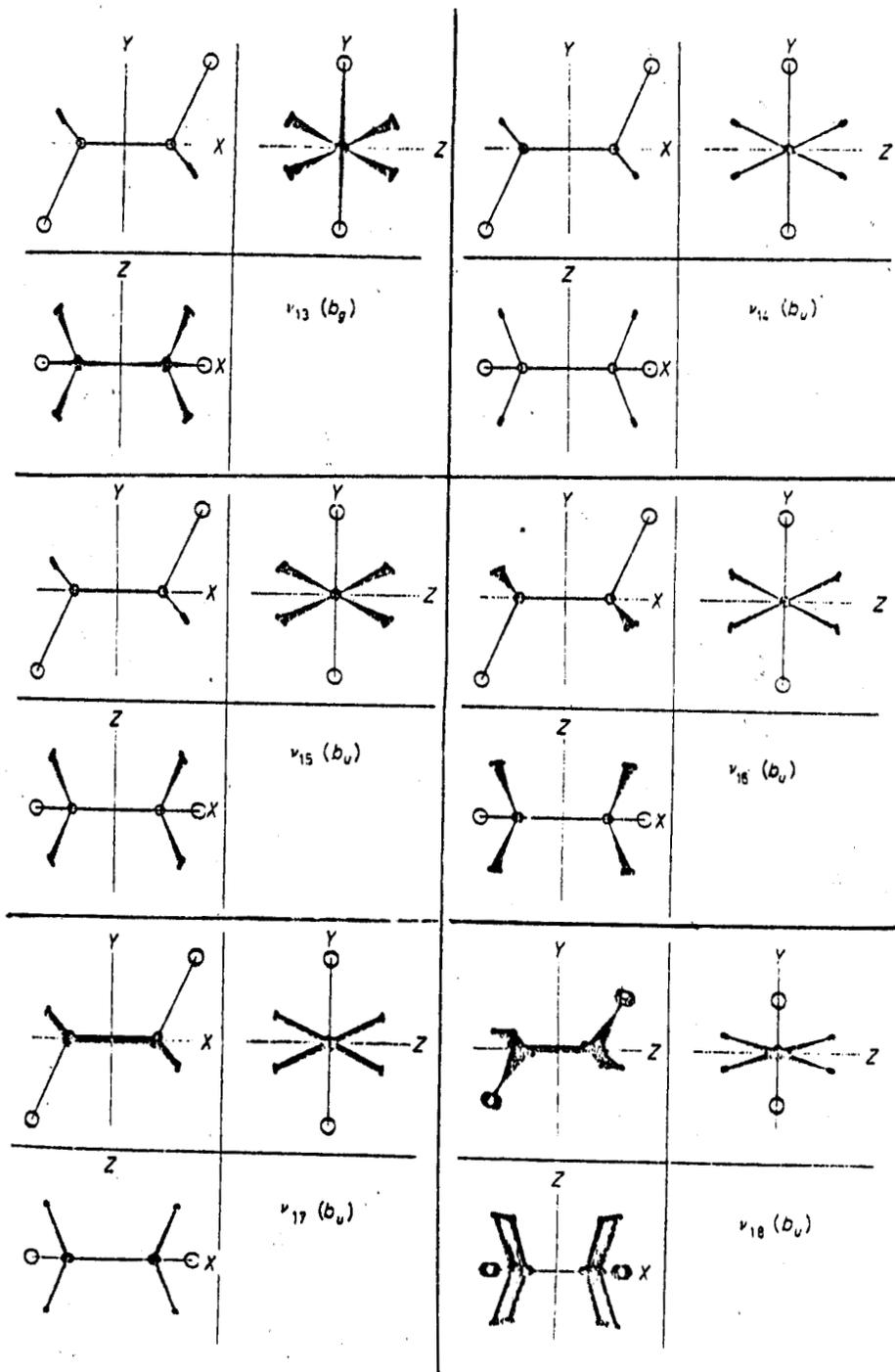


FIGURE 1 : Suite.

Les modes ν_9 et ν_{13} (balancement CH_2) voient les atomes de carbone se déplacer légèrement, et ils sont décrits respectivement comme des modes de torsion et de rotation du groupe $\text{CH}_2\text{-CH}_2$.

Pour ν_4 , il s'agit d'une vibration de valence C-C, les 2 atomes de chlore restant fixes ; c'est donc une vibration de valence du groupe $\text{CH}_2\text{-CH}_2$.

En ce qui concerne ν_5 (vibration de valence symétrique C-Cl), les 2 atomes de chlore sont fixes et il s'agit ici d'une rotation locale du groupe $\text{CH}_2\text{-CH}_2$.

On peut considérer cette molécule $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$, du point de vue des masses, comme une molécule diatomique $\text{Cl}\dots\text{Cl}$ surimposée à un groupe $\text{CH}_2\text{-CH}_2$.

ν_6 , la vibration de valence $\text{Cl}\dots\text{Cl}$, est une vibration d'ensemble correspondant à la molécule diatomique.

Les 2 modes ν_{10} et ν_{18} sont également des vibrations d'ensemble pour lesquelles le groupe $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ se déforme perpendiculairement à la direction $\text{Cl}\dots\text{Cl}$.

Toutes les autres vibrations sont localisées, les atomes d'hydrogène et le groupe $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ se déformant localement, les 2 atomes de chlore restant fixes.

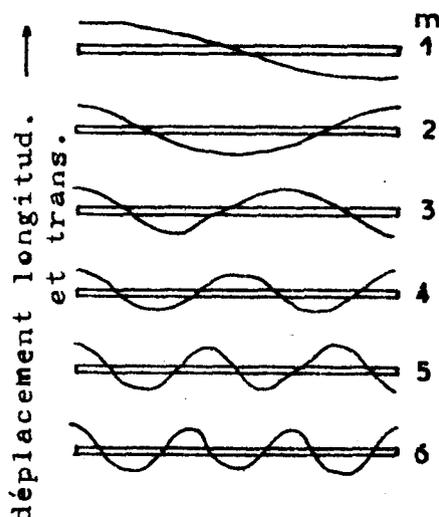
-II.3- EXEMPLE DE MOUVEMENT D'ENSEMBLE DANS LE CAS DE MOLECULES CHAINES : LE MOUVEMENT ACCORDEON DES ALCANES LINEAIRES -

Dans ce type d'études, la molécule modèle est le polyéthylène $(\text{CH}_2)_n$. On peut atteindre des molécules monodisperses en étudiant les alcanes linéaires $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, ce qui permet de suivre l'évolution des modes en fonction de la longueur de chaîne.

Une molécule de polyéthylène en chaîne prend une conformation plane zig-zag trans à l'état cristallin. Elle peut être considérée comme un cristal à une dimension et l'on distinguera donc des modes optiques et acoustiques. L'analyse par coordonnées normales a été faite (19-22).

Cette analyse permet d'atteindre les courbes de dispersion (figure 2) que nous verrons en détail dans le chapitre III.

Les branches ν_5 et ν_9 sont des branches acoustiques auxquelles les vibrations d'ensemble appartiennent. Les autres branches sont des branches optiques qui comprennent les vibrations locales. Pour une chaîne infinie les branches ν_5 et ν_9 donnent des fréquences nulles pour les modes actifs en infrarouge. Dans le cas des alcanes constitués de n motifs identiques, de nombreux modes deviennent actifs. Dans le cas où n est suffisamment grand ($n > 20$) pour qu'on puisse négliger les extrémités des chaînes, les fréquences sont fonction de la différence de phase $\frac{m \pi}{n+1}$ où m est l'ordre de la vibration. La figure ci-dessous illustre les modes pour différentes valeurs de m .



Modes des harmoniques des vibrations d'ensemble.

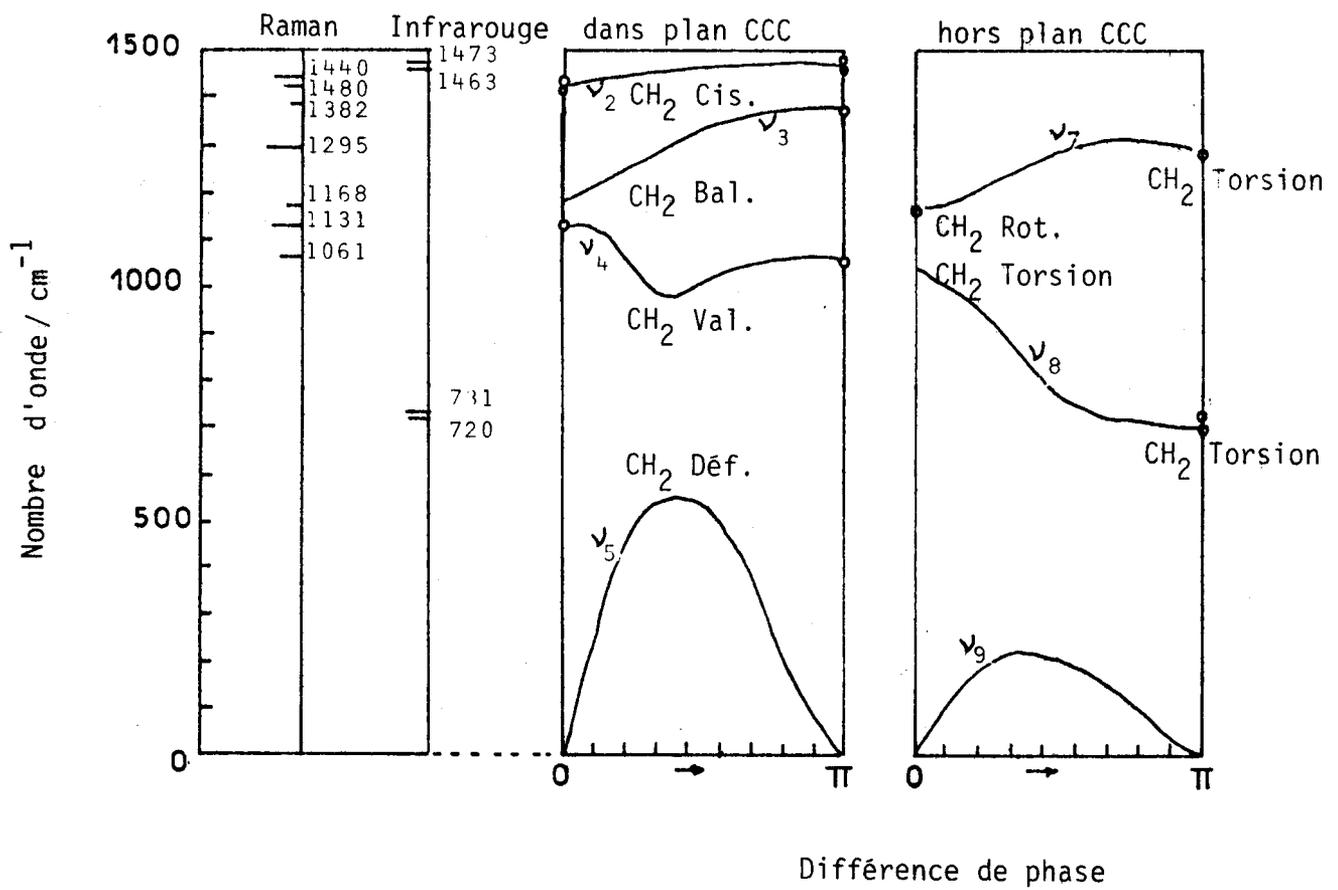


FIGURE 2

Plusieurs points délicats sont à souligner :

- les groupes CH_3 terminaux sont différents du motif unitaire ; cependant le fait de considérer un alcane comme une molécule de polyméthylène n'introduit finalement qu'une erreur négligeable sur les mouvements d'ensemble à condition de tenir compte des vibrations locales du groupe CH_3 telles que la torsion ou la rotation en les calculant à part ;

- que choisir comme unité dynamique ? S'il s'agit du groupe CH_2 , n vaut le nombre d'atomes de carbone N_C . Au contraire, si on choisit la liaison C-C, l'angle C-C-C ou la torsion C-C, alors n est égal à N_C-1 , N_C-2 et N_C-3 respectivement. Quelques ambiguïtés subsistent encore ⁽²³⁾ dans l'interprétation de la différence de phase $\frac{m\pi}{n+1}$. De plus, les différents modes peuvent se coupler s'ils appartiennent à la même espèce de symétrie ;

- ces modes, dans le cristal, peuvent donner lieu à des couplages avec les vibrations de réseau de translation et de rotation. Les vibrations de réseau concernent les cas $m=0$ et $m=1$, cependant, les couplages sont faibles dans le cas du mode longitudinal acoustique discuté ici. Ils peuvent être importants pour d'autres modes ⁽²⁴⁾.

Le mode longitudinal acoustique d'ordre $m=1$ a été observé en 1944 par S. MIZUSHIMA et T. SHIMANOUCI ^(25,26) dans le spectre Raman d'alcane cristallins $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, $n = 4$ à 14.

Ce fut la première observation d'une vibration d'ensemble. Les auteurs indiquent que la plupart des fréquences des raies Raman des alcane sont indépendantes du nombre d'atomes de carbone à l'exception de la fréquence la plus basse dans la région des déformations angulaires. Cette fréquence est inversement proportionnelle à la longueur de la chaîne et est attribuée au mode baptisé accordéon. Si on assimile l'alcane zig-zag trans à un bâton homogène de longueur l , la fréquence du mode accordéon est donnée par :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

E est le module d'Young, ρ est la densité de la chaîne.

La fréquence Raman observée est :

$$\tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \frac{2400}{N_c}$$

où N_c est le nombre d'atomes de carbone de la molécule.

Cette relation a été vérifiée sur un grand nombre d'alcane^s (10). La fréquence du mode accordéon est peu affectée par l'arrangement des molécules voisines dans le cristal. Même à l'état liquide la fréquence est la même à la condition que la molécule soit zig-zag trans. Lorsque la molécule n'adopte pas cette conformation, le mode accordéon n'existe pas mais inversement, si on trouve cette fréquence c'est que cette conformation est adoptée. Cette propriété a été utilisée pour étudier la structure des alcanes à l'état liquide. On a même pu déterminer ainsi, avec une précision analogue à celle des rayons X, la longueur des chaînes cristallines de polyéthylène au sein de cristaux amorphes (27-29).

-II.4- CONCLUSION -

La mise en évidence du mode accordéon est d'une importance capitale. Elle a permis d'étudier la conformation des chaînes latérales de composés présentant des stases mésomorphes (30). Elle peut être utilisée pour déterminer la longueur et caractériser la conformation des chaînes hydrophobes de membranes biologiques.

- CHAPITRE III -

MOUVEMENTS D'ENSEMBLE TRANSVERSES
ACOUSTIQUES DANS LES ALCANES LINEAIRES

-III-1. SITUATION EN 1972 -

Les alcanes linéaires ont fait l'objet de très nombreux travaux, par suite de leur simplicité structurale. La répétition des groupements méthylènes conduit à une géométrie plane zig-zag à l'état cristallin.

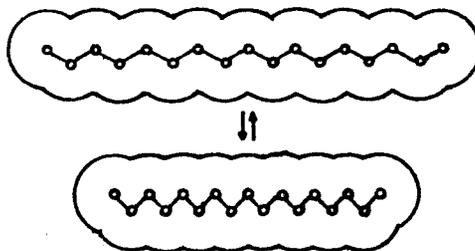
Dans les années 1960-1967, les spectres de vibration des paraffines normales et du polyéthylène ont été étudiés de façon intensive et les attributions des raies aux modes de vibration intramoléculaire de fréquence supérieure à 700 cm^{-1} , ont été effectuées de façon complète (1-4).

Des analyses en coordonnées normales et coordonnées de symétrie ont été envisagées pour des chaînes isolées. Ces calculs ont été étendus par l'introduction d'interactions entre chaînes dans les 3 dimensions (3,4). Depuis 1967, des travaux expérimentaux ont été entrepris dans le domaine des basses fréquences où l'on s'attend à observer des raies Raman caractéristiques du réseau cristallin et des modes intramoléculaires de déformation et de torsion.

Une série de raies de basse fréquence a été mise en évidence dans les spectres Raman de chaîne de polyméthylène de longueur finie. Ces bandes sont attribuées au mode longitudinal acoustique (LA) d'ordre 1 (ou mode accordéon) de la chaîne et à ses harmoniques.

Ces travaux expérimentaux ont été effectués en utilisant une excitation par laser, une détection photoélectrique et un double monochromateur. La figure 1 présente le spectre Raman de basse fréquence enregistré par R.F. SCHAUFLE et T. SHIMANOUCI (5) pour l'hexatriacontane normal $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$.

La bande observée à $67,4\text{ cm}^{-1}$ a été attribuée au mouvement symétrique longitudinal, de type accordéon, du squelette carbone étendu zig-zag. Ce mouvement est décrit ci dessous:



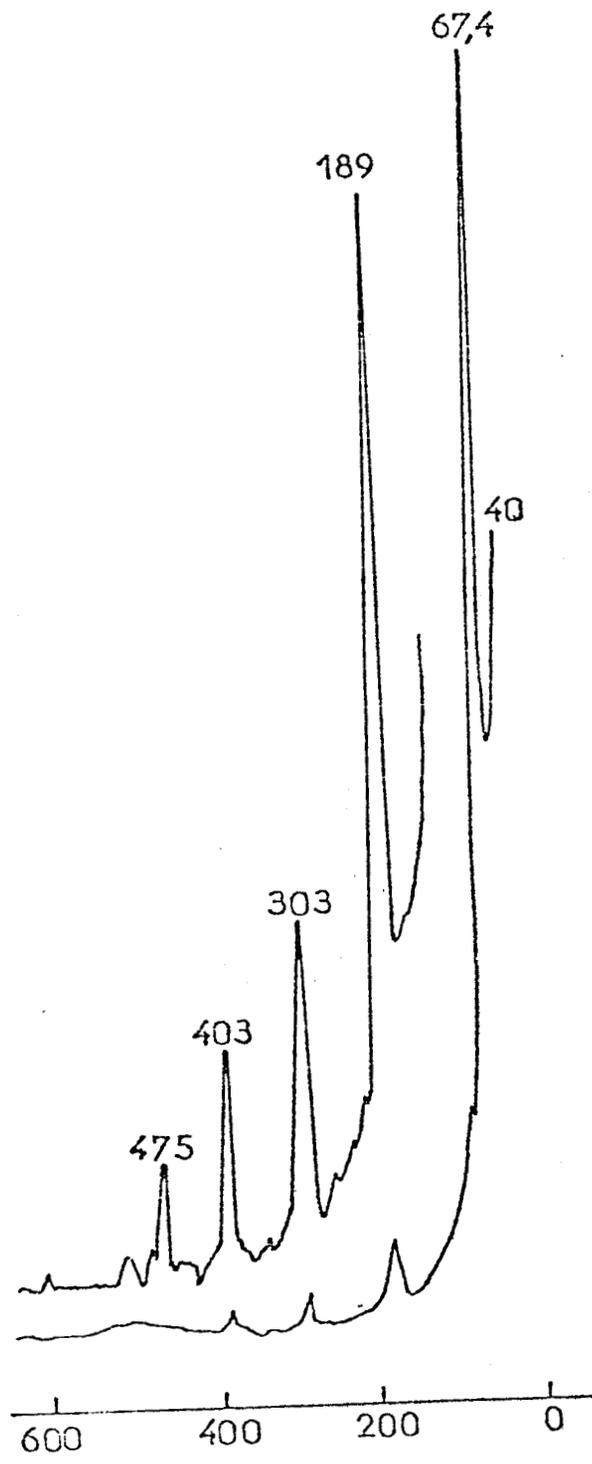


FIGURE 1

Les vibrations de basse fréquence de type longitudinal acoustique des paraffines à l'état solide sont d'un grand intérêt car les fréquences correspondantes dépendent de manière critique de la longueur de la chaîne. Ces vibrations ont été étudiées en détail et les valeurs de leur fréquence sont reportées dans la figure 2.

La fréquence de la vibration longitudinale acoustique d'ordre 1 (mouvement accordéon) varie approximativement de façon inversement proportionnelle en fonction de la longueur de la chaîne. W.L. PETICOLAS et ses collaborateurs ⁽⁶⁾ ont fait la liaison entre cette vibration et la longueur de repliement des chaînes déterminée par rayon X dans un monocristal de polyméthylène.

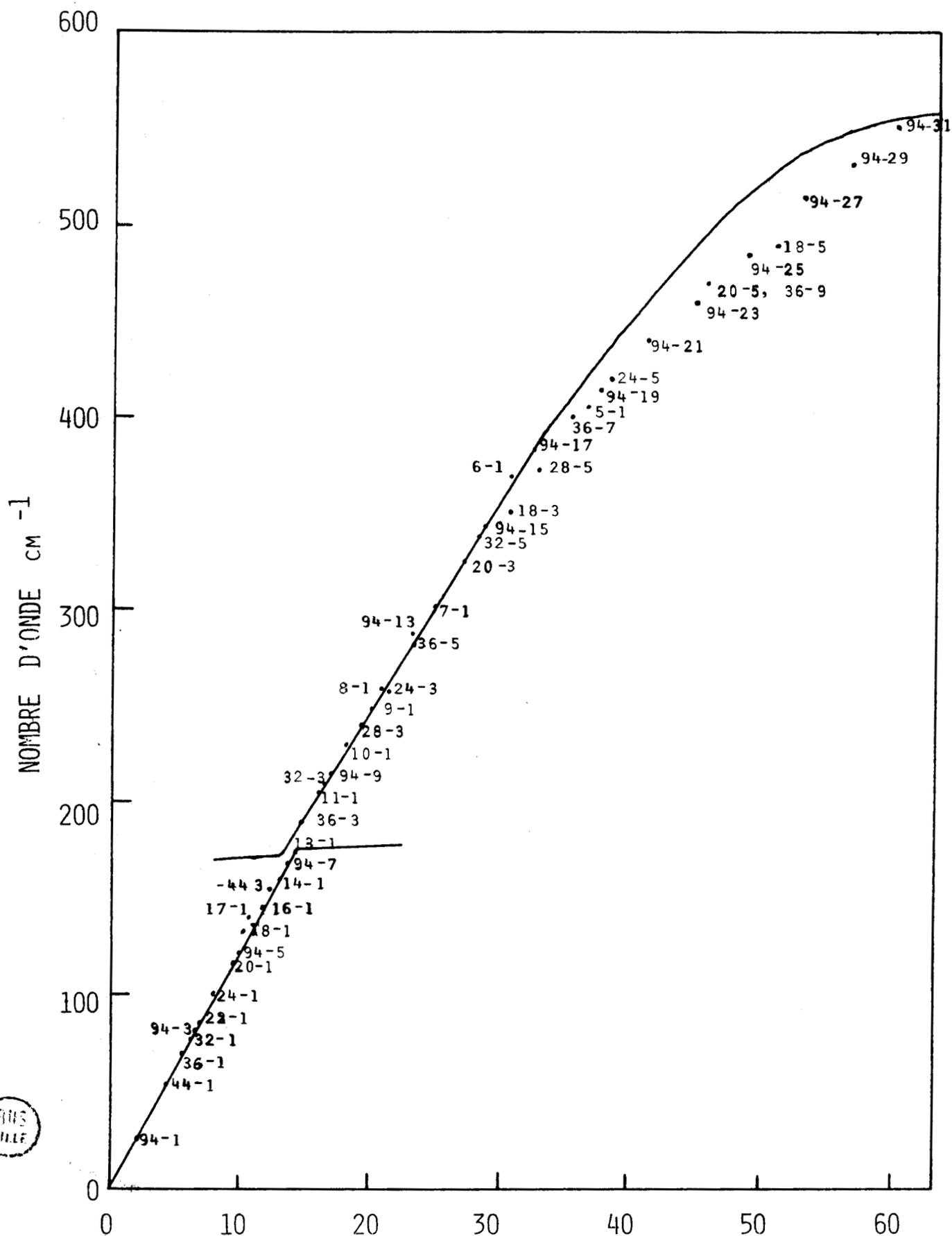
Les fréquences ont été observées dans le domaine $10-40 \text{ cm}^{-1}$, pour des épaisseurs de monocristaux variant de 90 à 250 Å. La variation de la longueur du repliement dans les monocristaux de polyéthylène en fonction de la température du recuit est donnée dans la figure 3.

Le bon accord entre les 2 courbes suggère que l'on peut utiliser les mesures des fréquences LA pour prédire la longueur de la chaîne zig-zag en configuration trans dans le polyéthylène en vrac ou étiré à froid, linéaire ou bien ramifié ⁽⁷⁾. W.L. PETICOLAS a attribué le fait que la longueur de la chaîne déterminée à partir des fréquences LA est inférieure à la longueur obtenue à partir des rayons X aux effets des bouts de chaîne ⁽⁸⁾.

Une étude utilisant la spectroscopie Raman sur la molécule cyclique $\text{C}_{34}\text{H}_{68}$ a permis à T. SHIMANOUCI et ses collaborateurs ⁽⁹⁾ de conclure que les effets de bouts de chaînes (ou effets de cyclisation) ne produisent pas de variation importante de la fréquence accordéon des segments entièrement trans. A l'état cristallin, la molécule cyclique $\text{C}_{34}\text{H}_{68}$ prend une forme où l'on trouve 2 segments de 15 CH_2 chacun en configuration entièrement trans. Une bande est effectivement observée, dont la fréquence est voisine de celle du pentadécane.

Les mouvements du type accordéon paraissent peu affectés par l'environnement cristallin. Pour cette raison, la courbe donnant la variation de la fréquence du mode longitudinal acoustique en fonction de $\frac{m}{N_C}$ où m est l'ordre de la vibration et N_C le nombre d'atomes de carbone de la molécule, est régulière, quelque soit le système cristallin.

FIGURE 2 - Variation des fréquences L.A. en fonction de la différence de phase $\frac{m\pi}{Nc}$. Les points expérimentaux sont indiqués Nc-m où Nc est le nombre d'atomes de carbone et m l'ordre de la vibration -



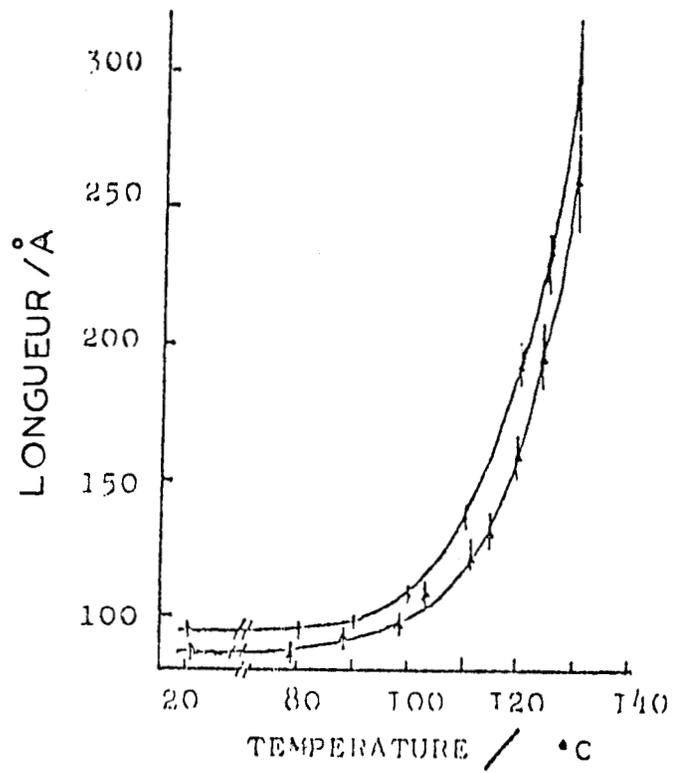


FIGURE 3 - Courbe supérieure : résultats des RX
 Courbe inférieure : résultats Raman -



Dans le domaine des basses fréquences on s'attend à trouver sur la base des calculs effectués pour le polyméthylène ^(3,4) des mouvements d'ensemble de type transverse acoustique (TA), actifs en spectroscopie de vibration.

En 1972, de nombreuses données expérimentales relatives aux mouvements d'ensemble de type longitudinal acoustique existent mais on n'en possède pas pour les mouvements TA. L'apparition de spectromètres Raman à monochromateur triple en 1973 a révolutionné le domaine expérimental des vibrations de basse fréquence. A cette époque nous avons enregistré le spectre Raman de basse fréquence de l'hexatriacontane $nC_{36}H_{74}$ à l'état de poudre polycristalline avec un spectromètre à triple monochromateur CODERG T 800. A la même époque, des spectres de ce produit ont été publiés mais à résolution plus faible, en utilisant la technique du filtre à vapeur d'iode ⁽¹⁰⁾.

Les mouvements intramoléculaires transverses acoustiques de la chaîne zig-zag trans $nC_{36}H_{74}$ ont été alors mis en évidence pour la première fois.

III.2 - SPECTRES RAMAN DE BASSE FREQUENCE DES ALCANES LINEAIRES

C_nH_{2n+2} avec n PAIR ≥ 26 ET ATTRIBUTION AUX MODES INTRA
ET INTERMOLECULAIRES -

III.2-a) Spectres Raman de basse fréquence de l'hexatriacontane normal $nC_{36}H_{74}$ et attribution à partir de la courbe de dispersion du polyméthylène orthorhombique -

La figure 4 présente les spectres Raman de basse fréquence de l'hexatriacontane à la température ambiante et à la température de l'azote liquide. Les raies Raman observées peuvent être attribuées sur la base de calculs effectués pour une chaîne de polyméthylène infinie dans la forme plane zig-zag.

Chaque mode vibrationnel dans le cristal de polyméthylène orthorhombique peut être caractérisé par les différences de phase δ_a , δ_b et δ_c entre les mouvements de 2 groupes CH_2 voisins le long des 3 axes cristallographiques. M. TASUMI et T. SHIMANOUCI ⁽³⁾ et M. TASUMI et S. KRIMM ⁽⁴⁾ ont effectué les calculs des fréquences correspondant aux modes normaux pour lequel $\delta_a = \delta_b = 0$ et $\delta_c \neq 0$.

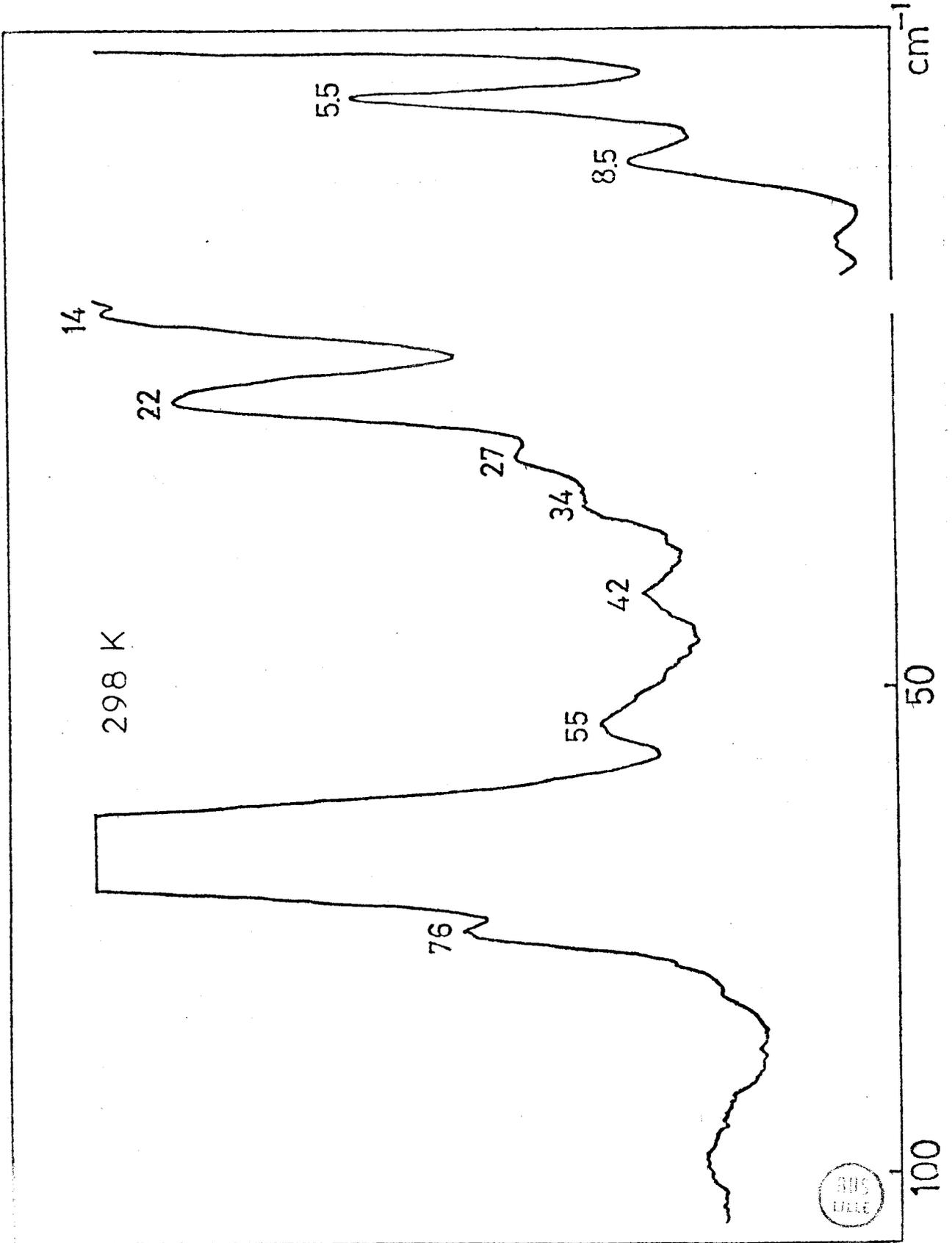


FIGURE 4



77 K

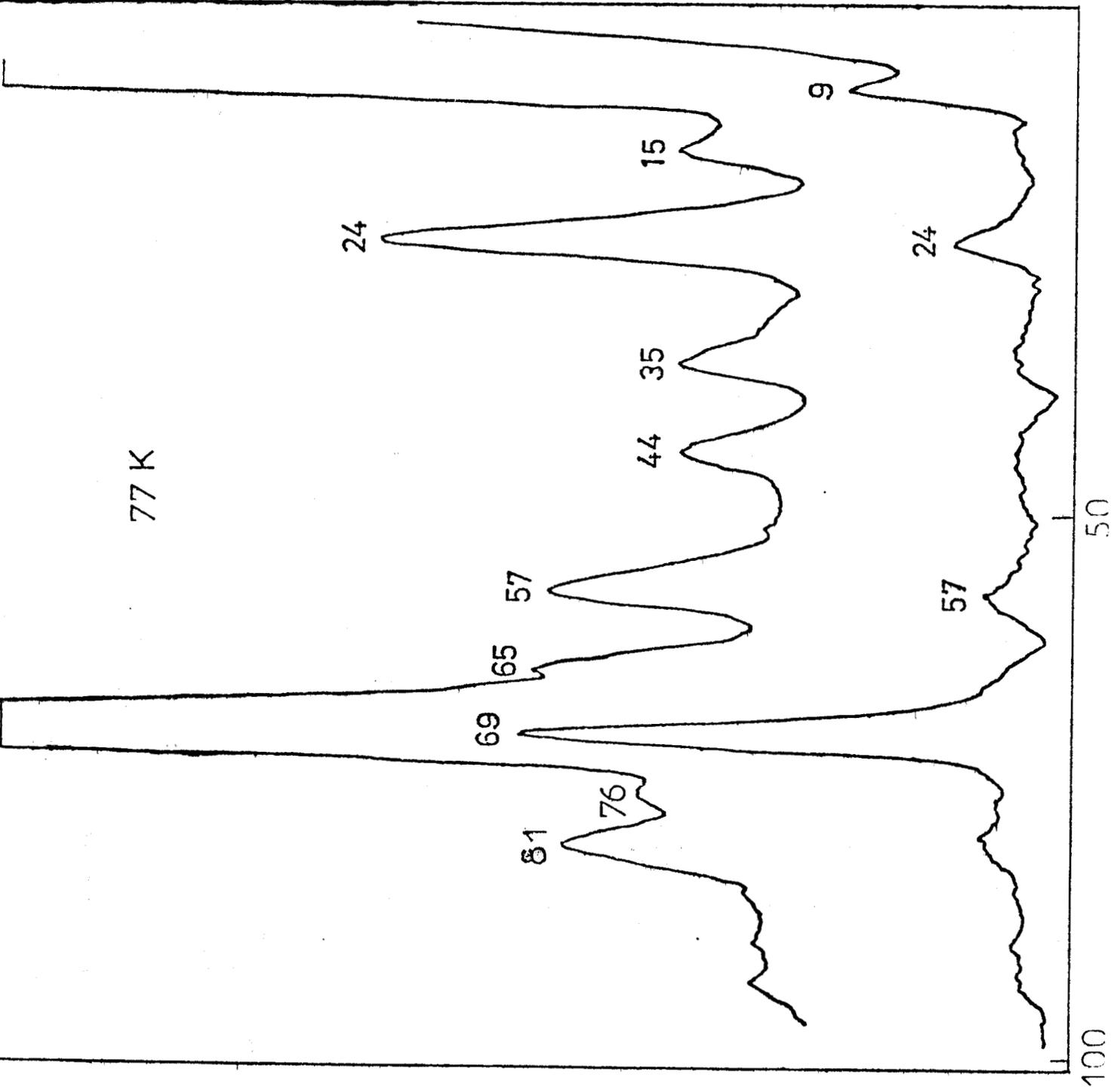


FIGURE 4, suite

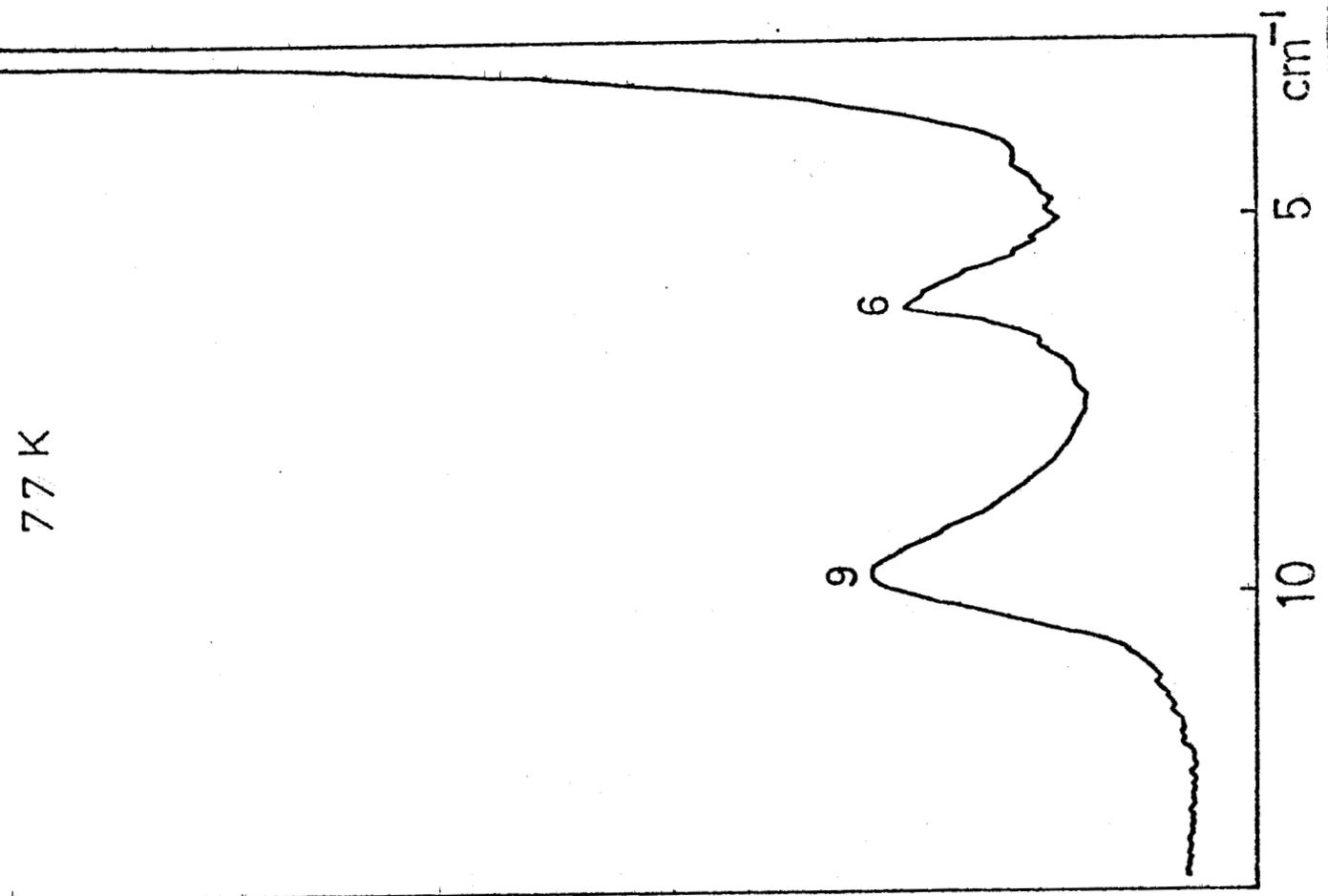


FIGURE 4, suite



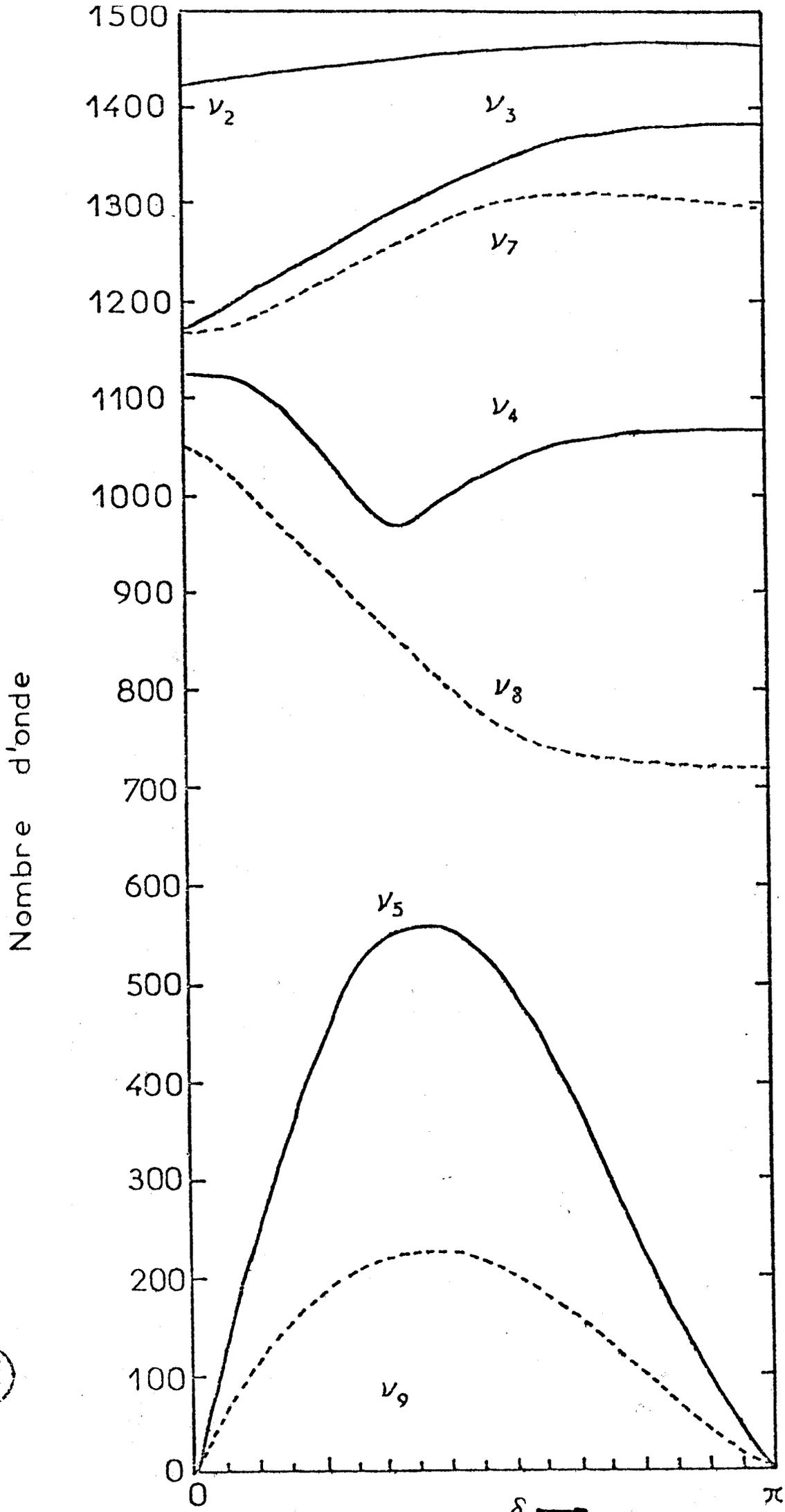


FIGURE 5

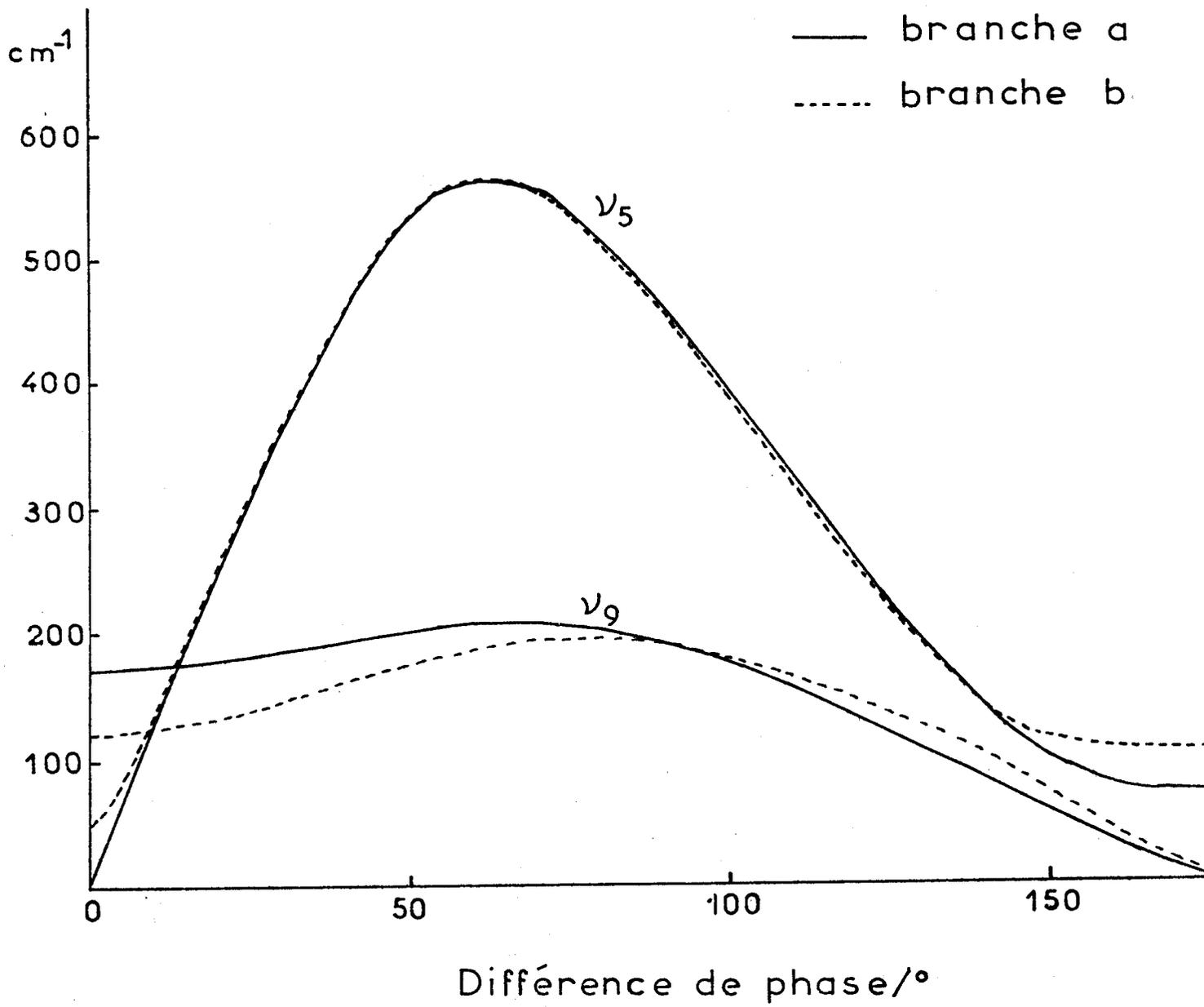


FIGURE 6



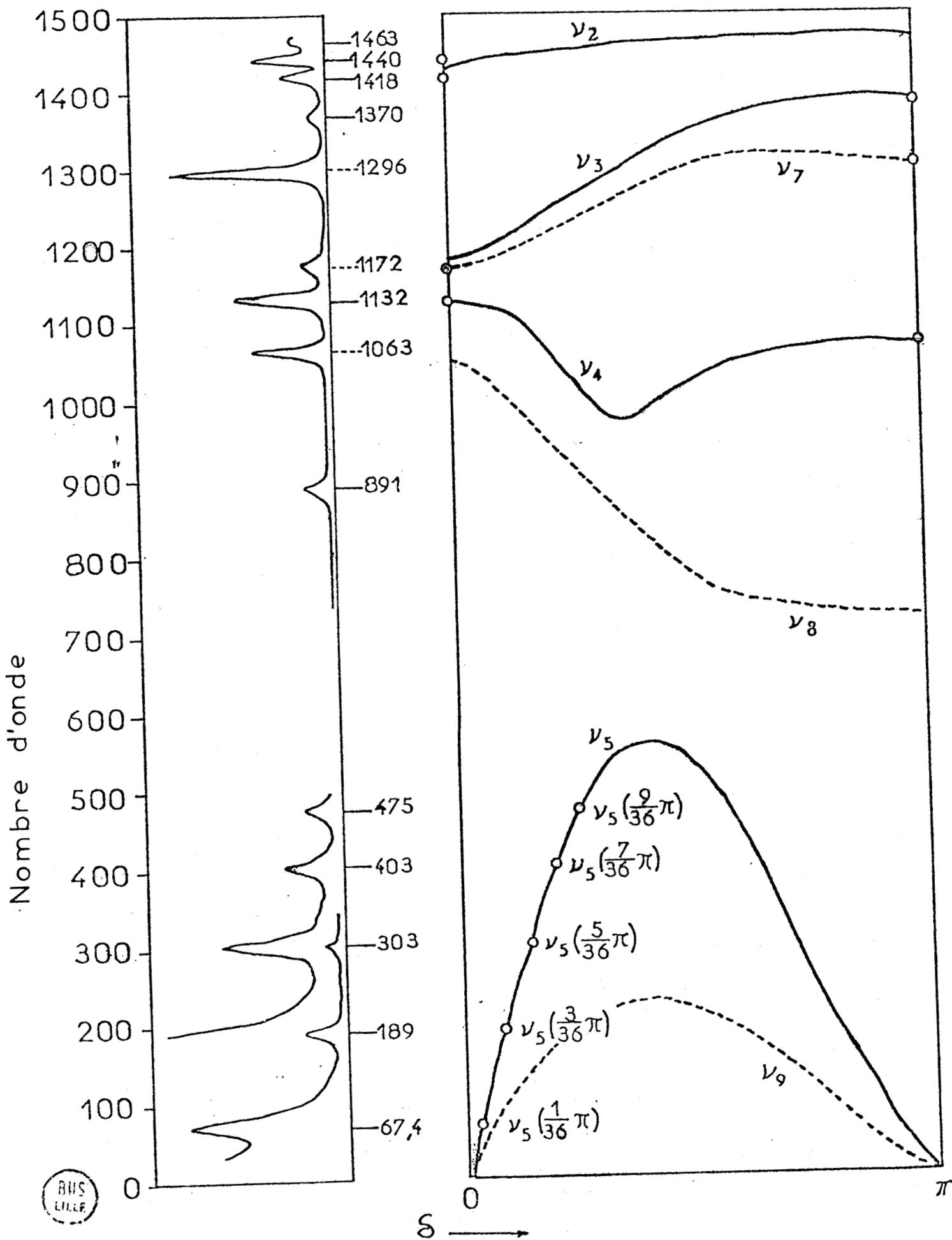


FIGURE 7

La relation entre la fréquence et la différence de phase dans le cas du cristal de polyéthylène se résume en 9 branches (courbes de dispersion) qui sont présentées sur la figure 5. Les courbes correspondant à ν_1 (vibrations de valence CH_2 symétrique) et ν_6 (vibrations de valence CH_2 anti-symétrique) sont omises. Les courbes en trait plein se rapportent aux mouvements dans le plan du squelette carboné, les courbes en pointillés aux mouvements hors de ce plan. Par suite des interactions intermoléculaires dans le cristal (3,4) chacune de ces branches se décompose en 2 sous-branches désignées par a et b. Sept branches (ν_1 - ν_4 et ν_6 - ν_8) correspondent à des vibrations purement moléculaires (vibrations locales) et ont des fréquences supérieures à 700 cm^{-1} .

Dans le cas $\delta_a = \delta_b = 0$ et $\delta_c \neq 0$, les courbes de dispersion calculées pour ν_1 - ν_4 et ν_6 - ν_8 ont été vérifiées par l'analyse de la progression des fréquences des bandes infrarouges des paraffines normales (1,2).

Les 2 branches ν_5 et ν_9 (figure 6) sont des branches acoustiques auxquelles appartiennent les vibrations d'ensemble. ν_5 correspond aux vibrations dans le plan et ν_9 aux vibrations hors du plan carboné.

L'attribution des raies Raman observées pour l'hexatriacontane $\text{nC}_{36}\text{H}_{74}$ aux vibrations locales est présentée sur la figure 7.

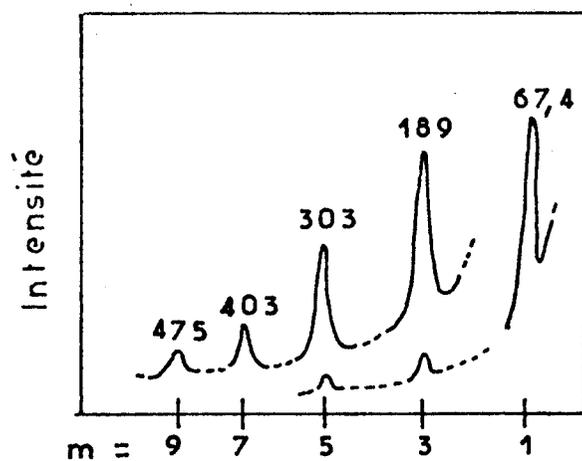
Les fréquences $\nu_5^a(\pi)$ et $\nu_5^b(\pi)$ ont été observées dans le spectre infrarouge du polyéthylène (11-13).

Les modes de la branche ν_5 dans la région $0 < \delta_c < \frac{\pi}{3}$ ont été observés dans les spectres Raman des paraffines normales à l'état solide (14-16).

L'exemple d'un tel spectre est présenté dans la figure 8 pour l'hexatriacontane normal, et qui donne également les fréquences calculées des modes LA.

Les bandes observées dans cette région pour une molécule de paraffine normale à n atomes correspondent aux modes caractérisés par $\delta_c = \frac{m\pi}{n}$ avec $m = 1, 2, \dots, n-1$ (19). A l'époque où nous avons obtenu le spectre Raman de très basse fréquence de l'hexatriacontane, on ne possédait pas de données expérimentales en absorption infrarouge et en diffusion Raman, relatives aux autres parties des branches ν_5 et ν_9 bien que ces courbes fussent en accord avec les données de diffusion inélastique des neutrons (17).

La bande observée par nous (figure 4) à 69 cm^{-1} est attribuée au mouvement longitudinal acoustique d'ordre 1 (mouvement accordéon) $\nu_9^a(\frac{\pi}{36})$.



- FREQUENCES LONGITUDINALES ACOUSTIQUES DE $C_{36}H_{74}$ -

Ordre de la vibration m	Fréquence calculées cm^{-1}	Fréquence observée cm^{-1}
1	65,9	67,4
3	189	189
5	306	303
7	403	403
9	473	475

FIGURE 8

Les raies dont les fréquences sont inférieures à la fréquence du mode accordéon ne peuvent pas être attribuées à la branche ν_9 dans la région $0 < \delta_c < \frac{\pi}{3}$ puisque la fréquence du mode accordéon est la plus basse attendue dans cette région. Ceci entraîne que ces raies Raman proviennent de la branche ν_9 dans la région $\frac{4\pi}{5} < \delta_c < \pi$. (Fig.9). Dans cette région la branche ν_9 consiste en des modes pour lesquels il y a couplage entre les modes de déformation du squelette et les modes de torsion. De tels modes sont caractérisés par la différence de phase $\delta_c = \frac{m\pi}{35}$ (m entier inférieur ou égal à 34) (19).

Les modes A_g , actifs en diffusion Raman, ont des valeurs impaires de m . Les attributions des raies Raman aux modes de vibrations de réseau rotationnel et aux modes de vibrations d'ensemble sont données dans les tableaux 1 et 2 respectivement. Les bandes à 6 et 9 cm^{-1} proviennent de vibrations de rotation de la longue molécule chaîne autour des axes perpendiculaires à la direction de la chaîne. On peut approcher les modes correspondants par les modes pour lesquels δ_c est proche de π (en fait $\frac{34\pi}{35}$). Leurs fréquences seront donc proches des fréquences $\nu_9^a(\frac{34\pi}{35})$ et $\nu_9^b(\frac{34\pi}{35})$. Les fréquences calculées $\nu_9^a(\frac{34\pi}{35})$ et $\nu_9^b(\frac{34\pi}{35})$ sont 5 et 8 cm^{-1} respectivement, fréquences qui correspondent bien aux bandes observées à 6 et 9 cm^{-1} . La première correspond à un mode de réseau de rotation par rapport à l'axe cristallographique b et la seconde à un mode de réseau de rotation autour de l'axe a .

Puisque l'on a 2 molécules par maille (20), 4 vibrations de réseau de rotation autour des axes a et b sont attendues au total. Les bandes à 6 et 9 cm^{-1} proviennent de mouvements de rotation en phase des 2 molécules de la cellule unité. Les 2 modes en opposition de phase correspondent à $\nu_5^a(\frac{34\pi}{35})$ et $\nu_5^b(\frac{34\pi}{35})$. Les fréquences calculées de ces modes sont pratiquement celles de $\nu_5^a(\pi)$ et $\nu_5^b(\pi)$.

Ces fréquences calculées sont

$$\nu_5^a(\pi) : 81 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_5^b(\pi) : 113 \text{ cm}^{-1}$$

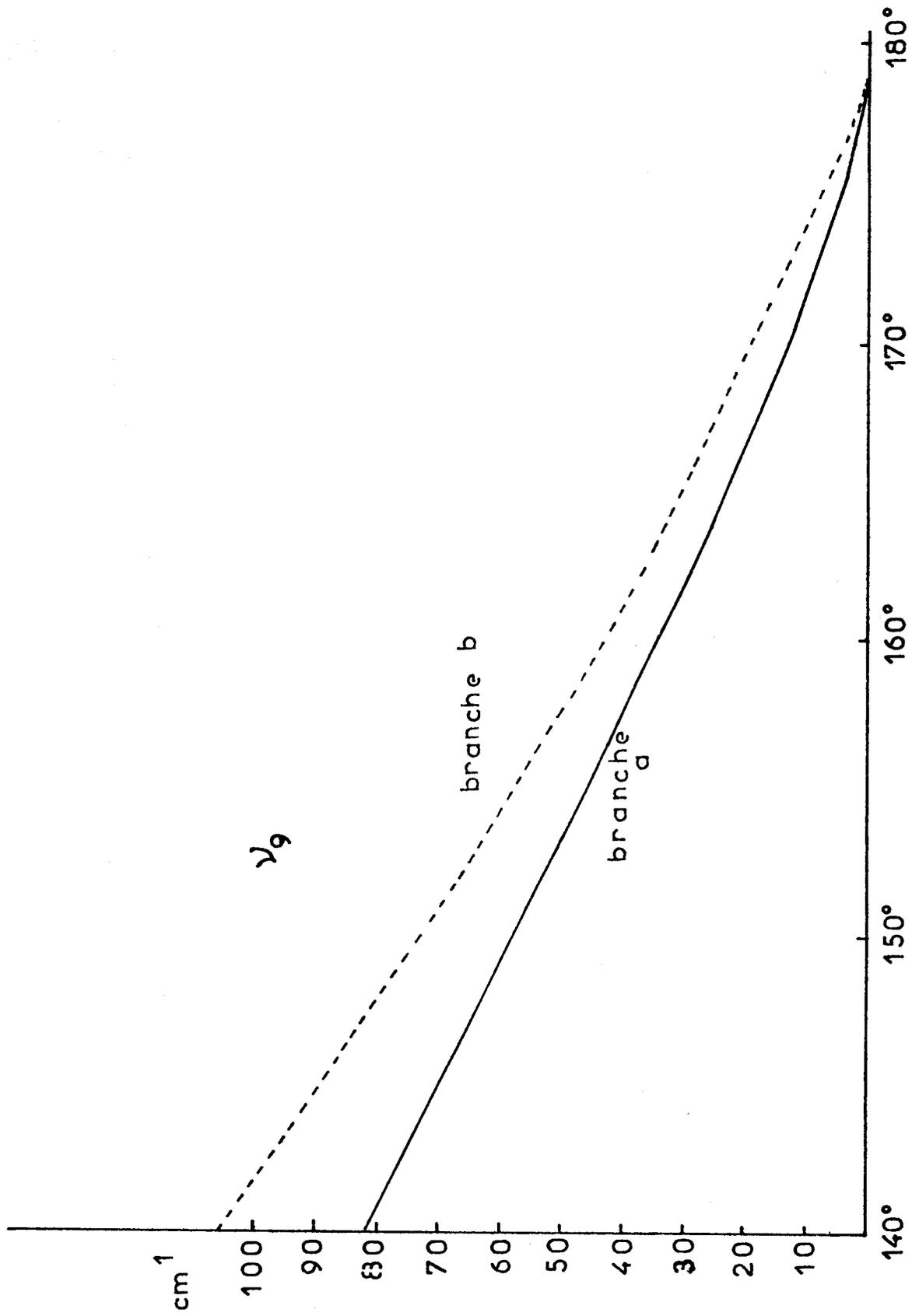


FIGURE 9

TABLEAU 1

Vibration de réseau de rotation de n-C₃₆H₇₄

Axe de rotation	Mode	fréquence calculée (cm ⁻¹)	fréquence observée (cm ⁻¹)
b	ν_9^a (34 π /35)	5	6
a	ν_9^b (34 π /35)	8	9
a	ν_5^a (34 π /35)	81	81
b	ν_5^b (34 π /35)	113	109
c	ν_5^a (0)	139	132
c	ν_5^b (0)	182	-



TABLEAU 2

Fréquences calculées et observées de ν_9 dans la région $\frac{4\pi}{5}\delta_c < \pi$
 pour l'hexatriacontane normal $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ -

Ordre de vibration m	Fréquence calculée (cm ⁻¹)		Fréquence observée (cm ⁻¹)	
	Branche a	Branche b	Branche a	Branche b
34	5	8	6	9
33	14	20	15	24
32	24	31	-	-
31	36	45	35	44
30	48	60	-	-
29	60	76	57	76
28	73	93	-	-

* $\delta_c = \frac{m\pi}{35}$



Les fréquences de ces modes, observées dans le spectre infrarouge sont 80 et 110 cm^{-1} respectivement (21).

Les bandes observées en Raman à 81 et 109 cm^{-1} sont attribuées à ces modes. La bande à 132 cm^{-1} (figure 10) peut être attribuée à $\nu_5^b(0)$ correspondant à un mode de réseau de rotation par rapport à l'axe cristallographique c. La fréquence d'un autre mode de réseau de rotation $\nu_5^a(0)$ par rapport à l'axe c est calculée à 182 cm^{-1} . Cette bande est certainement masquée par la bande plus intense à 189 cm^{-1} attribuée à $\nu_5^a(\frac{3\pi}{36})$. L'exemple précédent des spectres Raman de basse fréquence de l'hexatriacontane et l'attribution aux modes de vibration d'ensemble montre l'importance de l'apport des monochromateurs à faible taux de lumière parasite dans le domaine de la spectroscopie Raman expérimentale.

III.2-b) Spectres Raman de basse fréquence des alcanes linéaires $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ avec n pair ≥ 26 -

Les spectres Raman de basse fréquence des alcanes normaux $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ avec n pair = 26 à 44 ont également été enregistrés à la température de l'azote liquide. Ces substances présentent diverses formes polymorphes. Elles peuvent cristalliser dans une forme orthorhombique ou 2 formes monocliniques différentes surtout lorsque $n > 28$. Dans chaque cas la sous-cellule qui décrit la répétition des groupements CH_2 est orthorhombique et isostructurale du polyéthylène. Les projections de la sous-cellule et des chaînes dans des formes variées de $n\text{C}_{36}\text{H}_{74}$ et $n\text{C}_{94}\text{H}_{190}$ ont été présentées par F. KHOURY et ses collaborateurs (22).

Plusieurs séries de raies ont été observées en plus de celles correspondant au mode accordéon (figure 11). Des exemples de spectres sont présentés en annexe A. Les fréquences observées et les attributions sont données dans le tableau 3. A partir de ces résultats, il est possible de construire la courbe de dispersion de ν_g dans la région $\frac{4\pi}{5} < \delta_c < \pi$. Les 2 branches a et b expérimentales sont comparées avec les branches théoriques dans la figure 12.

Les effets du polymorphisme sur les modes longitudinaux acoustiques actifs en Raman, ont été étudiés en détail par F. KHOURY et ses collaborateurs (22).

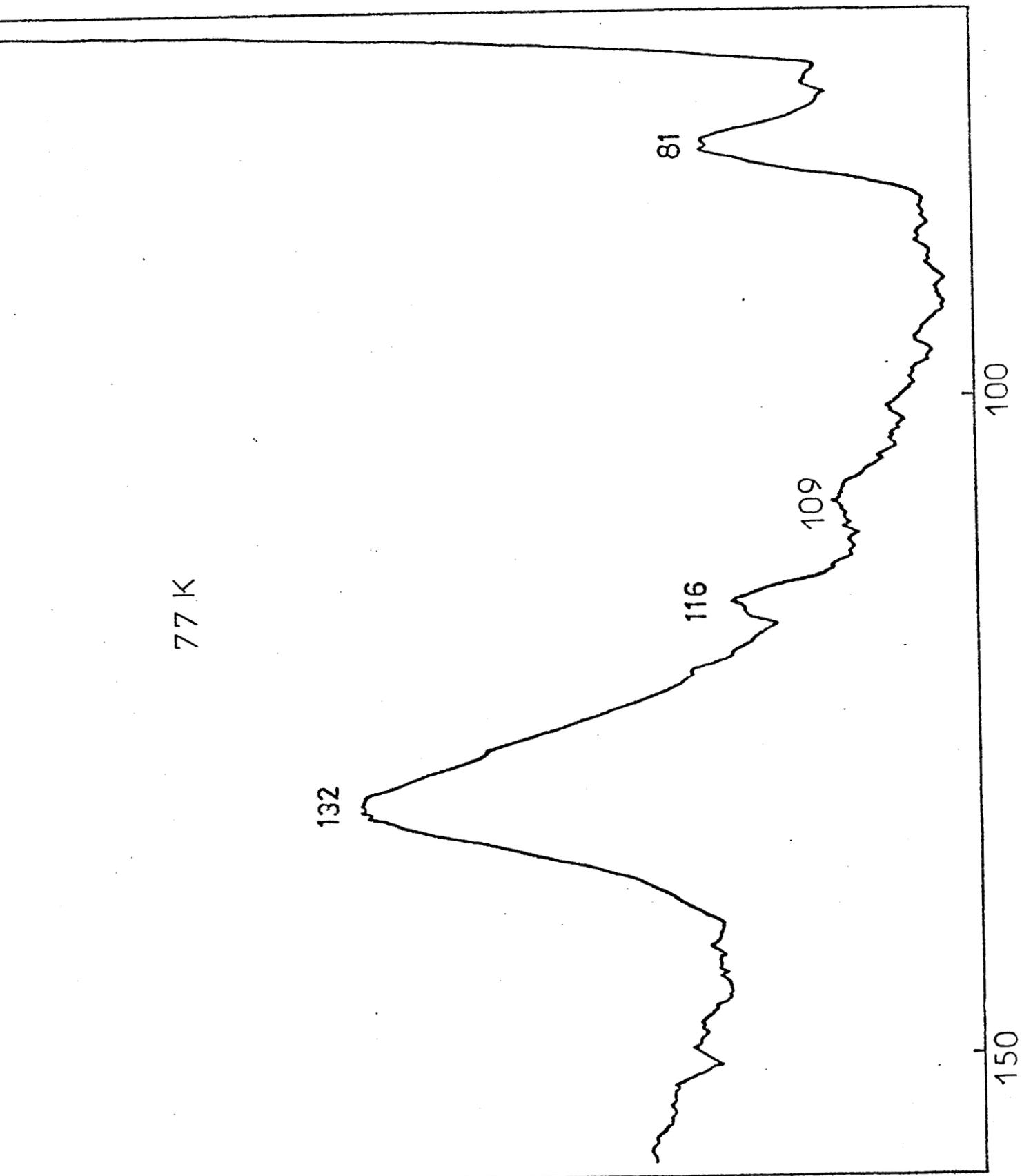


FIGURE 10

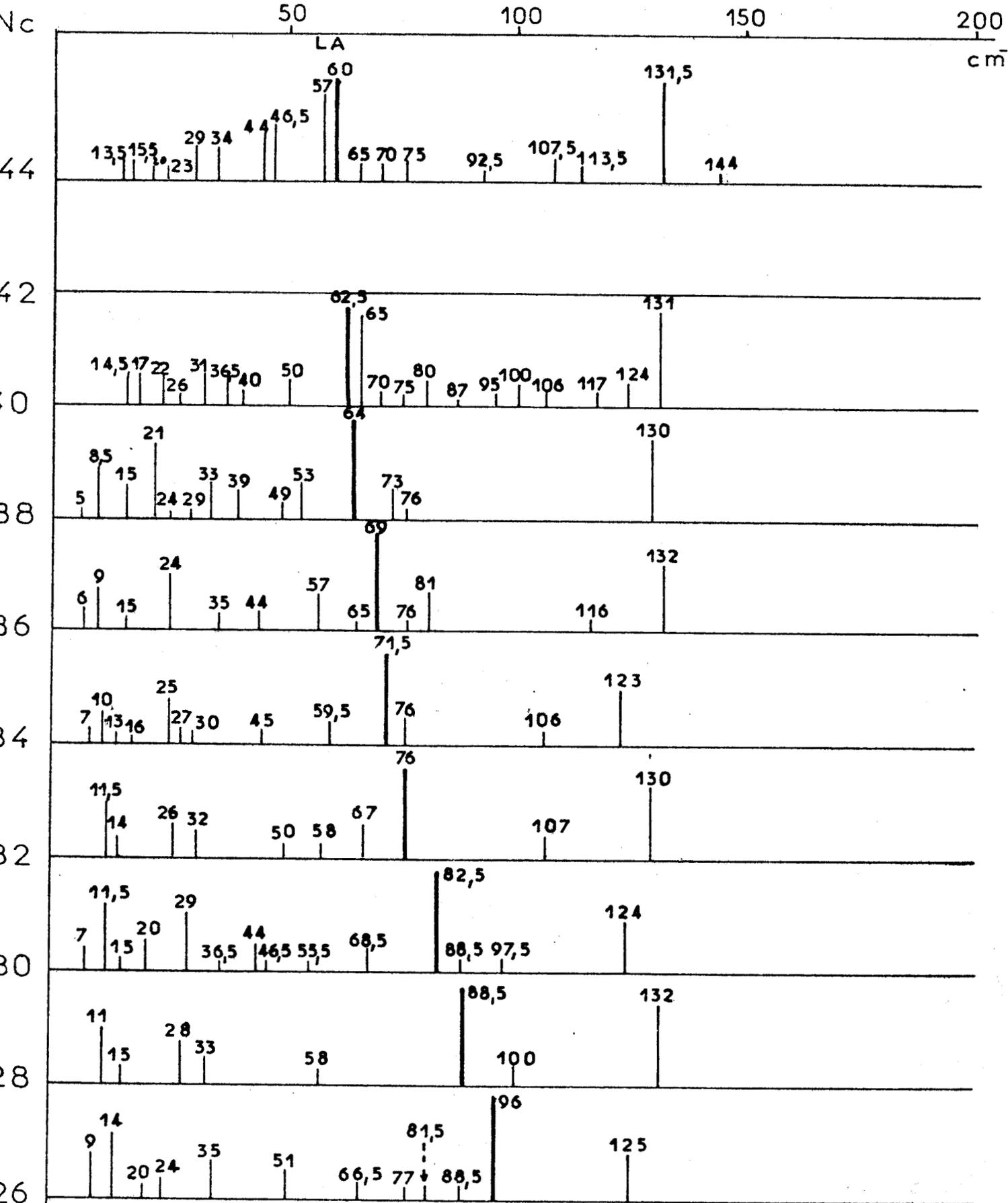
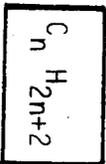


FIGURE 11



TABLEAU 3

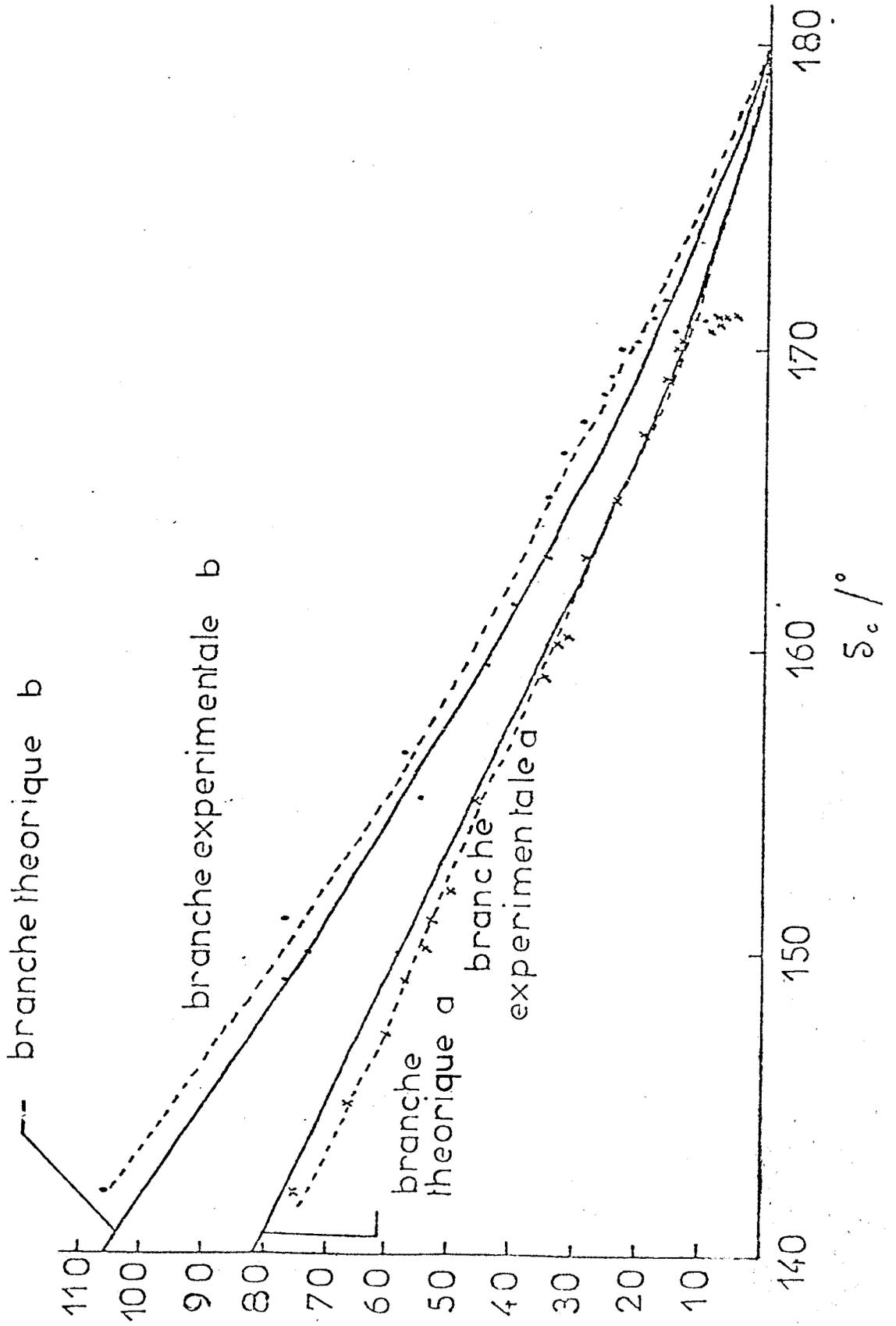


$$\delta = \frac{m \pi}{n-1}$$

n	$\nu_9^a [(\frac{n-2}{n-1})\pi] \text{ cm}^{-1}$	$\nu_9^b [(\frac{n-2}{n-1})] \text{ cm}^{-1}$	$\nu_9^a [(\frac{n-3}{n-1})] \text{ cm}^{-1}$	$\nu_9^b [(\frac{n-3}{n-1})] \text{ cm}^{-1}$	$\nu_9^a [(\frac{n-5}{n-1})] \text{ cm}^{-1}$	$\nu_9^b [(\frac{n-5}{n-1})] \text{ cm}^{-1}$	$\nu_9^a [(\frac{n-7}{n-1})] \text{ cm}^{-1}$	L.A.1	$\nu_b^5 (\pi)$	$\nu_b^5 (0)$
26	9	14	24	35	51	77		96		125
28		12		33				88,5	100	132
30	7	11,5	20	29	44	55,5		82,5		124
32		11,5		26				76	107	130
34	7	10	16	25			59,5	71,5	106	123
36	6	9	15	24	35	44	57	69		132
38	5	8,5	15	21	33	48	53	64		130
40			14,5	17	31	40	50	62,5	106	131
44			13,5	15,5	29	34	46,5	50	107,5	131,5



FIGURE 12



Ils ont remarqué que les fréquences de ces modes étaient fonction de l'orientation de l'axe de la chaîne par rapport aux plans contenant les groupements méthyl terminaux et également fonction de la longueur de la chaîne.

Ils en ont conclu que les différences dans les fréquences étaient associées aux variations dans l'empilement des groupes terminaux dues aux différences dans les formes cristallines.

En ce qui concerne les attributions aux modes de réseau de rotation dans les alcanes normaux orthorhombiques et le polyéthylène, il existe de profonds désaccords dans la littérature récente. Ces attributions sont résumés dans le tableau 4.

Récemment B. FANCONI⁽²³⁾ a présenté de nouvelles données de spectroscopie Raman à basse température sur les alcanes orthorhombiques $nC_{36}H_{74}$ et $nC_{16}H_{34}$.

Sur la base de ces données et des attributions existantes, il a tenté de donner une réponse définitive au problème des attributions aux modes de réseau de rotation pour les alcanes normaux orthorhombiques et le polyéthylène. Cependant, il convient de souligner que d'autres arguments sont nécessaires et en particulier des mesures de polarisation sur monocristaux.

TABLEAU 4

AUTEURS	COMPOSES	FREQUENCE OBSERVEE cm^{-1}	TEMPERATURE/K	ATTRIBUTIONS ^a
Vergoten et al. (réf. 36)	$n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$	132	77	b_{3g} mode de rotation
Olf and Fanconi (réf. 10)	n-alcane orthorhombiques $\text{C}_{13}\text{-C}_{36}$	122	165	b_{3g} mode de rotation Fréquence indépendante de la longueur de la chaîne.
Wu and Nicol (réf. 37)	$n\text{-C}_{23}\text{H}_{48}$ $n\text{-C}_{44}\text{H}_{90}$	138 132 128 104	77	a_g mode de rotation b_{3g} " " a_g " " mode ne figurant pas au centre de la zone (b).
Harley et al. (réf. 38)	polyéthylène	137 108	77	a_g mode de rotation (études de polarisation) b_{3g}

(a) les espèces de symétrie se rapportent au groupe ponctuel D_{2h} du polyéthylène

(b) ce mode se trouve sur la branche v_5^b près du point de phase $(0,0,\pi)$ et sa fréquence doit être pratiquement identique à celle du mode de translation b_{2u} du polyéthylène.



III.3 - SPECTRES RAMAN DE BASSE FREQUENCE ET CALCUL DES FREQUENCES
DES VIBRATIONS INTRA ET INTERMOLECULAIRES DES ALCANES
LINEAIRES TRICLINIQUES. DETERMINATION DE LA COURBE DE
DISPERSION DU POLYMETHYLENE TRICLINIQUE ET CLASSIFICATION
DES MOUVEMENTS D'ENSEMBLE -

Selon la littérature, les alcanes linéaires $C_n H_{2n+2}$ avec n pair = 8 à 24, cristallisent dans le système triclinique avec une molécule par maille (24-30).

Les spectres Raman de basse fréquence de ces alcanes ont été enregistrés à la température de 173 K. Des exemples de ces spectres sont présentés en annexe B. Les raies Raman observées sont données de façon schématique dans la figure 13 et les fréquences correspondantes sont regroupées dans le tableau 5. H.G. OLF et B. FANCONI (10) ont observé des spectres semblables mais la résolution spectrale était insuffisante pour qu'ils puissent séparer les raies des doublets formant les séries 1 et 2 et 3 et 4. La détermination des coordonnées atomiques n'a été effectuée que pour nC_8H_{18} (28). On ne possède pas de données atomiques pour les autres paraffines tricliniques, pour lesquelles le même empilement moléculaire a été supposé. Les distances CC et CH ont été prises égales à 1,53 et 1,09 Å respectivement. Les angles CCC et CCH ont pour valeurs 112,5° et 109,5° respectivement. En ce qui concerne l'octadécane normal $C_{18}H_{38}$, les constantes de réseau observées à 21° par A. MULLER et K. LONSDALE (31) sont :

$$\begin{array}{lll} a = 4,285 \text{ \AA} & b = 4,820 \text{ \AA} & c = 23,070 \text{ \AA} \\ \alpha = 91,1^\circ & \beta = 92,1^\circ & \gamma = 107,3^\circ \end{array}$$

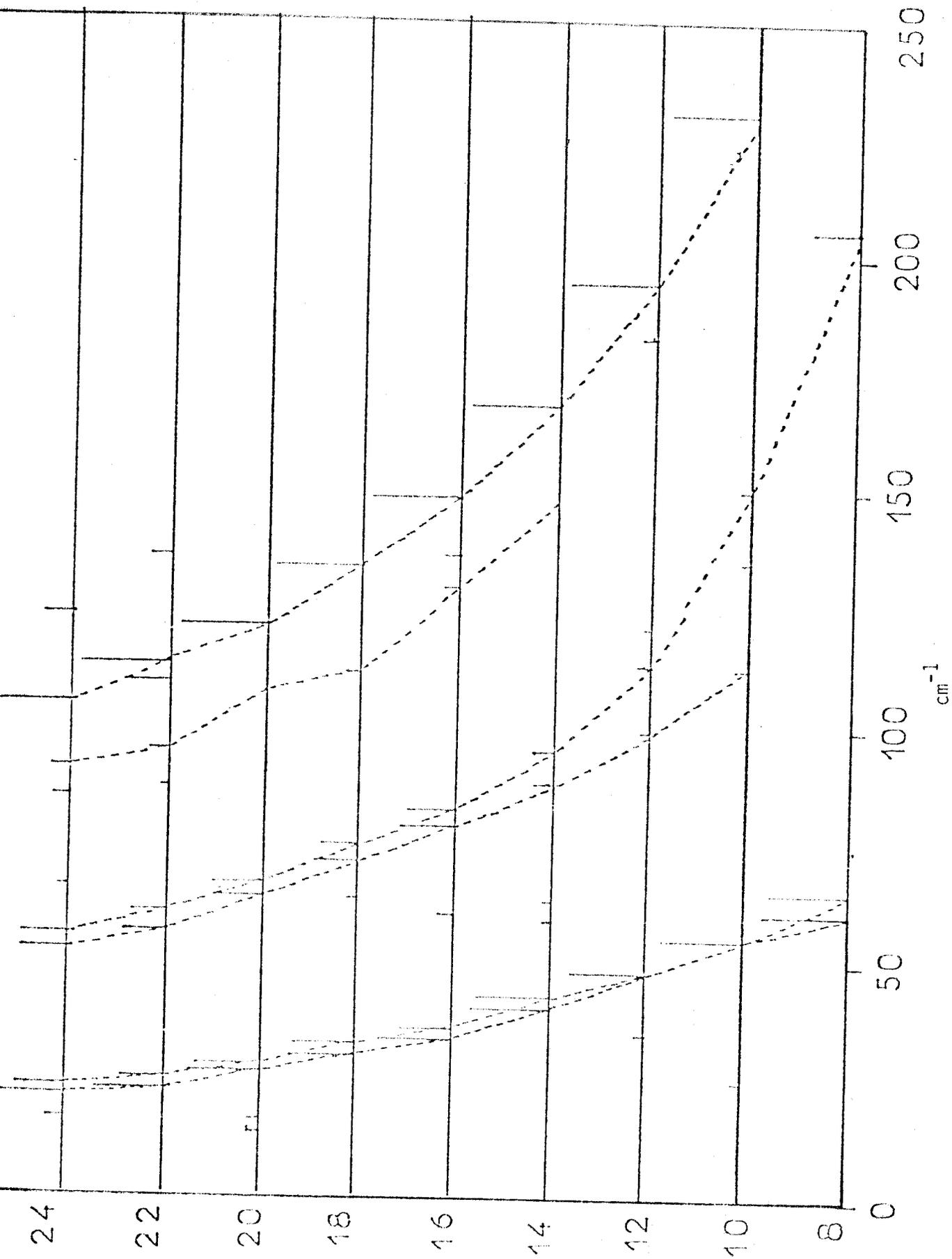


FIGURE 13

BPS
LILLÉ

TABLEAU 5

Fréquences Raman observées pour les paraffines tricliniques (cm^{-1})

Séries de raies													
	1		2		3		4		5		6		
N°													
$\text{C}_{24}\text{H}_{50}$	16	21		23		52		55	65	84	90	103	123
$\text{C}_{22}\text{H}_{46}$		22,5		25		56		60	64	86	94	108,5	135
$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	14	16,5	26,5	28		63		66			107	120,5	
$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$		30		32	63	70,5		74			111	133,5	149
$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$		33,5		35,5	60	78		82			129	148	179
$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$		40		42	58	87		94			147	168	
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$		35	47,5			62,5							
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	25		55			99		113	121			182,5	194
C_8H_{18}		60		64,5		113	135	150				230	282



Les constantes obtenues dans l'hypothèse précédente sont :

$$a = 4,22 \text{ \AA} \quad b = 4,79 \text{ \AA} \quad c = 23,556 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 91,7^\circ \quad \beta = 77,4^\circ \quad \gamma = 105,8^\circ$$

Si l'on choisit pour axes a, b et c les axes (-1,0,0), (0,-1,0) et (-1,0,-1), on obtient alors comme constantes du réseau :

$$a = 4,22 \text{ \AA} \quad b = 4,79 \text{ \AA} \quad c = 23,026 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 91,1^\circ \quad \beta = 92,0^\circ \quad \gamma = 105,8^\circ$$

Ces valeurs approchent de 1,5 % les valeurs de A. MULLER et K. LONSDALE⁽³¹⁾.
Puisque ces alcanes cristallisent avec une molécule par maille située dans un site de symétrie C_3 , on s'attend à observer 3 raies Raman de réseau de rotation en plus des vibrations intramoléculaires de squelette d'espèces gérée.

Les fréquences de vibration des modes actifs en Raman de l'octane normal à l'octadécane normal ont été calculées dans l'approximation harmonique en utilisant les constantes de force de J.H. SCHACHTSCHNEIDER et R.G. SNYDER⁽³²⁾ pour champ de force intramoléculaire et le potentiel de D.E. WILLIAMS série IV⁽³³⁾ pour champ de force intermoléculaire. Le champ de force de SCHACHTSCHNEIDER et SNYDER a été modifié pour obtenir un meilleur accord entre les fréquences calculées et observées pour le cristal d'octane normal. Les constantes de force intramoléculaires obtenues sont données dans le tableau 6. Leurs définitions sont données dans le travail de SCHACHTSCHNEIDER et SNYDER⁽³²⁾. Les unités sont la mdyne/Å pour les constantes de valence, la mdyne/rad pour les constantes d'interaction valence-déformation angulaire et la mdyne.Å/(rad)² pour les constantes de déformation angulaire et de torsion. Les constantes de force entre parenthèses n'ont pas été raffinées. En ce qui concerne le champ de force intermoléculaire, la fonction utilisée a la forme :

$$V(r) = A \exp(-Br) - Cr^{-6}$$

Les constantes A, B et C ainsi que la distance maximale d'interaction sont les suivantes :

constante de force	(a)	(b)	constante de force	(a)	(b)
1. K_R	4.704	4.675	17. F'_Y	0.023	0.062
2. F_R	0.039	0.033	18. $F_{Y\omega}$	-0.124	0.092
3. K_d	4.546	4.537	19. H_ω	0.901	1.118
4. F_d	0.016	-0.022	20. f_ω^t	0.093	0.095
5. K_R^I	4.423	4.260	21. $f_{\beta\omega}^t$	0.072	0.124
6. K_R^{II}	4.329	4.376	22. $f_{\beta\omega}^g$	-0.058	-0.054
7. F_R	0.064	0.109	23. f_β^t	0.106	0.113
8. $F_{R\beta}$	0.261	0.180	24. f_β^g	-0.024	-0.023
9. F'_{RY}	-0.004	-0.053	25. $f_{\beta Y}^t$	-0.002	(-0.002)
10. $F_{R\omega}$	0.351	0.346	26. $f_{\beta Y}^g$	0.002	(0.002)
11. H_α	0.540	0.531	27. $f_Y^{t''}$	-0.001	(-0.001)
12. H_δ	0.550	0.515	28. $f_Y^{g''}$	0.001	(0.001)
13. H_β	0.637	0.664	29. h_β^e	-0.002	(-0.002)
14. F_β	-0.017	-0.048	30. h_β^c	-0.003	(-0.003)
15. H_Y	0.666	0.667	31. $Y(C-C)$	0.072	0.072
16. F_Y	-0.016	-0.019	32. $Y(CH_3)$	0.072	0.064

TABLEAU 6 : Constantes de force intramoléculaire des paraffines tricliniques

(a) Référence 32 -

(b) nos résultats -



	A	B	C	D max. (Å)
paires H...H	2654,00	-3,740	27,30	3,5
paires C...C	83630,00	-3,600	568,00	4,5
paires C...H	8766,00	-3,670	125,00	4,0

Les unités sont telles que V soit exprimé en K cal/mole et r en Å. Les constantes de force sont évaluées en prenant les dérivées seconde de la courbe de potentiel.

Les équations séculaires à résoudre sont construites sur la base des coordonnées internes de symétrie locale et 6 coordonnées externes consistant en 3 translations d'ensemble et 3 rotations d'ensemble de la molécule. Les fréquences calculées sont reportées dans la figure 14. Elles sont comparées avec les fréquences observées dans le tableau 7.

Dans la figure 15 sont représentés les déplacements cartésiens des atomes du squelette carboné de l'hexadécane normal hors des vibrations actives en spectroscopie Raman de basse fréquence. Les 2 séries de plus basse fréquence sont attribuées aux vibrations de réseau de rotation R_x et R_y par rapport aux 2 axes x et y qui sont les axes perpendiculaires à l'axe z de la chaîne. L'axe x se trouve dans le plan du squelette et l'axe y lui est perpendiculaire. Ces 2 modes sont très couplés dans les paraffines normales supérieures au dodécane. Les séries 1 et 2 observées correspondent bien à ces 2 modes. Les fréquences de R_x et R_y sont très proches. Ceci signifie que les vibrations de réseau de rotation autour des axes perpendiculaires à l'axe de la chaîne ont lieu dans un champ quasi isotrope.

Dans le tableau 7, LA-1 signifie vibration longitudinale acoustique d'ordre 1 ou vibration accordéon. IPB-m signifie vibration de déformation de squelette dans le plan de celui-ci (courbe ν_5 dans la région $\delta > \frac{\pi}{2}$).

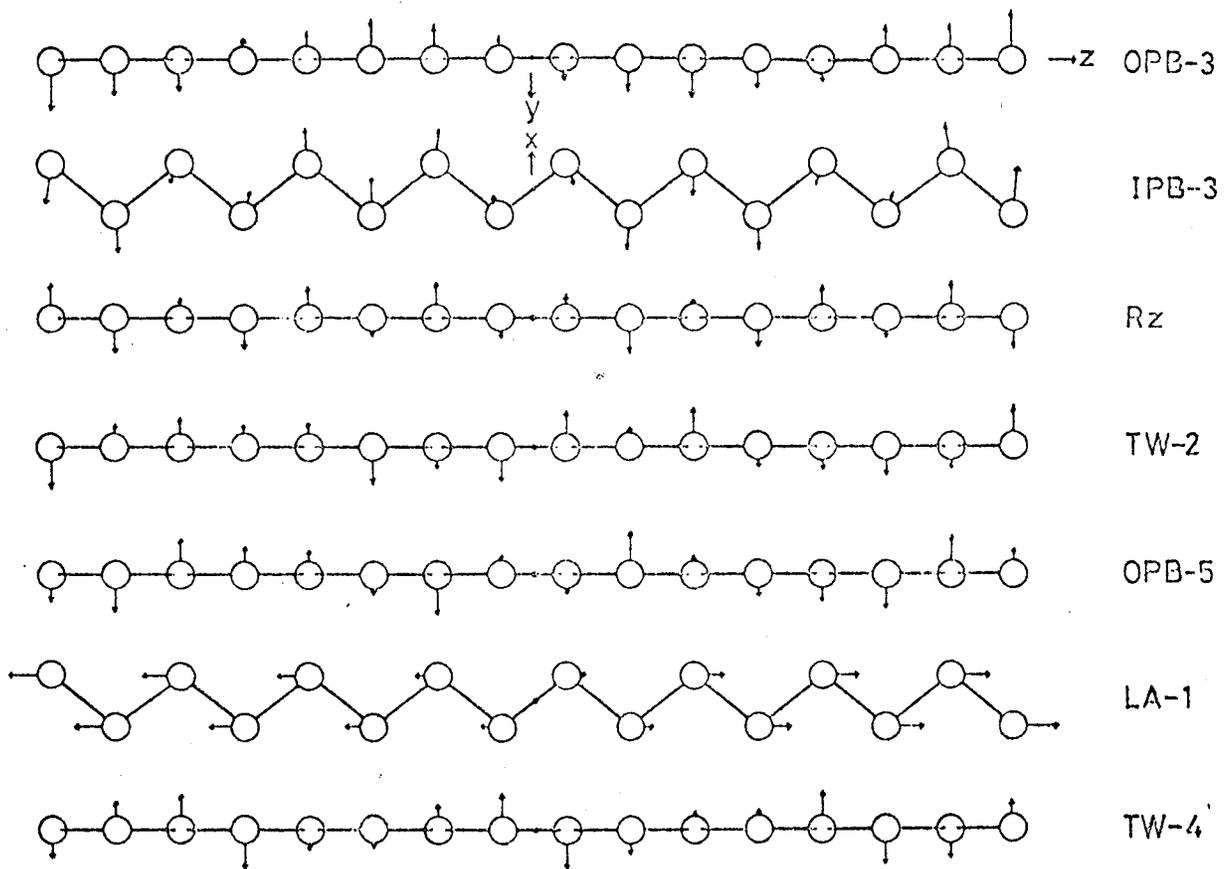


FIGURE 13



Fréquences calculées et observées sur les paraffines normales tricliniques (cm^{-1})

Mode	différence de phase	C_8H_{18}		$C_{10}H_{26}$		$C_{12}H_{26}$		$C_{14}H_{30}$		$C_{16}H_{34}$		$C_{18}H_{38}$	
		calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.
R_y	$n\pi/(n+1)$	59,9	60	53,0	55	45,8	47,5	40,2	40	35,2	33,5	30,8	30
R_x	$n\pi/(n+1)$	68,9	64,5	59,6	55	49,1	47,5	42,4	42	37,1	35,5	33,1	32
R_z	0	101,1		97,1		109,1		104,6		102,4		100,0	
TW-2	$2\pi/(n-2)$	178,5		155,9		136,7		125,8		117,5		123,8	
TW-4	$4\pi/(n-2)$	-		-		188,4	182,5	173,1		160,1		149,0	
TW-6	$6\pi/(n-2)$	-		-		-		-		191,9		180,2	
OPB-3	$(n-4)\pi/(n-2)$	138,8		114,9	113	94,7	99	87,1	87	78,5	78	70,5	70,5
OPB-5	$(n-6)\pi/(n-2)$	-		179,5		162,9		146,0	147	132,9	129	110,9	111
OPB-7	$(n-8)\pi/(n-2)$	-		-		-		186,3		174,9		163,5	
OPB-9	$(n-10)\pi/(n-2)$	-		-		-		-		-		190,2	
LA-1	π/n	284,4	282	231,6	238	195,3	194	169,4	168	149,8	148	134,4	133,5
IPB-3	$(n-3)\pi/(n-1)$	209,4	206	148,2	150	114,2	113	93,5	94	80,1	82	71,0	74
IPB-5	$(n-5)\pi/(n-1)$	-		-		285,2		221,4		178,6	179	145,9	149
IPB-7	$(n-7)\pi/(n-1)$	-		-		-		-		323,9		269,3	
torsion méthyl		263,7		263,1		263,0		263,4		263,2		262,2	

n est le nombre d'atomes de carbone dans la molécule

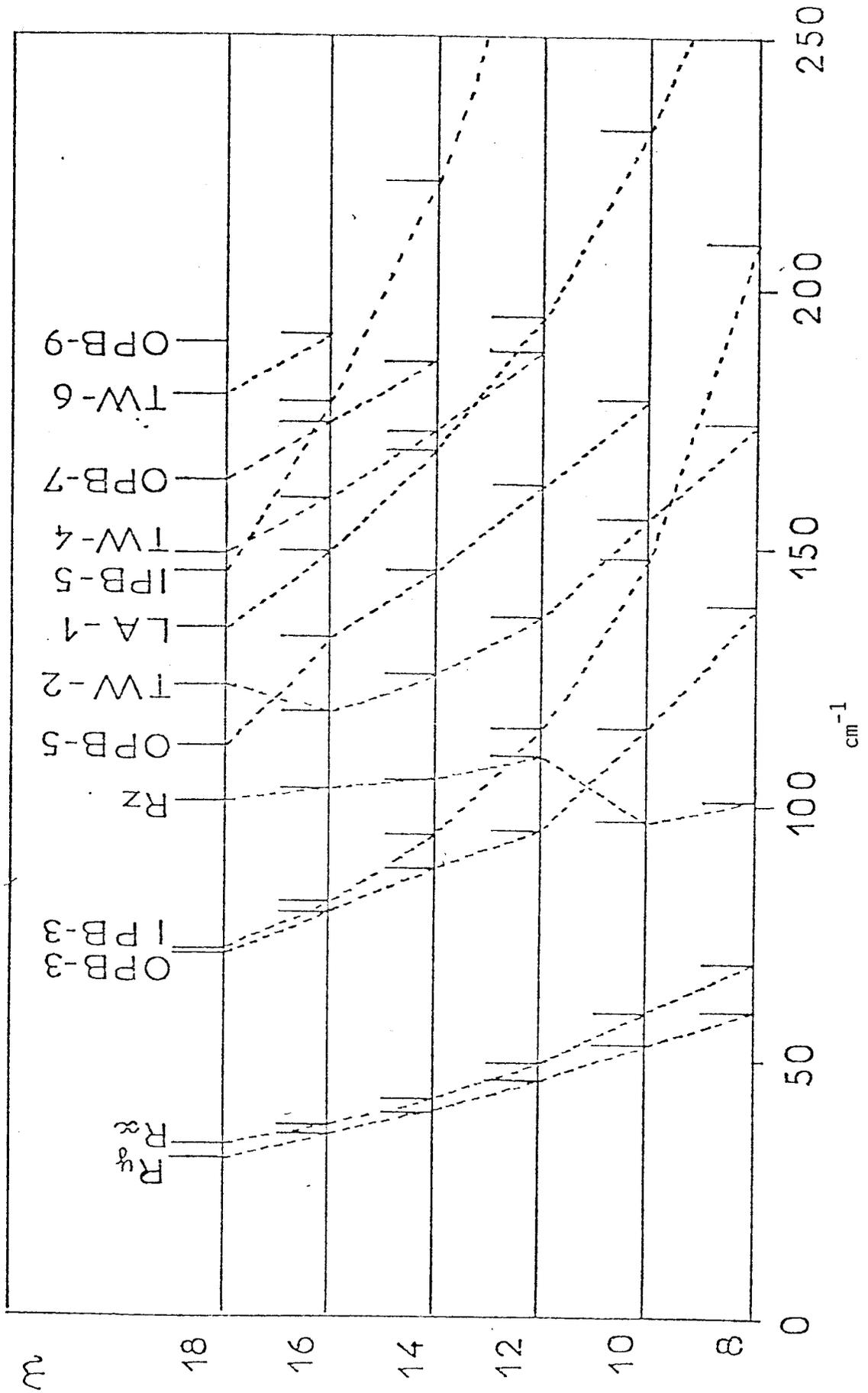


FIGURE 14



IP-m est actif en Raman lorsque m est impair et actif en infrarouge lorsque m est pair. IPB-m est caractérisé par la différence de $(n-m)\pi/(n-1)$ où n est le nombre d'atomes de carbone, sauf pour IPB-1 qui correspond à R_y . OPB-m signifie vibration de déformation de squelette hors du plan (courbe ν_9 dans la région $\delta > \frac{\pi}{2}$). La différence de phase est $(n-m-1)\pi(n-2)$, sauf pour OPB-1 qui correspond à R_x . R_z et Tw-m correspondent à la branche ν_9 dans la région $\delta < \frac{\pi}{2}$. R_z est la vibration de réseau de rotation autour de l'axe de la chaîne. La différence de phase correspondante est zéro. Tw-m est la vibration d'ensemble de torsion, caractérisé par la différence de phase $m\pi/(n-2)$

A partir de ces résultats, il est possible de déduire les courbes de dispersion des modes ν_5 et ν_9 du cristal de polyméthylène triclinique (Fig.15). Ces courbes de dispersion ainsi obtenues peuvent être utilisées pour estimer les fréquences d'autres paraffines tricliniques pour lesquelles le calcul n'a pas été effectué. Les fréquences de vibration du cosane $nC_{20}H_{42}$ et du tétracosane $nC_{24}H_{50}$ calculées de cette façon sont en bon accord avec les fréquences observées dans les 6 séries de raies. Le calcul permet donc d'interpréter de façon satisfaisante les 6 séries observées dans le spectre Raman de basse fréquence des paraffines tricliniques. Les attributions sont en accord partiel avec celles données par H. OLF et B. FANCONI ⁽¹⁰⁾

L.C. BRUNEL et D.A. DOWS ⁽³⁴⁾ ont observé des raies Raman faibles à 53 cm^{-1} pour nC_6H_{14} et $47,5 \text{ cm}^{-1}$ pour nC_8H_{18} à 20 K. Ces raies qui glissent vers les hautes fréquences en s'élargissant lorsque la température croît, ont été attribuées par eux aux vibrations de réseau de rotation par rapport à l'axe de plus petit moment d'inertie. Notre calcul donne à cette vibration la fréquence $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$. Pour expliquer ce désaccord, B. FANCONI ⁽³⁵⁾ a enregistré le spectre Raman de basse fréquence de $nC_{16}D_{34}$ à 120 K et conclut que la bande qu'il a observée à 45 cm^{-1} peut être attribuée au mode de réseau de rotation par rapport à l'axe de la chaîne, le mode correspondant dans $nC_{16}H_{34}$ ayant la fréquence 62 cm^{-1} . Cependant, de même que dans le cas des alcanes linéaires orthorhombiques, des mesures expérimentales supplémentaires sont nécessaires pour atteindre une réponse définitive.

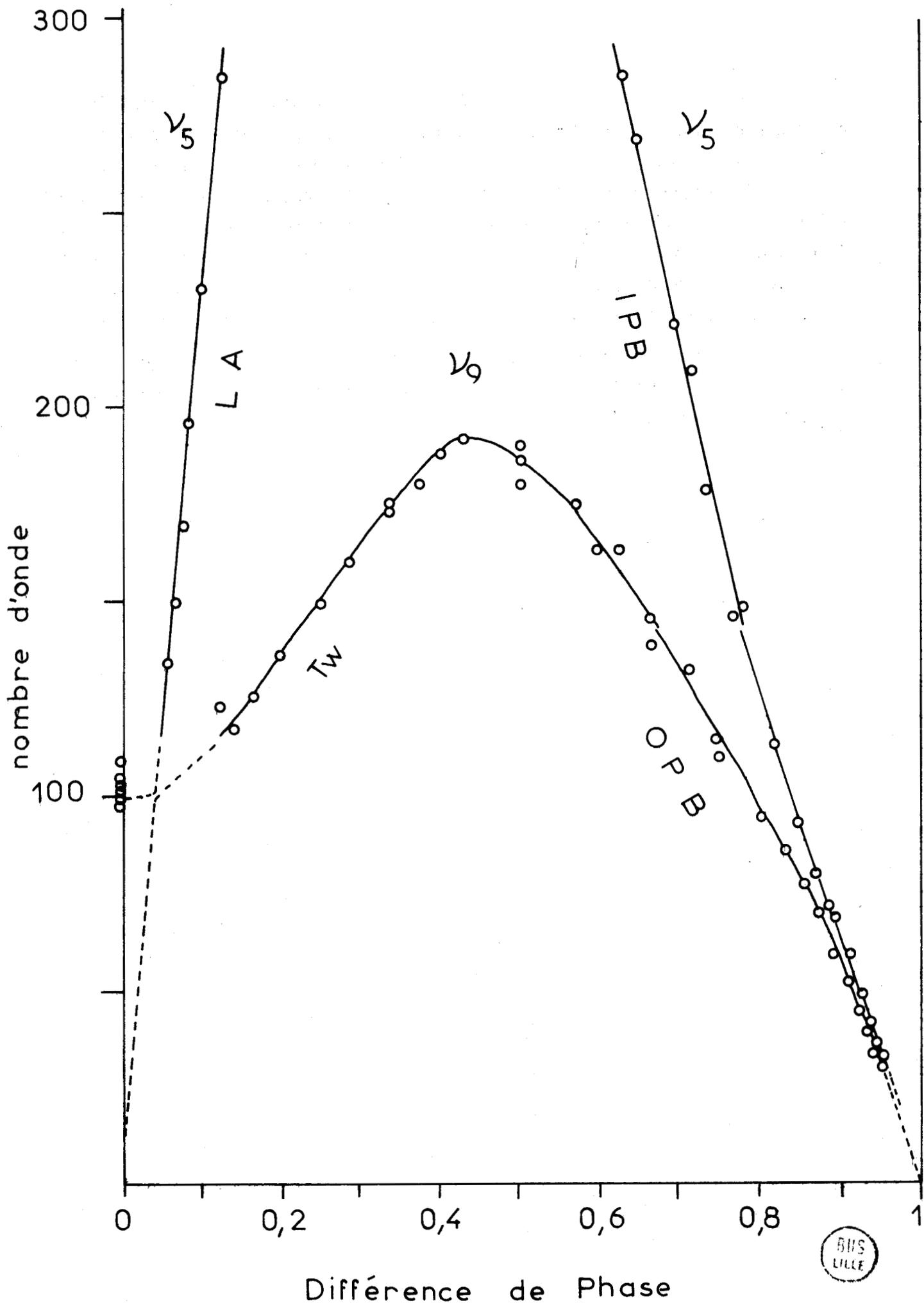


FIGURE 15



Les vibrations d'ensemble sont de 4 types et sont décrites dans le cas des paraffines paires tricliniques dans les figures 16 et 17. Quand la molécule chaîne est libre, R_x (OPB-1) et R_y (IPB-1) sont des rotations pures et ont pour fréquence zéro. OPB-3 et IPB-3 ont des fréquences différentes mais faibles à l'état libre. Les constantes de force relatives à ces 2 séries sont d'origine intermoléculaire. Du point de vue des interactions intermoléculaires, R_x se comporte comme R_y et OPB-3 se comporte comme IPB-3. C'est pour cette raison que leurs fréquences sont très proches pour les longues paraffines.

Pour les cristaux de paraffines normales tricliniques, nous possédons maintenant suffisamment d'information pour comprendre la situation générale de toutes les vibrations d'ensemble.

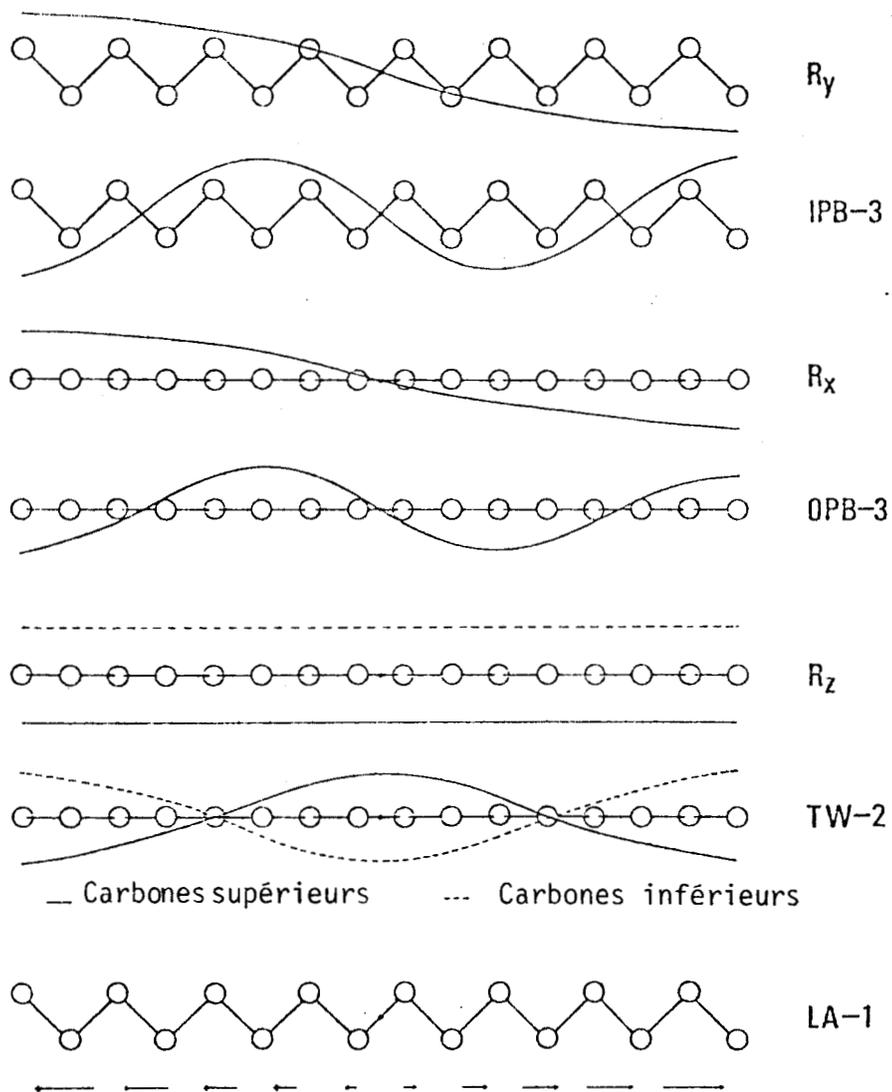


FIGURE 16 : Représentation schématique de quelques vibrations d'ensemble des alcanes linéaires tricliniques -



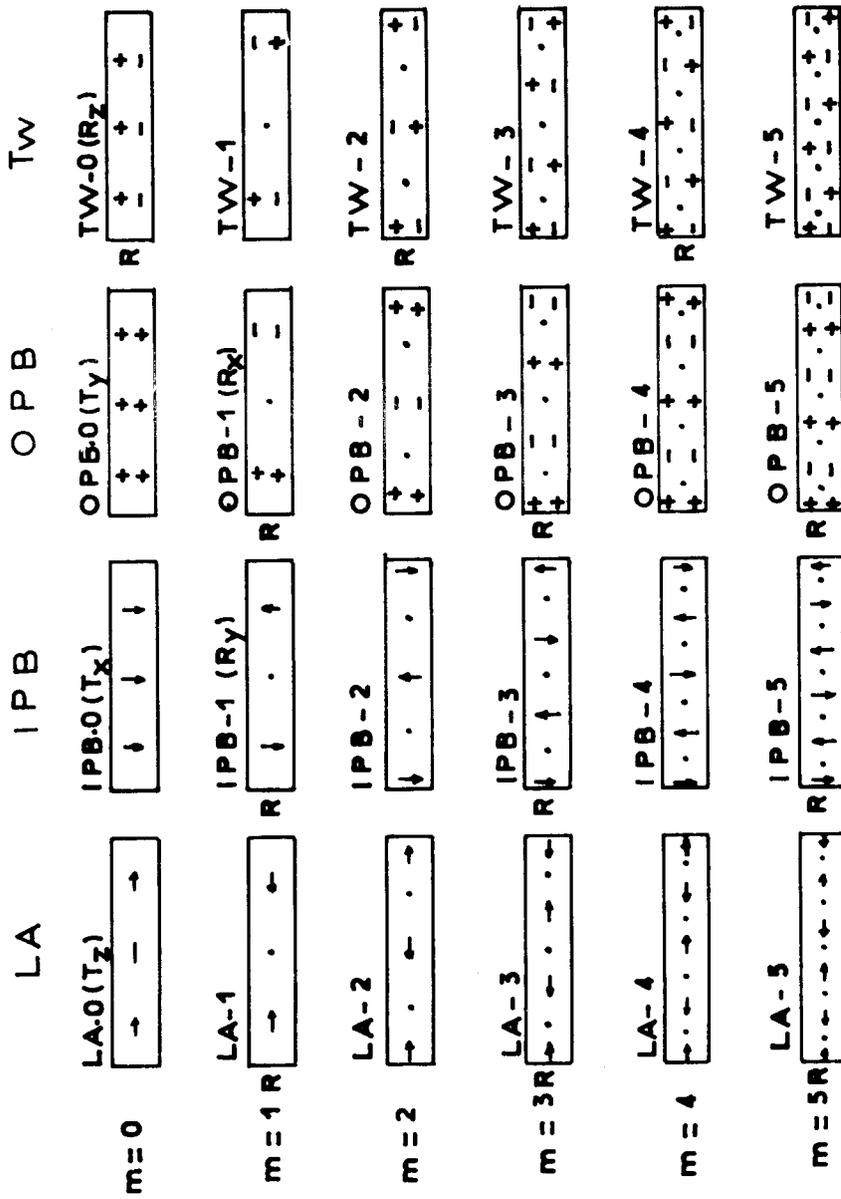


FIGURE 17

- CHAPITRE IV -

MOUVEMENTS D'ENSEMBLE DANS LES ACIDES
GRAS SATURES

IV.1- INTERET DES ACIDES GRAS : LEUR IMPORTANCE BIOLOGIQUE -

Les animaux produisent toute leur énergie pratiquement par oxydation des sucres et des graisses. Si l'on connaît depuis longtemps le mécanisme de l'oxydation des sucres, par contre, il n'y a que peu de temps que l'on possède celui des graisses.

Les substances appelées graisses sont une combinaison d'un acide gras et d'un alcool tel le glycérol. La partie combustible est l'acide gras. Les graisses jouent un rôle prépondérant dans la nutrition humaine et animale. Elles constituent des composants de valeur calorifique élevée et sont des réserves pour l'organisme qui, avant de les utiliser doit les dégrader. Le métabolisme des graisses est décrit par D.E. GREEN ⁽¹⁾.

Tous les acides gras qui composent les graisses naturelles ont un nombre pair d'atomes de carbone. Ce fait s'explique si l'on se souvient qu'ils sont biosynthétisés à partir de radicaux acétyles (unités C_2). Par contre, on ne peut expliquer simplement pourquoi l'on trouve le plus souvent dans la nature les acides palmitique $CH_3(CH_2)_{14}CO_2H$ et stéarique $CH_3(CH_2)_{16}CO_2H$.

L'étude structurale des acides apparaît donc nécessaire pour qui s'intéresse aux propriétés physicochimiques et fonctions biologiques des graisses et membranes lipidiques.

IV.2- POLYMORPHISME DES ACIDES GRAS -

Les acides carboxyliques linéaires saturés et leur polymorphisme ont fait l'objet de nombreuses études structurales par rayons X.

Elles ont été essentiellement le fait de E. Von SYDOW et ses collaborateurs (2-11) de l'Institut de Chimie de l'Université d'Uppsala (Suède). D'autres travaux plus ponctuels sont néanmoins à citer (12-21).

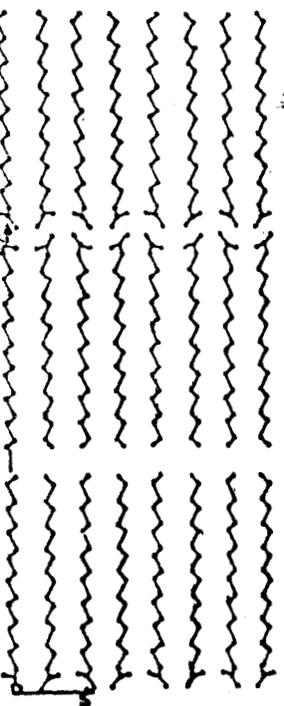
Les acides gras normaux présentent diverses formes polymorphes qui sont fonctions de la température, de la pureté de l'acide et de la façon dont il a été cristallisé.

Les acides avec un nombre pair d'atomes de carbone peuvent exister sous trois formes cristallines différentes notées A, B et C. Les acides avec un nombre impair d'atomes de carbone peuvent se présenter sous trois ou quatre formes différentes désignées par A', B' et C' (et parfois D'). Les figures 1 et 2 présentent l'arrangement des molécules dans chacune de ces formes. La notion de "sous cellule" est particulièrement intéressante pour décrire l'empilement des chaînes. La sous cellule est la cellule qui donne la répétition dans la chaîne hydrocarbonée (répétition des groupements méthylènes). Elle donne également la répétition de la chaîne elle-même. En ce qui concerne les acides gras, il existe deux types de sous cellules (figure 3) :

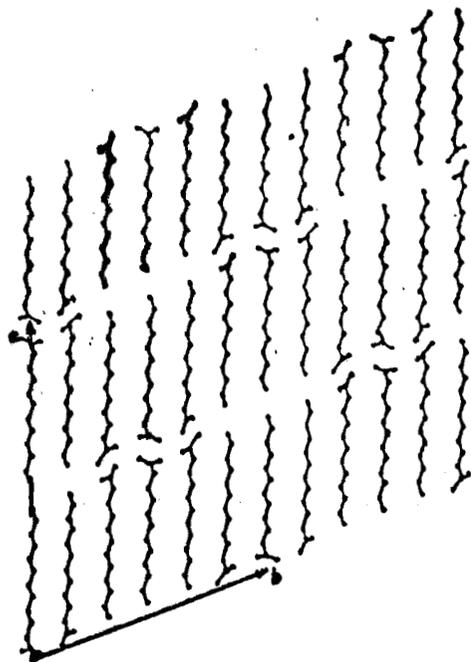
- la sous cellule orthorhombique décrivant l'empilement orthorhombique ;
- la sous cellule triclinique décrivant l'empilement triclinique.

Dans l'empilement orthorhombique, les plans de deux chaînes voisines sont pratiquement perpendiculaires.

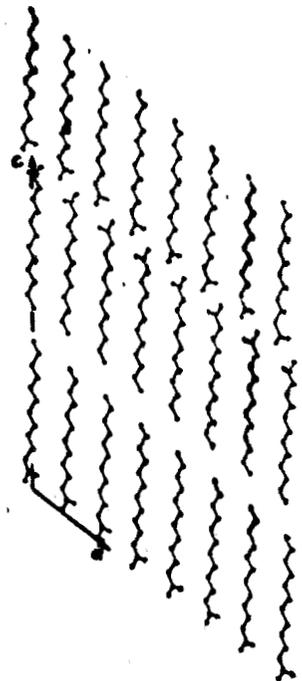
Dans l'empilement triclinique, les plans des chaînes sont pratiquement parallèles.



forme B

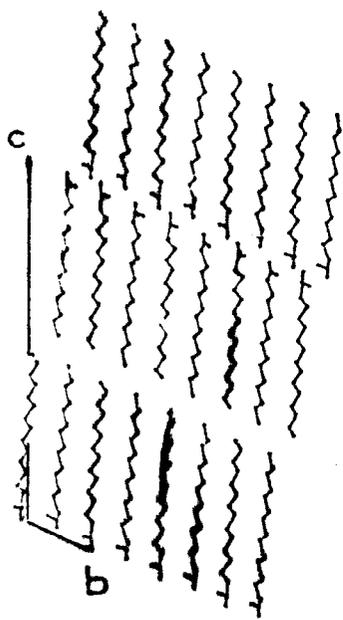


forme A

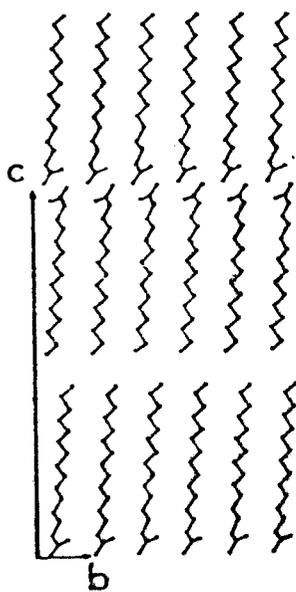


forme C

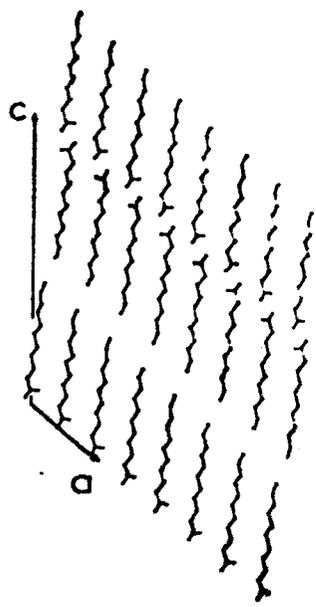
FIGURE 1



forme B'



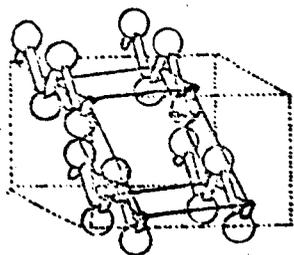
forme A'



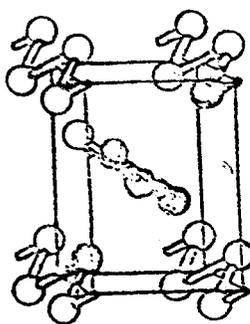
forme C'

FIGURE 2





sous cellule T//



sous cellule O⊥

FIGURE 3

Dans la forme A', le seul élément de symétrie est un centre d'inversion donnant à la cellule la symétrie triclinique. L'empilement des chaînes est triclinique. Pour les chaînes assez longues, la molécule est fortement déformée près du groupement carboxylique pour permettre l'établissement de liaisons hydrogènes entre deux groupements acides.

La forme B' possède la même symétrie que A' mais l'empilement des chaînes, cette fois-ci, est du type orthorhombique.

La forme C' possède la symétrie triclinique. Les chaînes ont l'empilement orthorhombique.

La forme A triclinique est caractérisée par une sous-cellule triclinique. La forme B est monoclinique à empilement orthorhombique.

La forme C est également monoclinique à empilement orthorhombique des chaînes hydrocarbonées et des groupements carboxyliques.

La formation et l'existence de ces formes cristallines dépendent de nombreux facteurs et en particulier des modes de cristallisation. Le tableau I donne quelques exemples de formes cristallines obtenues à 30°C par divers modes de cristallisation. Il est à remarquer que tous les acides pairs donnent, par cristallisation à partir du composé fondu, la forme C. Tous les acides impairs donnent dans les mêmes conditions la forme cristalline B' à l'exception de l'acide tridécanoïque $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}_2\text{H}$ qui donne la forme A'. Ce fait exceptionnel sera mis en évidence également par la suite sur la base des spectres Raman. La courbe de la figure 4 présente pour chaque acide les températures de transition entre les diverses formes. Il est à noter l'alternance paire-impair des températures de fusion, les composés pairs ayant un point de fusion plus élevé.

TABEAU I

	CRISTALLISATION		
	Acide acétique	Pétrole	Fusion
	Acides pairs		
12	C	A	C
14	C	A	C
16	C	A	C
18	A + C	B + C	C
20	B + C	B + C	C
22	-	A + C ^{a)}	C
24	-	B + C	C
26	-	B + C	C
28	-	B	C
Acides impairs			
13	A'	A'	A'
15	A'+B'	A'	B'
17	B'	B'	B'
19	B'	B'	B'
21	-	B'	B'
23	-	B'	B'
25	-	B'	B'
27	-	B'	B'
29	-	B'	B'

^{a)} à partir du benzène.



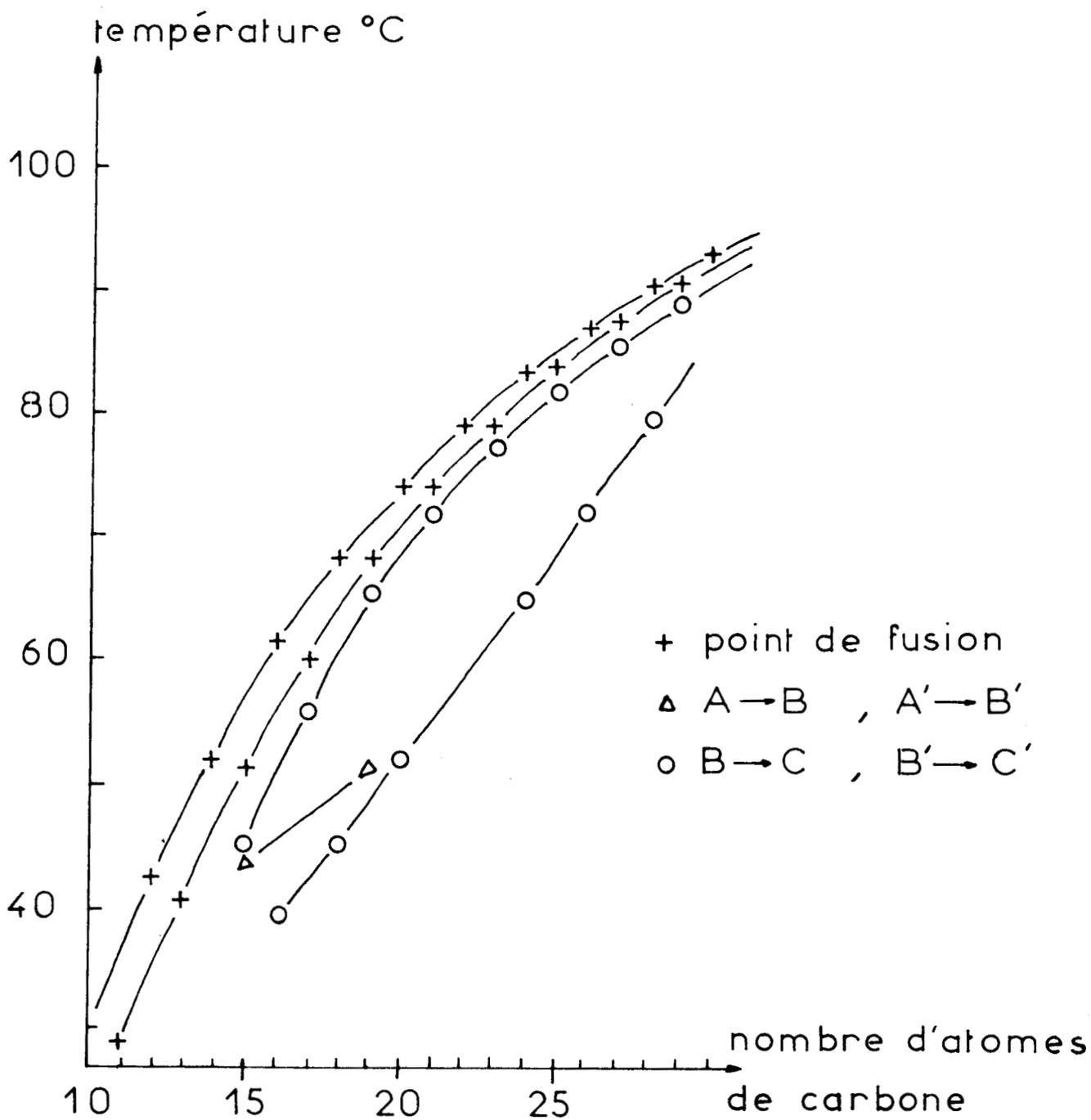


FIGURE 4



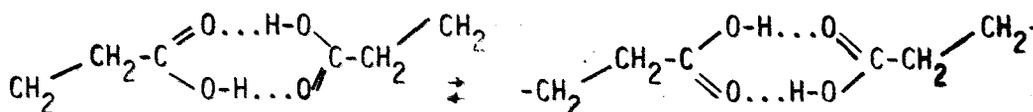
-IV.3- SPECTRES RAMAN DES ACIDES GRAS SATURES $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$,
 $n = 6-28$ - LA COMPLEXITE DES SPECTRES RAMAN DE BASSE
 FREQUENCE ET LA NECESSITE DU CALCUL DES FREQUENCES
 DE VIBRATION DU CRISTAL -

Peu de travaux utilisant la spectroscopie de vibration ont été publiés sur les acides gras. Ils mettent en jeu le plus souvent la spectroscopie d'absorption infrarouge (22-28).

L'association des molécules en dimères a été mise en évidence à l'état de liquide pur par spectroscopie infrarouge lointain (J.E. SAUNDERS et al.) (23), et à l'état solide par spectroscopie en infrarouge moyen (S. HAYASHI et al.) (24).

La spectroscopie infrarouge moyen permet également l'identification du polymorphisme des acides gras (A.V. BAILEY et al., D. MITCHAM et al.) (25,26). Plus récemment, S. HAYASHI et al. ont démontré la coexistence de 2 configurations moléculaires dans les acides gras saturés à l'état cristallin sur la base de données spectroscopiques infrarouges (27).

Ils ont étudié une série de 14 acides gras dans un domaine de température allant de 298 K à la température de l'hélium liquide. Ils ont porté leur intérêt aux domaines spectraux caractéristiques du groupement carboxylique et des balancements CH_2 . Leurs résultats mettent en évidence 2 configurations moléculaires possibles : les formes cis et trans du groupement $\text{C}_\beta\text{-C}_\alpha\text{-C=O}$

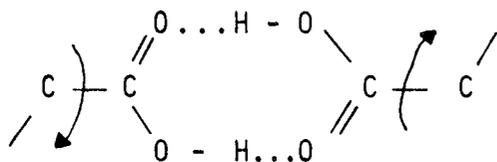


trans

cis

Ces 2 formes coexistent à l'état solide, la forme cis étant la plus stable pour les acides à nombre de carbone impair, la forme trans étant la plus stable pour les acides à nombre de carbone pair.

Une rotation interne du dimère de groupements carboxylique



peut transformer la forme cis en la forme trans et vice-versa. S. HAYASHI et al.⁽²⁷⁾ suggèrent néanmoins que le processus réel de la transformation cis-trans est un transfert simultané des 2 protons de dimère le long des liaisons hydrogènes.

Cette conclusion semble confirmée par un travail récent de radiocristallographie⁽²¹⁾. Deux travaux ont été publiés sur l'effet Raman dans les acides gras^(29,30). Dans ces deux travaux, l'attention est portée sur le mouvement longitudinal acoustique d'ordre 1 (mouvement accordéon). Ces études utilisent au point de vue expérimental un double monochromateur, qui représente, dans le domaine spectral des basses fréquences et dans le cas particulier des poudres polycristallines, une limitation pratique importante.

Dans la publication de C.H. WARREN et D.L. HOOPER⁽³⁰⁾, une seule bande attribuée au mouvement accordéon pour les acides $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$, $n=10$ à 22 est observée. De plus, les fréquences correspondantes ne paraissent pas digne de foi par suite des difficultés expérimentales dues à l'utilisation du double monochromateur dans ce domaine spectral.

J.L. LIPPERT et W.L. PETICOLAS⁽²⁹⁾ ont observé sur certains acides 2 bandes dont le comportement (variation de la fréquence fonction du nombre d'atomes de carbone) permet de les attribuer au mouvement accordéon. Ils ont attribué la raie de plus faible intensité à des impuretés.

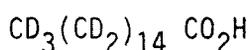
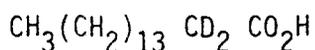
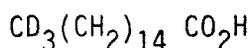
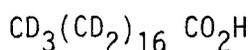
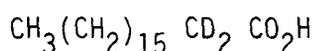
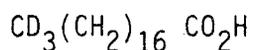
Nous avons enregistré les spectres Raman complets ($0-4000 \text{ cm}^{-1}$) de la série d'acides gras suivants :



à la température ambiante et à 173 K.

Ces acides sont des produits commerciaux (Fluka AG, Buchs, Suisse) dont la pureté est supérieure à 98 %.

De plus, les spectres des dérivés isotopiques (Merck, Sharp and Dohme, Canada) de l'acide stéarique et de l'acide palmitique ont été obtenus :



Les spectres Raman ont été excités à l'aide des radiations 488,0 et 514,5 nm d'un laser à Argon ionisé (Spectra-Physics 165.03) avec une puissance de 500mW délivrée au niveau de l'échantillon. La lumière diffusée à 90° par l'échantillon est analysée à l'aide d'un monochromateur triple Coderg T 800 mm de focale, équipé de réseaux plans de 1800 traits/mm utilisés dans le premier ordre.

Ce monochromateur est caractérisé par un taux de lumière parasite très faible qui permet l'observation de raies Raman de très basse fréquence (31,32).

L'attribution des raies observées aux vibrations locales (région spectrale 500-3500 cm^{-1}) ne sera faite que dans le cas de l'acide stéarique et ses dérivés isotopiques. Une telle étude a déjà été faite par M. TASUMI (32). La région spectrale 350-520 cm^{-1} (déformation du squelette hydrocarboné) a été étudiée par M. KAWANO et K. OKADA (34,35).

Dans les travaux précédemment cités, les spectres d'absorption infrarouge des acides laurique (C 12), myristique (C 14) palmitique (C 16) et stéarique (C 18) ont été enregistrés. Les spectres présentent des bandes beaucoup plus intenses que dans le cas des alcanes du fait de l'introduction d'un groupement polaire. Nous avons porté une attention particulière sur la région spectrale des basses fréquences (0-200 cm^{-1}) où l'on attend les fréquences correspondant aux modes de réseau et aux modes intramoléculaires de squelette. A partir des fréquences observées pour la série d'acides étudiés et si l'on essaie de corrélérer ces fréquences avec le nombre de carbone de la chaîne, on s'aperçoit qu'il est possible de distinguer 3 groupes d'acides gras dans la série :

les acides pairs	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n \text{CO}_2\text{H}$	$n = 8 - 16$
les acides pairs	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n \text{CO}_2\text{H}$	$n = 20 - 28$
les acides impairs	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n \text{CO}_2\text{H}$	$n = 9 - 17$

De plus, parmi ces groupes, il n'est pas possible d'inclure les acides tridécanoïque $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}_2\text{H}$ et cicosanoïque (arachinique) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CO}_2\text{H}$.

En ce qui concerne l'acide tridécanoïque ce fait s'explique si l'on se souvient que ce composé cristallise dans la forme A' à partir du liquide fondu (et non dans la forme B' comme les autres acides gras impairs).

Les diverses corrélations obtenues sont données à 2 températures différentes dans les figures 5 - 10 . Des exemples de spectres sont donnés en annexe C.

Les spectres Raman de basse fréquence observés dans le cas des acides gras sont beaucoup plus complexes que ceux des alcanes correspondants. Il est difficile d'en proposer une attribution sur la base des courbes de dispersion obtenues pour les paraffines et le polyméthylène. Cette complexité peut avoir son origine dans un empilement moléculaire différent ou les effets des groupements carboxyliques liés par pont hydrogène. Seules les bandes correspondant au mouvement accordéon de la chaîne paraffine peuvent être identifiées sans ambiguïté. C'est ce mode que nous avons étudié d'abord par suite de son importance dans la caractérisation des divers acides gras.

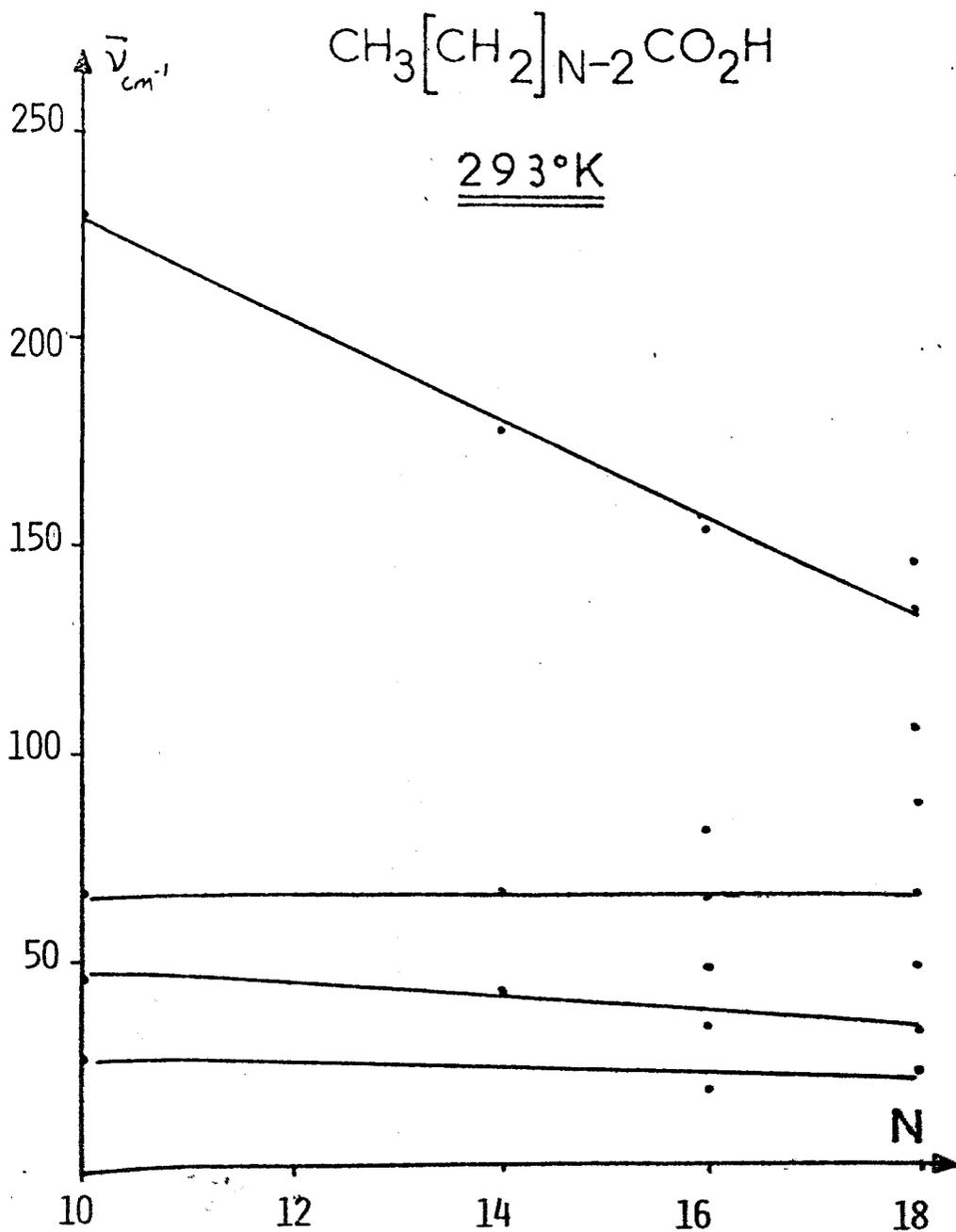


FIGURE 5



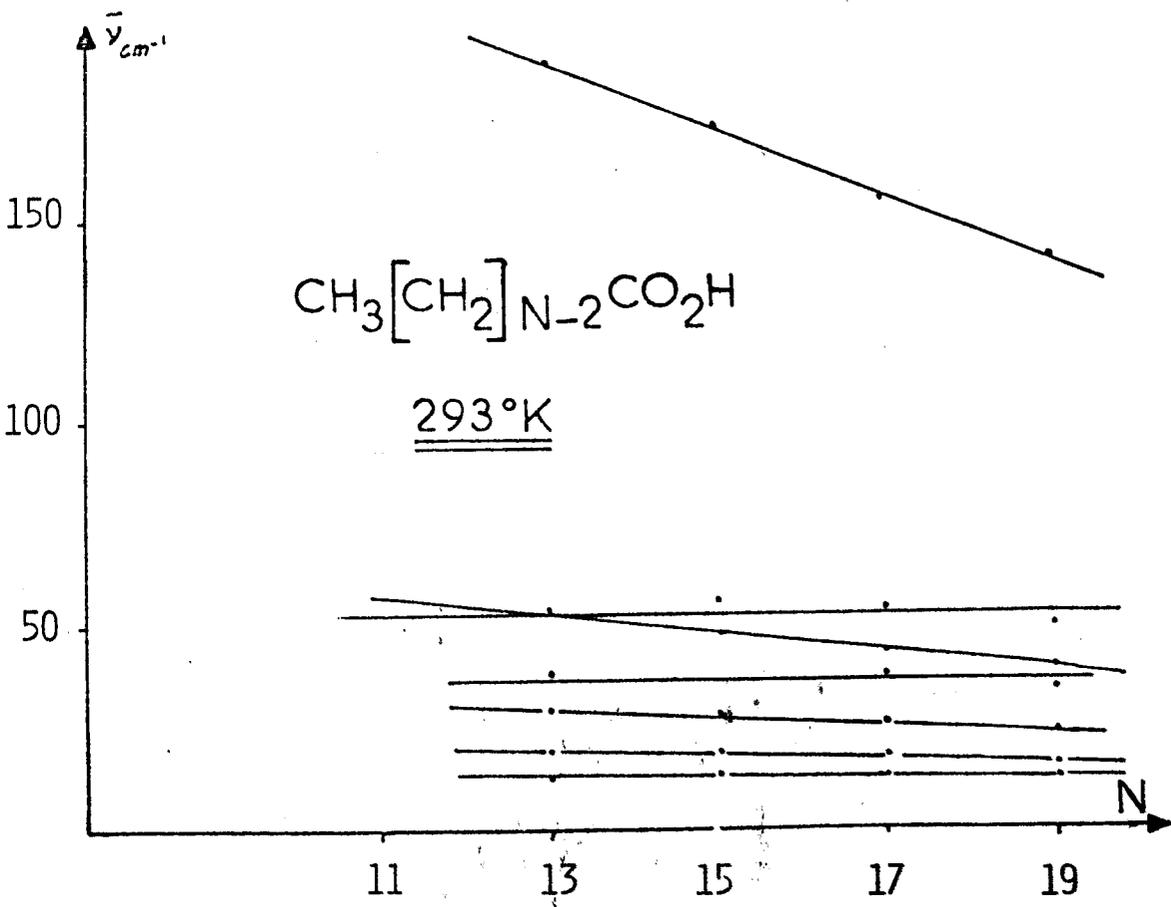


FIGURE 6



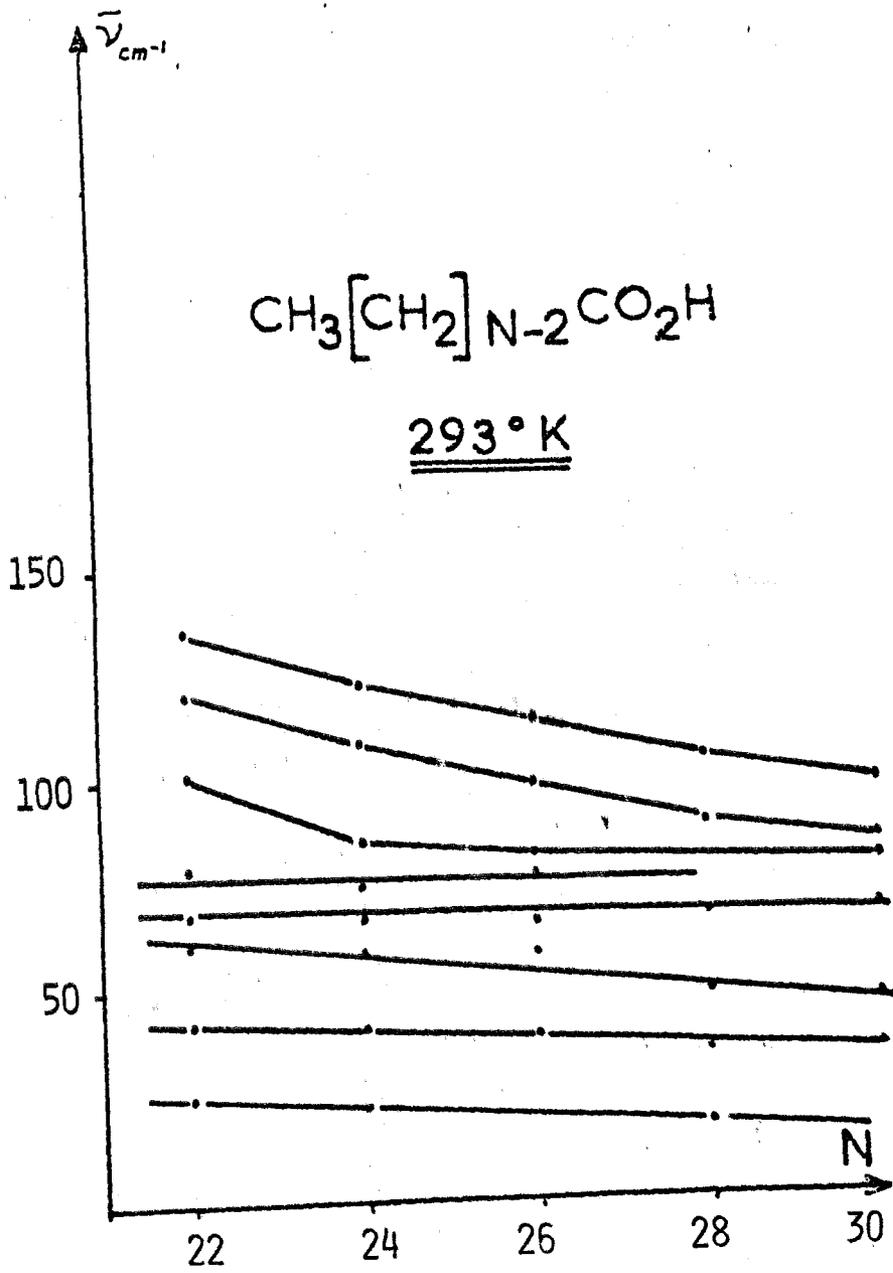


FIGURE 7



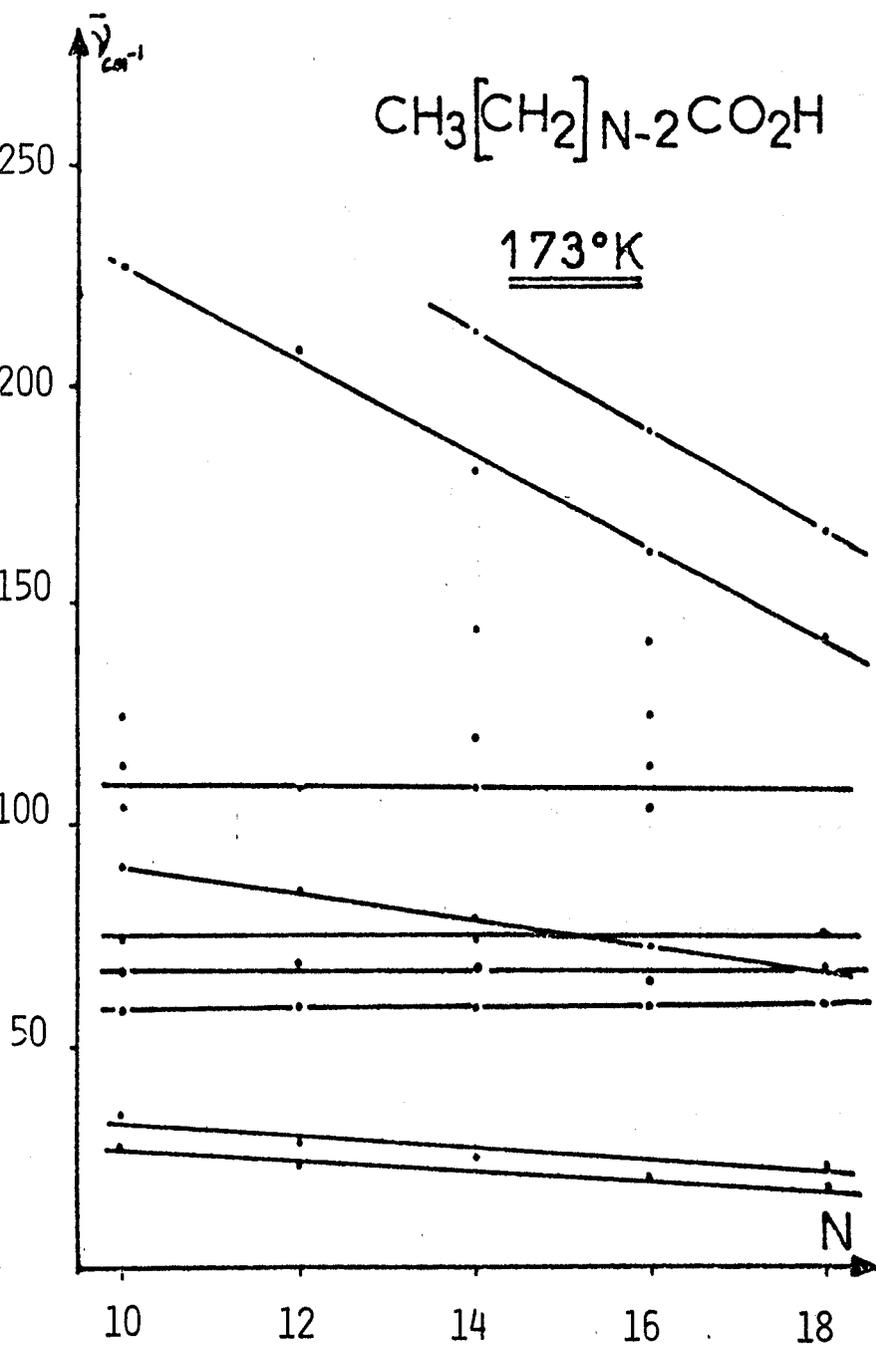
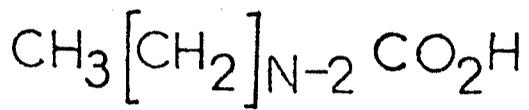


FIGURE 8

BUS
LILLE



173 °K

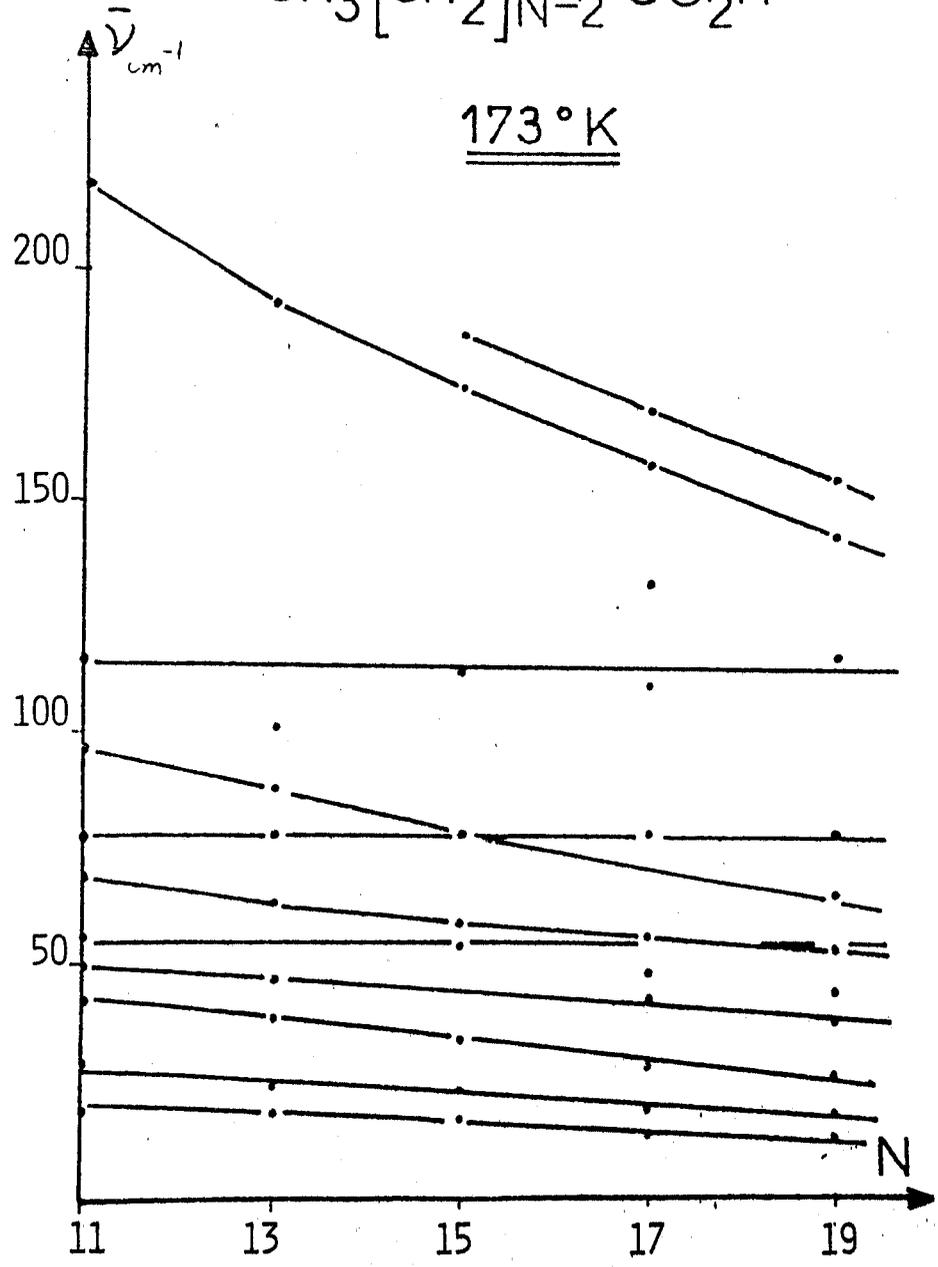


FIGURE 9



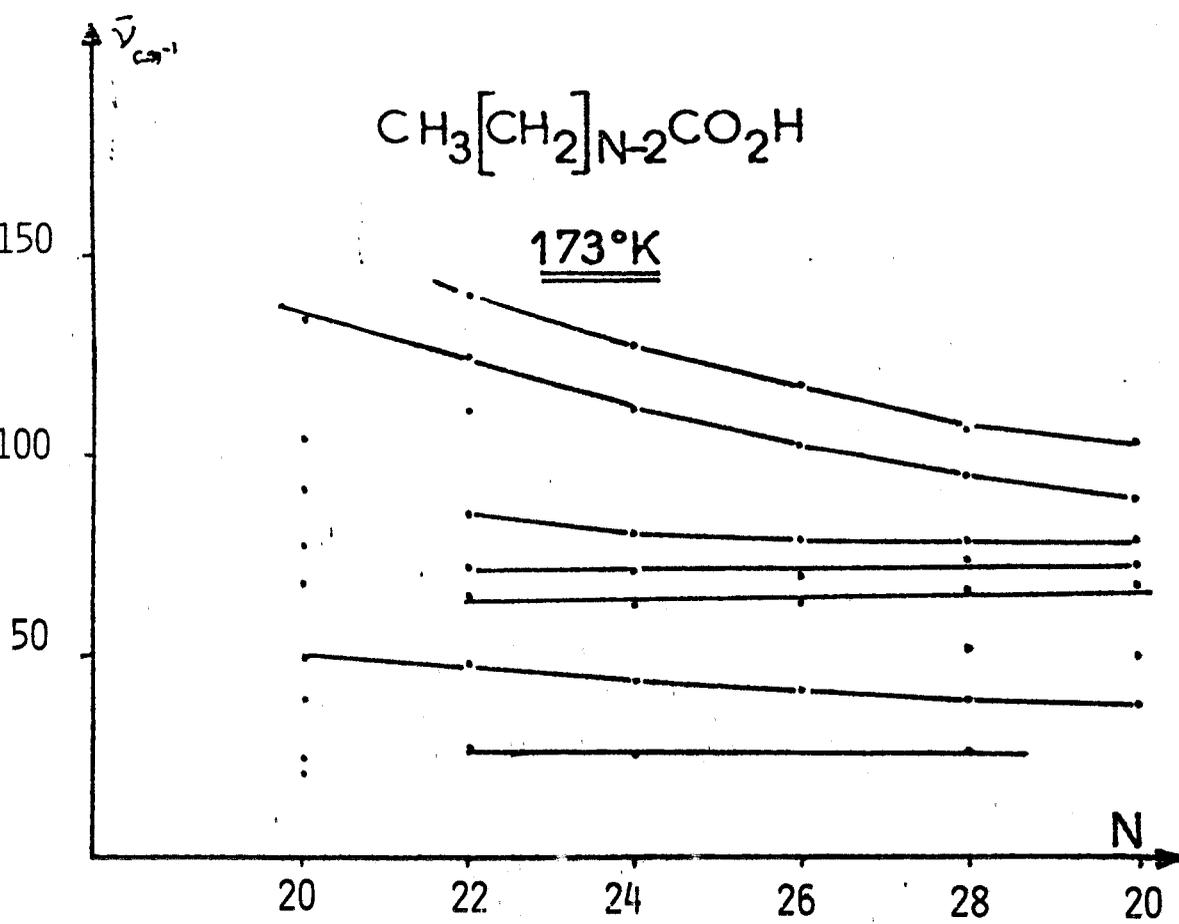


FIGURE 10



-IV-4. MOUVEMENTS ACCORDEON DANS LES ACIDES GRAS SATURES -

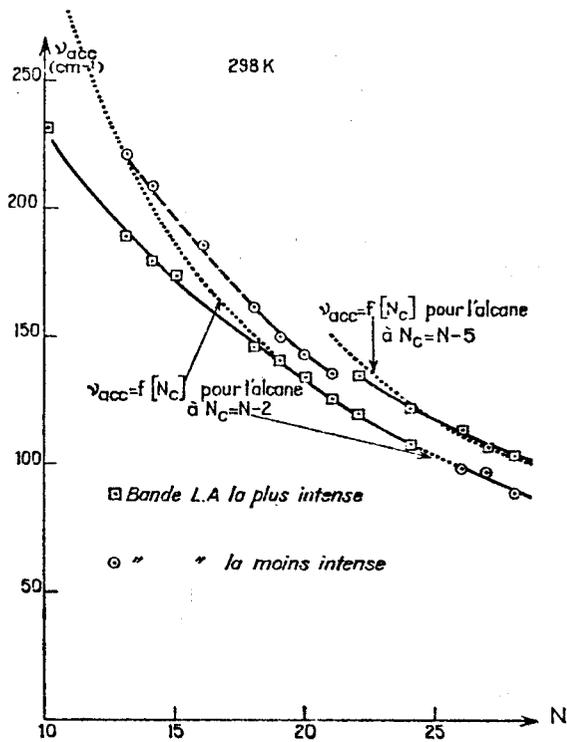
Nous discuterons dans ce paragraphe le mouvement d'ensemble correspondant au mode longitudinal acoustique d'ordre 1 (l.A.) baptisé mode "accordéon" par S. MIZUSHIMA et T. SHIMANOUCI ⁽³⁶⁾.

Le résultat expérimental le plus surprenant est qu'il apparaît pour chaque acide 2 bandes dans le spectre Raman dont le comportement (variation de la fréquence en fonction du nombre de carbone) permet de les attribuer au mouvement accordéon. Nous avons précisé (paragraphe IV.3) que LIPPERT et PETICOLAS avaient également observé 2 raies sur certains acides, mais avaient attribué la moins intense d'entre elles à des impuretés.

Les intensités relatives des 2 raies observées par nous varient en fonction du nombre d'atomes de carbone de l'acide. Les fréquences observées pour ces 2 modes sont reportées sur les figures 11 et 12, aux températures 298 et 173 K. Les raies observées sont redessinées sur la figure 13.

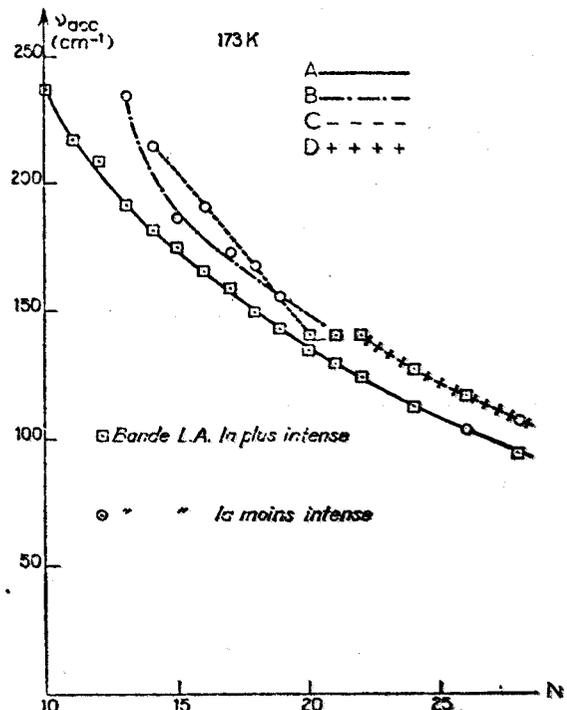
Désignons par LA(I) et LA(II) les 2 bandes observées ; LA(I) étant de plus haute fréquence. A température ordinaire, la bande LA(I) devient très faible lorsque le nombre N d'atomes de carbone est inférieur à 16. La bande LA(II) est la plus intense pour $N < 20$, la bande LA(I) est la plus intense lorsque $N > 21$. Lorsque $N = 20, 21$ ces 2 bandes sont de même intensité. Cette irrégularité dans la courbe $\bar{\nu}$ (accordéon) = f(N) est à souligner. En effet, dans le cas des alcanes linéaires, la courbe correspondante ne présente pas de rupture de pente, ce qui est interprété en disant que le mouvement accordéon est insensible à l'environnement cristallin. Dans le cas des acides gras il en est donc autrement.

Le mouvement accordéon subit l'effet du champ cristallin qui se traduit par l'apparition de raies d'espèce de symétrie différente. La courbe donnant la variation de la fréquence LA(I) en fonction de N pour $N > 21$ coïncide avec celle correspondant aux alcanes linéaires linéaires à (N-5) atomes de carbone (courbe D, figure 12). De même la courbe donnant la variation de la fréquence LA(II) en fonction de N pour $N > 17$ peut être corrélée avec celle des atomes linéaires linéaires à (N-2) atomes de carbone.



— Variation de la fréquence des bandes LA (I) et LA (II) en fonction du nombre d'atomes de carbone à 298 K.

FIGURE 11



— Variation de la fréquence des bandes LA (I) et LA (II) en fonction du nombre d'atomes de carbone à 173 K.

FIGURE 12



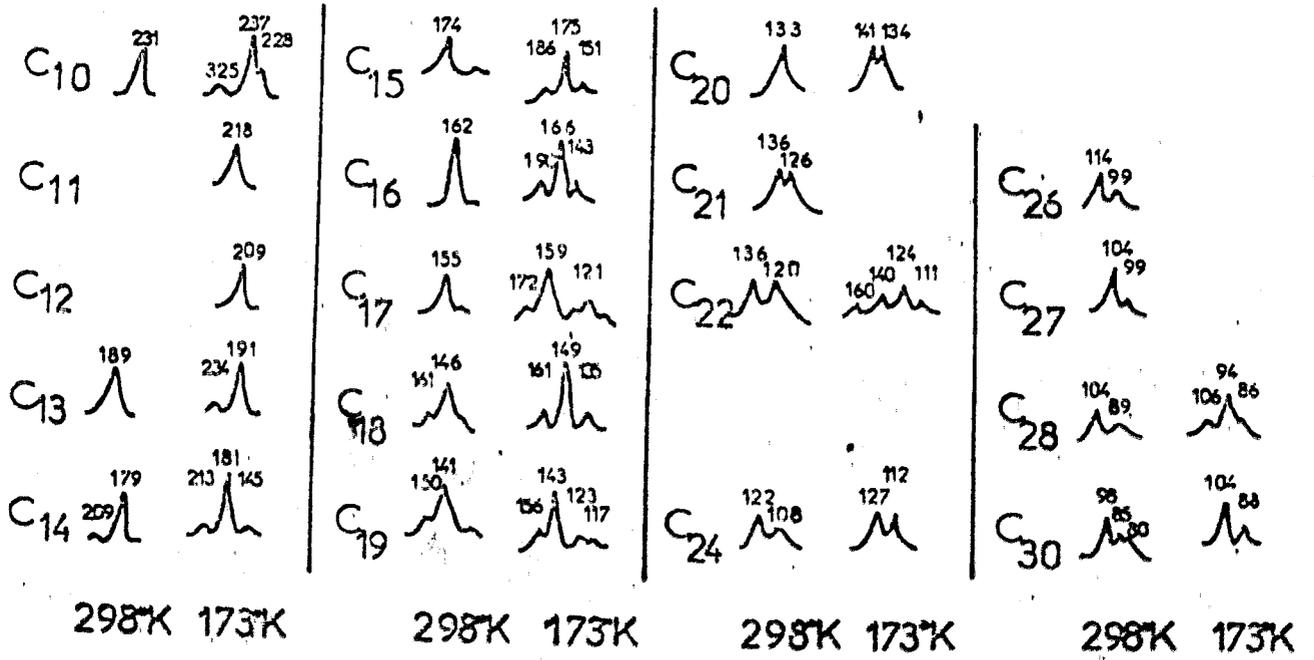


FIGURE 13



Ces résultats nous permettent de conclure à l'existence de chaînes aliphatique zig-zag trans de longueur $(N-2)$ et $(N-5)$ atomes de carbone pour les acides étudiés. A partir des structures cristallines connues^(3,5,37) on constate que l'existence de dimères réalisés par liaison hydrogène entre les groupes carboxyliques implique une torsion entre le 2^{ème} et le 3^{ème} atome de carbone de la chaîne aliphatique, à partir du carbone acide. Il en résulte bien que la chaîne aliphatique est en configuration zig-zag trans sur une longueur de $(N-2)$ atomes de carbone. Pour les acides gras avec $N > 20$, nos résultats permettent de conclure que la réalisation du cycle à 8 sommets par liaison hydrogène impose une torsion entre le 5^{ème} et le 6^{ème} atome de carbone, ce qui conduit à une chaîne zig-zag trans de $(N-5)$ atomes de carbone.

A notre connaissance, aucune structure par rayon X n'a été publiée pour les acides gras avec $N > 20$. Par contre, l'existence de ces 2 bandes LA, et par suite de 2 types de chaînes zig-zag trans, peut expliquer les désaccords signalés par Von SYDOW⁽³⁶⁾.

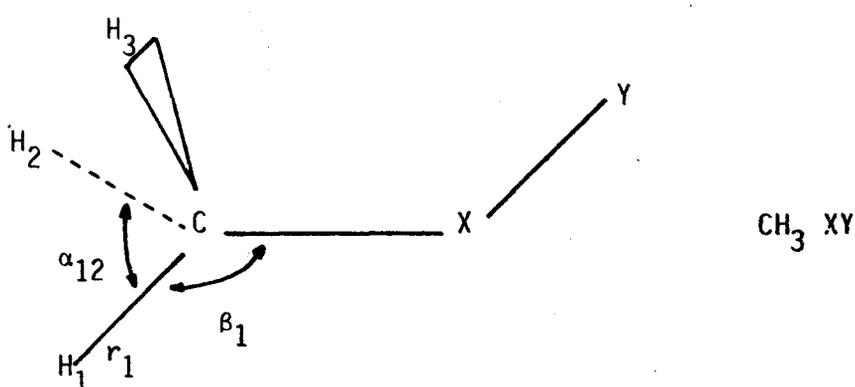
En tout cas, l'hypothèse selon laquelle des chaînes de groupes méthylènes montés en spirale dans les acides gras pourraient exister⁽³⁷⁾ ne peut être retenue. Cette hypothèse est une contradiction avec l'existence de portions planes zig-zag trans mises en évidence par nous à partir des bandes correspondant au mode "accordéon".

-IV.5- CALCUL DES FREQUENCES DE VIBRATION INTRA ET INTERMOLECULAIRES
DE L'ACIDE STEARIQUE ET DE SES ESPECES DEUTERIEES -

-VI.5-a) Champ de force de symétrie locale

De façon générale, le nombre de constantes de force est supérieur au nombre de fréquences vibrationnelles. Pour la majorité des molécules organiques, on ne possède pas de données supplémentaires telles que les constantes de couplage de CORIOLIS ou les déplacements isotopiques des fréquences. Dans ces conditions, une possibilité d'obtenir des constantes de force fidèles est d'utiliser leur propriété de transférabilité. Ce concept envisagé par B.L. CRAWFORD et S.R. BRINKLEY dès 1941 (38), a été développé par T. SHIMANOUCI et ses collaborateurs (39). L'idée de base est que, puisque les constantes de force de groupements tels que CH_3 ne sont influencées que par les atomes voisins, il semble raisonnable de supposer que les constantes de force du groupement méthyl dans le propane peuvent être transférées à ce groupement dans le butane, le monochloroéthane ou l'éthanol. Il est alors possible d'obtenir un nombre de fréquences plus grand que le nombre de constantes de force.

Le groupement CH_3 a la symétrie locale C_{3v} dans les molécules organiques fondamentales.



L'atome d'hydrogène en position trans par rapport au groupement Y est numéroté 1. On obtient les atomes H_2 et H_3 par rotation dans le sens des aiguilles d'une montre lorsqu'on regarde dans la direction de la liaison X-C, l'atome X étant le plus proche de l'observateur. On définit les coordonnées de symétrie locale suivantes :

Valence totalement symétrique : $\text{CH}_3:(\text{ts}) = (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3) / \sqrt{3}$

Valence dégénérée : $\text{CH}_3:(\text{ds}) = (2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3) / \sqrt{6}$ (dans le plan H_1CX)

$\text{CH}_3:(\text{ds}') = (\Delta r_2 - \Delta r_3) / \sqrt{2}$ (hors du plan)

Déformation symétrique : $\text{CH}_3(\text{sd}) = (\Delta\alpha_{23} + \Delta\alpha_{31} + \Delta\alpha_{12} - \Delta\beta_1 - \Delta\beta_2 - \Delta\beta_3) / \sqrt{6}$

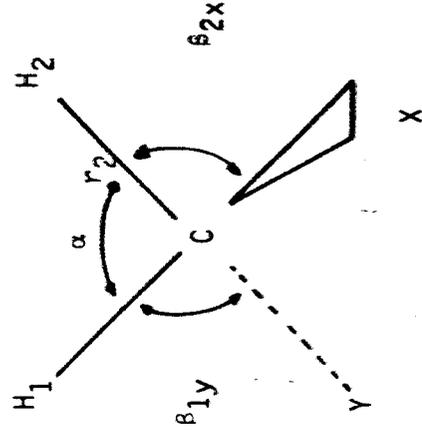
Déformation dégénérée : $\text{CH}_3(\text{dd}) = (2\Delta\alpha_{23} - \Delta\alpha_{31} - \Delta\alpha_{12}) / \sqrt{6}$ (dans le plan)

$\text{CH}_3(\text{dd}') = (\Delta\beta_{31} - \Delta\alpha_{12}) / \sqrt{2}$ (hors du plan)

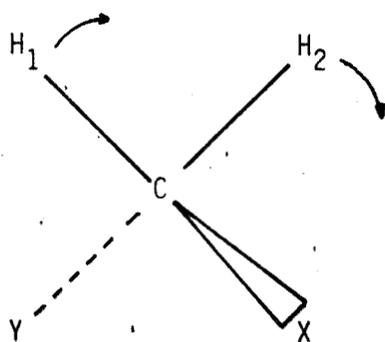
Rotation dégénérée : $\text{CH}_3:(\text{dr}) = (2\Delta\beta_1 - \Delta\beta_2 - \Delta\beta_3) / \sqrt{6}$ (dans le plan)

$\text{CH}_3:(\text{dr}') = (\Delta\beta_2 - \Delta\beta_3) / \sqrt{2}$ (hors du plan)

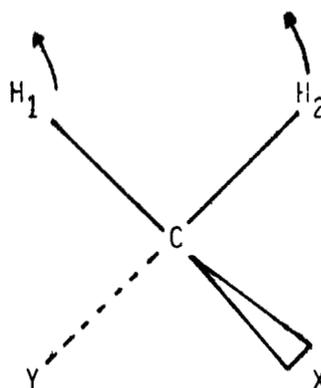
Le groupement $-\text{CH}_2-$ a la symétrie locale C_{2v} dans les molécules organiques du type $\text{X}-\text{CH}_2-\text{Y}$.



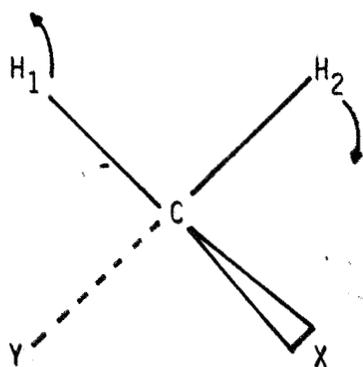
Le signe des vibrations de rotation, balancement ou torsion du groupement $-CH_2-$ sera positif si, lorsqu'on regarde le groupement XCH_2Y dans une direction perpendiculaire au plan HCH, l'atome X étant le plus proche de l'observateur, le groupement HCH tourne dans le sens des aiguilles d'une montre (rotation), les atomes H s'éloignent de l'atome X en accroissant les angles XCH (balancement) ou l'atome H situé à droite s'approche de l'observateur tandis que l'atome H de gauche s'en éloigne (torsion).



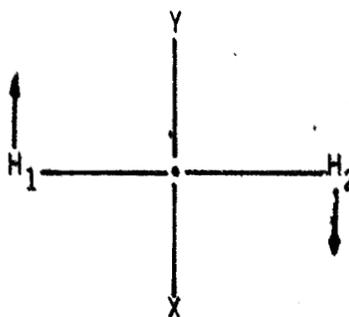
rotation



balancement



torsion



torsion

Il faut remarquer que dans ces conditions, on a les relations suivantes :

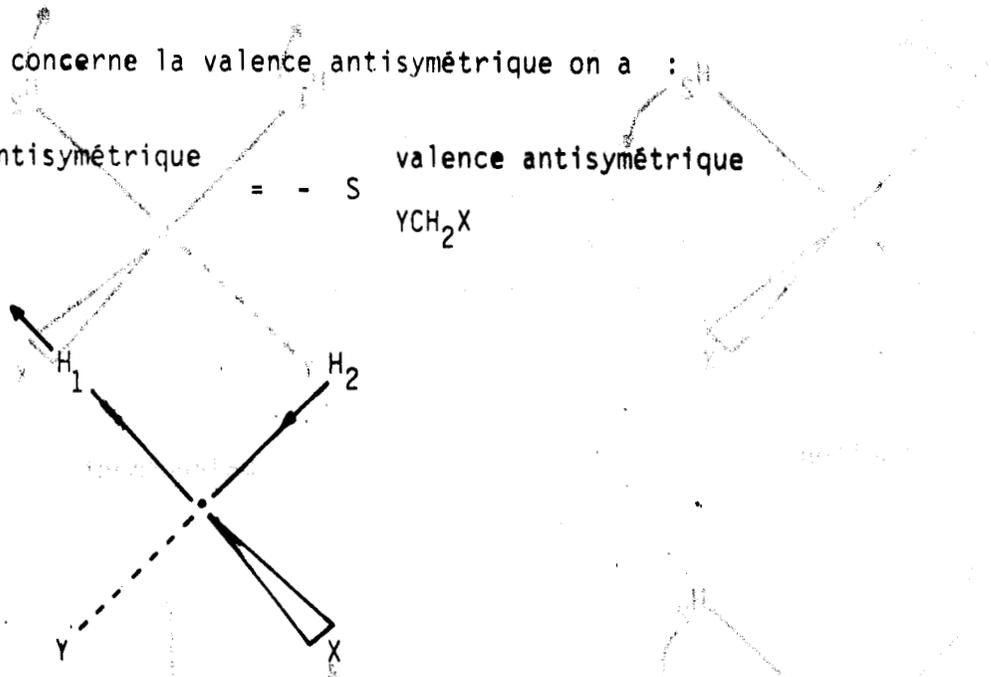
rotation S XCH_2Y = rotation S YCH_2X

balancement S XCH_2Y = balancement S YCH_2X

torsion S XCH_2Y = + torsion S YCH_2X

En ce qui concerne la valence antisymétrique on a :

valence antisymétrique S XCH_2Y = - valence antisymétrique S YCH_2X



Compte tenu de ces conventions, les coordonnées de symétrie locale pour le groupement $X-CH_2-Y$ sont (lorsque les angles sont tétraédriques) :

Valence symétrique : $CH_2:(ss) (\Delta r_1 + \Delta r_2) / \sqrt{2}$

Valence antisymétrique : $CH_2:(as) (\Delta r_1 - \Delta r_2) / \sqrt{2}$

cisaillement $CH_2:(sc) : (4\Delta\alpha - \Delta\beta_{1x} - \Delta\beta_{2x} - \Delta\beta_{1y} - \Delta\beta_{2y}) / \sqrt{20}$

balancement $CH_2:(wa) : (\Delta\beta_{1x} + \Delta\beta_{2x} - \Delta\beta_{1y} - \Delta\beta_{2y}) / \sqrt{2}$

torsion $CH_2:(tw) : (\Delta\beta_{1x} - \Delta\beta_{2x} - \Delta\beta_{1y} + \Delta\beta_{2y}) / \sqrt{2}$

rotation $CH_2:(ro) : (\Delta\beta_{1x} - \Delta\beta_{2x} + \Delta\beta_{1y} - \Delta\beta_{2y}) / \sqrt{2}$

En ce qui concerne le groupement  on définit les coordonnées de symétrie locale suivantes :

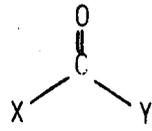
Déformation angulaire C-C-O : $[2\Delta\alpha(C-C-O) - \Delta\alpha(C-C=O) - \Delta\alpha(O-C=O)] / \sqrt{6}$

Déformation angulaire C=O
dans le plan : $[\Delta\alpha(C-C=O) - \Delta\alpha(O-C=O)] / \sqrt{2}$

Déformation angulaire C=O
hors du plan : $\Delta\gamma(C=O) \sin\alpha(C-C-O)$

Les coordonnées de symétrie locale se voient affecter un symbole en accord avec T. SHIMANOUCI ⁽⁴⁰⁾. Cette classification est donnée dans le tableau 2.

TABLEAU 2

Groupement atomique (symbole) symbole de la coordonnée de symétrie locale	CH ₃ -X 1	X-CH ₂ -Y 2	 9
1	Valence total ^t . symétrique	Valence symétrique	Valence C=O
2	Déformation symétrique	Cisaillement	Déformation C=O (dans le plan)
3	Valence dégénérée (dans le plan)	Valence antisymétrique	Déformation C=O (hors du plan)
4	Déform. dégénérée (dans le plan)	rotation	
5	Rotation dégénérée (dans le plan)	Balancement	
6	Valence dégénérée (dans le plan)	torsion	
7	Déform. dégénérée (hors du plan)		
8	Rotation dégénérée (hors du plan)		
9 A B C D		Déformation X-C-Y	Déformation X-C-Y

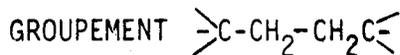


IV.5-b) Champ de force de symétrie locale des groupements $\text{CH}_3\text{-X}$ et $\text{X-CH}_2\text{-Y}$

Les constantes de force de symétrie locale des groupement tétraédriques méthyl et méthylène ont été obtenues par raffinement sur les fréquences vibrationnelles des composés suivants : butane, pentane, hexane-d0, hexane-d12, polyméthylène-d0, polydeuterométhylène en configuration complètement trans à l'aide du programme conversationnel MVIB développé en tant que projet du Centre de Calcul de l'Université de Tokyo (Directeur T. SHIMANOUCI) par H. MATSUURA pendant la période 1975-76.

Les valeurs numériques de ces constantes sont données dans le tableau suivant pour les groupements $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ et $\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C-}$.

GROUPEMENT $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\leftarrow$	
Constantes diagonales	$f(ds) = f(ds') = 4,667$
	$f(dd) = f(dd') = 0,51533$
	$f(dr) = f(dr') = 0,71134$
	$f(ts) = 4,763$
	$f(sd) = 0,60997$
	$f(\text{valence C-C}) = 4,46031$
	$f(\text{déformation CCC}) = 0,98326$
	$f(\text{torsion C-C}) = 0,08593$
Constantes d'interaction	$f(dd,dr) = f(dd',dr') = 0,04269$
	$f(sd,sc) = -0,00627$
	$f(sd,wa) = -0,03805$
	$f(sd, \text{déformation CCC}) = -0,07839$
	$f(sd, \text{valence C-C}) = -0,48337$
	$f(dd,wa) = 0,01408$
	$f(dr,sc) = 0,05420$
	$f(dr,wa) = -0,05576$
	$f(dr, \text{déformation CCC}) = 0,11753$
	$f(dr,ro) = -0,09860$
	$f(dr,tw) = -0,10553$
	$f(\text{valence C-C},wa) = 0,31062$
$f(\text{valence C-C}, \text{déformation CCC}) = 0,25525$	
$f(\text{valence C-C}, \text{valence C-C voisine}) = 0,15013$	



Constantes
diagonales

f(ss)	=	4,557
f(sc)	=	0,58089
f(wa)	=	0,64214
f(as)	=	4,519
f(ro)	=	0,71568
f(tw)	=	0,65906
f(déformation CCC)	=	1,00482
f(valence CC)	=	4,41617
f(torsion CC)	=	0,107

Constantes
d'interaction

f(sc, déformation CCC même carbone)	=	0,12712
f(valence C-C, valence C-C voisine)	=	0,16701
f(wa, valence C-C)	=	-0,31062
f(déformation CCC, valence C-C)	=	0,25525
f(valence C-C, wa)	=	0,31062
f(valence C-C, déformation CCC)	=	0,25525
f(sc, sc)	=	0,00216
f(sc, déformation CCC)	=	0,00924
f(ro, ro)	=	0,0739
f(ro, tw)	=	0,06443
f(wa, wa)	=	-0,04424
f(wa, déformation CCC)	=	0,05675
f(tw, ro)	=	-0,06443
f(tw, tw)	=	-0,07287
f(déformation CCC, sc)	=	0,00924
f(déformation CCC, wa)	=	-0,05675
f(déformation CCC, déformation CCC voisine)	=	0,12347

Les unités sont la mdyne /Å pour les constantes diagonales de valence et d'interactions valence-valence, la mdyne pour les constantes d'interaction valence-déformation et la mdyne.Å pour les constantes diagonales de déformation et de torsion et d'interaction déformation-déformation.

Les constantes de force de symétrie locale du groupement $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{H}$ ne sont pas connues. Pour les déterminer, nous avons effectué le calcul à priori des fréquences de vibration de la molécule libre d'acide adipique pour laquelle le champ de force Urey-Bradley modifié a été décrit par M. SUZUKI et T. SHIMANOUCI ⁽⁴¹⁾.

IV.5-c) Calcul du spectre de vibration de l'acide
adipique $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ et champ de force de
symétrie locale du groupement carboxylique -

La molécule d'acide adipique a pour formule développée $\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$
La structure cristalline de ce composé est connue (42-44).

Plus récemment, J. HOUSTY et M. HOSPITAL ont localisé les atomes d'hydrogène par raffinement de la structure cristalline (45).

Les figures 14-15 donnent 3 projections de la molécule de référence dans le repère cartésien cristallin et une vue oblique. La géométrie utilisée est celle de J. HOUSTY et M. HOSPITAL que nous avons simplifiée de la façon suivante :

les valeurs des distances interatomiques sont :

$$\begin{aligned} r(\text{C}_1 - \text{C}_{11}) &= 1,5076 \text{ \AA} \\ r(\text{C}_1 - \text{C}_2) &= r(\text{C}_{11} - \text{C}_{12}) = 1,5248 \text{ \AA} \\ r(\text{C}_2 - \text{C}_3) &= r(\text{C}_{12} - \text{C}_{13}) = 1,5005 \text{ \AA} \\ r(\text{C} = \text{O}) &= 1,2316 \text{ \AA} \\ r(\text{C} - \text{O}) &= 1,2910 \text{ \AA} \\ r(\text{C} - \text{H}) &= 1,1 \text{ \AA} \\ r(\text{O} - \text{H}) &= 1,05 \text{ \AA} \end{aligned}$$

En ce qui concerne les angles de liaisons, les valeurs adoptées sont celles qui suivent :

$$\begin{aligned} \phi (\text{C}_{11}-\text{C}_1-\text{C}_2) &= (\text{C}_{12}-\text{C}_{11}-\text{C}_1) = 110,39^\circ \\ \phi (\text{C}_{11}-\text{C}_{12}-\text{C}_{13}) &= (\text{C}_1-\text{C}_2-\text{C}_3) = 114,73^\circ \\ \phi (\text{C}-\text{C}-\text{O}) &= 116,13^\circ \\ \phi (\text{C}-\text{C}=\text{O}) &= 121,80^\circ \\ \phi (\text{O}=\text{C}-\text{O}) &= 122,07^\circ \\ \phi (\text{C}-\text{O}-\text{H}) &= 110,20^\circ \end{aligned}$$

FIGURE 14

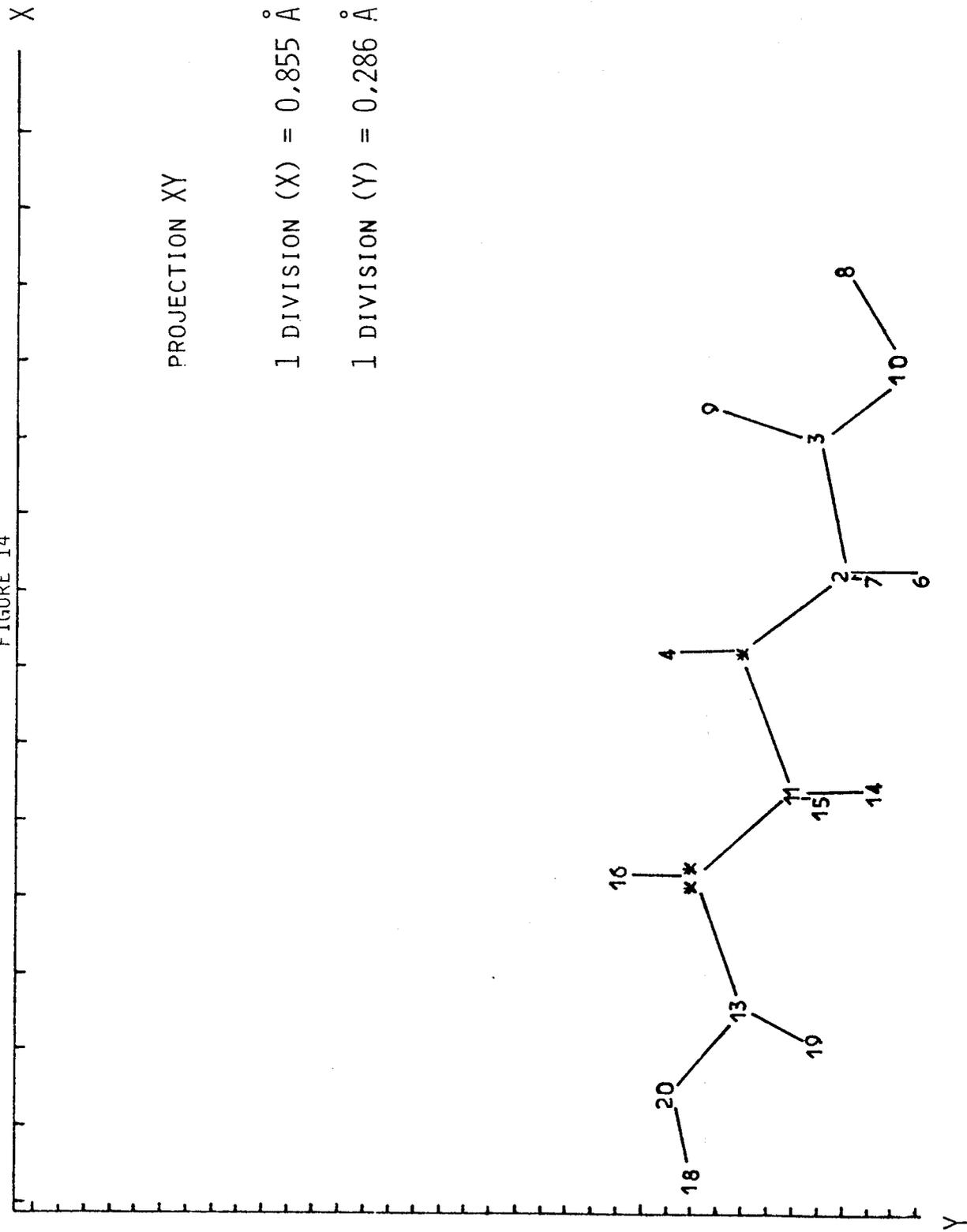
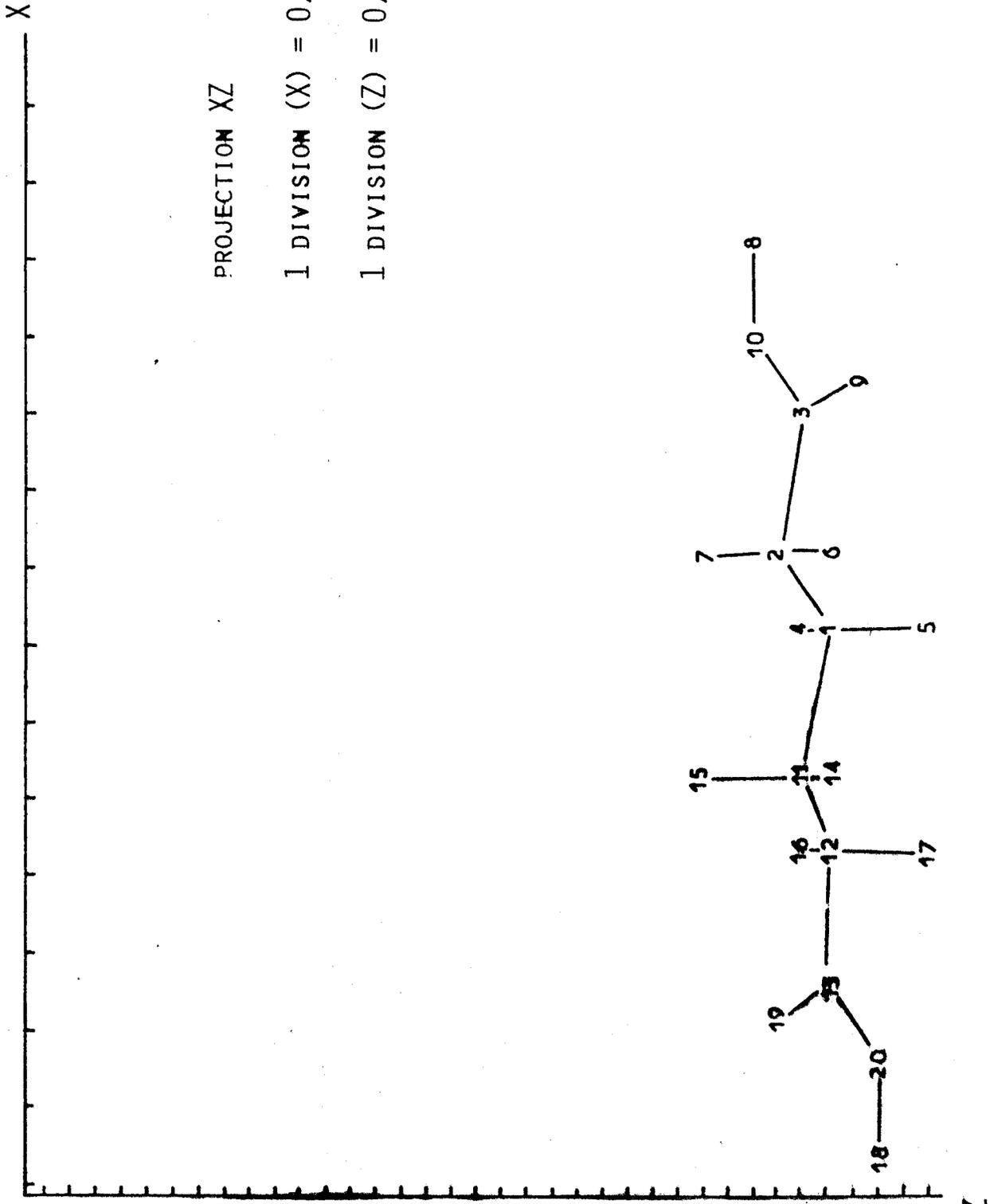


FIGURE 15



PROJECTION XZ

1 DIVISION (X) = 0,855 Å

1 DIVISION (Z) = 0,286 Å



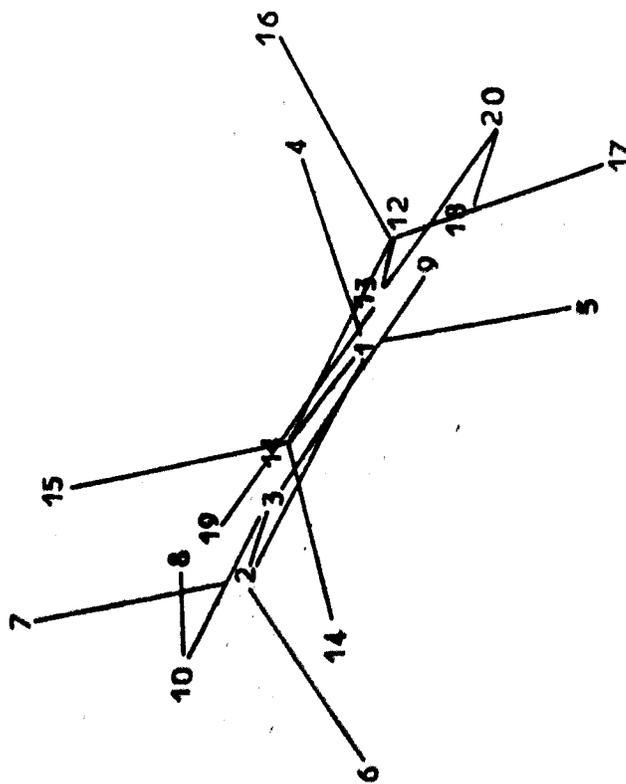
FIGURE 16

Y

PROJECTION YZ.

1 DIVISION (Y) = 0,430 Å

1 DIVISION (Z) = 0,143 Å



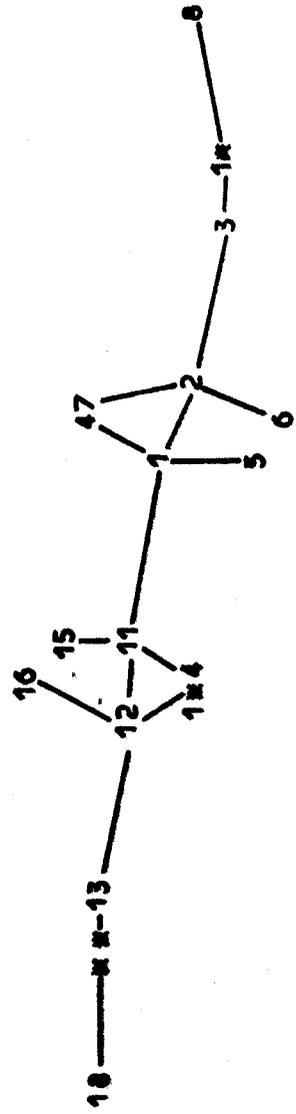
Z

FIGURE 17

PROJECTION OBLIQUE

1 DIVISION (ABSCISSE) = 0,855 Å

1 DIVISION (ORDONNÉE) = 0,286 Å



quant aux valeurs des angles de torsion, elles ont été prises égales à :

$$\zeta (\text{C-C-O-H}) = 180^\circ$$

$$\zeta (\text{C-C-C-O}) = \pm 173^\circ$$

$$\zeta (\text{C-C-C=O}) = \pm 7^\circ$$

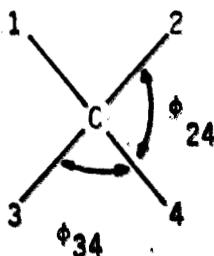
$$\zeta (\text{O=C-O-H}) = 0^\circ$$

$$\zeta (\text{C}_{11}\text{-C}_1\text{-C}_2\text{-C}_3) = \zeta (\text{C}_1\text{-C}_{11}\text{-C}_{12}\text{-C}_{13}) = \pm 174,42^\circ$$

$$\zeta (\text{C}_{12}\text{-C}_{11}\text{-C}_1\text{-C}_2) = 180^\circ$$

Certains angles ont une valeur précédée des signes \pm . Le signe est choisi de telle façon que la molécule ait la symétrie C_i , le centre d'inversion étant le milieu de la liaison $C_1\text{-C}_{11}$.

Les angles H-C-H ont pour valeur $109,471^\circ$ (tétraèdre régulier). Les valeurs des angles C-C-H ont été déterminées à partir de celles des angles C-C-C et H-C-H. En effet, considérons le groupement tétraédrique suivant



où $1 = 2 = \text{H}$ et $3 = 4 = \text{C}$. Dans notre cas $\phi_{12} = \alpha = 109,471^\circ$ et $\phi_{34} = \beta = 110,39^\circ$ ou $114,73^\circ$

Il existe entre les 6 angles du motif tétraédrique la relation suivante (46).

$$\begin{vmatrix} 1 & \cos\phi_{12} & \cos\phi_{13} & \cos\phi_{14} \\ \cos\phi_{12} & 1 & \cos\phi_{23} & \cos\phi_{24} \\ \cos\phi_{13} & \cos\phi_{23} & 1 & \cos\phi_{34} \\ \cos\phi_{14} & \cos\phi_{24} & \cos\phi_{34} & 1 \end{vmatrix} = 0 \quad [1]$$

Si l'on prend $\cos\phi_{12} = \alpha$, $\cos\phi_{34} = \beta$, $\cos\phi_{23} = \cos\phi_{24} = \cos\phi_{13} = \cos\phi_{14} = \gamma$,
il vient :

$$\begin{vmatrix} 1 & \alpha & \gamma & \gamma \\ \alpha & 1 & \gamma & \gamma \\ \gamma & \gamma & 1 & \beta \\ \gamma & \gamma & \beta & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1+\alpha & 0 & 2\gamma & 0 \\ 0 & 1-\alpha & 0 & 0 \\ 2\gamma & 0 & 1+\beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1-\beta \end{vmatrix} = 0 \quad [2]$$

soit encore :

$$\begin{vmatrix} 1+\alpha & 2\gamma \\ 2\gamma & 1+\beta \end{vmatrix} (1-\alpha)(1-\beta) = 0 \quad [3]$$

d'où la relation suivante

$$1 + \alpha + \beta + \alpha\beta - 4\gamma^2 = 0 \quad [4]$$

Il en résulte :

lorsque $\alpha = 109,471^\circ$, $\beta = 114,73^\circ$, $\gamma = 108,14^\circ = \phi$ (CCH)

lorsque $\alpha = 109,471^\circ$, $\beta = 110,39^\circ$, $\gamma = 109,24^\circ = \phi$ (CCH)

19 coordonnées internes de valence (5 C-C, 2 C=O, 2 C-O, 8 C-H, 2 O-H),
32 coordonnées internes de déformation angulaire (4 C-C-C, 2 C-C-O, 2 C-C=O,
2 O=C-O, 2 C-O-H, 16 C-C-H), 2 coordonnées internes de déformation angulaire
hors plan (C=O) et 7 coordonnées internes de torsion (5 C-C, 2 C-O) sont définies.

La numérotation des atomes et des coordonnées internes de la molécule
d'acide adipique sont données en annexe D.

A partir de ces 60 coordonnées internes, on définit 54 coordonnées de symétrie locale, qui se répartissent en :

- 2 coordonnées de valence O-H ;
- 4 coordonnées de valence symétrique CH_2 ;
- 4 coordonnées de valence antisymétrique CH_2 ;
- 2 coordonnées de valence C=O ;
- 4 coordonnées de cisaillement CH_2 ;
- 4 coordonnées de balancement CH_2 ;
- 4 coordonnées de torsion CH_2 ;
- 4 coordonnées de rotation CH_2 ;
- 4 coordonnées de déformation angulaire CCC ;
- 2 coordonnées de déformation angulaire (dans le plan) C=O ;
- 2 coordonnées de déformation angulaire (hors du plan) C=O ;
- 2 coordonnées de déformation angulaire C-C-O ;
- 2 coordonnées de déformation angulaire C-O-H ;
- 5 coordonnées de valence C-C ;
- 2 coordonnées de valence C-O ;
- 5 coordonnées de torsion C-C ;
- 2 coordonnées de torsion C-O.

Les expressions et la numérotation de ces coordonnées de symétrie locale sont données en annexe E. Les coefficients des coordonnées de symétrie locale relatives aux groupements CH_2C_2 tétraédriques irréguliers ont été déterminés à l'aide du programme Redundancy écrit par Y. OGAWA (47).

Les coordonnées ainsi obtenues sont données après orthogonalisation, en annexe E, sous forme de tableau.

Le champ de force initial est le champ de force Urey-Bradley modifié (41,48).

Les constantes de force relatives à ce champ sont appelées K, H, F, Y, F_π , K, p, t, t', g et g'. Elles correspondent à la définition donnée pour elles par T. SHIMANOUCI (49).

Les valeurs numériques de départ sont les suivantes :

- CONSTANTES DE FORCE INTRAMOLECULAIRES
DE L'ACIDE ADIPIQUE -

md/Å	md/Å
$K(C_1C_{11}) = 2,542$	$H(CCH) = 0,219$
$K(C_1C_2) = K(C_{11}C_{12}) = 2,9$	$H(C-C-O) = 0,23$
$K(C_2C_3) = K(C_{12}C_{13}) = 3,1$	$H(O-C=O) = 0,64$
$K(CH) = 4,2$	$H(CC=O) = 0,32$
$K(C=O) = 9,2$	$H(COH) = 0,57$
$K(C-O) = 4,9$	$F(CCC) = 0,30$
$K(O-H) = 4,4$	$F(CCH) = 0,475$
$H(CCC) = 0,28$	$F(HCH) = 0,215$
$H(HCH) = 0,357$	$F(CC=O) = 0,65$
	$F(O-C=O) = 1,20$
	$F(CC-O) = 0,50$
	$F(COH) = 0,55$

md/Å
$Y(C_1C_{11}) = 0,25$
$Y(C_1C_2) = Y(C_{11}C_{12}) = 0,15$
$Y(C_2C_3) = Y(C_{12}C_{13}) = 0,15$
$Y(C-O) = 0,17$
$F\pi = 0,53$
$K = -0,011$
$p(\text{md}/\text{Å}) = -0,116$
$t = 0,096$
$t' = -0,011$
$g = -0,036$
$g' = -0,005$

Pour chaque motif CH_2H_2 tétraédrique irrégulier, il a fallu déterminer l'expression analytique de la fonction des coordonnées internes relatives à la tension de type "tétra" (50).

En effet, le champ de force Urey-Bradley (51) contient des constantes de force reliées aux variations dans les distances entre atomes non liés et également celles associées aux variations des longueurs et angles de liaison. En plus apparaissent dans ce champ des tensions internes. Prenons l'exemple d'une molécule A X Y Z . Le champ de force d'Urey-Bradley pour cette molécule a la forme :

$$\begin{aligned}
 V = & \sum [K'_i r_i (\Delta r_i) + \frac{1}{2} K_i (\Delta r_i)^2] \\
 & + \sum [H'_{ij} r_i r_j (\Delta \alpha_{ij}) + \frac{1}{2} H_{ij} r_i r_j (\Delta \alpha_{ij})^2] \\
 & + \sum [F'_{ij} q_{ij} (\Delta q_{ij}) + \frac{1}{2} F_{ij} (\Delta q_{ij})^2] \quad [5]
 \end{aligned}$$

où K' , K , H' , H , F' et F sont les constantes de force, r_i et r_j les longueurs de liaison et les α les angles de liaison. Les q_{ij} sont les distances entre atomes non liés i et j .

A partir de la relation :

$$q_{ij}^2 = r_i^2 + r_j^2 - 2r_i r_j \cos \alpha_{ij} \quad [6]$$

Δq_{ij} peut être exprimé de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
 \Delta q_{ij} = & s_{ij} \Delta r_i + s_{ji} \Delta r_j + (t_{ij} t_{ji} r_i r_j)^{1/2} \Delta \alpha_{ij} \\
 & + \{t_{ij}^2 (\Delta r_i)^2 + t_{ij}^2 (\Delta r_j)^2 - s_{ij} s_{ji} r_i r_j (\Delta \alpha_{ij})^2 \\
 & - 2t_{ij} t_{ji} (\Delta r_i)(\Delta r_j) + 2t_{ij} s_{ji} r_j (\Delta r_i) (\Delta \alpha_{ij}) \\
 & + 2t_{ji} s_{ij} r_i (\Delta \alpha_{ij})(\Delta r_j)\} / 2q_{ij}
 \end{aligned}$$

$$\text{où } s_{ij} = (r_i - r_j \cos \alpha_{ij}) / q_{ij}$$

$$s_{ji} = (r_j - r_i \cos \alpha_{ij}) / q_{ij}$$

$$t_{ij} = r_j \sin \alpha_{ij} / q_{ij}$$

$$t_{ji} = r_i \sin \alpha_{ij} / q_{ij}$$

[7]

Pour éliminer les termes linéaires du champ de force Urey-Bradley, il faut considérer les conditions de redondance ⁽⁵²⁾.

En effet, lorsqu'il existe une relation parmi les paramètres moléculaires, la redondance de base est :

$$f(\phi_{ij}, \phi_{ik}, \dots) = 0$$

[8]

la fonction W de la première et la seconde redondance est de la forme suivante :

$$W = W' + W''$$

$$\text{où : } W' = \sum \frac{\partial f}{\partial \phi_{ij}} (\Delta \phi_{ij})$$

$$W'' = \frac{1}{2} \sum \frac{\partial^2 f}{\partial \phi_{ij}^2} (\Delta \phi_{ij})^2 + \sum \frac{\partial^2 f}{\partial \phi_{ij} \partial \phi_{ik}} (\Delta \phi_{ij})(\Delta \phi_{ik})$$

$$+ \frac{1}{2} \sum \frac{\partial^2 f}{\partial \phi_{ij} \partial \phi_{kl}} (\Delta \phi_{ij})(\Delta \phi_{kl})$$

[9]

- Fonction de redondance de type "gem" -

F' est introduite comme constante de force associée aux termes linéaires de l'énergie de répulsion. La fonction potentielle correspondant à ce terme peut être exprimée de la façon suivante :

$$V(g) = \frac{1}{2} \sum F' W''_g$$

A partir des équations 6 et 7 on obtient la fonction W_g de redondance "gem" :

$$W'_g = 2\{s_{ij}(\Delta r_i) + s_{ji}(\Delta r_j) + (t_{ij}t_{ji})^{1/2}(r_i r_j)^{1/2}(\Delta\alpha_{ij})\}/q_{ij}$$

$$W''_g = t_{ij}^2(\Delta r_i)^2 + t_{ji}^2(\Delta r_j)^2 - s_{ij}s_{ji}r_i r_j(\Delta\alpha_{ij})^2$$

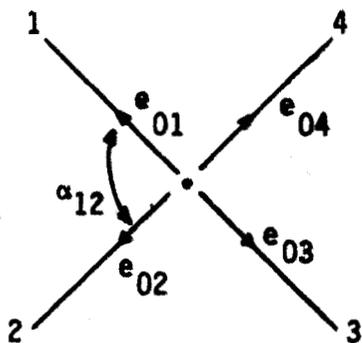
$$- 2t_{ij}t_{ji}(\Delta r_i)(\Delta r_j) + 2t_{ij}s_{ji}r_j(\Delta r_i)(\Delta\alpha_{ij})$$

$$+ 2t_{ji}s_{ij}r_i(\Delta r_j)(\Delta\alpha_{ij})$$

[10]

- Fonction de redondance de type "tétra" -

La seconde tension interne κ est associée à la redondance "tétra" entre les 6 angles du motif suivant :



Considérons 4 vecteurs unitaires e_{01} , e_{02} , e_{03} et e_{04} le long des 4 liaisons. Dans l'espace tridimensionnel on ne peut trouver 4 vecteurs indépendants :

$$a e_{01} + b e_{02} + c e_{03} + d e_{04} = 0 \quad [11]$$

Pour déterminer les coefficients a , b , c et d , on multiplie 4 vecteurs à l'équation [11]. On obtient donc les 4 équations suivantes :

$$\begin{aligned} a + b \cos\alpha_{12} + c \cos\alpha_{13} + d \cos\alpha_{14} &= 0 \\ a \cos\alpha_{12} + b + c \cos\alpha_{23} + d \cos\alpha_{24} &= 0 \\ a \cos\alpha_{13} + b \cos\alpha_{23} + c + d \cos\alpha_{34} &= 0 \\ a \cos\alpha_{14} + b \cos\alpha_{24} + c \cos\alpha_{34} + d &= 0 \end{aligned} \quad [12]$$

Ces équations possèdent une solution si la condition suivante est remplie :

$$A(\alpha_{ij}) = \begin{vmatrix} 1 & \cos\alpha_{12} & \cos\alpha_{13} & \cos\alpha_{14} \\ \cos\alpha_{12} & 1 & \cos\alpha_{23} & \cos\alpha_{24} \\ \cos\alpha_{13} & \cos\alpha_{23} & 1 & \cos\alpha_{34} \\ \cos\alpha_{14} & \cos\alpha_{24} & \cos\alpha_{34} & 1 \end{vmatrix} = 0 \quad [13]$$

Lorsqu'on différencie l'équation [13], on obtient les coefficients de la fonction W définie dans l'équation [10].

$$\begin{aligned} a_{ij} = \frac{\partial A}{\partial \alpha_{ij}} &= 2 (\cos\alpha_{ij} - \cos\alpha_{ij} \cos^2\alpha_{kl} - \cos\alpha_{ik} \cos\alpha_{jk} - \cos\alpha_{il} \cos\alpha_{jl} \\ &+ \cos\alpha_{il} \cos\alpha_{jk} \cos\alpha_{kl} + \cos\alpha_{ik} \cos\alpha_{jl} \cos\alpha_{kl}) \sin\alpha_{ij} \end{aligned} \quad [14]$$

-81-

$$b_{ij} = \frac{\partial^2 A}{\partial \alpha_{ij}^2} = 2 [(\cos \alpha_{ij} - \cos \alpha_{ij} \cos^2 \alpha_{k1} - \cos \alpha_{ik} \cos \alpha_{jk} - \cos \alpha_{i1} \cos \alpha_{j1} + \cos \alpha_{i1} \cos \alpha_{jk} \cos \alpha_{k1} + \cos \alpha_{ik} \cos \alpha_{j1} \cos \alpha_{k1}) \cos \alpha_{ij} + (\cos^2 \alpha_{k1} - 1) \sin^2 \alpha_{ij}] \quad [15]$$

$$c_{ij}^k = \frac{\partial^2 A}{\partial \alpha_{ij} \partial \alpha_{ik}} = 2 (\cos \alpha_{jk} - \cos \alpha_{j1} \cos \alpha_{k1}) \sin \alpha_{ij} \sin \alpha_{ik} \quad [16]$$

$$d_{ij}^{k1} = \frac{\partial^2 A}{\partial \alpha_{ij} \partial \alpha_{k1}} = 2 [(2 \cos \alpha_{ij} \cos \alpha_{k1} - \cos \alpha_{i1} \cos \alpha_{jk} - \cos \alpha_{ik} \cos \alpha_{j1}) \sin \alpha_{ij} \sin \alpha_{k1}] \quad [17]$$

En éliminant les termes linéaires du champ Urey-Bradley, l'énergie potentielle de ce terme devient :

$$V(T) = \frac{1}{2} \sum \kappa_T W''_T \quad [18]$$

La fonction de redondance "tétra" W_T est :

$$W'_T = \sum a_{ij} (\Delta \alpha_{ij})$$

$$W''_T = \sum [b_{ij} (\Delta \alpha_{ij})^2 + 2 c_{ij}^k (\Delta \alpha_{ij})(\Delta \alpha_{ik}) + 2 d_{ij}^{k1} (\Delta \alpha_{ij})(\Delta \alpha_{k1})] \quad [19]$$

Lorsque le motif moléculaire constitue un tétraèdre régulier, la fonction de redondance W_T est :

$$W'_T = \sum a (\Delta \alpha_{ij})$$

$$W''_T = \sum b (\Delta \alpha_{ij})^2 + 2c \sum (\Delta \alpha_{ij})(\Delta \alpha_{ik}) \quad [20]$$

$$\text{où } a = 2 \sin \alpha \cos \alpha (2 - 2 \cos \alpha - \sin^2 \alpha) = -64 \sqrt{2}/81$$

$$b = 2(3 \cos^3 \alpha - 2 \cos^3 \alpha - 1) = -96/81$$

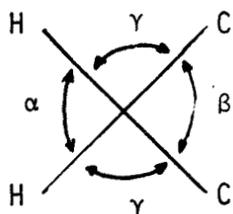
$$c = 2 \cos \alpha \sin^2 \alpha (1 - \cos \alpha) = -64/81$$

$$d = 0$$

En utilisant a comme "facteur d'échelle" (52), on obtient pour b et c les valeurs habituelles :

$$b = 3\sqrt{8} \quad c = \sqrt{2}/2$$

La géométrie que nous avons adoptée pour la molécule d'acide adipique est telle que pour chaque motif CH_2C_2 on a :



$\alpha_{12} = \alpha, \alpha_{34} = \beta$ et les 4 autres angles sont égaux et appelés γ . Dans ce cas on a la fonction de redondance suivante :

$$\begin{aligned}
 W'_T &= 2a_\alpha (\Delta\alpha) + 2a_\beta (\Delta\beta) + 2a_\gamma (\Delta\gamma_{13} + \Delta\gamma_{14} + \Delta\gamma_{23} + \Delta\gamma_{24}) \\
 W'_T &= b_\alpha (\Delta\alpha)^2 + b_\beta (\Delta\beta)^2 + b_\gamma (\Delta\gamma_{13}^2 + \Delta\gamma_{14}^2 + \Delta\gamma_{23}^2 + \Delta\gamma_{24}^2) \\
 &\quad + 2c_\alpha^\gamma (\Delta\alpha)(\Delta\gamma_{13} + \Delta\gamma_{14} + \Delta\gamma_{23} + \Delta\gamma_{24}) + 2c_\beta^\gamma (\Delta\beta)(\Delta\gamma_{13} + \Delta\gamma_{14} + \Delta\gamma_{23} + \Delta\gamma_{24}) \\
 &\quad + 2c_\gamma^{\beta\alpha} (\Delta\gamma_{13}\Delta\gamma_{14} + \Delta\gamma_{23}\Delta\gamma_{24}) + 2c_\gamma^{\alpha\beta} (\Delta\gamma_{13}\Delta\gamma_{23} + \Delta\gamma_{14}\Delta\gamma_{24}) \\
 &\quad + 2d_\alpha^\beta (\Delta\alpha)(\Delta\beta) + 2d_\alpha^\gamma (\Delta\gamma_{13}\Delta\gamma_{24} + \Delta\gamma_{23}\Delta\gamma_{14})
 \end{aligned} \tag{21}$$

dans lesquelles :

$$a_\alpha = \sin\alpha \sin^2\beta (\cos\alpha - 1)$$

$$a_\beta = \sin\beta \sin^2\alpha (\cos\beta - 1)$$

$$a_\gamma = \sin\gamma \cos\gamma (1 - \cos\alpha)(1 - \cos\beta)$$

$$b_\alpha = 2(1 - \cos\beta) [(1 + \cos\beta)(\cos^2\alpha - \sin^2\alpha) - 2\cos^2\gamma \cos\alpha]$$

$$b_\beta = 2(1 - \cos\alpha) [(1 + \cos\alpha)(\cos^2\beta - \sin^2\beta) - 2\cos^2\gamma \cos\beta]$$

$$b_\gamma = 2[\cos^2\gamma (1 - \cos\alpha)(1 - \cos\beta) - \sin^4\gamma]$$

$$c_\alpha^\gamma = 2\sin\gamma \cos\gamma \sin\alpha (1 - \cos\beta)$$

$$c_\beta^\gamma = 2\sin\gamma \cos\gamma \sin\beta (1 - \cos\alpha)$$

$$c_\alpha^{\gamma\beta} = 2\sin^2\gamma (\cos\alpha - \cos^2\gamma)$$

$$c_\beta^{\gamma\alpha} = 2\sin^2\gamma (\cos\beta - \cos^2\gamma)$$

$$d_\alpha^\beta = 4\sin^2\alpha \sin\beta (\cos\alpha \cos\beta - \cos^2\gamma)$$

$$d_\gamma^\beta = 2\sin^2\gamma (\cos^2\gamma - \cos\alpha \cos\beta)$$

De façon à comparer les valeurs de κ_T avec celles obtenues dans le cas d'un motif tétraédrique régulier, on utilisera la valeur de a obtenue dans ce dernier cas comme facteur d'échelle.

Lorsque $\alpha = 109,471^\circ$ et $\beta = 114,73^\circ$, on obtient les valeurs suivantes des divers coefficients (rapportés à $a = -1,177403$ du tétraèdre régulier) :

$$\begin{array}{ll}
 a_\alpha = 0,928100 & c_\alpha^\gamma = 0,708202 \\
 a_\beta = 1,024837 & c_\beta^\gamma = 0,641353 \\
 a_\gamma = 1,001508 & c_\gamma^{\gamma\beta} = 0,832886 \\
 b_\alpha = 0,984493 & c_\gamma^{\gamma\alpha} = 0,695422 \\
 b_\beta = 0,840357 & d_\alpha^\beta = -0,130237 \\
 b_\gamma = 1,131494 & d_\gamma^\gamma = 0,068669
 \end{array} \quad [22]$$

Lorsque $\alpha = 109,471^\circ$ et $\beta = 110,39^\circ$, les valeurs de ces coefficients, dans les mêmes conditions sont :

$$\begin{array}{ll}
 a_\alpha = 1,005471 & c_\alpha^\gamma = 0,695992 \\
 a_\beta = 0,988426 & c_\beta^\gamma = 0,707995 \\
 a_\gamma = 1,001215 & c_\gamma^{\gamma\beta} = 0,705044 \\
 b_\alpha = 1,024169 & c_\gamma^{\gamma\alpha} = 0,729153 \\
 b_\beta = 1,048483 & d_\alpha^\beta = -0,023785 \\
 b_\gamma = 1,072725 & d_\gamma^\gamma = 0,011996
 \end{array} \quad [23]$$

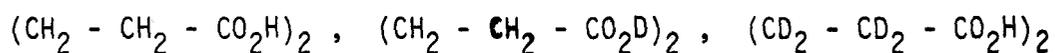
Dans l'hypothèse du champ de Urey-Bradley modifié (M.U.B.) par l'introduction des termes κ , p , t , t' , g et g' , il est possible d'écrire la matrice d'énergie potentielle F_R dans l'espace des coordonnées internes. Compte tenu de la matrice U_L de symétrie locale, on obtient le champ de force de symétrie locale de l'acide adipique, dont les constantes de force sont les éléments de la matrice F_L telle que :

$$F_L = U_L F_R \tilde{U}_L$$

où \tilde{U}_L est la matrice transposée de U_L .

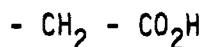
Le calcul des fréquences de vibration a été effectué à l'aide du programme N C T B qui regroupe les programmes G C C C, B G L Z et L S M B (53).

Un raffinement des constantes de force du champ M U B a été effectué à partir de 53 fréquences de vibration des molécules isotopiques suivantes :



Le calcul des fréquences de vibration de la molécule $(\text{CD}_2 - \text{CD}_2 - \text{CO}_2\text{D})_2$ a également été effectué. Nous donnons en annexe F les constantes de force du champ M U B obtenues après 6 cycles de raffinement des constantes de type K, H et Y, les fréquences de vibration observées et calculées ainsi que la distribution de l'énergie potentielle suivant les vecteurs propres (coordonnées de symétrie locale) pour les 4 espèces isotopiques envisagées.

On obtient donc intermédiairement les constantes de force de symétrie locale du groupement :



Les valeurs numériques obtenues sont les suivantes :

Constantes diagonales	f(valence CC)	= 4,99
	f(torsion CC)	= 0,107
	f(déformation CCC)	= 0,816
	f(valence C-O)	= 6,52
	f(valence C=O)	= 10,52
	f(valence O-H)	= 4,71
	f(déformation plane C=O)	= 1,887
	f(déformation C=O hors plan)	= 0,83
	f(torsion C-O)	= 0,17
	f(déformation CC-O)	= 0,952
	f(déformation C-O-H)	= 1,063

constantes
d'interaction

f(valence CC, déformation CC-O)	=	0,1
f(valence CC, valence C=O)	=	0,50
f(valence CC, déformation plane C=O)	=	0,25
f(valence CC, balancement CH ₂)	=	0,31062
f(valence CC, valence C-O)	=	0,37
f(valence C-O, déformation COH)	=	0,30
f(valence C-O, déformation CC-O)	=	-0,02
f(valence C-O, déformation plane C=O)	=	-0,41
f(valence C-O, valence C=O)	=	0,95
f(valence C-O, valence O-H)	=	0,38
f(valence C=O, déformation plane C=O)	=	-0,18
f(déform. CC-O, déformation plane C=O)	=	0,19
f(déformation CC-O, valence C=O)	=	-0,36
f(déformation COH, valence OH)	=	0,24

Les unités sont la mdyne/Å pour les constantes diagonales de valence et d'interaction valence-valence, la mdyne pour les constantes d'interaction valence-déformation et la mdyne Å pour les constantes diagonale de déformation et de torsion et les constantes d'interaction déformation-déformation.

Nous sommes donc en possession d'un jeu de constantes de force de symétrie locale que nous pouvons transférer à la molécule d'acide stéarique.

IV.5-d) Calcul des fréquences de vibration de l'acide stéarique dans sa forme cristalline C. Corrélation entre les mouvements d'ensemble du dimère d'acide stéarique et de l'hexatriacontane $C_{36}H_{74}$ -

Comme la plupart des acides gras, l'acide stéarique $CH_3(CH_2)_{16}CO_2H$ peut exister sous différentes formes cristallines (54-58).

La forme A est assez rare. Elle est caractérisée par une grande répétition dans la direction de l'axe cristallographique c. A température ambiante, la forme B, que l'on obtient par cristallisation à partir de nombreux solvants organiques, est la plus stable. La structure de cette forme a été étudiée sur un monocristal par diffraction des rayons X (5,7,11,59,60).

La maille élémentaire est monoclinique (groupe spatial $C_{2h}^5 (P_{21/a})$). Elle possède 4 molécules et a pour paramètres :

$$a = 5,591 \text{ \AA} ; b = 7,404 \text{ \AA} ; c = 49,38 \text{ \AA} ; \beta = 117^\circ 22'$$

Les positions atomiques données par K. LARSSON et E. Von SYDOW (11) conduisent à des distances C-C et des angles C-C-C de valeurs très irrégulières qui rendent difficile un calcul des fréquences de vibration de cette forme cristalline. Les auteurs de ce travail n'ont pu raffiner les données jusqu'à une valeur minimale acceptable de l'indice de reliabilité. Ils attribuent ce fait au désordre dans le cristal (K. LARSSON, communication privée). A $46^\circ C$ la forme B se transforme irréversiblement en la forme C qui reste stable jusqu'à la fusion ($69,7^\circ$). La structure cristalline de cette forme a été déterminée par V. MALTA et al. (19).

La maille est monoclinique (groupe spatial $C_{2h}^5 (P_{21/a})$), elle possède 4 molécules et a pour paramètres :

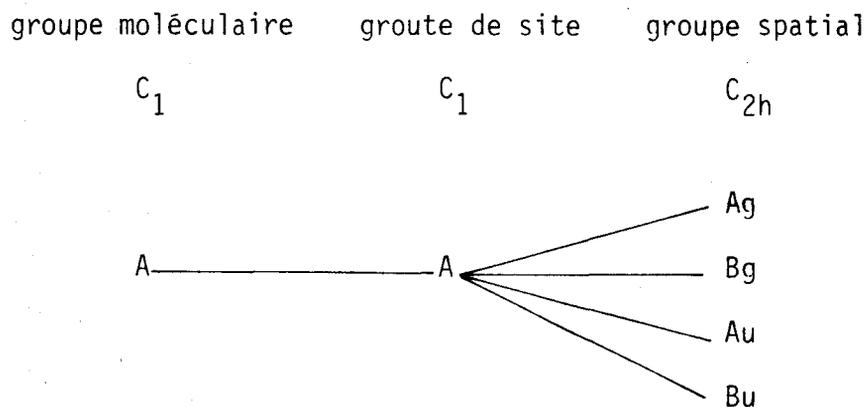
$$a = 9,36 \text{ \AA} ; b = 4,95 \text{ \AA} ; c = 50,70 \text{ \AA} \text{ et } \beta = 128^\circ 15'$$

La molécule est pratiquement plane, les distances C-C égales environ à $1,54 \text{ \AA}$ et les angles C-C-C $109^\circ 28'$. Nous avons donc effectué le calcul des fréquences de vibration de cette forme cristalline plus régulière.

les figures I8-2I donnent la projection de la molécule de référence suivant les 3 plans de repère cristallin ainsi qu'une vue oblique.

L'empilement des molécules en dimères dans la forme C est semblable à celui de la forme B. La différence essentielle entre ces 2 formes polymorphes est résumée sur la figure 22. Elle consiste en une permutation des axes cristallographiques a et b. Il en résulte un accroissement de la liaison hydrogène dans la forme C (2,60 Å au lieu de 2,40 Å dans la forme B). L'axe moléculaire dans la forme C est incliné de 3°30' par rapport à l'axe cristallographique c (figures 23 et 24).

La molécule d'acide stéarique possède 56 atomes. Leur numérotation est donnée en Annexe G. Elle possède donc 162 degrés de liberté de vibration interne. Les vibrations internes des 4 molécules de la maille élémentaire vont se coupler suivant les éléments de symétrie du groupe facteur C_{2h} selon le diagramme de corrélation suivant :



La représentation irréductible des vibrations internes sera donc :

$$\Gamma_{v_i} = 162 A_g + 162 B_g + 162 A_u + 162 B_u$$

FIGURE 18

X

PROJECTION XY

1 DIVISION (X) = 1.285 Å

1 DIVISION (Y) = 0.429 Å

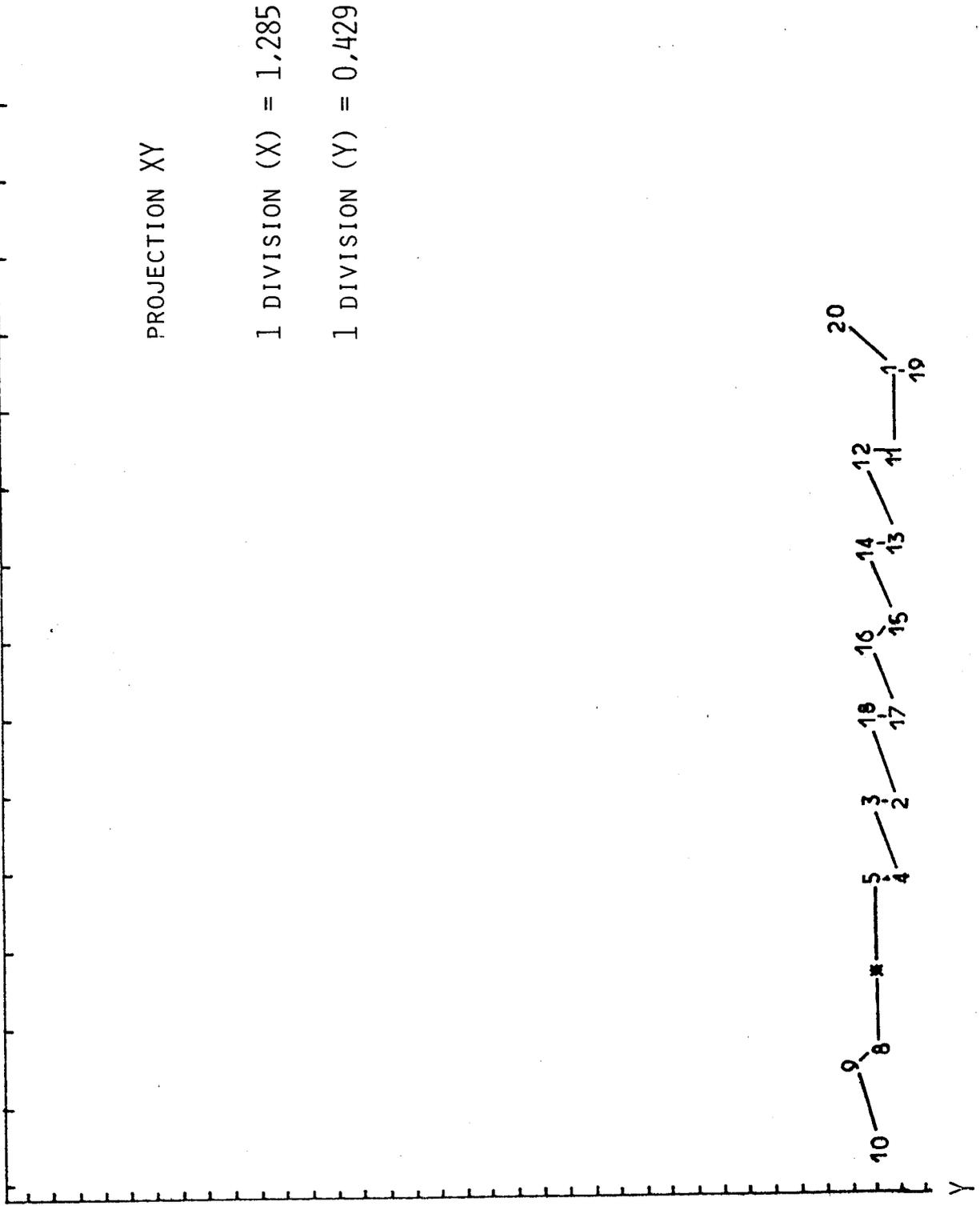


FIGURE 19

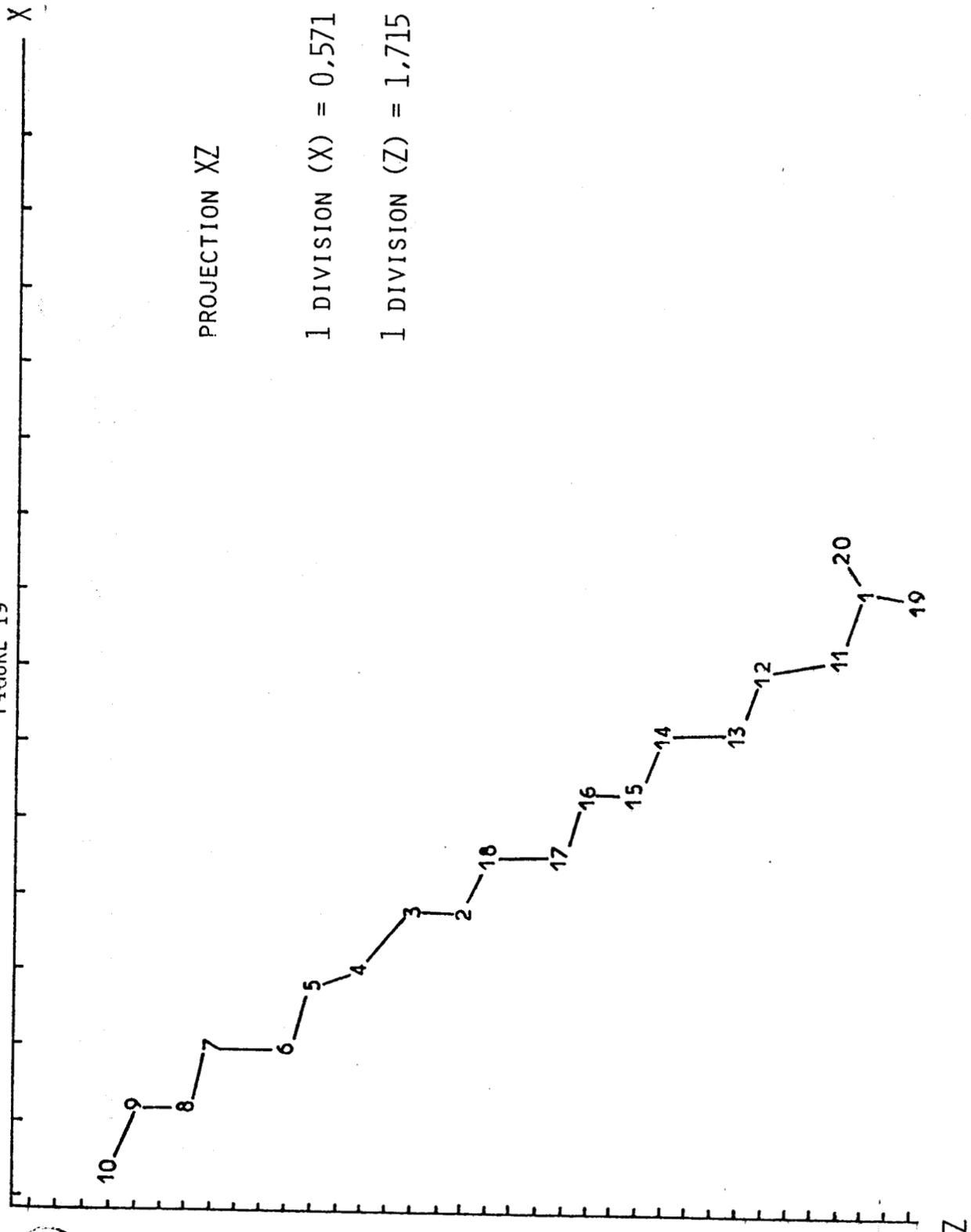
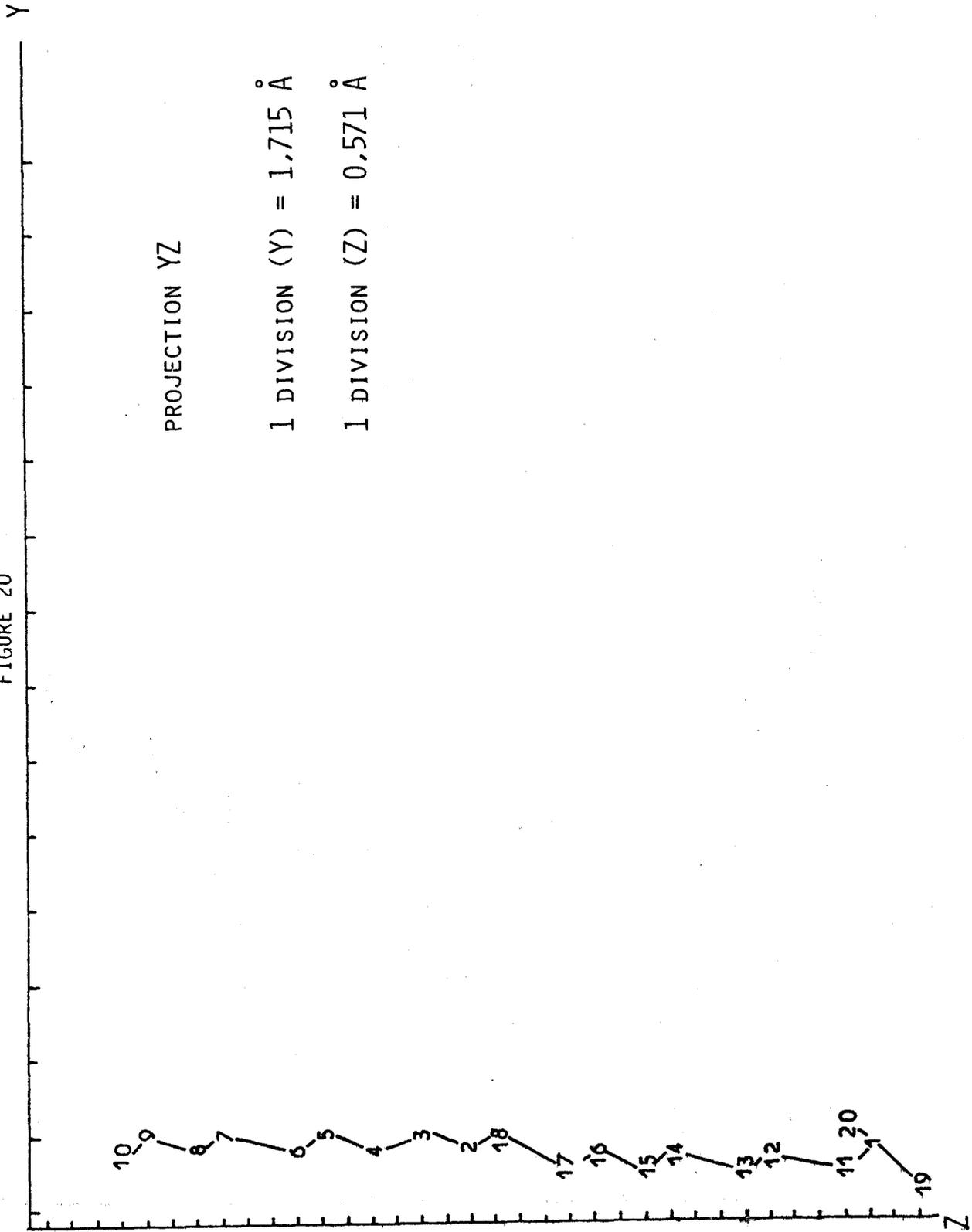


FIGURE 20

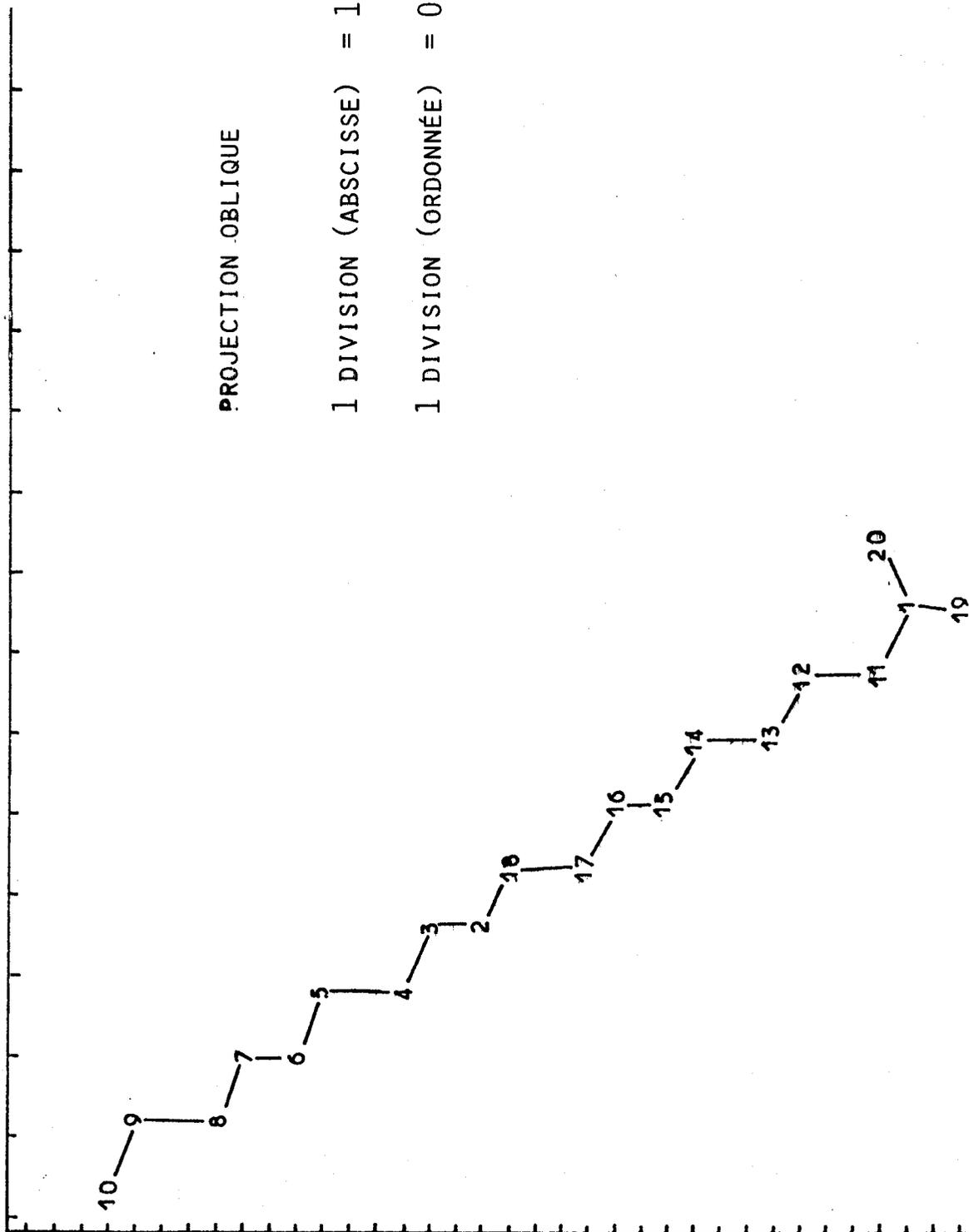


PROJECTION OBLIQUE

1 DIVISION (ABSCISSE) = 1,715 Å

1 DIVISION (ORDONNÉE) = 0,571 Å

FIGURE 21



Acide Stéarique

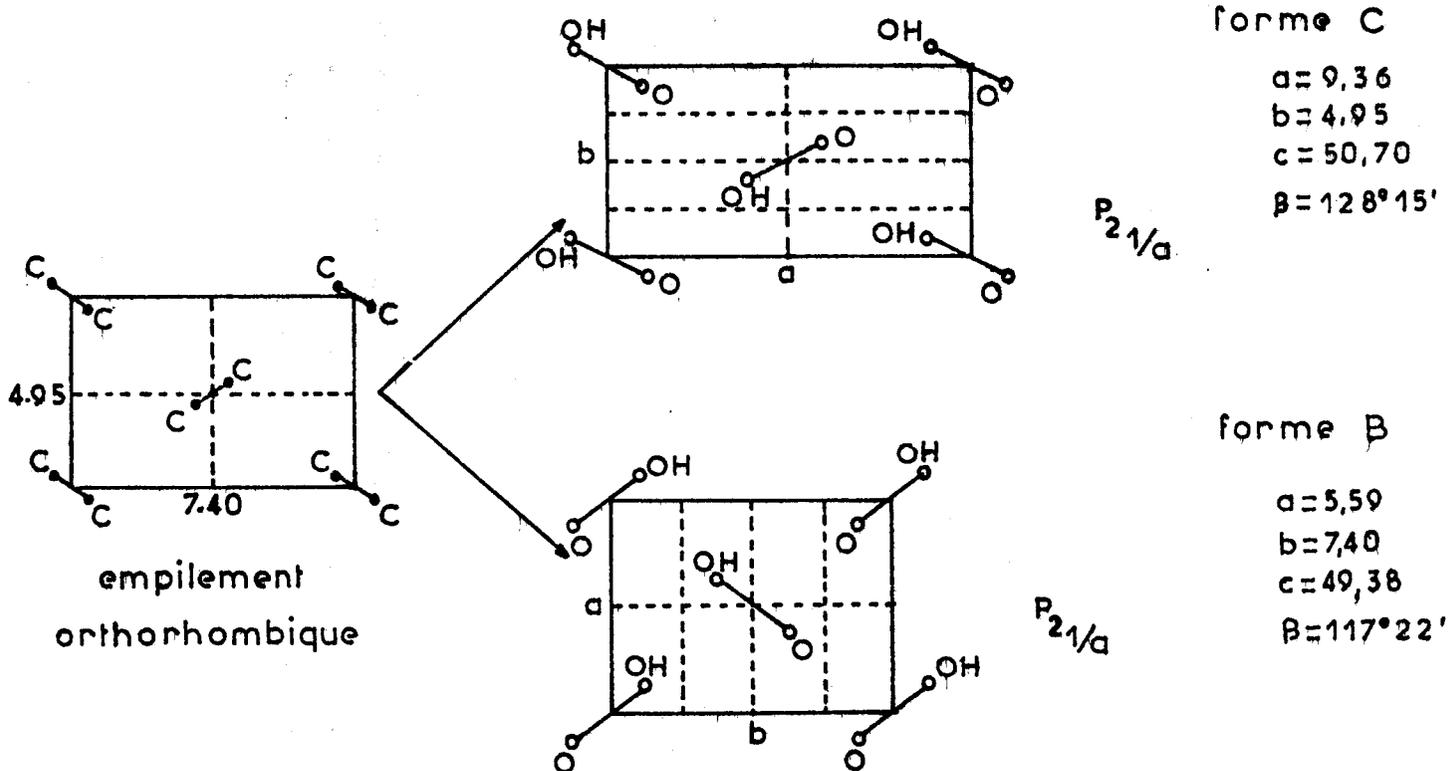


FIGURE 22



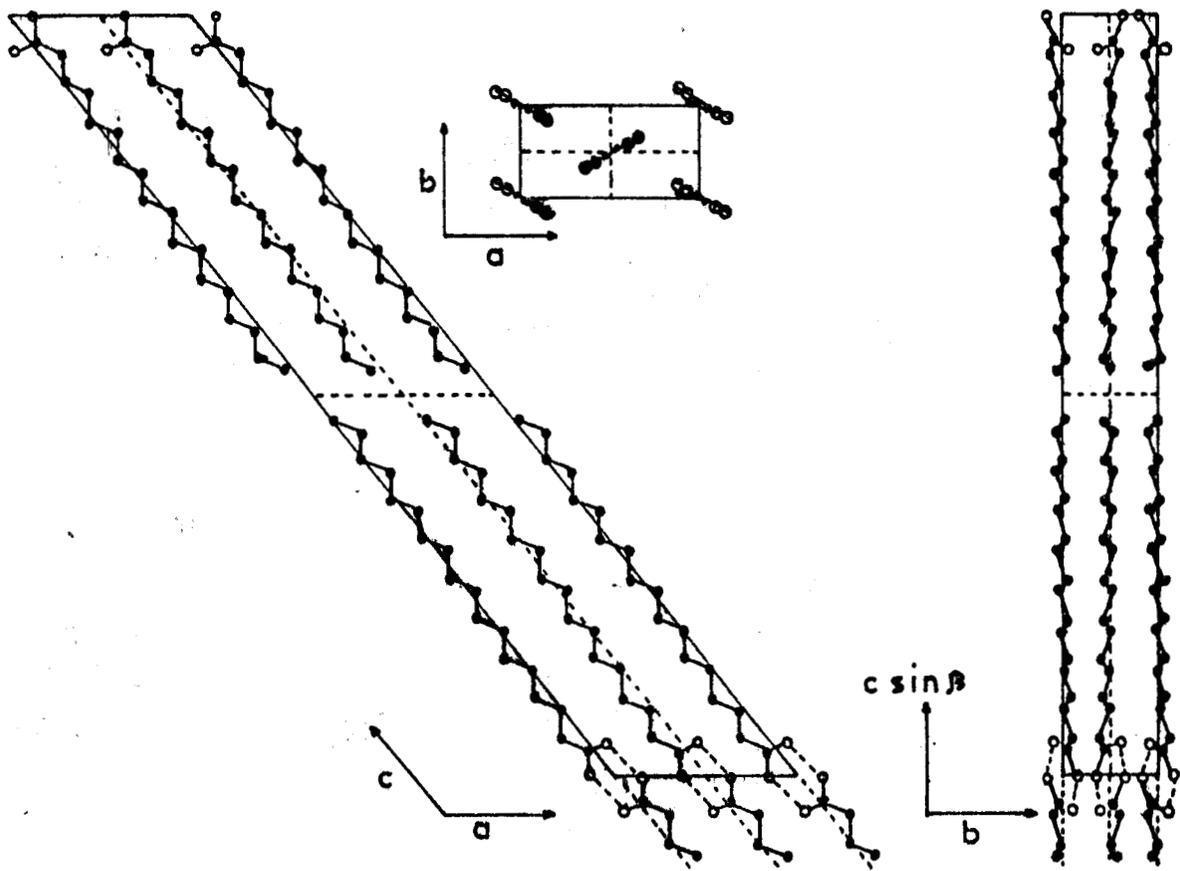


FIGURE 23

forme B

forme C

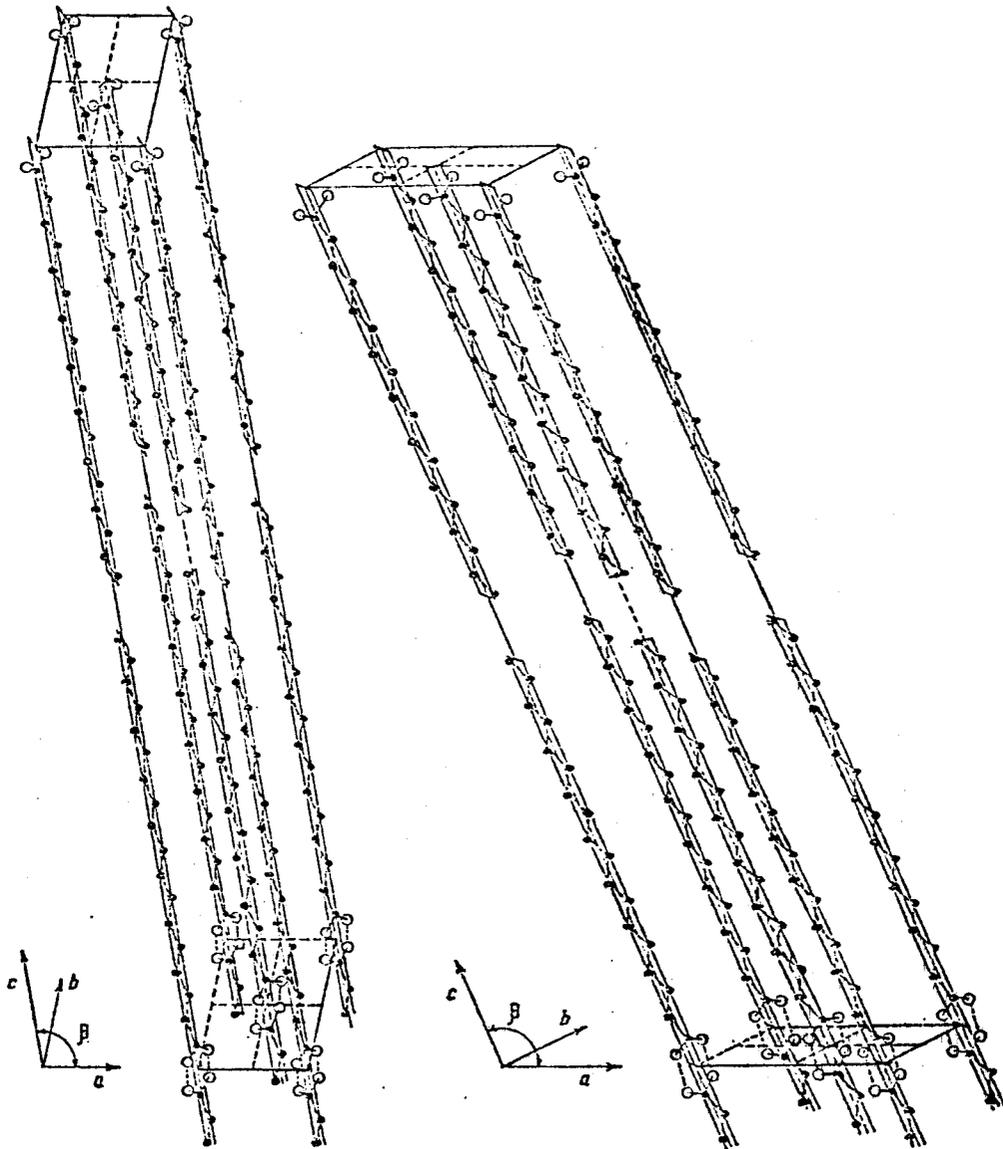
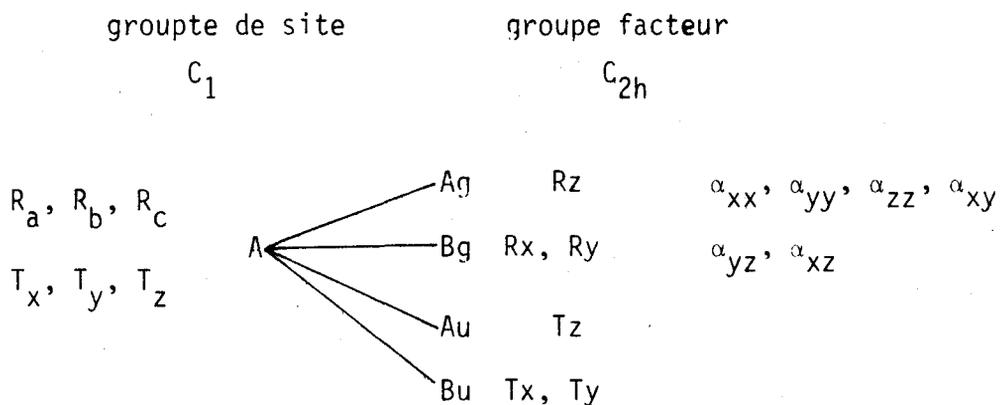


FIGURE 24



En ce qui concerne les vibrations de réseau, la corrélation sera la suivante :



Leur représentation irréductible sera :

$$\Gamma_{V_R} = 6 Ag + 6 Bg + 5 Au + 4 Bu$$

les modes g étant actifs en spectrométrie de diffusion Raman,
les modes u étant actifs en absorption du rayonnement infra-rouge.

La représentation irréductible totale des vibrations du cristal d'acide stéarique sera donc :

$$\Gamma_V = 168 Ag + 168 Bg + 167 Au + 166 Bu$$

Pour chaque molécule les paramètres géométriques sont les suivants :

$$r(C_{13}-C_{14}) = r(C_{14}-C_{15}) = r(C_{16}-C_{17}) = r(C_{18}-C_2) = r(C_3-C_4)$$

$$= r(C_5-C_6) = r(C_7-C_8) = r(C_9-C_{10}) = 1,5455 \text{ \AA}$$

$$r(C_{17}-C_{18}) = r(C_2-C_3) = r(C_4-C_5) = r(C_6-C_7) = r(C_8-C_9) = 1,5417 \text{ \AA}$$

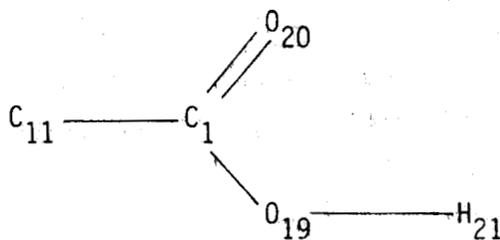
$r(C_{12}-C_{13})$	$= 1,5471 \text{ \AA}$
$r(C_{11}-C_{12})$	$= 1,5444 \text{ \AA}$
$r(C_1-C_{11})$	$= 1,5695 \text{ \AA}$
$r(C_1=O_{20})$	$= 1,2376 \text{ \AA}$
$r(C_1-O_{19})$	$= 1,3879 \text{ \AA}$
$r(O - H)$	$= 1,05 \text{ \AA}$
$r(C - H)$	$= 1,1 \text{ \AA}$
$\emptyset(C-C-H)$	$= 112^\circ$
$\emptyset(C-C=O)$	$= 132^\circ$
$\emptyset(O=C-O)$	$= 121^\circ$
$\emptyset(C-C-O)$	$= 107^\circ$

Tous les autres angles de liaisons ont été pris égaux à $109,471^\circ$.

En ce qui concerne les angles dièdres, les valeurs adoptées sont les suivantes :

$\zeta(O_{20}=C_1-C_{11}-C_{12})$	$= -10^\circ$
$\zeta(O_{19}-C_1-C_{11}-C_{12})$	$= 170^\circ$
$\zeta(C_1-C_{11}-C_{12}-C_{13})$	$= -178,66^\circ$
$\zeta(C_{11}-C_{12}-C_{13}-C_{14})$	$= 177,85^\circ$
$\zeta(C_{12}-C_{13}-C_{14}-C_{15})$	$= 179,40^\circ$

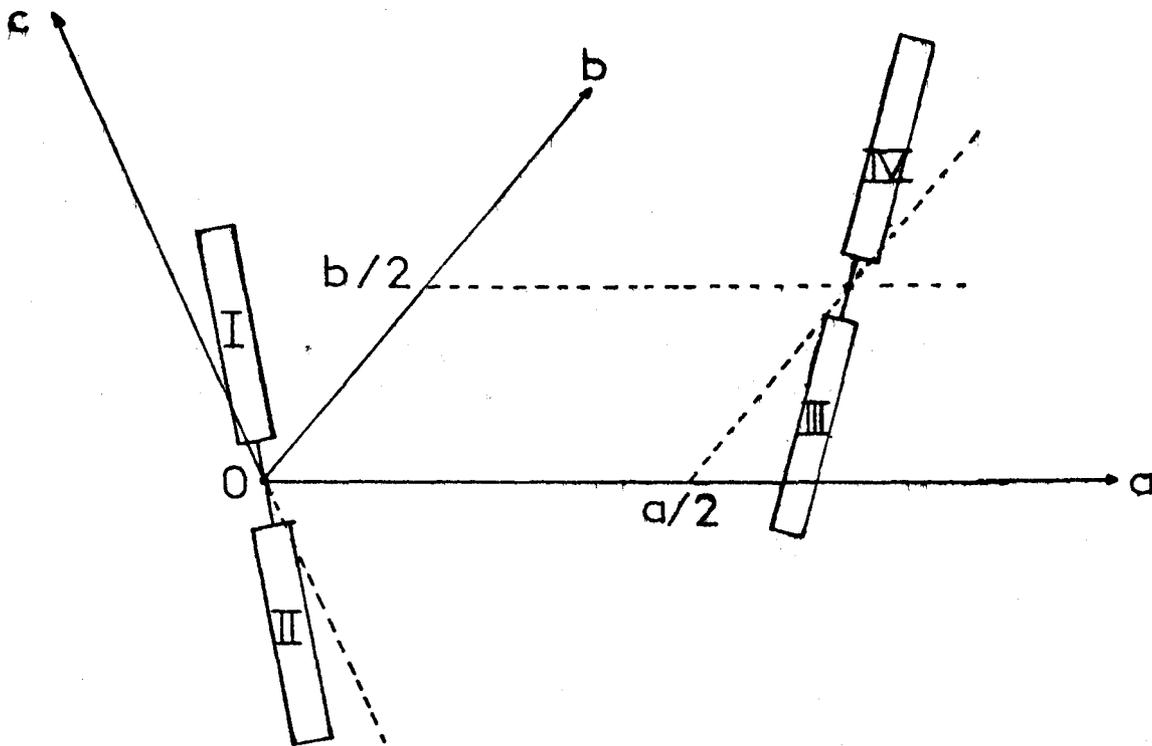
la molécule est plane à partir de l'atome C_{13} et les liaisons C-C sont en configuration trans. De même le groupement



est considéré comme étant plan.

La position des mailles élémentaires sera décrite par rapport à la maille origine à l'aide de trois indices (k, l, m) représentant les translations le long des axes cristallographiques a, b, c respectivement.

Les quatre molécules de la maille élémentaire origine $(0,0,0)$ sont placées comme le montre la figure suivante.



Les molécules II, III et IV se déduisent de la molécule de référence I à l'aide d'une matrice de transformation (W) et d'un vecteur de translation (T) , exprimés dans la base (a,b,c) .

(W) et (T) ont les expressions suivantes dans chacun des cas :

$$\text{Molécule I} \rightarrow \text{Molécule II} : \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix}$$

$$\text{Molécule I} \rightarrow \text{Molécule III} : \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 0,5 \\ 0,5 \\ 0 \end{vmatrix}$$

$$\text{Molécule I} \rightarrow \text{Molécule IV} : \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 0,5 \\ 0,5 \\ 0 \end{vmatrix}$$

On définit d'autre part, pour chaque représentation irréductible du groupe facteur, les phases vibrationnelles des molécules II, III et IV par rapport à la molécule I. Ainsi pour l'espèce de symétrie A_g , les molécules II, III et IV vibrent en phase avec la molécule I. Pour l'espèce B_g , la molécule II vibre en phase avec la molécule I, les molécules III et IV étant en opposition de phase. Pour l'espèce A_u , la molécule III est en phase avec la molécule I, les molécules II et IV étant en opposition de phase. En ce qui concerne l'espèce B_u , c'est la molécule IV qui est en phase, les molécules II et III se mouvant en opposition de phase par rapport à la molécule I.

La matrice (V) qui permet de passer du système d'axes cristallographiques au système cartésien cristallin est la suivante :

$$(V) = \begin{vmatrix} 9,36 & 0 & -31,3881 \\ 0 & 4,95 & 0 \\ 0 & 0 & 39,8156 \end{vmatrix}$$

Les coordonnées cartésiennes des atomes dans le système cartésien cristallin sont donnés en Annexe H pour les 4 molécules de la maille élémentaire de référence. Les 4 espèces isotopiques suivantes ont été envisagées :

- isotope 1 : acide stéarique d_0 : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$
- isotope 2 : acide stéarique d_3 : $\text{CD}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$
- isotope 3 : acide stéarique αd_2 : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CD}_2\text{CO}_2\text{H}$
- isotope 4 : acide stéarique d_{35} : $\text{CD}_3(\text{CD}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$

Nous donnons en Annexe I les moments principaux d'inertie pour chacun de ces dérivés.

La molécule d'acide stéarique comportant 56 atomes, on définit 180 coordonnées internes qui consistent en 55 coordonnées de valence, 106 coordonnées de déformation angulaire, 1 coordonnée de déformation angulaire hors du plan du groupement carboxylique et 18 coordonnées de torsion. La numérotation des coordonnées internes est donnée en Annexe J.

A partir de ces 180 coordonnées internes, on définit 162 coordonnées de symétrie locale et 18 coordonnées de symétrie redondantes (17 coordonnées redondantes de type tétra et 1 coordonnée redondante autour du carbone C_1).

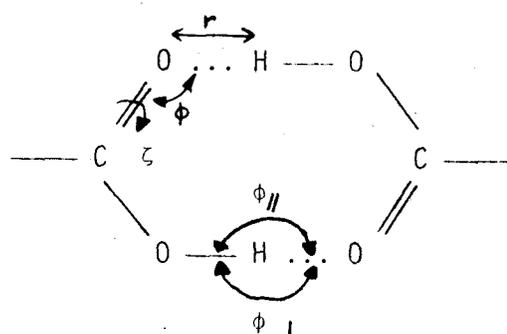
Les 162 coordonnées de symétrie locale sont décrites en accord avec T. SHIMANOUCI et se distribuent en :

- 1 coordonnée de valence O-H
- 16 coordonnées de valence symétrique CH_2
- 16 coordonnées de valence antisymétrique CH_2
- 2 coordonnées de valence dégénérées CH_3

- 1 coordonnée de valence symétrique CH_3
- 1 coordonnée de valence $\text{C}=\text{O}$
- 1 coordonnée de valence $\text{C}-\text{O}$
- 17 coordonnées de valence $\text{C}-\text{C}$
- 1 coordonnée de déformation angulaire plane $\text{C}=\text{O}$
- 17 coordonnées de torsion $\text{C}-\text{C}$
- 1 coordonnée de torsion $\text{C}-\text{O}$
- 16 coordonnées de cisaillement CH_2
- 16 coordonnées de balancement CH_2
- 16 coordonnées de torsion CH_2
- 16 coordonnées de rotation CH_2
- 16 coordonnées de déformation angulaire $\text{C}-\text{C}-\text{C}$
- 1 coordonnée de déformation symétrique CH_3
- 2 coordonnées de déformation dégénérées CH_3
- 2 coordonnées de rotation dégénérées CH_3
- 1 coordonnée de déformation angulaire $\text{C}-\text{C}-\text{O}$
- 1 coordonnée de déformation angulaire $\text{C}-\text{O}-\text{H}$
- 1 coordonnée de déformation angulaire hors plan $\text{C}=\text{O}$

L'expression de ces coordonnées de symétrie locale est donnée en Annexe K.

Les interactions du type liaison hydrogène entre les groupements carboxyliques de 2 molécules d'acide stéarique sont décrites à l'aide de 5 coordonnées du cycle à 8 atomes suivant :



Elles consistent en 1 coordonnée de valence r de la liaison $O...H$, une déformation $\phi_{//}$ dans le plan du cycle de l'angle $O-H...O$, une déformation ϕ_{\perp} hors de ce plan de l'angle $O-H...O$, une déformation ϕ de l'angle $C=O...H$ et une torsion ζ autour de la liaison $C=O$.

Le champ de force intramoléculaire est le champ de force de symétrie locale décrit aux paragraphes IV.5b et IV.5c. Le champ de force intermoléculaire décrivant la liaison hydrogène a pour expression, dans la base des 5 coordonnées intermoléculaires précédemment définies,

$$\begin{aligned}
 V &= \frac{1}{2} K(O...H) \{ [\Delta r(O...H)_1]^2 + [\Delta r(O...H)_2]^2 \} \\
 &= \frac{1}{2} H(C=O...H) r_{C=O} r_{O...H} \{ [\Delta \phi(C=O...H)_1]^2 + [\Delta \phi(C=O...H)_2]^2 \} \\
 &= \frac{1}{2} H_{//}(OH...O) r_{OH} r_{O...H} \{ [\Delta \phi_{//}(OH...O)_1]^2 + [\Delta \phi_{//}(OH...O)_2]^2 \} \\
 &+ \frac{1}{2} H_{\perp}(OH...O) r_{OH} r_{O...H} \{ [\Delta \phi_{\perp}(OH...O)_1]^2 + [\Delta \phi_{\perp}(OH...O)_2]^2 \} \\
 &+ \frac{1}{2} Y(C=O) \{ [\Delta \zeta(C=O)_1]^2 + [\Delta \zeta(C=O)_2]^2 \}
 \end{aligned}$$

Les constantes de force ont les valeurs numériques suivantes (41,48,61,62)

$$\begin{array}{ll}
 K(O...H) &= 0,30 \text{ md}/\text{Å}^{\circ} & H(C=O...H) &= 0,01 \text{ md}/\text{Å}^{\circ} \\
 H_{//}(OH...O) &= 0,01 \text{ md}/\text{Å}^{\circ} & H_{\perp}(OH...O) &= 0,055 \text{ md}/\text{Å}^{\circ} \\
 Y(C=O) &= 0,024 \text{ md} \cdot \text{Å}^{\circ}
 \end{array}$$

Le potentiel d'interaction entre paires d'atomes non liés a la forme :

$$V = A \exp(-Br) - Cr^{-6}$$

où r est la distance entre les 2 atomes formant la paire ;

A , B et C sont des constantes dont l'unité est telle que V soit exprimé en $\text{Kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ et r en Å .

47 paires H...H, 22 paires C...C, 101 paires C...H, 9 paires O...O, 10 paires O...C et 12 paires O...H ont été prises en compte.

Pour chacun de ces contacts, on trouvera en Annexe L la numérotation des atomes (chaque atome est caractérisé par son numéro, le numéro de la molécule à laquelle il appartient et le numéro de la cellule où se trouve la molécule), la distance entre les atomes de chaque paire, le terme Force(1)/R correspondant à :

$$\frac{V'_{ij}}{R_{ij}}$$

défini au paragraphe I.4, la constante de force V'_{ij} exprimée en mdyne/Å. Pour ces interactions, 27 mailles ont été envisagées. Il s'agit des mailles suivantes :

maille	(k, l, m)
1	(0, 0, 0)
2	(0, -1, 0)
3	(1, -1, 0)
4	(1, 0, 0)
5	(1, 1, 0)
6	(0, 1, 0)
7	(-1, 1, 0)
8	(-1, 0, 0)
9	(-1, -1, 0)
10	(0, 0, 1)
11	(0, -1, 1)
12	(1, -1, 1)
13	(1, 0, 1)
14	(1, 1, 1)
15	(0, 1, 1)
16	(-1, 1, 1)
17	(-1, 0, 1)
18	(-1, -1, 1)

19	(0, 0, -1)
20	(0, -1, -1)
21	(1, -1, -1)
22	(1, 0, -1)
23	(1, 1, -1)
24	(0, 1, -1)
25	(-1, 1, -1)
26	(-1, 0, -1)
27	(-1, -1, -1)

Les fonctions potentielles et les distances maximales et minimales considérées sont les suivantes (63,64) :

$$\begin{aligned}
 V_{H...H} &= 2654 \exp(-3,740R) - 27,30 R^{-6} ; & D_{\max.} &= 3,50 \text{ \AA} ; & D_{\min.} &= 2,30 \text{ \AA} \\
 V_{C...C} &= 83630 \exp(-3,60 R) - 568 R^{-6} ; & D_{\max.} &= 4,50 \text{ \AA} ; & D_{\min.} &= 3,50 \text{ \AA} \\
 V_{C...H} &= 8766 \exp(-3,67 R) - 125 R^{-6} ; & D_{\max.} &= 4 \text{ \AA} ; & D_{\min.} &= 3 \text{ \AA} \\
 V_{O...O} &= 223000 \exp(-4,59 R) - 245 R^{-6} ; & D_{\max.} &= 5 \text{ \AA} ; & D_{\min.} &= 3,20 \text{ \AA} \\
 V_{O...C} &= 438500 \exp(-4,59 R) - 294 R^{-6} ; & D_{\max.} &= 5 \text{ \AA} ; & D_{\min.} &= 3,40 \text{ \AA} \\
 V_{O...H} &= 41850 \exp(-4,57 R) - 96,5R^{-6} ; & D_{\max.} &= 4 \text{ \AA} ; & D_{\min.} &= 2,90 \text{ \AA}
 \end{aligned}$$

Dans ces conditions, l'énergie du réseau calculée est de :

$$-5,12 \text{ Kcal mole}^{-1}$$

Ainsi que nous l'avions remarqué lors du calcul des fréquences de vibration des alcanes tricliniques, l'approximation du corps rigide est inadéquate dans le cas de cristaux de molécules chaînes. De plus, dans le cas du cristal d'acide stéarique et contrairement aux alcanes tricliniques, il apparaît des couplages entre modes de réseau et modes intramoléculaires (LA) de squelette. Il est donc indispensable d'envisager les traitements des vibrations cristallines de telles substances dans l'hypothèse du cristal flexible. Les constantes de forces intramoléculaires décrites aux paragraphes IV-5-b et IV-5-c sont entrées dans le programme C V O A ainsi que les constantes de force intermoléculaires et les constantes de force déduites des fonctions potentielles d'interactions entre paires d'atomes données précédemment.

Un premier examen des fréquences calculées dans ces conditions conduit aux remarques suivantes, essentielles pour la suite de la discussion,

En ce qui concerne les modes de vibration locale relatifs à la chaîne hydrocarbonée, les fréquences calculées coïncident bien avec les fréquences observées, fait qui justifie "à posteriori" l'emploi du champ de force de symétrie locale des hydrocarbures saturés. Il en est de même pour les modes de vibration du groupement carboxylique. L'accord entre fréquences observées et fréquences calculées est cependant moins bon. Les constantes de force de symétrie locale du groupement carboxylique déterminées pour l'acide adipique seront à raffiner ultérieurement sur divers acides gras ainsi que les constantes de force décrivant la liaison hydrogène. L'écart entre les fréquences observées et les fréquences calculées pour le groupement acide ($\sim 20 \text{ cm}^{-1}$) ne gêne cependant en rien la discussion quant aux modes intramoléculaires du squelette hydrocarboné. De plus l'écart entre les raies (Ag-Bg) correspondant aux modes accordéon (écart calculé $\sim 13,5 \text{ cm}^{-1}$; écart observée : $\sim 15 \text{ cm}^{-1}$) justifie le choix des fonctions potentielles entre paires d'atomes non linés.

Enfin, malgré la complexité des couplages entre modes de réseau et modes intramoléculaires de squelette d'une part et des couplage des modes de réseau entre eux, examinons les modes Ag et Bg présentant les fréquences les plus basse. Nous donnons ci-dessous leurs fréquences calculées et les éléments de la matrice L_S correspondants

Ag	$4,9 \text{ cm}^{-1}$	Bg	6 cm^{-1}
T_X	0,04	T_X	0,0008
T_Y	0,001	T_Y	0,052
T_Z	0,035	T_Z	0,0037

Les translations T_X , T_Y et T_Z se rapportent aux axes cartésiens cristallins.

A partir de la matrice suivante permettant de passer du repère cartésien cristallin au système des axes principaux d'inertie (molécule I)

$$\begin{vmatrix} -0,586313 & 0,015606 & 0,809935 \\ 0,716695 & 0,476039 & 0,509643 \\ -0,377607 & 0,879287 & -0,290292 \end{vmatrix}$$

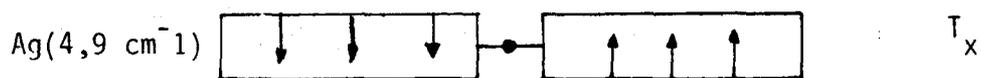
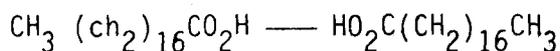
On obtient la description suivante :

Ag	4,9 cm ⁻¹	Bg	6 cm ⁻¹
T _z	0,005	T _z	0,003
T _x	0,05	T _x	0,028
T _y	-0,024	T _y	0,045

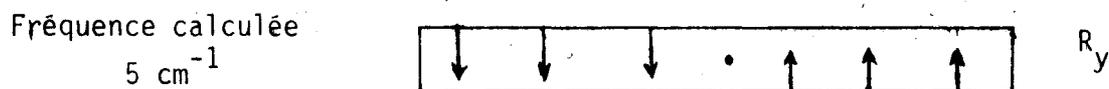
où z est l'axe de plus faible moment d'inertie (axe de la chaîne),
 x est l'axe dans le plan des liaisons C-C et
 y perpendiculaire à ce plan, le repère (x, y, z) étant trirectangle direct.

On s'aperçoit que le mode qui se décompose ainsi en Ag et Bg consiste un couplage des translations élémentaires par rapport aux axes x et y.

Représentons schématiquement ces modes de translations pour le dimère d'acide stéarique (symbolisé par 2 rectangles reliés entre eux.



Le premier de ces modes peut être rapproché du mode suivant pour l'hexatri-acontare



Il en est de même pour le second, à rapprocher du mode :



La corrélation des mouvements d'ensemble du dimère d'acide stéarique et des mouvements d'ensemble de l'hexatriacontane peut être poussée plus loin. Les figures 25 - 28 présentent ces diverses corrélations. Dans chacune de ces figures les schémas des colonnes 1 et 2 se rapportent au dimère d'acide stéarique, les schémas des colonnes 3 et 4 se rapportent à l'hexatriacontane. Les schémas de la colonne 1 (respectivement 2) sont à rapprocher des schémas de la colonne 3 (respectivement 4). Sous chacun des schémas figurent à droite les fréquences calculées et à gauche, lorsque cela est possible, les fréquences observées.

La corrélation des mouvements d'ensemble du dimère de l'acide stéarique et des mouvements d'ensemble de l'hexatriacontane, du point de vue des fréquences, donne de bons résultats surtout en ce qui concerne les mouvements de grande amplitude, et de basse fréquence. A titre d'exemple, examinons les mouvements longitudinaux acoustiques.

Au mode $LA(0) \sim T_z$ de $C_{36}H_{74}$, de fréquence zéro, correspondent 2 modes $LA(0)u \sim T_z$ de $[CH_3(CH_2)_{16}CO_2H]_2$, d'espèces de symétrie Bu et Au et de fréquences calculées respectivement 0 et $15,9 \text{ cm}^{-1}$.

Au mode $LA(1)$ de $C_{36}H_{74}$ (mode accordéon) de fréquence calculée $65,9 \text{ cm}^{-1}$ et de fréquence observée $67,4 \text{ cm}^{-1}$ correspondent les 2 modes $LA(0) \sim T_z$ de $[CH_3(CH_2)_{16}CO_2H]_2$, d'espèces de symétrie Ag et Bg et de fréquences respectivement $49,8$ et $35,6 \text{ cm}^{-1}$.

Au mode $LA(2)$ de $C_{36}H_{74}$, inactif en Raman, et dont la fréquence calculée est $\sim 123 \text{ cm}^{-1}$ correspondent les 2 modes $LA(1)u$ de $[CH_3(CH_2)_{16}CO_2H]_2$ d'espèces de symétrie Au et Bu et de fréquences calculées $126,5$ et $112,4 \text{ cm}^{-1}$ respectivement. Il faut noter qu'il a été observé récemment à température ambiante et à 123 K , une bande à 110 cm^{-1} dans le spectre infrarouge lointain de l'acide stéarique ⁽⁶⁵⁾. Il s'agit, pour l'attribuer à un mouvement de type accordéon, de suivre la progression de cette bande lorsqu'on passe d'un acide à un autre.

Au mode $LA(3)$ de $C_{36}H_{74}$ de fréquences calculées et observées à 189 cm^{-1} correspondent les modes $LA(1)g$ (mouvements accordéons) de $[CH_3(CH_2)_{16}CO_2H]_2$ d'espèces Ag et Bg, de fréquences calculés $151,7$ et $165,1 \text{ cm}^{-1}$ et de fréquences observées 146 et 161 cm^{-1} respectivement. L'écart en fréquence entre le mouvement de l'hexatriacontane et le mouvement du dimère d'acide stéarique devient plus important, le mouvement étant de plus faible amplitude. Pour effectuer cette corrélation, on a assimilé le groupement :

BHS
LILLE

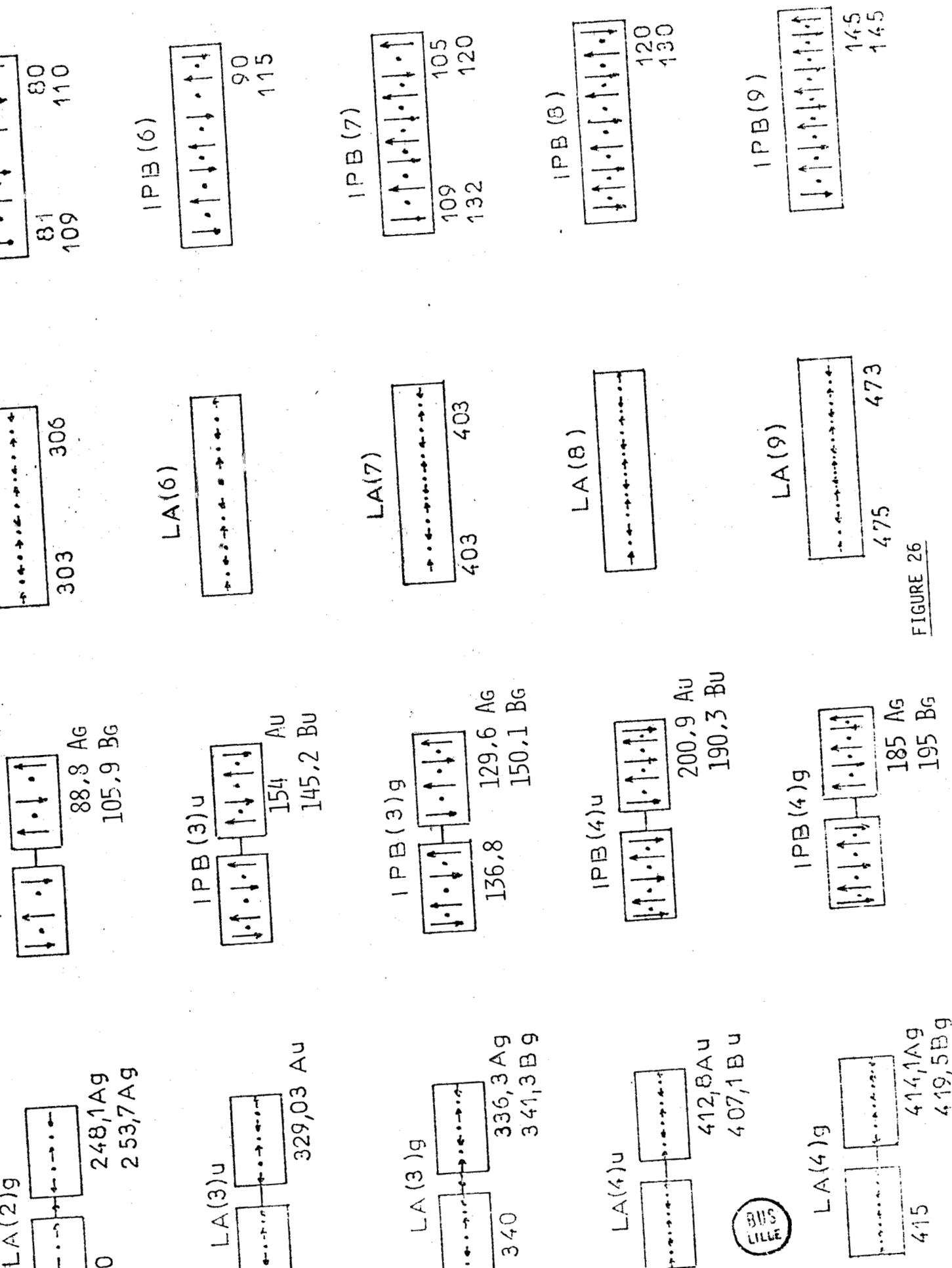


FIGURE 26



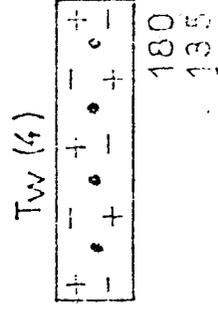
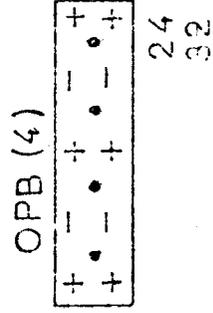
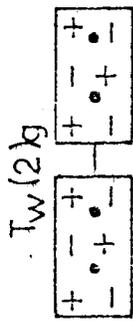
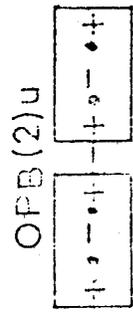
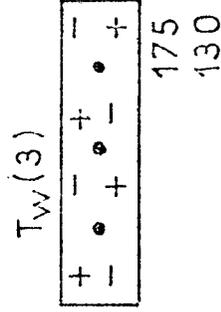
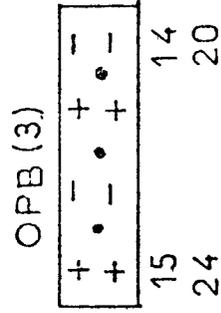
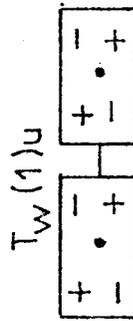
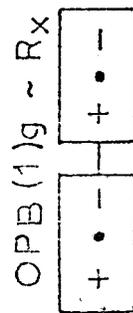
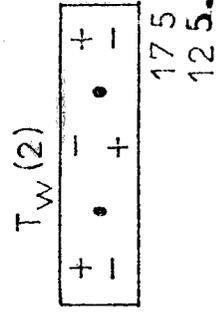
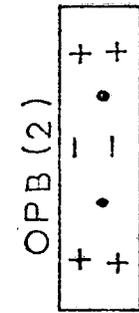
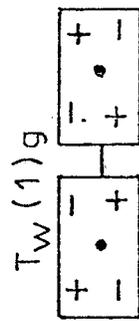
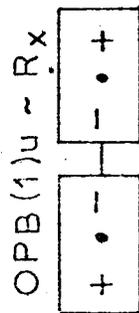
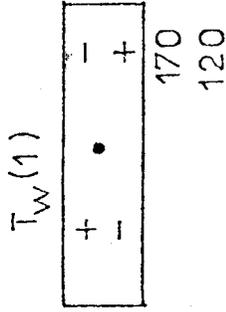
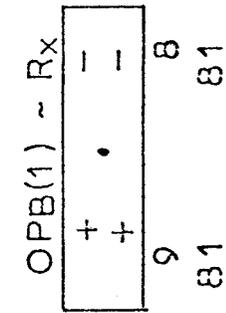
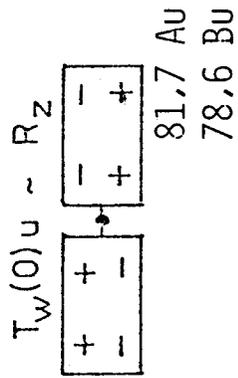
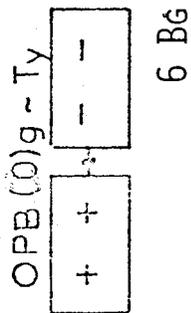
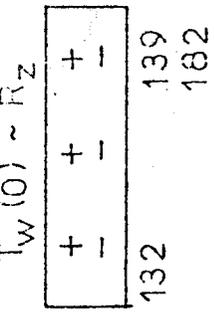
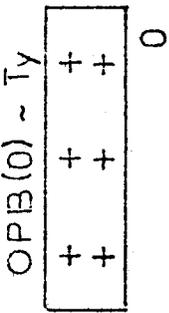
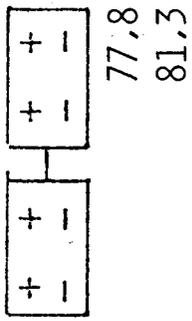
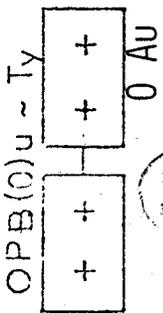


FIGURE 27

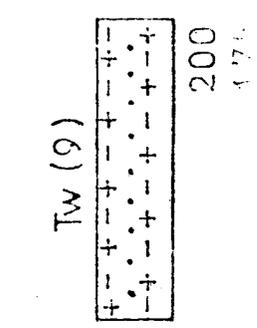
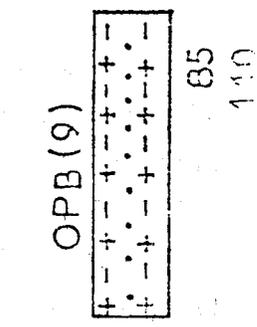
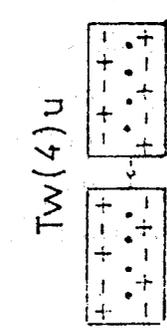
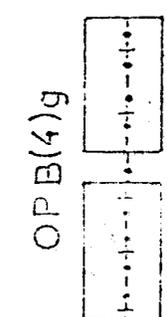
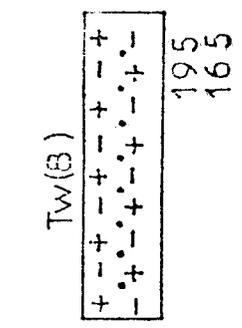
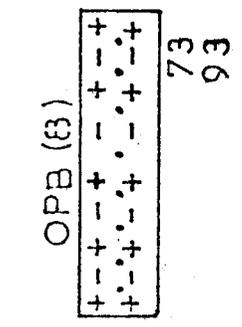
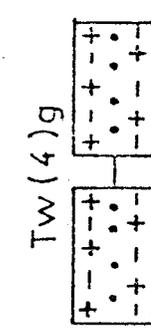
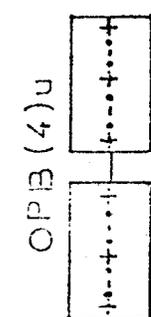
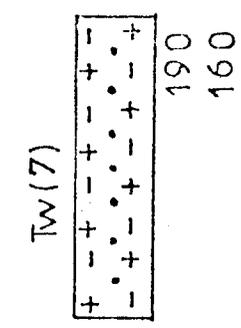
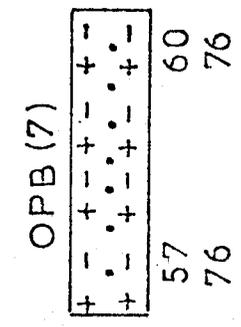
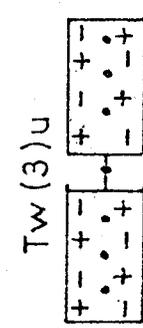
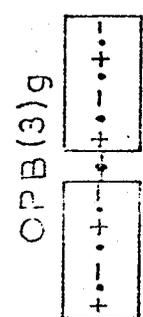
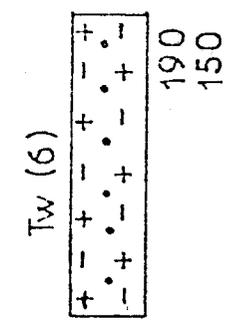
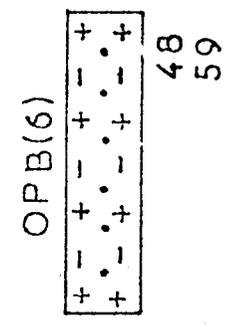
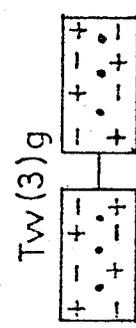
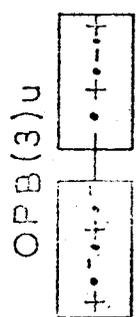
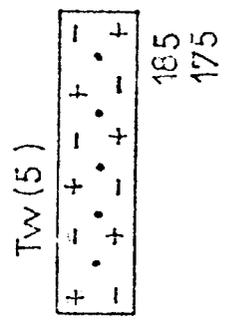
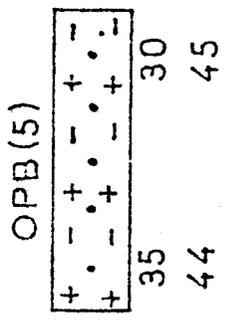
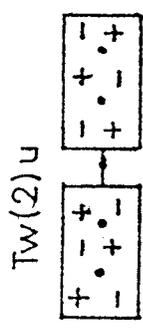
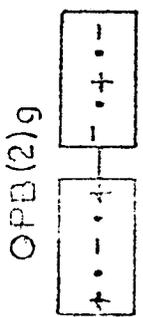
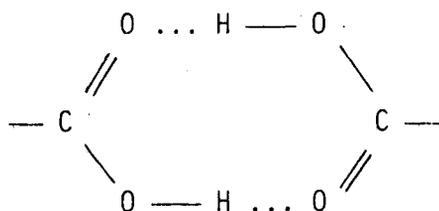


FIGURE 28



à la liaison



Les différences cinématiques et dynamiques entre ces motifs sont à l'origine de telles différences de fréquence. Néanmoins, la description des modes présentés de cette manière paraît satisfaisante.

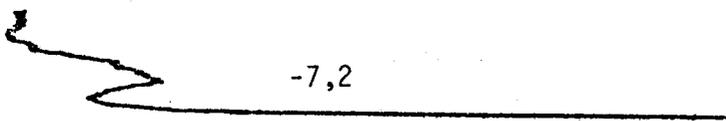
On fait de même correspondre aux modes LA(4), LA(5), LA(6), LA(7), LA(8) et LA(9) de $C_{36}H_{74}$ les modes LA(2)u, LA(2)g, LA(3)u, LA(3)g, LA(4)u et LA(4)g de $[CH_3(CH_2)_{16}CO_2H]_2$, respectivement, les fréquences des modes du dimère d'acide stéarique étant de 60 cm^{-1} environ plus basses que les fréquences des modes correspondants de l'hexatriacontane.

Les figure 29-33 présentent les spectres Raman de l'acide stéarique enregistrés à 123 K et 198 K ainsi que l'attribution des raies aux divers modes de vibration.

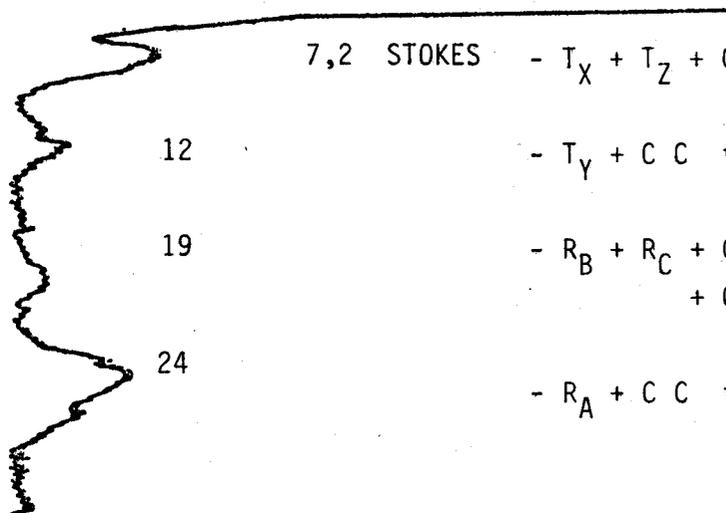
La description qui figure entre parenthèses se rapporte aux coordonnées de symétrie définies en annexe K.

Des spectres de $CD_3(CD_2)_{16}CO_2H$ ainsi que l'attribution sont présentés en annexe M. On y trouve également des spectres des 2 autres dérivés isotopiques.

ANTI-STOKES



V
0



7,2 STOKES - $T_X + T_Z + C C C$ déformation (S 102 à S 115)

12 - $T_Y + C C$ torsion (S 145 à S 158)

19 - $R_B + R_C + C C C$ déformation (S 102 à S 117)
+ $C C C$ torsion (S 146 à S 159)

24 - $R_A + C C$ torsion (S 145 à S 151)



FIGURE 29

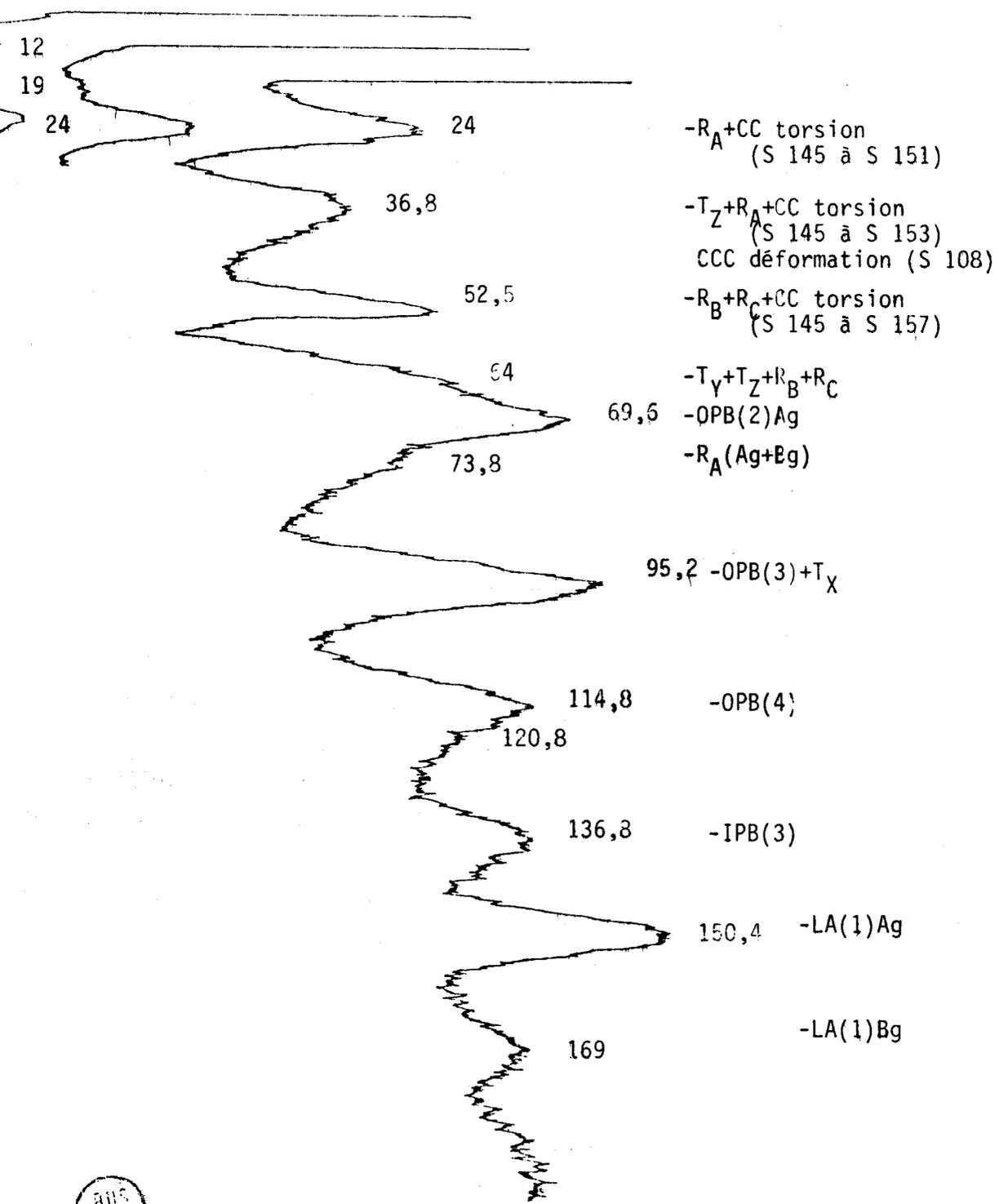


FIGURE 30

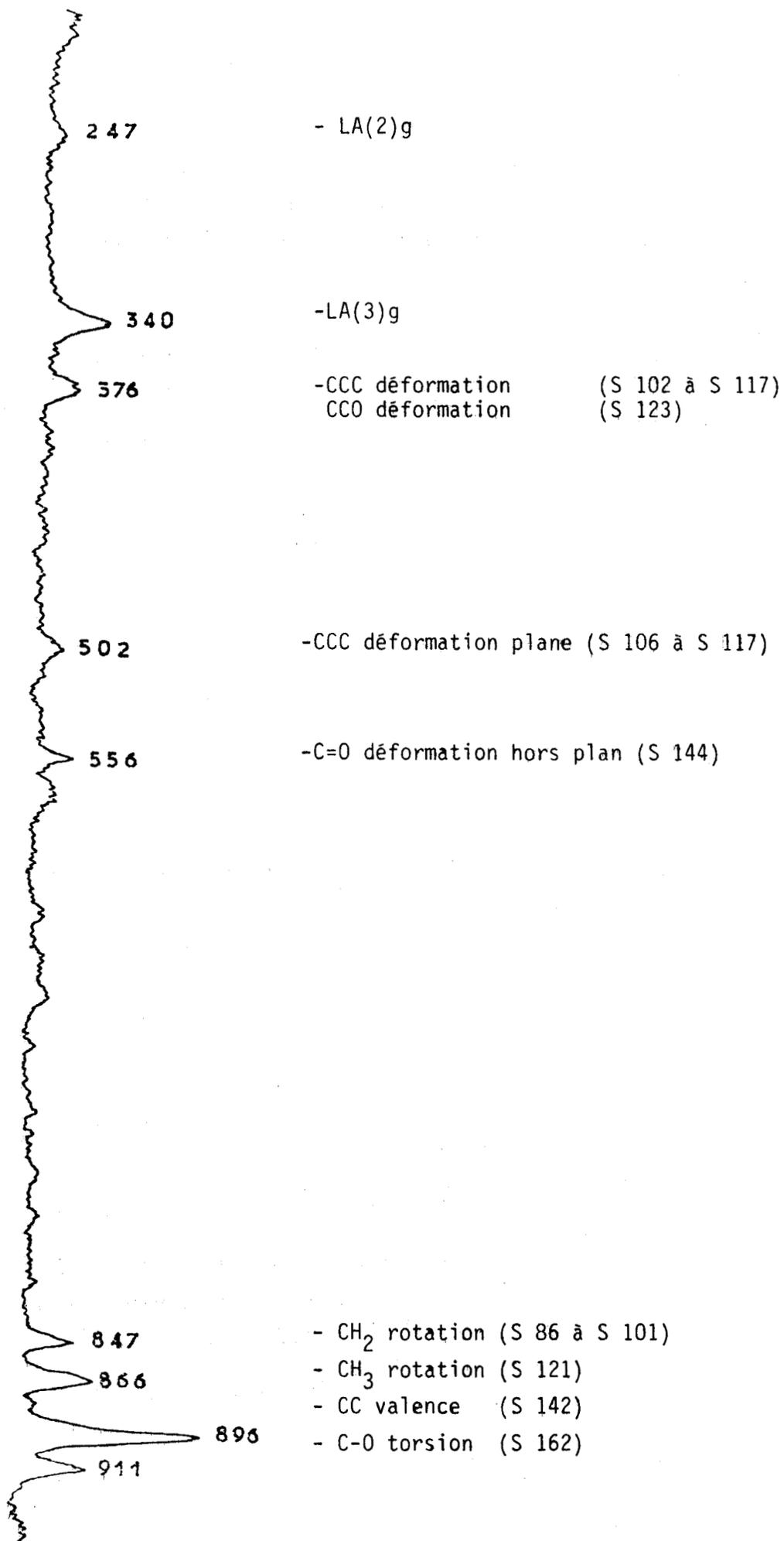


FIGURE 31

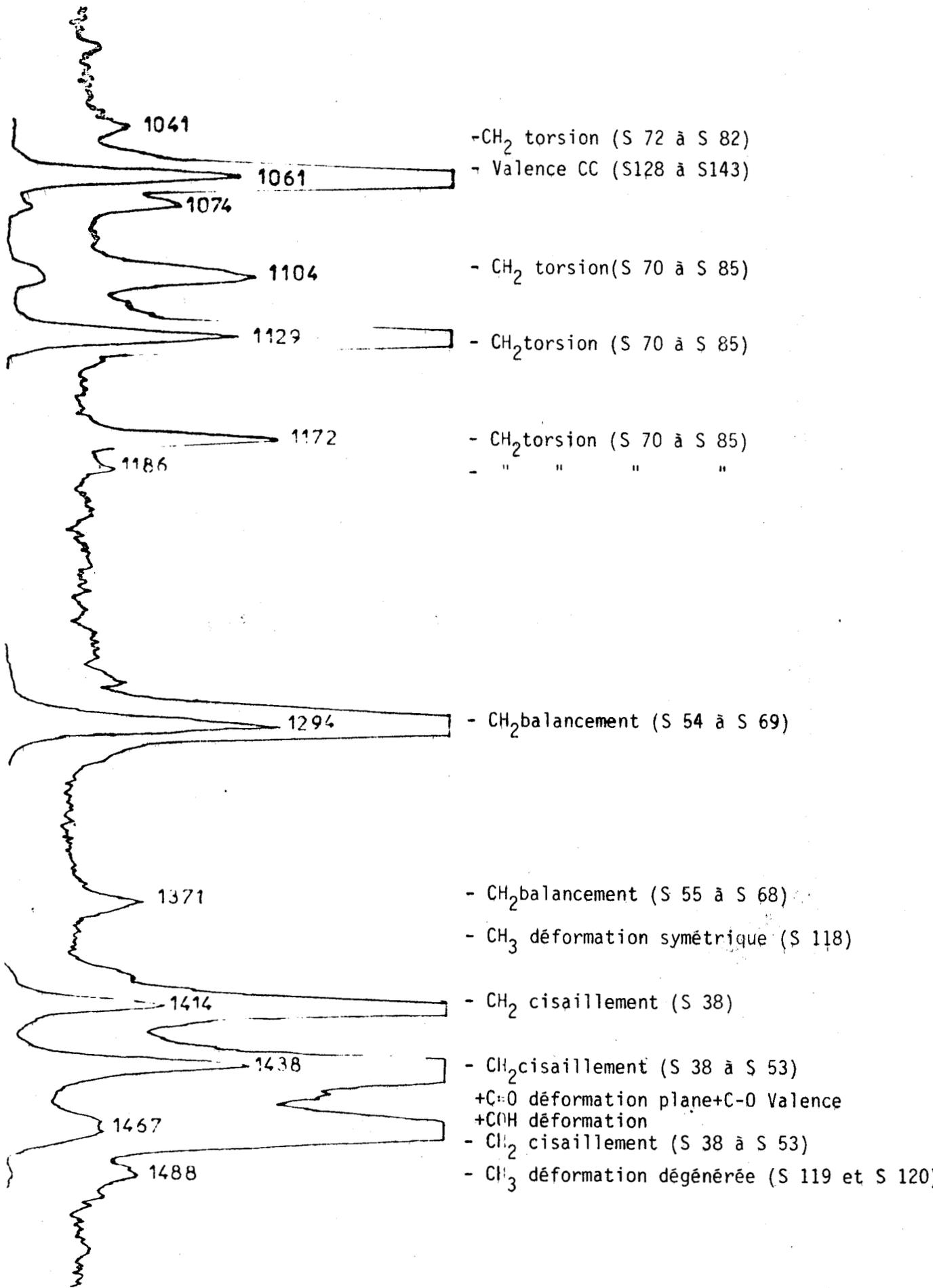
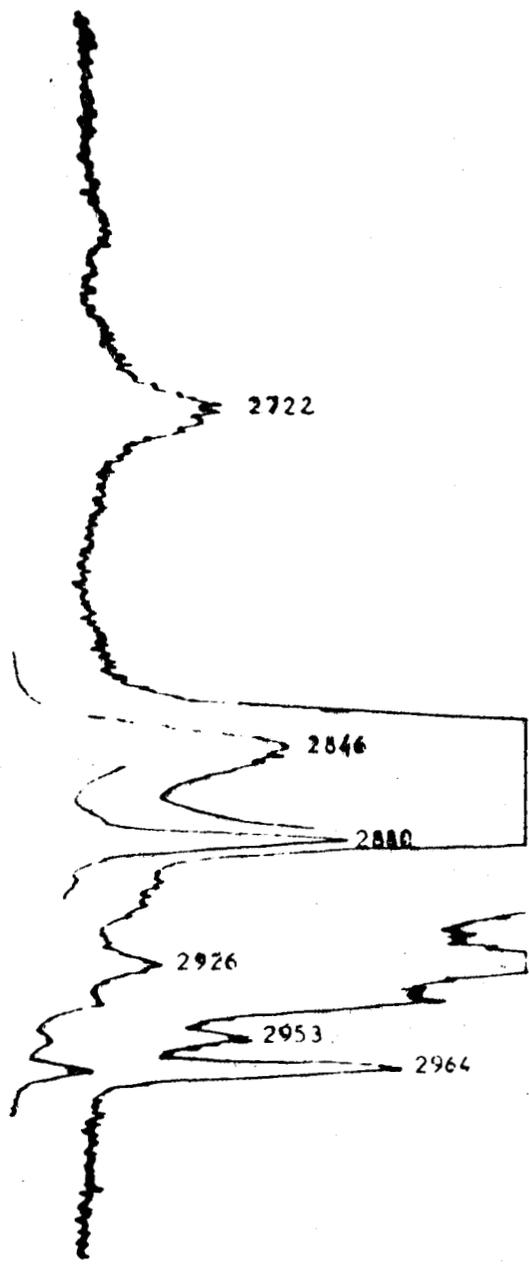


FIGURE 32



- CH₂ valence symétrique (S21 à S36)
- CH₂ valence antisymétrique (S2 à S17)
- CH₃ valence symétrique (S 20)
- CH₃ valence dégénérée (S18+S19)
- CH₃ valence dégénérée (S18+S19)



FIGURE 33

-IV-5-e) Interprétation des mouvements d'ensemble de l'acide palmitique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$ à partir de ceux du dotriacontane $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$ -

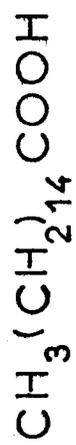
Le spectre Raman des vibrations locales ($\bar{\nu} > 500 \text{ cm}^{-1}$) de l'acide palmitique peut être interprété aisément à partir de celui de l'acide stéarique.

En ce qui concerne les raies Raman de basse fréquence, nous avons vu au chapitre IV-3 qu'il était possible de les corrélérer avec celle de l'acide stéarique. Les figures 34 et 35 présentent le spectre Raman de basse fréquence de l'acide palmitique à 293 K et 173 K. La raie $165,2 \text{ cm}^{-1}$ très intense à basse température où la configuration trans des liaisons CC est stabilisée, est attribuée au mode accordéon LA(1)g de la chaîne et correspond au mode LA(3) du dotriacontane. Le second mode LA(1)g de l'acide palmitique a pour fréquence 190 cm^{-1} . Dans le domaine des très basses fréquences on doit s'attendre à observer les raies correspondant aux modes de translation le long de 2 axes perpendiculaires à l'axe de la chaîne, l'un dans le plan de celle-ci, l'autre perpendiculaire à ce plan, modes d'espèce gerade. Ces modes sont à rapprocher des modes de réseau de rotation du dotriacontane relatifs aux axes cristallographiques a et b.

L'attribution suivante peut être proposée pour les raies Raman de basse fréquence de l'acide palmitique :

Fréquence (cm^{-1})	attribution
190	LA(1)Bg
165,2	LA(1)Ag
143,4	IPB(3)
126,8	
114	OPB(4)
104	OPB(3)+T _X
87,6	R _A (Ag+Bg)
72,6	
64,8	OPB(2)Ag
52,5	R _B +R _C +T _X +T _Y + CC torsion
44	T _Z +R _A + CC torsion
37,6	R _A + CC torsion
20,8	R _B +R _C + CCC déformation+ CC torsion

En Annexe N, nous donnons les spectres Raman de basse fréquence de $\text{CD}_3(\text{CD}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$ à 293 K et 173 K.



293 K

anti stokes

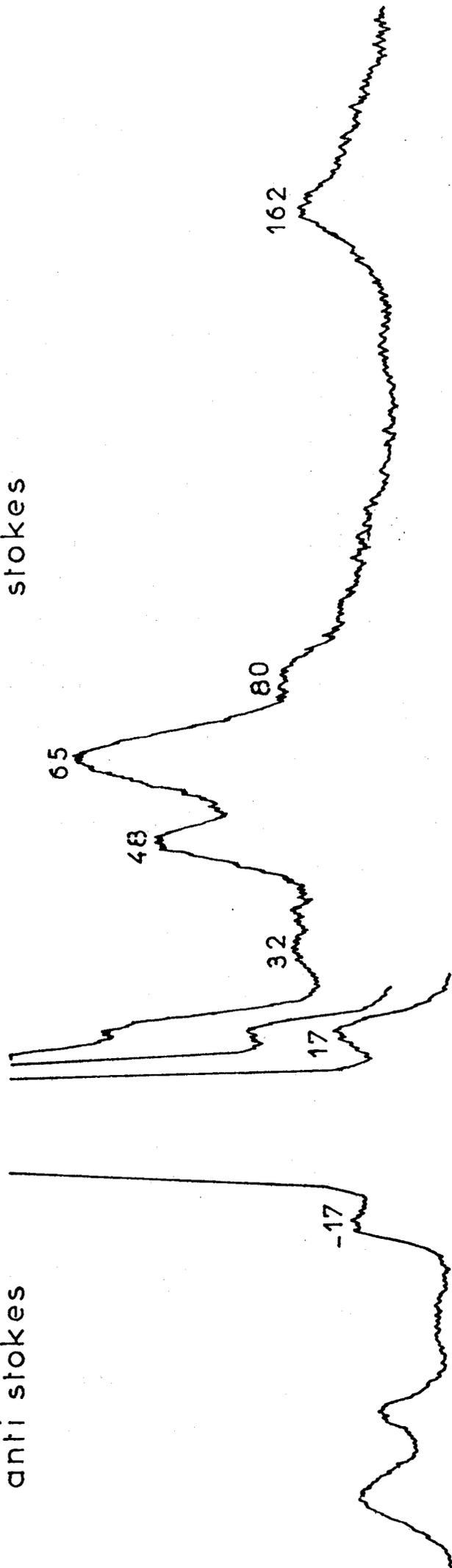


FIGURE 34

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ 173 K

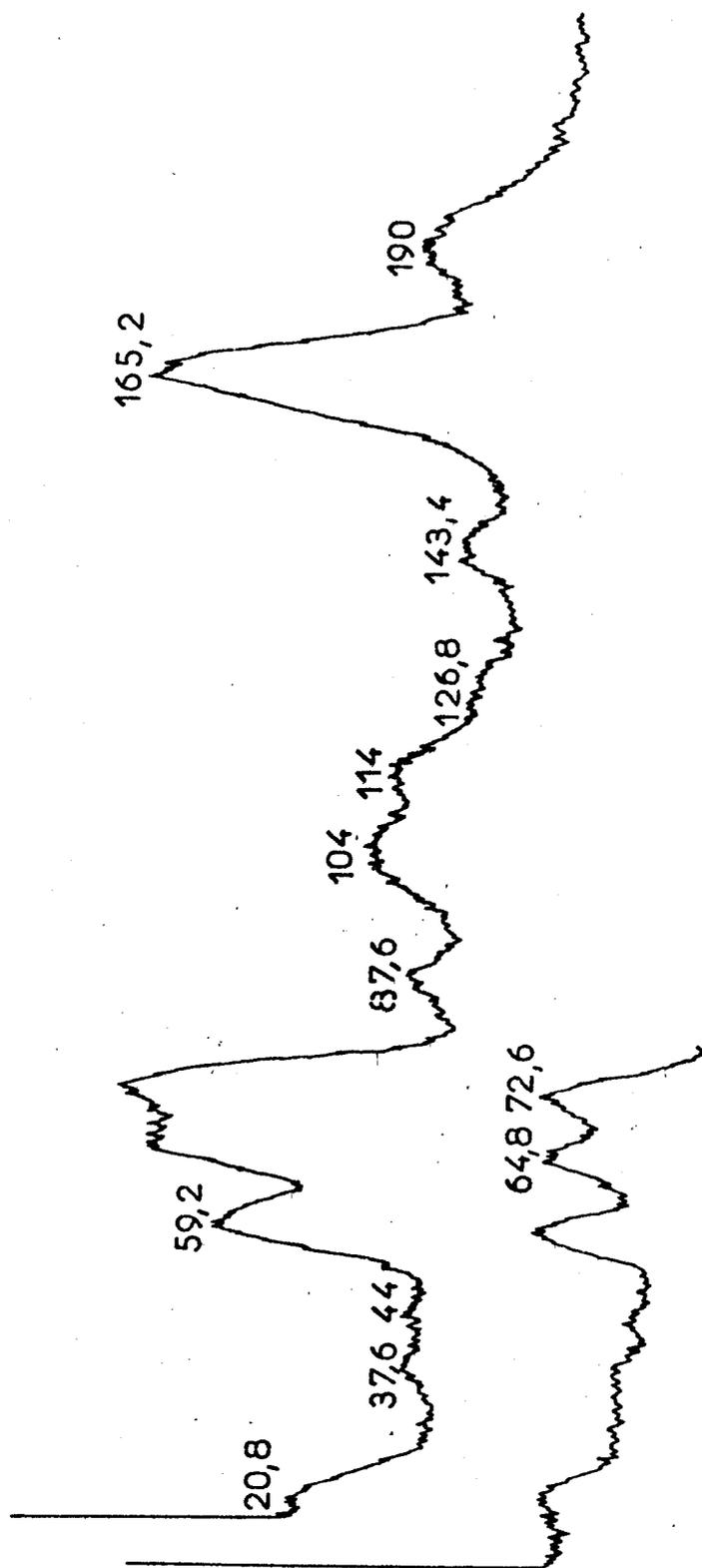


FIGURE 35



- CONCLUSION -

IMPORTANCE DE LA CONNAISSANCE DES MOUVEMENTS D'ENSEMBLE
MOLECULAIRES. PERSPECTIVES D'APPLICATIONS A L'ETUDE D'HOMOPOLYPEPTIDES

A partir des spectres Raman de basse fréquence, il nous a été possible d'arriver à une bonne connaissance des mouvements intramoléculaires de squelette (mouvements d'ensemble) des paraffines normales. Si dans le cas des chaînes assez longues (C_nH_{2n+2} avec $n \geq 26$) il est possible d'interpréter le spectre Raman de basse fréquence à partir des branches ν_5 et ν_9 obtenues pour le polyéthylène orthorhombique, par contre pour les alcanes inférieurs la situation est différente. Dans le cas des alcanes tricliniques les spectres sont interprétés à partir d'un calcul des fréquences des vibrations cristallines de chaque composé. Ce traitement conduit aux branches de dispersion du polyméthylène triclinique. Les mouvements d'ensemble des paraffines normales sont de quatre types. On distingue les mouvements longitudinaux acoustiques (LA), les mouvements de déformation angulaire dans le plan du squelette de la chaîne hydrocarbonée (IPB), les mouvements de déformation angulaire hors de ce plan (OPB) et les mouvements de torsion de la chaîne (TW). Les fréquences des mouvements d'ensemble des alcanes tricliniques sont bien connues. Les mouvements de type longitudinal acoustique apparaissent peu couplés avec les mouvements de réseau de rotation et de translation. Par contre pour les trois autres types de mouvements d'ensemble des alcanes tricliniques, il n'en est plus de même. En particulier la progression des fréquences calculées des modes TW-2 et TW-0 (R_z) avec le nombre d'atomes de carbone, présente une certaine irrégularité. Ce fait est dû au couplage entre ces vibrations et les vibrations d'ensemble de déformation angulaire hors du plan de la chaîne.

L'étude des changements de ces vibrations de basse fréquence dus aux variations de pression est d'importance car elle permet également l'attribution. On sait en particulier que les fréquences longitudinales acoustiques sont insensibles à la pression contrairement à d'autres. En effet, certaines vibrations OPB et IPB dont les constantes de force proviennent en grande partie d'interactions intermoléculaires et qui sont couplées aux modes de réseau subissent les effets de la pression.

La bonne connaissance des mouvements d'ensemble des paraffines nous a permis d'envisager l'étude des mouvements de vibration intra et intermoléculaires des acides gras saturés.

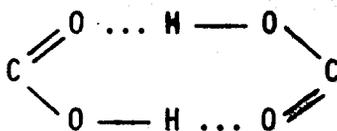
La complexité des spectres Raman de basse fréquence nous a conduit dans un premier temps à nous limiter à l'étude des vibrations du type "accordéon". Deux modes longitudinaux acoustiques d'ordre 1 ont été mis en évidence prouvant l'existence de portions planes zig-zag trans différentes dans le cristal. Dans les acides dont le nombre d'atomes de carbone N est supérieur ou égal à 22, ces 2 modes correspondent à des chaînes planes à N-2 et N-5 atomes de carbone. En plus des raies correspondant à ces modes, de nombreuses bandes de fréquence plus basse sont mises en évidence. Leur progression en fonction du nombre d'atomes de carbone permet de distinguer parmi les acides gras 3 séries de composés

Série 1 : les acides pairs $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$ $n = 8-16$

Série 2 : les acides pairs $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$ $n = 20-28$

Série 3 : les acides impairs $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$ $n = 9-17$

Les acides tridécanoïque, eicosanoïque et heneicosanoïque ne pouvant être inclus dans ces séries. Leur interprétation nécessite l'obtention de monocristaux, des études en lumière polarisée et le calcul des fréquences de vibration cristalline. Un tel calcul a été envisagé pour la forme C de l'acide stéarique qui est un composant fondamental des graisses naturelles. Ce calcul a demandé la détermination du champ de force de symétrie locale de la chaîne hydrocarbonée par raffinement sur les fréquences de divers alcanes. En ce qui concerne le groupement carboxylique, les constantes de force de symétrie locale ont été obtenues à la suite du calcul des fréquences de vibration de la molécule libre d'acide adipique $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$. Les interactions intermoléculaires de type liaison hydrogène sont décrites par 5 constantes de force du cycle



(1 élongation O...H, 1 déformation angulaire C=O...H, 2 déformations linéaires O-H...O et 1 torsion C=O). Les interactions entre chaînes sont décrites par le potentiel atome-atome de la forme

$$V = A \exp(-BR) - C/R^6$$

où R est la distance entre 2 atomes d'une paire et A, B, C des constantes dont l'unité est telle que V soit exprimé en K cal.mole⁻¹ et R en Å.

Le calcul permet l'attribution complète du spectre Raman de l'acide stéarique et de ses espèces deutériées. Les modes de vibration d'ensemble du dimère peuvent être corrélés en première approximation avec ceux d'une chaîne d'hexatriacontane.

Il est également possible d'interpréter les spectres de l'acide palmitique et des acides formant la série 1.

Les conclusions suivantes sont à retenir :

1°) l'approximation du corps rigide est inadéquate dans le cas des cristaux d'acides gras. Les modes de réseau sont fortement couplés aux modes de vibration intramoléculaires de squelette.

2°) contrairement au cas des paraffines, le mouvement accordéon (longitudinal acoustique d'ordre 1) apparaît sensible à l'environnement cristallin. Il consiste en un mouvement pour lequel il y a couplage entre les déformations angulaires CCC, les élongations CC et les torsions CC.

Il convient, pour obtenir une connaissance complète des mouvements de vibration d'ensemble dans les acides gras saturés, d'attribuer les spectres Raman de basse fréquence des substances des 2 autres séries.

Il est possible d'envisager plusieurs orientations quant à l'extension de ce travail.

La première va consister en l'étude des chaînes de polypeptides et de protéines. Un important travail spectroscopique expérimental sera à effectuer lorsqu'on disposera d'échantillons monodisperses.

Il a été montré (1-3) qu'il existait dans les polypeptides des vibrations non localisées, sensibles à la conformation en hélice droite ou gauche ou la conformation β . Une bande à 264 cm^{-1} dans le spectre Raman de la poly-L-alanine (4,5) correspond à une vibration non localisée a été attribuée à la vibration de respiration de l'hélice α .

K. ITOH et T. SHIMANOUCI (6) ont calculé la courbe de dispersion de l'hélice droite de poly-L-alanine. Cette courbe est très complexe en particulier dans la région des basses fréquences et les vibrations optiques et acoustiques ne sont pas bien séparées.

On s'attend comme dans le cas du polyéthylène, à mettre en évidence des vibrations d'ensemble longitudinales acoustiques (LA) de torsion (TW) et de déformation (TA).

Ces vibrations sont de très basse fréquence. Donnons quelques exemples de fréquences calculées pour certains de ces modes (7) dans le cas de l'hélice α de la poly-L-alanine :

Nombre de résidus	vibration "accordéon"	vibration de torsion	vibration de déformation
	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
5	56	16	25
10	40	9	10
20	23	5	4
30	15	1	1
40	12	0	0
50	10	0	0

Un point important est à noter : il s'agit du caractère monodisperse des protéines naturelles. Une protéine naturelle a un poids moléculaire défini, elle cristallise et la molécule adopte une conformation connue avec une longueur connue. Lorsqu'elle a la conformation en hélice α , on doit retrouver les modes LA, TA ou TW de l'hélice. Ces vibrations seront mises en évidence par spectroscopie infrarouge et Raman dans le domaine des basses fréquences et par diffusion inélastique des neutrons.

Une autre orientation sera l'étude des chaînes de polysaccharides telles la cellulose et l'amylose. Dans ce cas le motif unité est un sucre α -D- glucose ou β -D- glucose qui est un groupement rigide. Par chance on possède des échantillons de polysaccharides monodisperses et le travail que nous avons effectué sur les paraffines et les acides gras peut être étendu à cette classe de composés.

S O M M A I R E

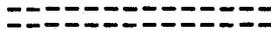
A N N E X E S

	pages
A : SPECTRES RAMAN DE BASSE FREQUENCE D'ALCANES LINEAIRES $C_n H_{2n+2}$ AVEC n PAIR ≥ 26	1
B : SPECTRES RAMAN DE BASSE FREQUENCE D'ALCANES TRICLINIQUES ($C_n H_{2n+2}$ AVEC n PAIR =8-24) ET D'ALCANES ORTHORHOMBIQUES ($C_n H_{2n+2}$ AVEC n IMPAIR = 9-21)	5
C : SPECTRES RAMAN DE BASSE FREQUENCE D'ACIDES GRAS SATURÉS	16
D : NUMEROTATION DES ATOMES ET DES COORDONNEES INTERNES DE LA MOLECULE D'ACIDE ADIPIQUE	27
E : COORDONNEE DE SYMETRIE LOCALE DE LA MOLECULE D'ACIDE ADIPIQUE	30
F : CONSTANTES DE FORCE DU CHAMP UREY-BRADLEY MODIFIE DE LA MOLECULE D'ACIDE ADIPIQUE ET SPECTRES DE VIBRATION OBSERVES ET CALCULÉS	35
G : NUMEROTATION DES ATOMES DE LA MOLECULE D'ACIDE STEARIQUE	49
H : ACIDE STEARIQUE : COORDONNEES DES ATOMES DANS LE REPERE CRISTALLIN CARTESIEN	50

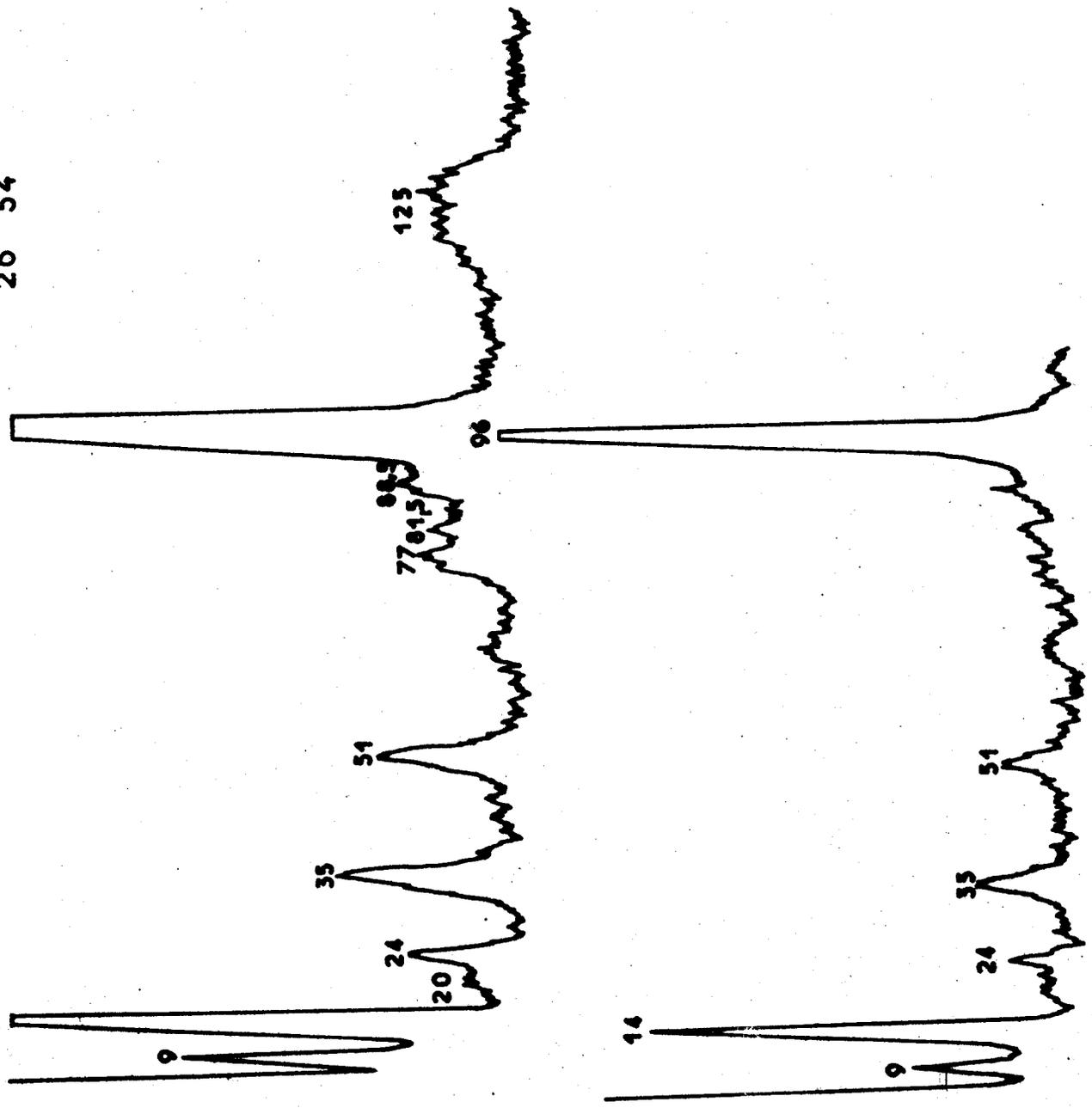
.../...

	page
I : MOMENTS PRINCIPAUX D'INERTIE DE LA MOLECULE D'ACIDE STEARIQUE ET SES DERIVES ISOTOPIQUES	54
J : NUMEROTATION DES COORDONNEES INTERNES DE LA MOLECULE D'ACIDE STEARIQUE	55
K : COORDONNEES DE SYMETRIE LOCALE DE LA MOLECULE D'ACIDE STEARIQUE	59
L : DEFINITION DES CONTACTS D'ATOMES NON-LIES	69
M : SPECTRES RAMAN ET ATTRIBUTION DE $CD_3(CD_2)_{16}CO_2H$ ET SPECTRES RAMAN DE $CH_3(CH_2)_{15}CD_2CO_2H$ ET $CD_3(CH_2)_{16}CO_2H$	74
N : SPECTRES RAMAN DE $CD_3(CD_2)_{14}CO_2H$ A 293 K ET 173 K	78

A N N E X E A

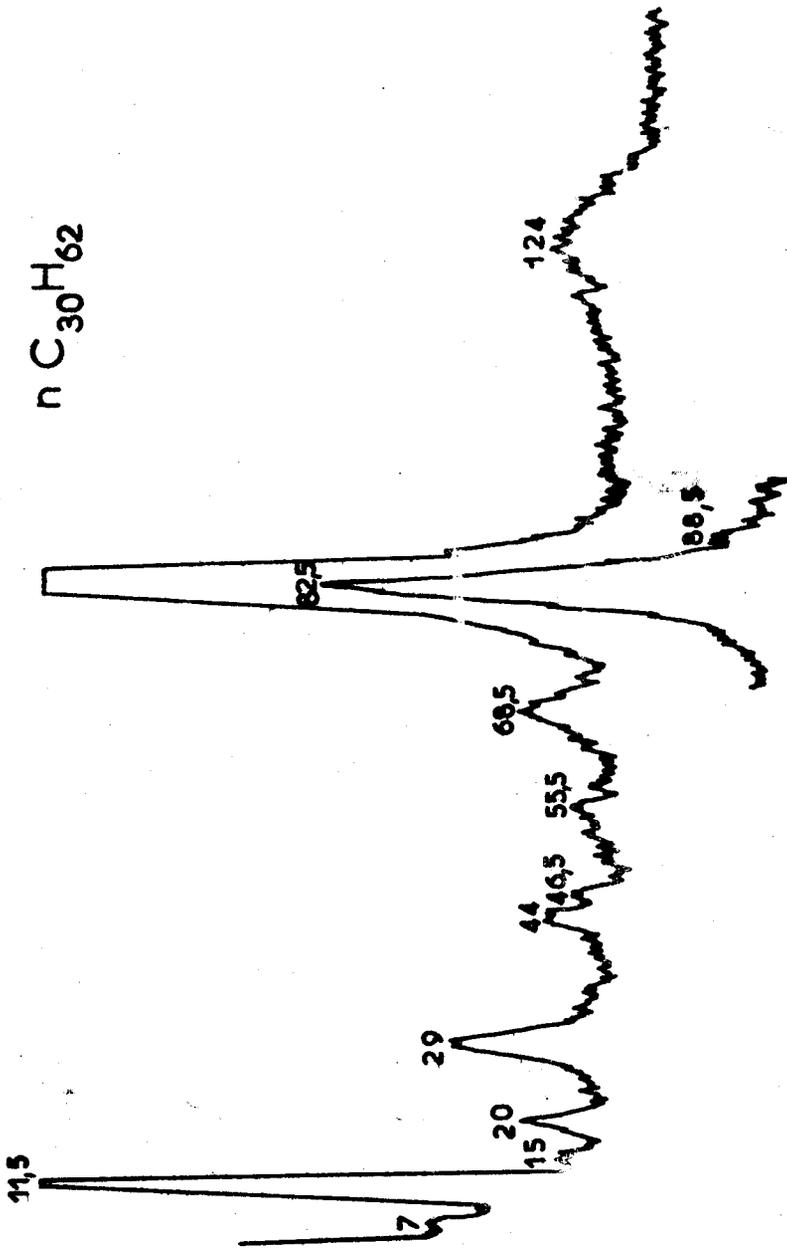


nC₂₆H₅₄

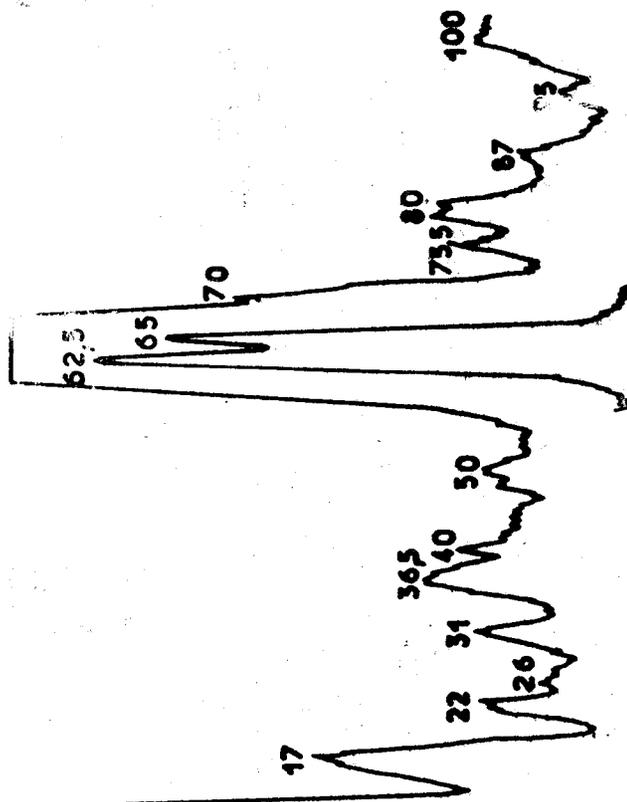
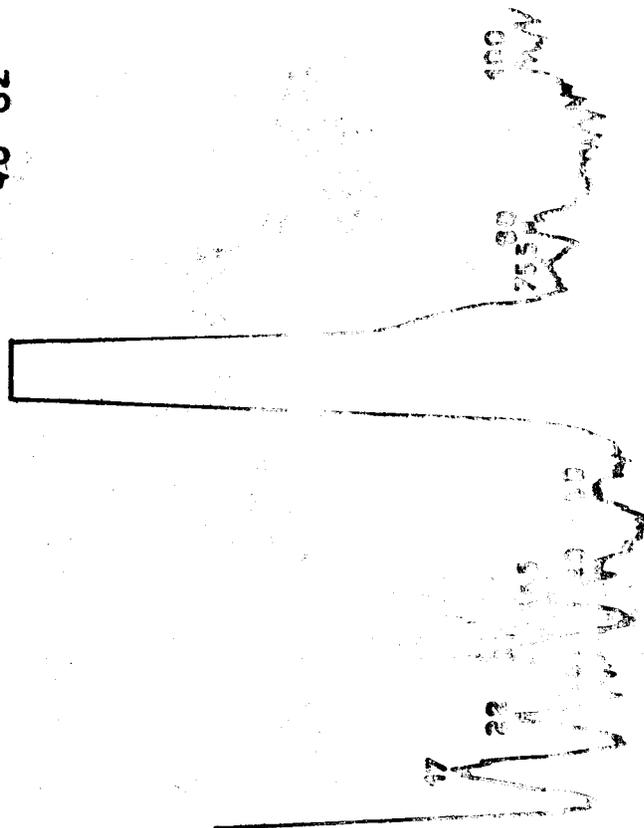


RUS
LIFE

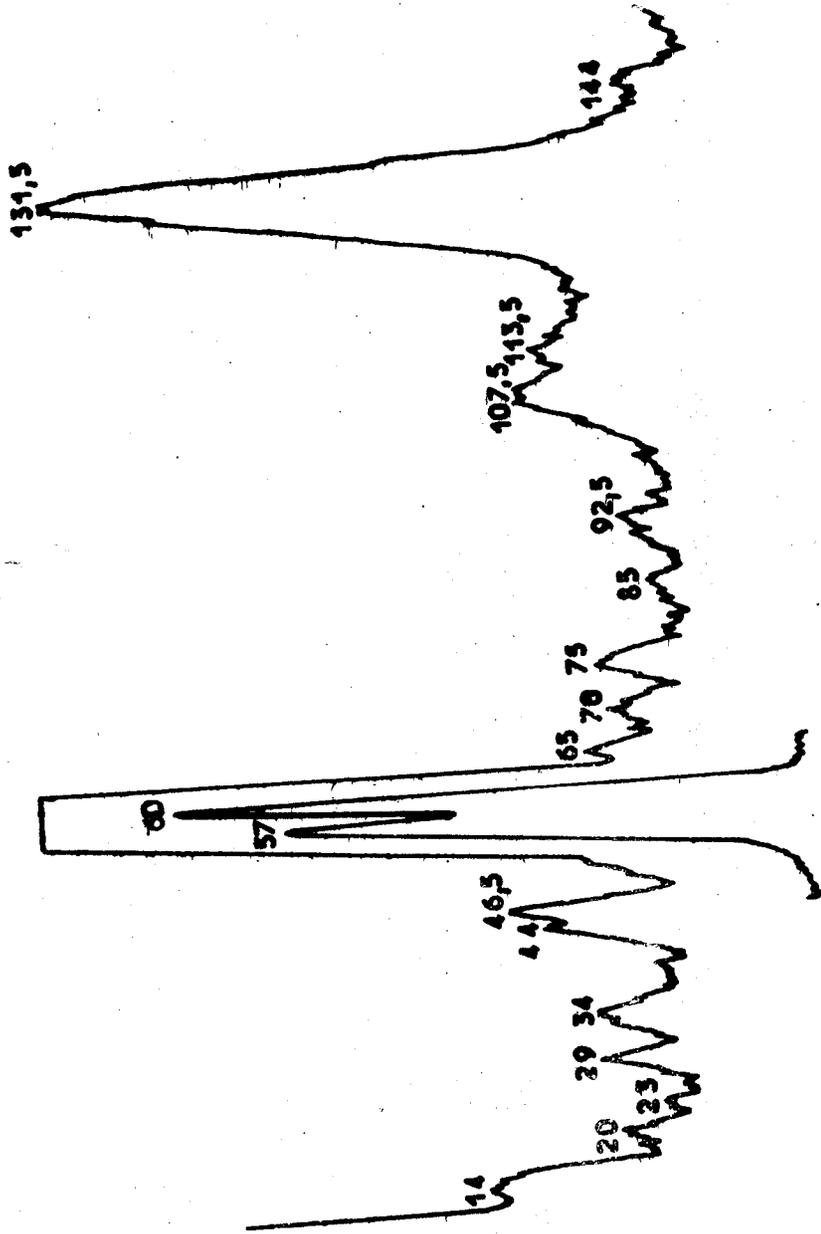
n C₃₀H₆₂



n C₄₀H₈₂



nC₄₄H₉₀



A N N E X E B

n C₈H₁₈

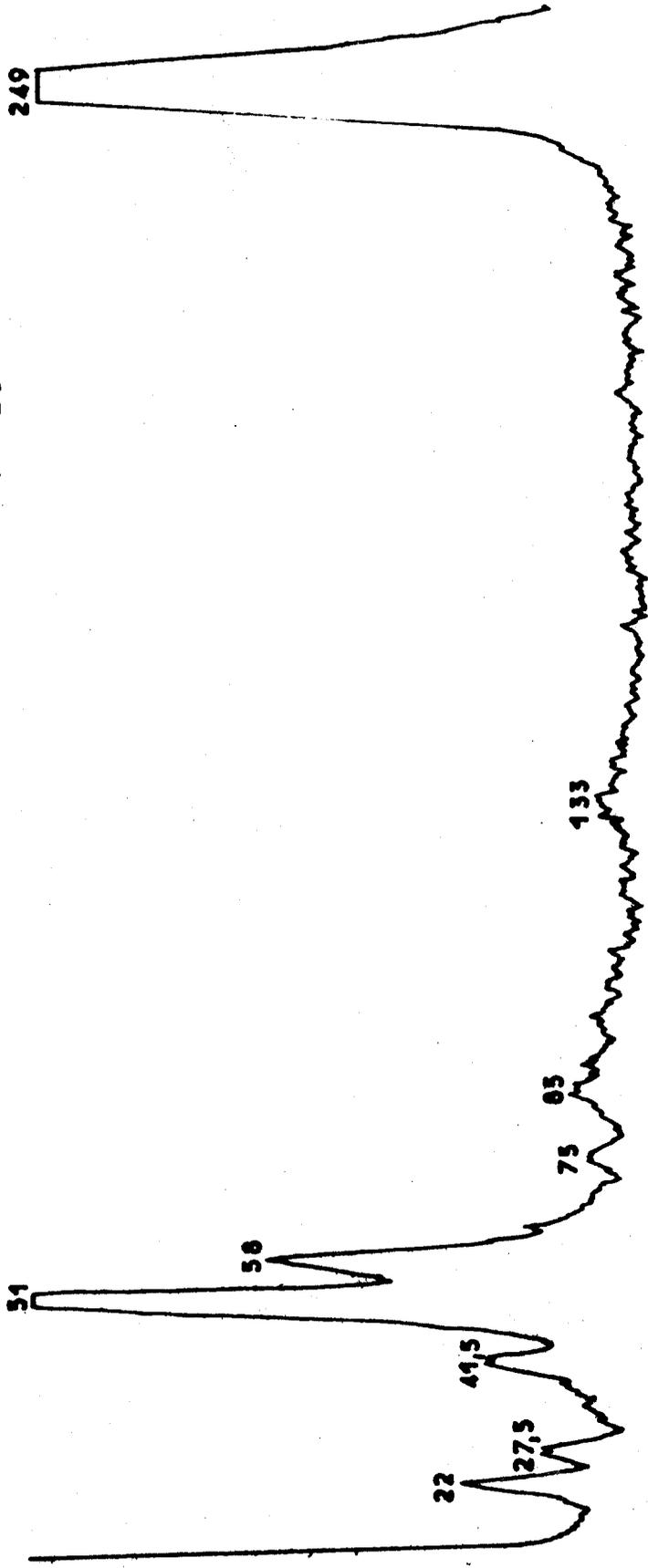
282

206

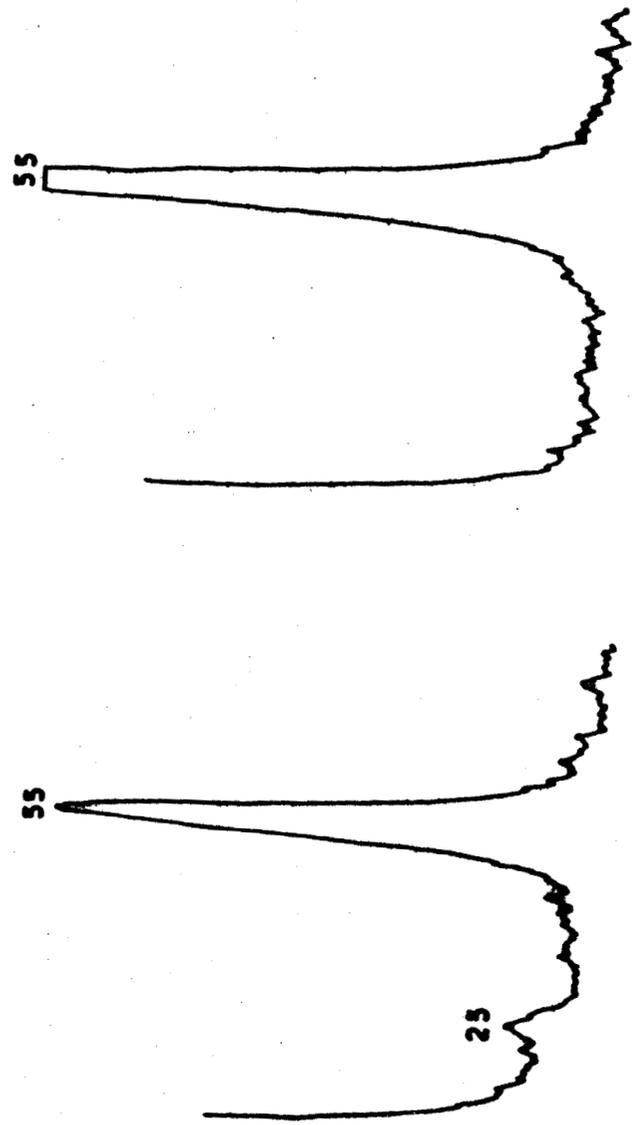
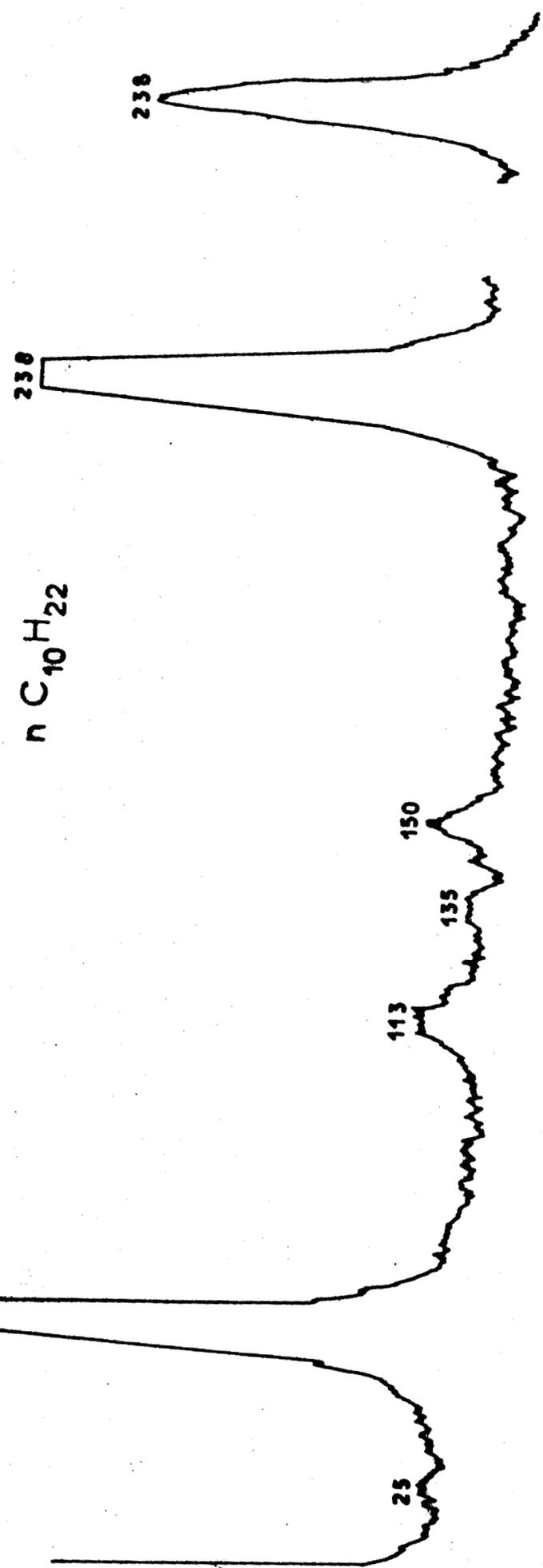
60
64,5

FVS
LILLE

nC₉ H₂₀

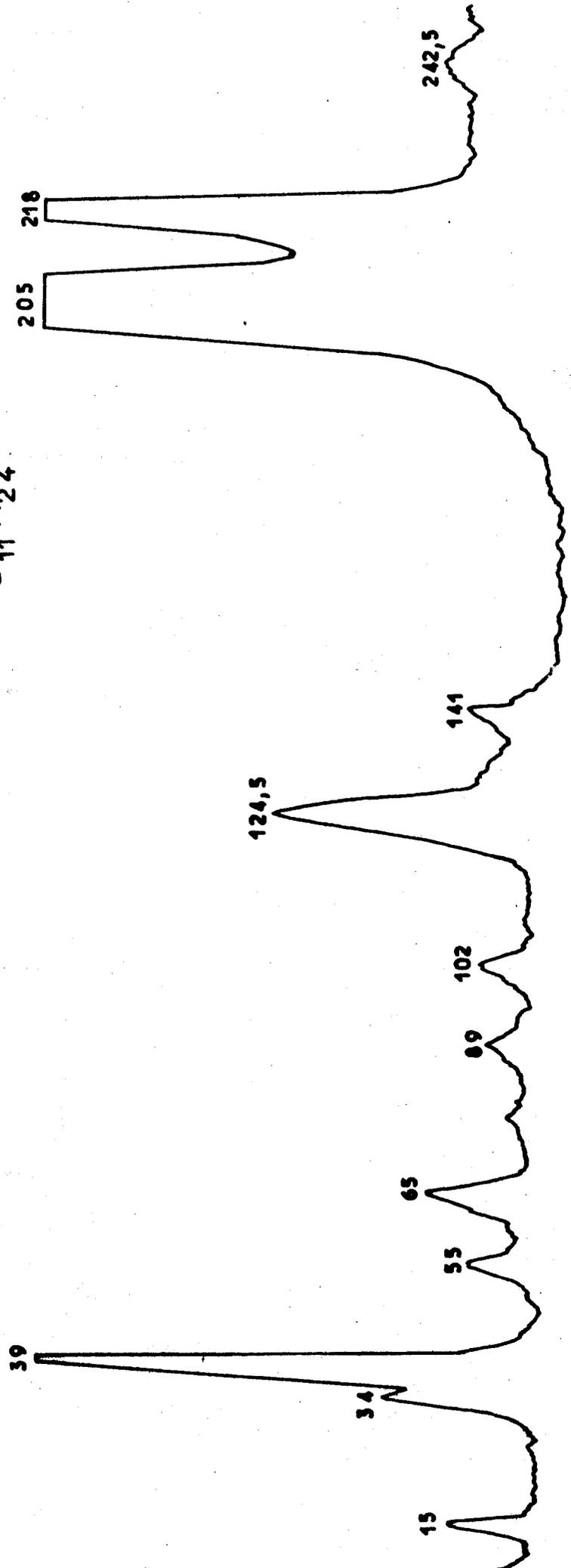


n C₁₀H₂₂

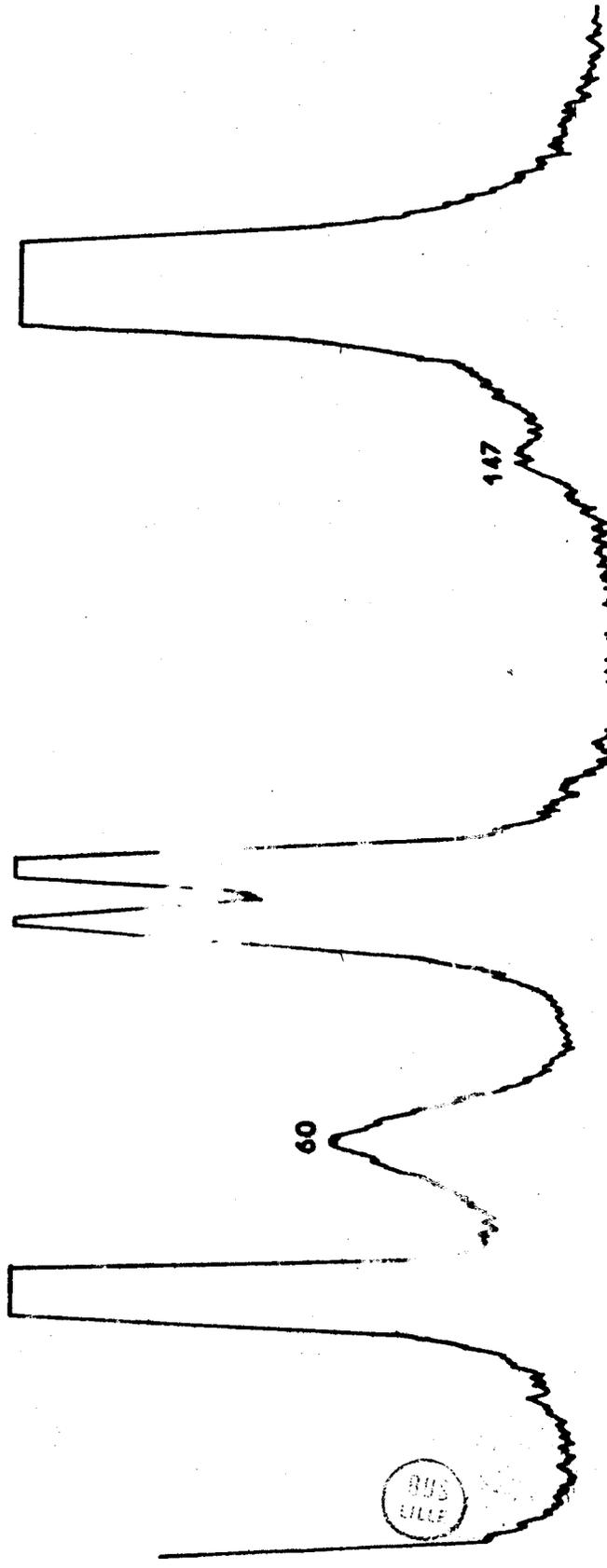
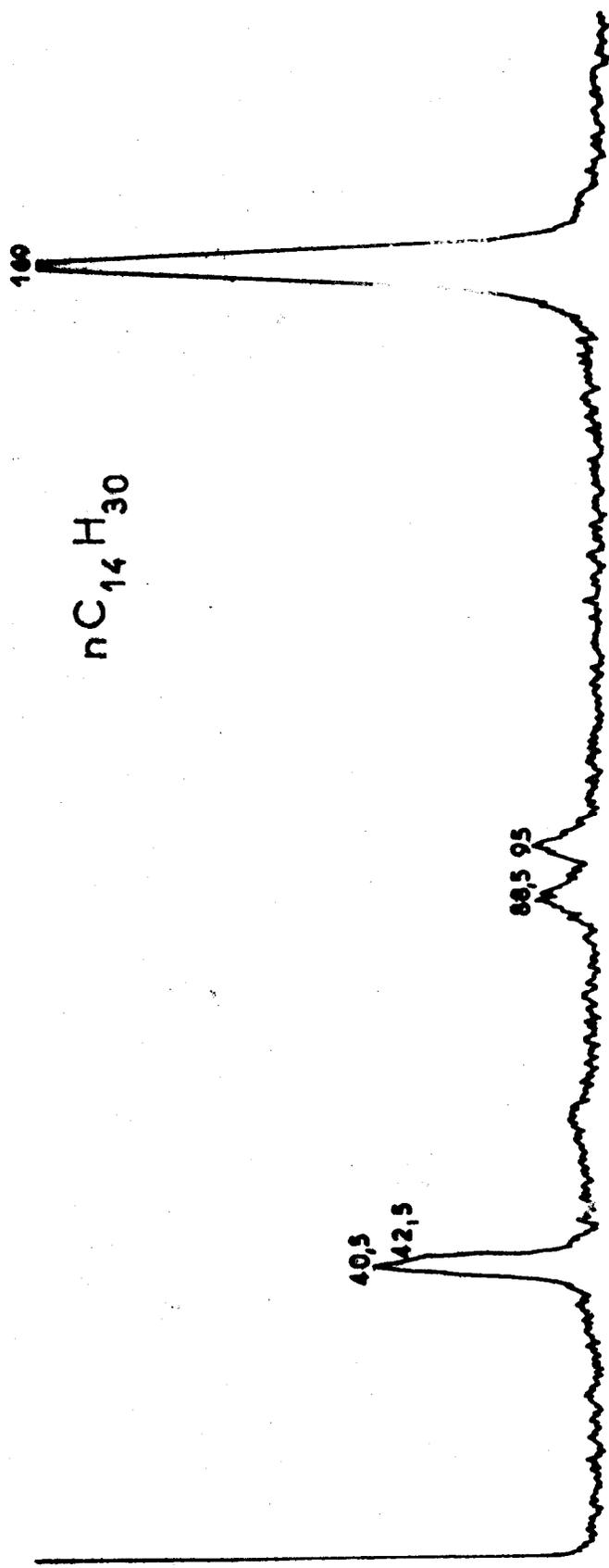


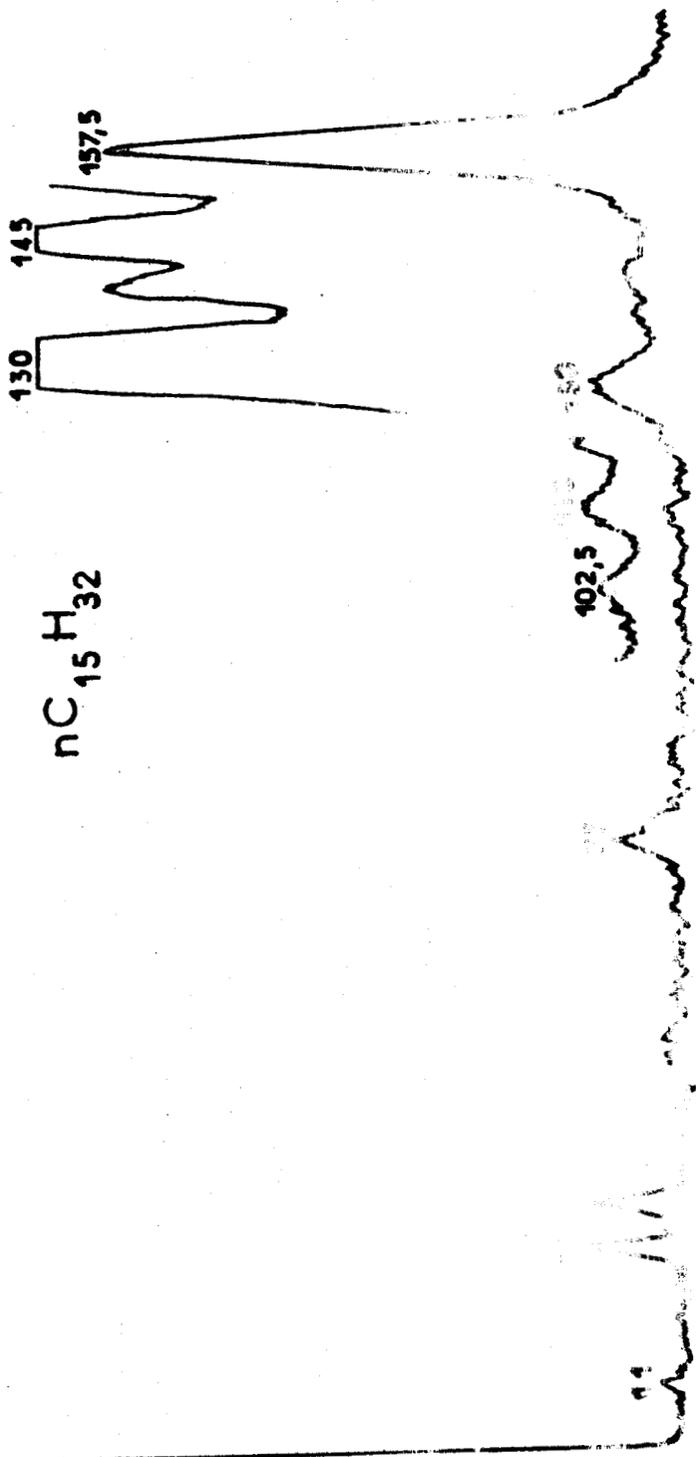
DUPLICATE

$n\text{C}_{11}\text{H}_{24}$

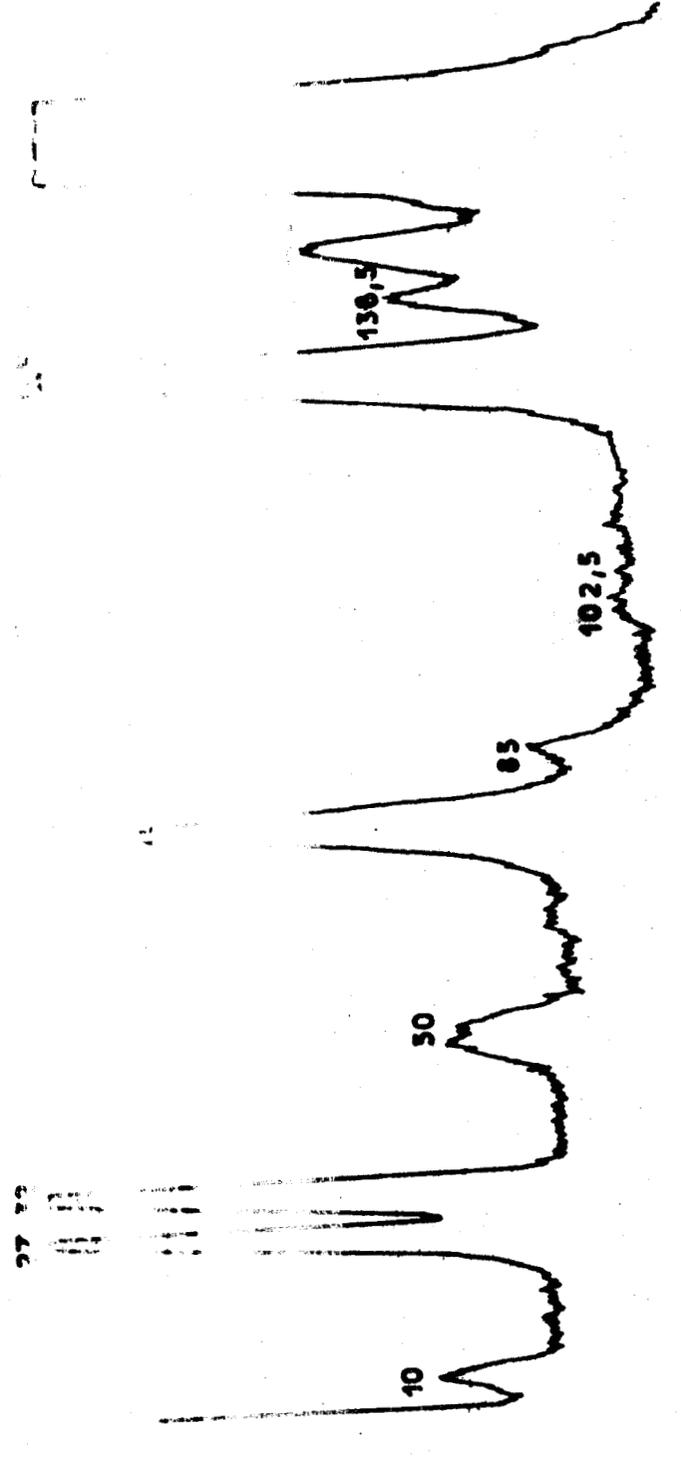


nC₁₄H₃₀

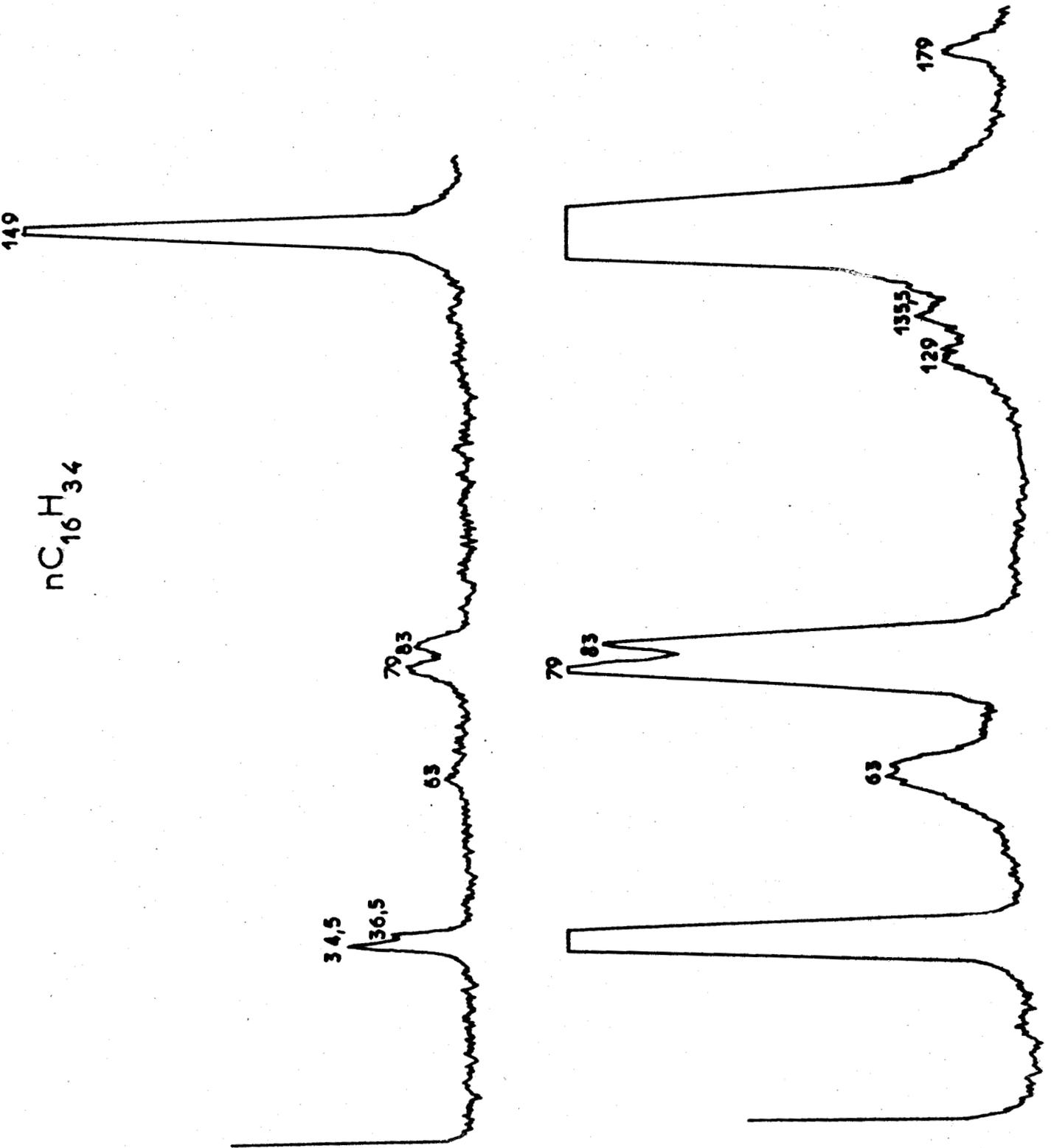




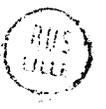
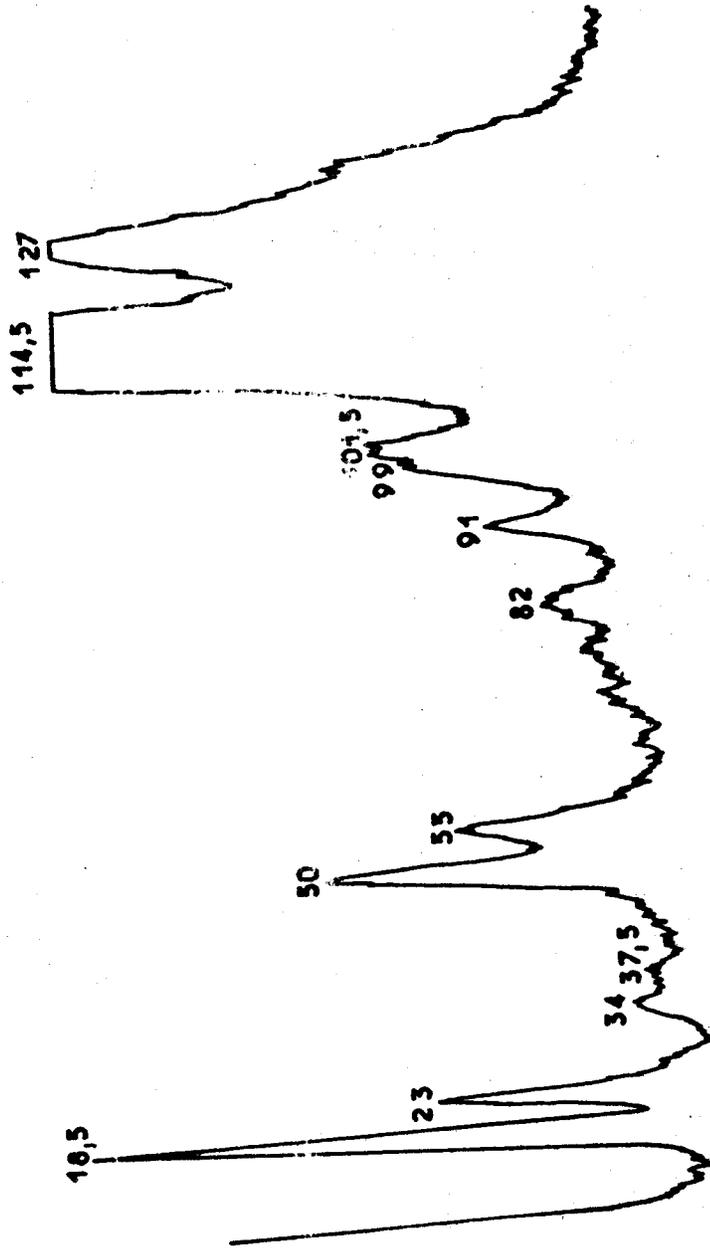
605
LILLE

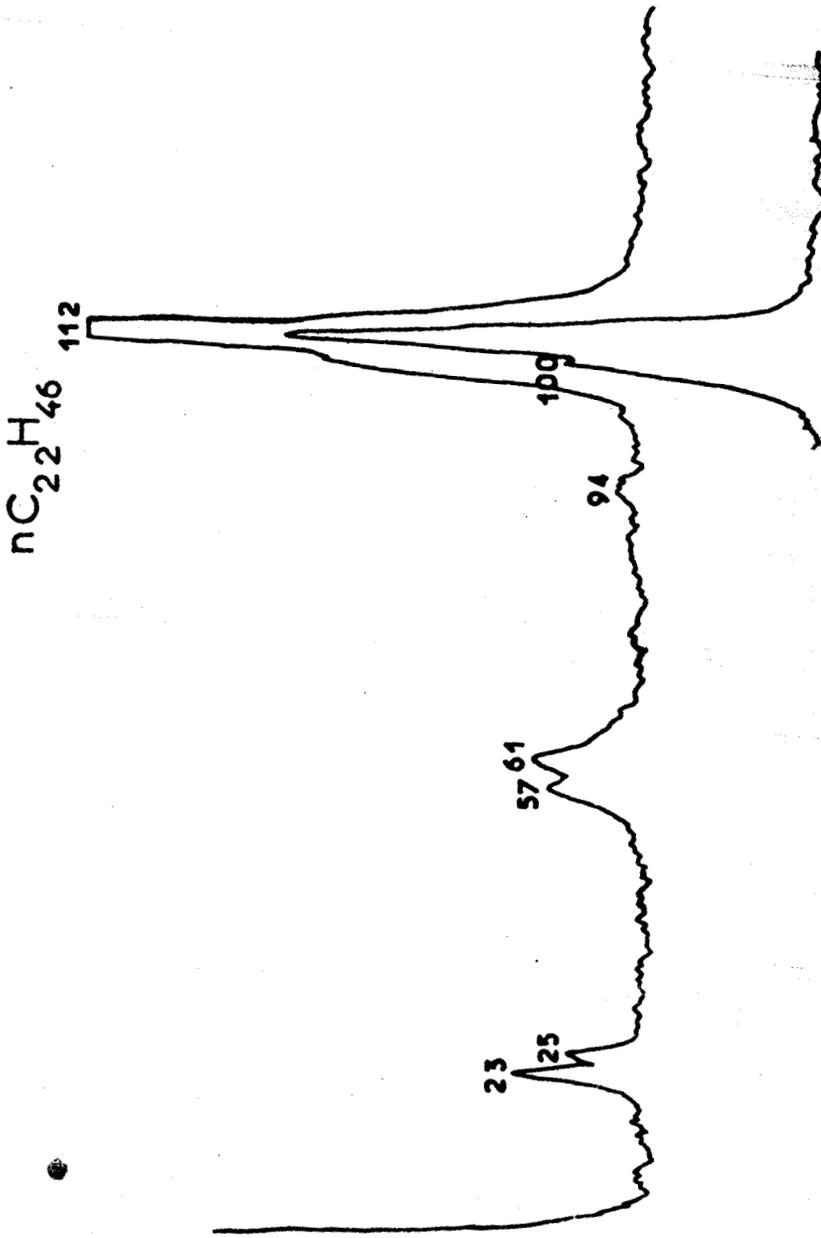


$nC_{16}H_{34}$

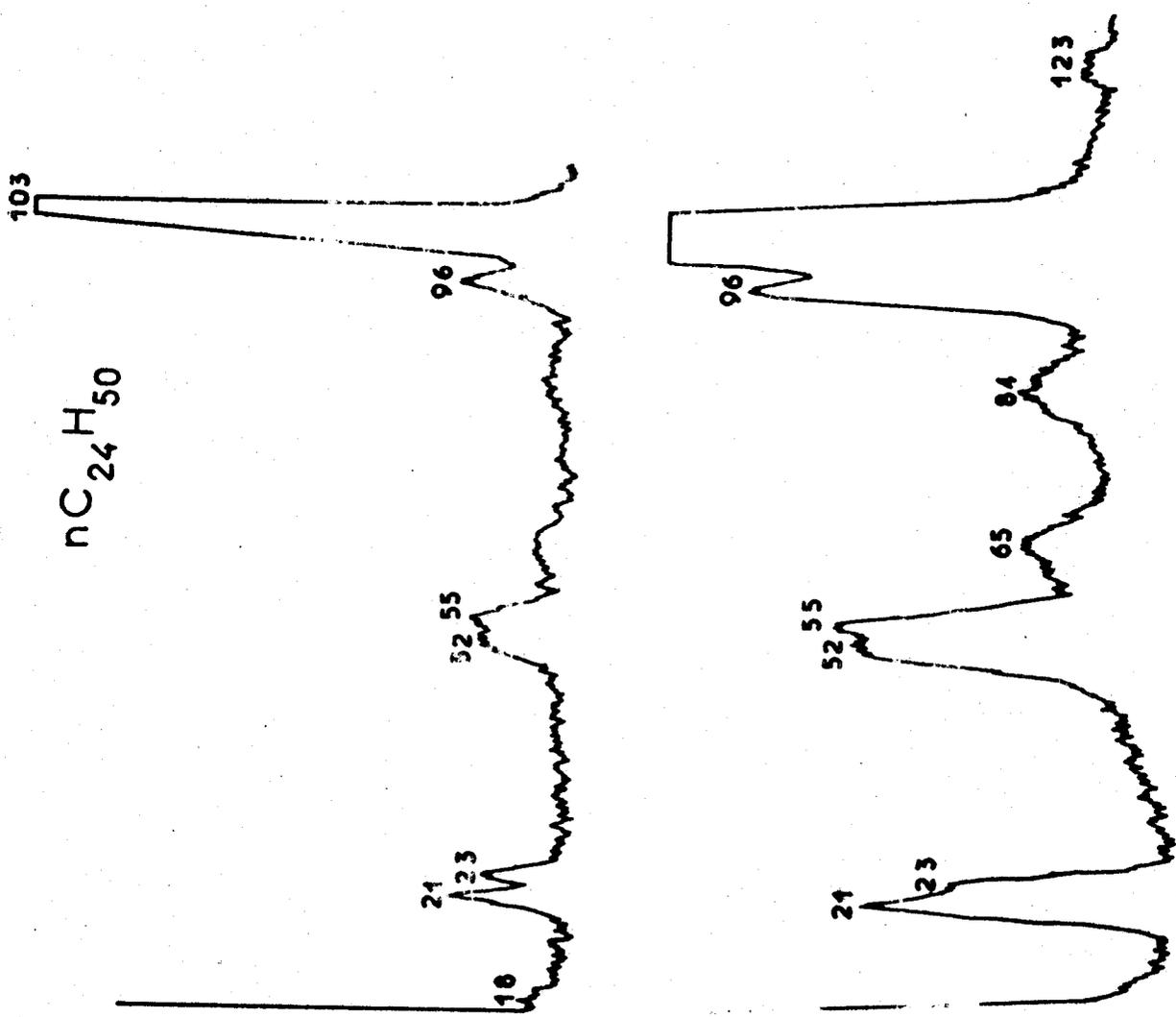


$nC_{21}H_{44}$





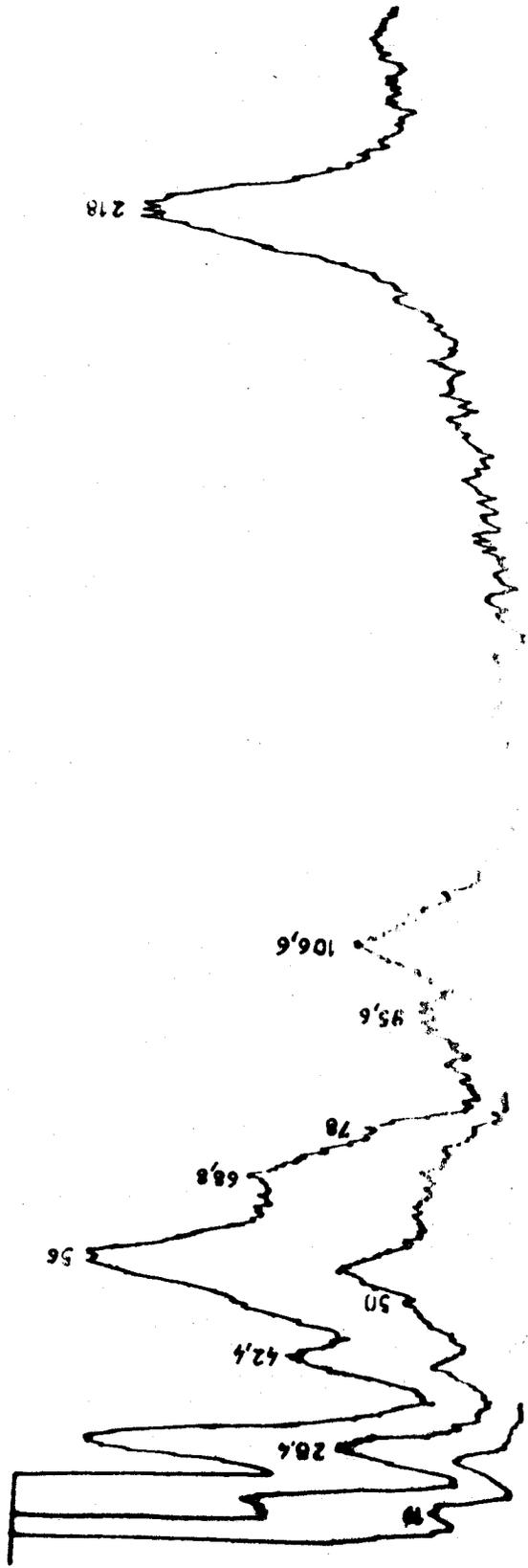
AMS
LILLE



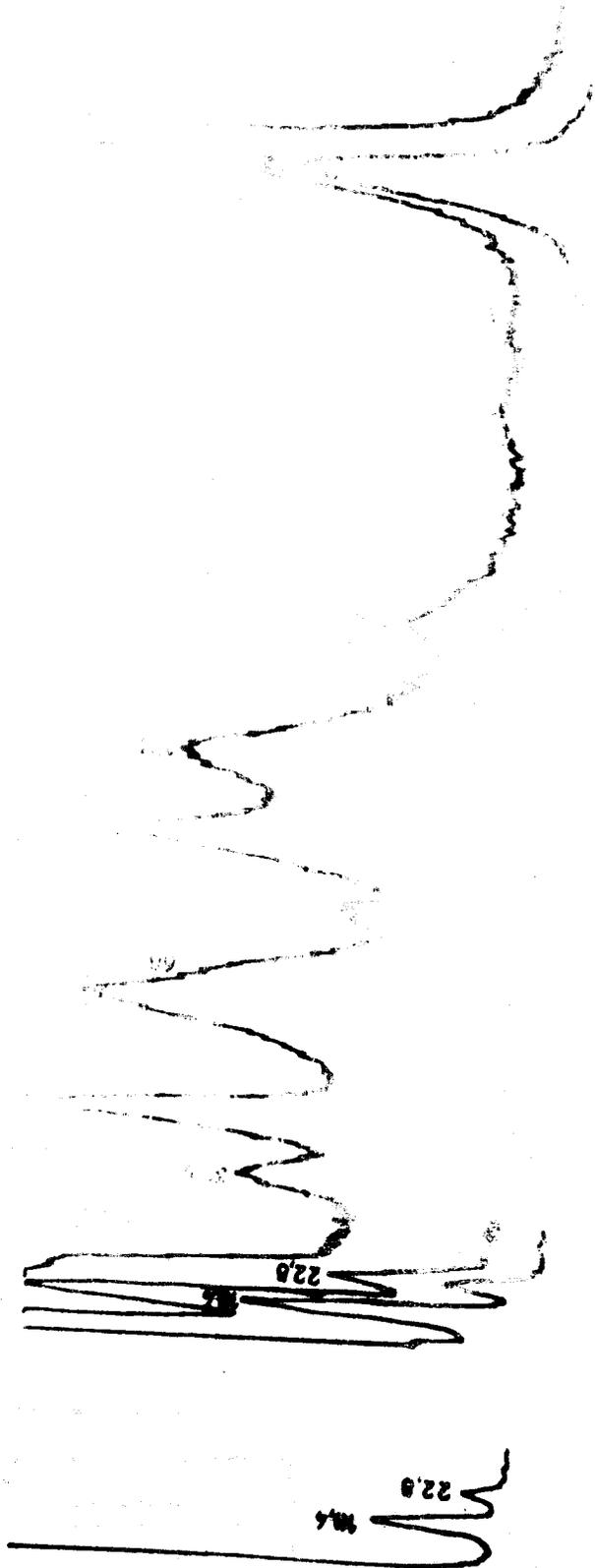
BNS
LILLE

A N N E X E C

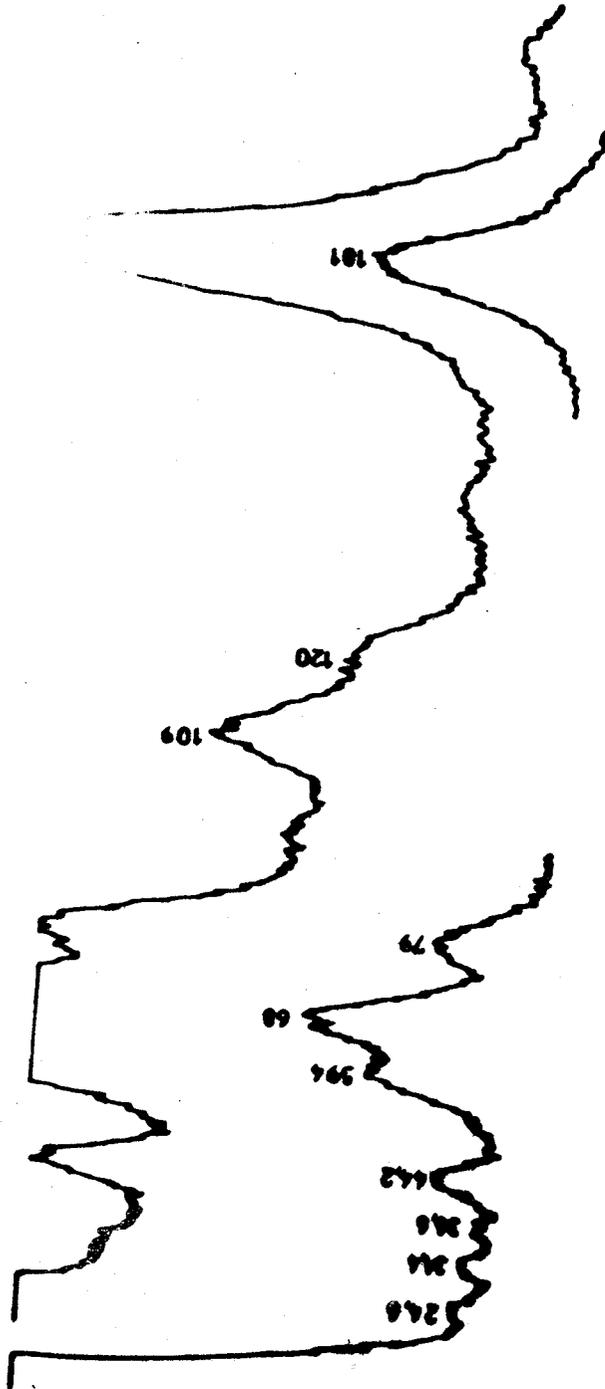
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CO}_2\text{H}$ 173K



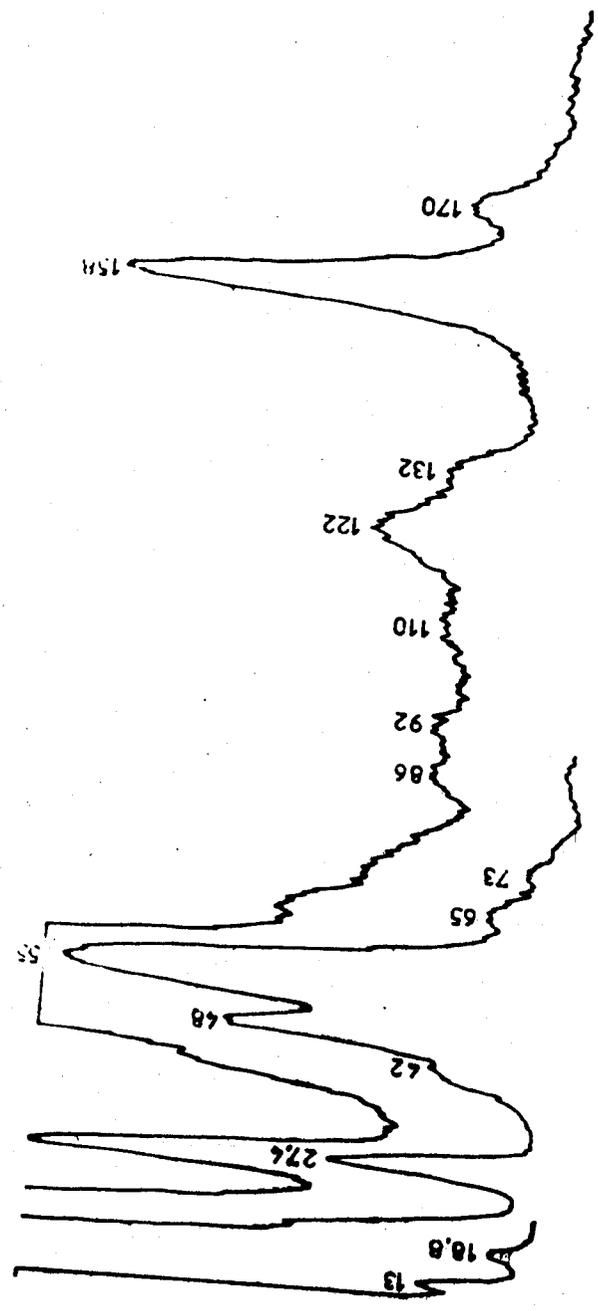
CH₃(CH₂)₁₁CO₂H 173 K



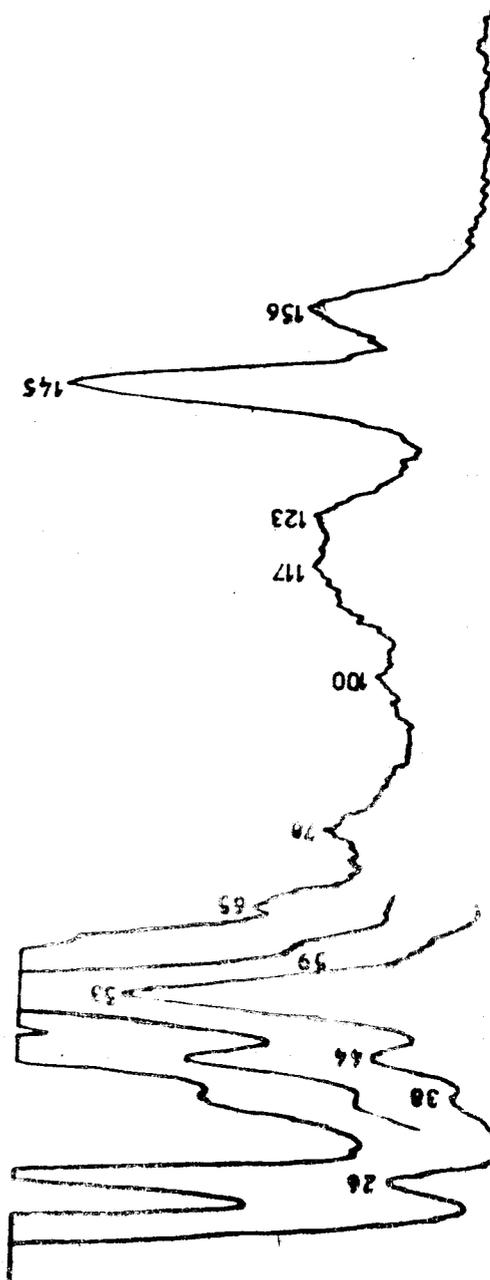
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{H}$ 173 K



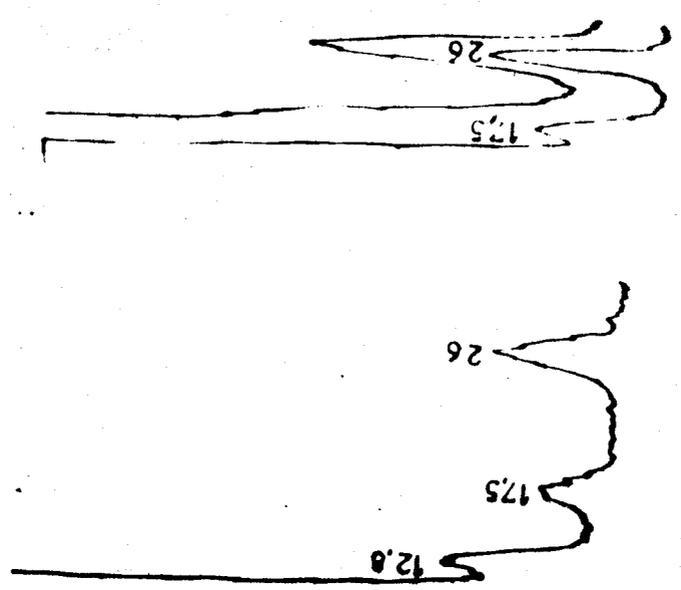
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CO}_2\text{H}$ 173 K



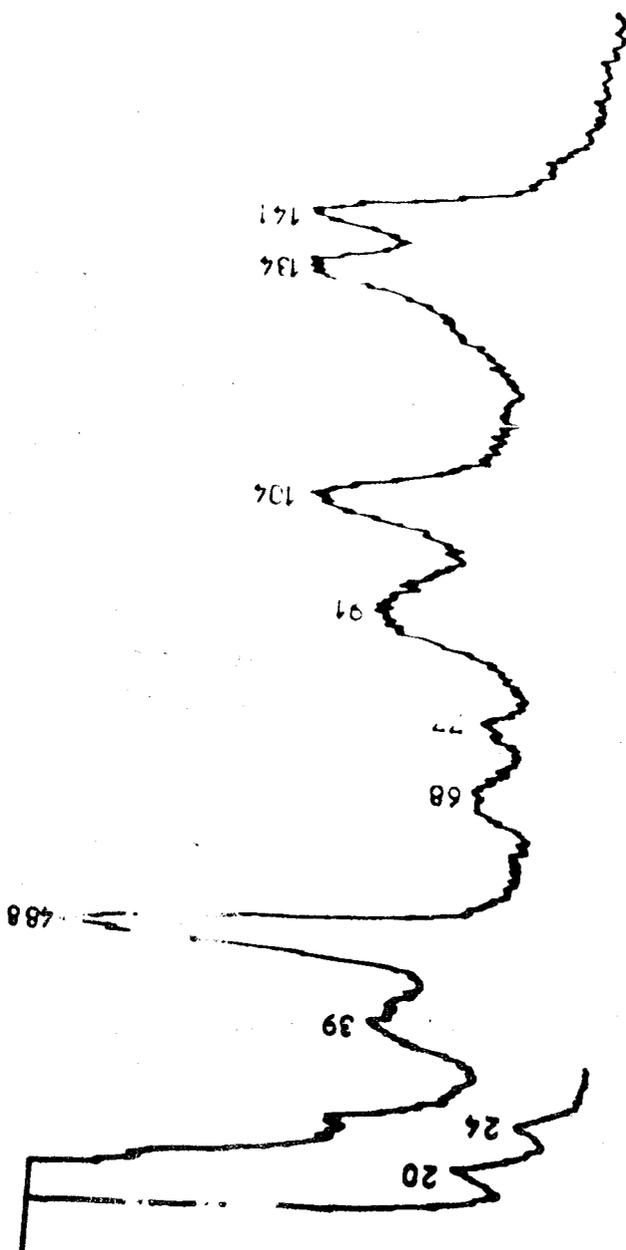
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{CO}_2\text{H}$ 173 K



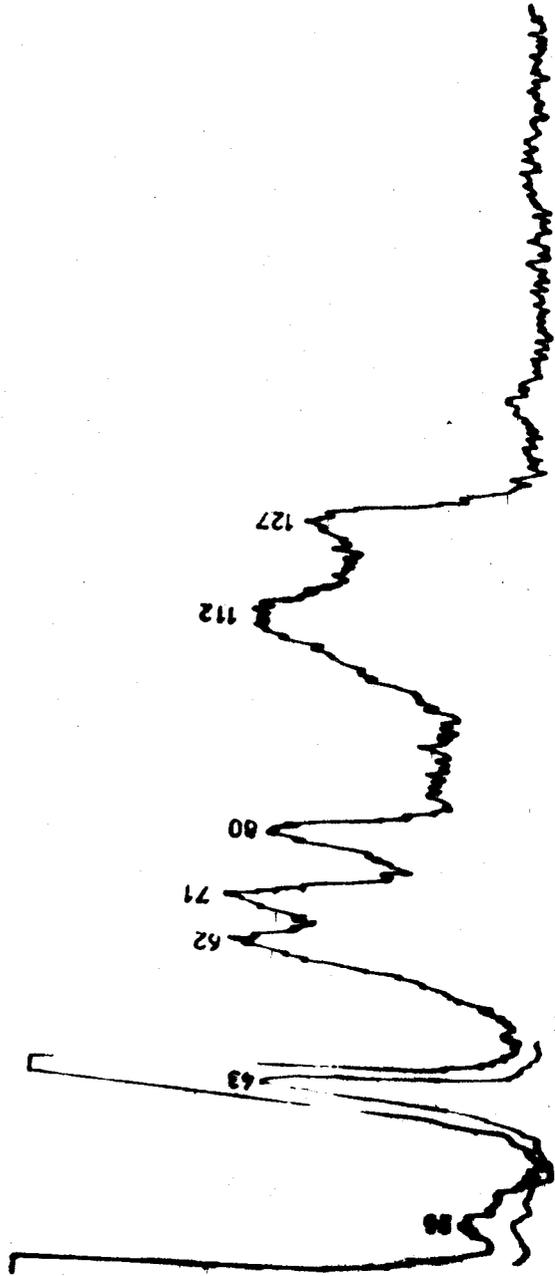
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{CO}_2\text{H}$ 173 K

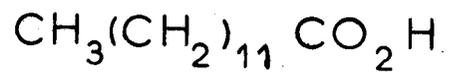


$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CO}_2\text{H}$ 173 K

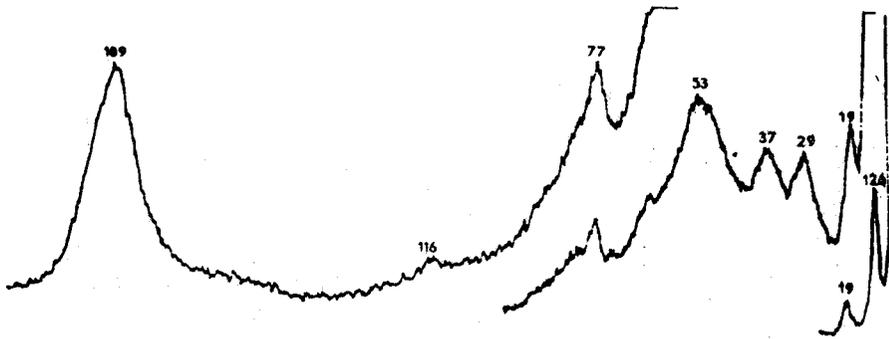


$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{CO}_2\text{H}$ 173 K

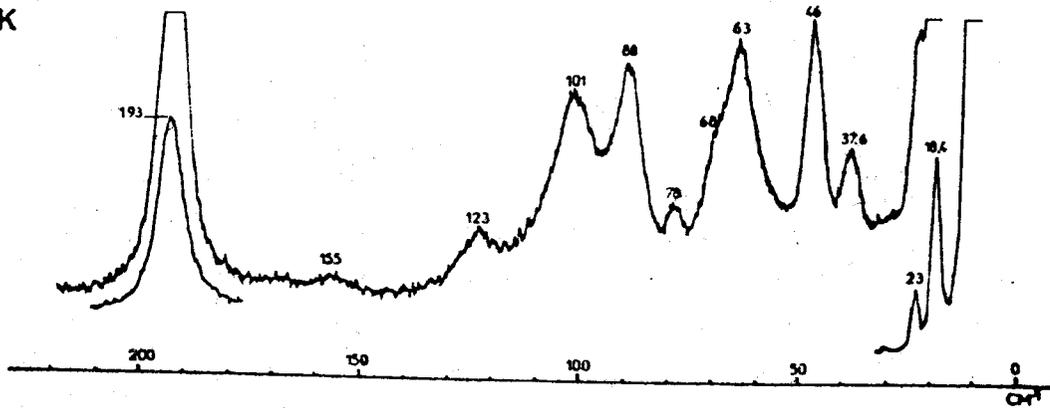


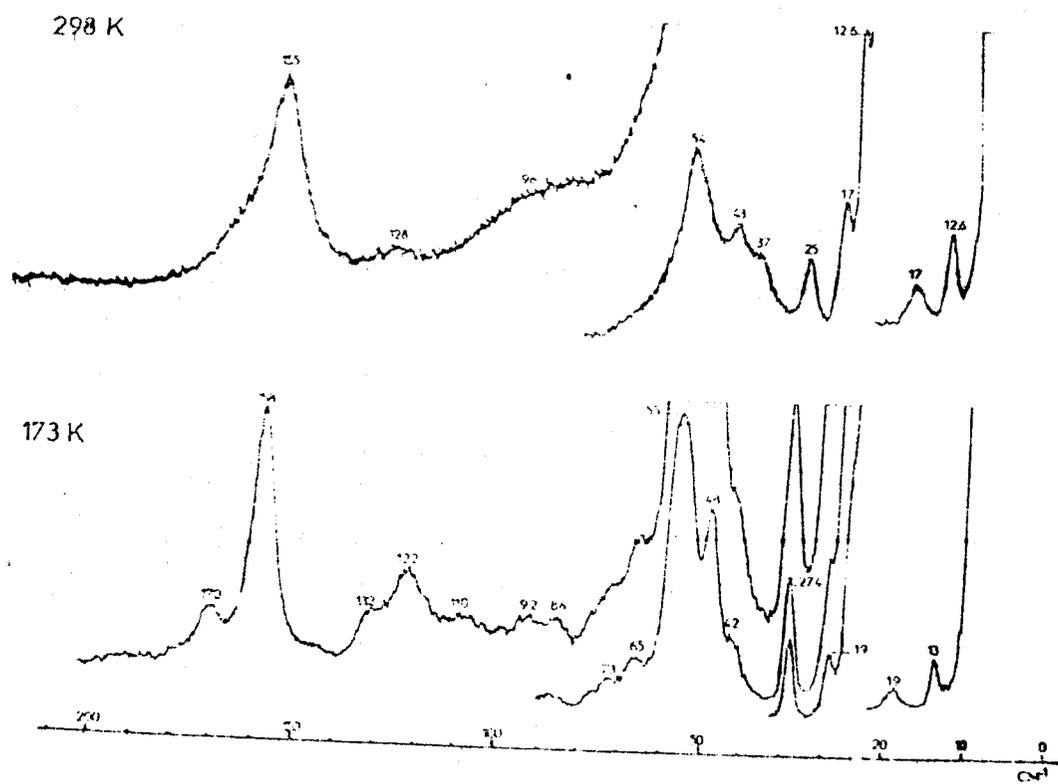
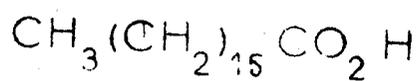


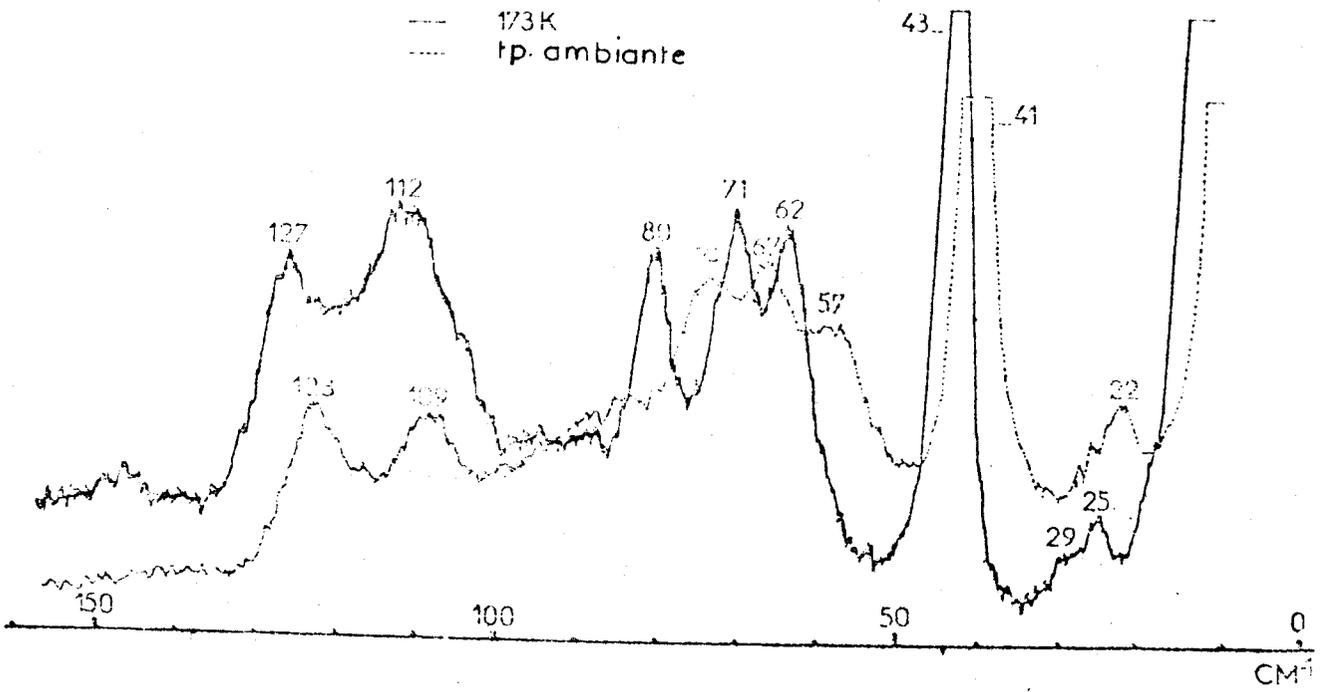
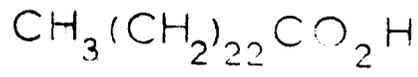
298 K



173 K

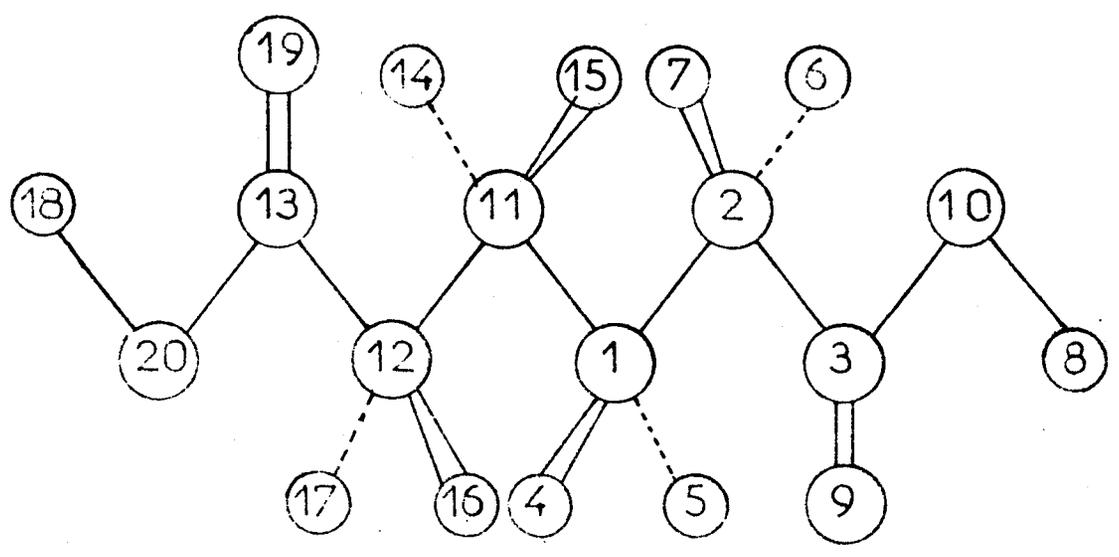
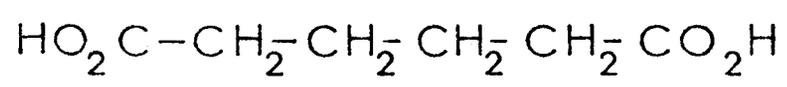






A N N E X E D

Acide Adipique : numérotation des atomes



ACIDE ADIPIQUE
NUMEROTATION DES COORDONNEES INTERNES

	N°	atome - atome	N°	atome - atome
Valence	1	1 11	11	20 18
	2	1 2	12	1 4
	3	11 12	13	1 5
	4	2 3	14	11 15
	5	12 13	15	11 14
	6	3 10	16	2 7
	7	13 20	17	2 6
	8	3 9	18	12 16
	9	13 19	19	12 17
	10	10 8		

Déformations
angulaires

	N°	atome - atome - atome	N°	atome - atome - atome
	20	2 1 11	36	12 11 14
	21	2 1 4	37	15 11 14
	22	2 1 5	38	1 2 3
	23	11 1 4	39	1 2 7
	24	11 1 5	40	1 2 6
	25	4 1 5	41	3 2 7
	26	13 12 11	42	3 2 6
	27	13 12 16	43	7 2 6
	28	13 12 17	44	2 3 10
	29	11 12 16	45	2 3 9
	30	11 12 17	46	9 3 10
	31	16 12 17	47	3 10 8
	32	1 11 12	48	12 13 20
	33	1 11 15	49	12 13 19
	34	1 11 14	50	19 13 20
	35	12 11 15	51	13 20 18



Déformations	N°	atome	-	atome	-	atome	-	atome
angulaires	52	3		2		9		10
hors plan	53	13		12		19		20

Torsions	N°	atome	-	atome
	54	11		1
	55	1		2
	56	11		12
	57	2		3
	58	12		13
	59	3		10
	60	13		20

A N N E X E E

ACIDE ADIPIQUE
DEFINITION ET NUMEROTATION DES COORDONNEES DE SYMETRIE LOCALE

N°	Coord.Sym.Locale	Désignation	Coeff. x(N°Coordonnée interne)	Coeff. x(Coordonnée interne)	Coeff. x(Coordonnée interne)
1		valence O-H	+1x(10)		
2		"	+1x(11)		
3		valence antisymétrique CH ₂	+1x(12)	-1x(13)	
4		"	+1x(14)	-1x(15)	
5		"	+1x(16)	-1x(17)	
6		"	+1x(18)	-1x(19)	
7		valence symétrique CH ₂	+1x(12)	+1x(13)	
8		"	+1x(14)	+1x(15)	
9		"	+1x(16)	+1x(17)	
10		"	+1x(18)	+1x(19)	
11		valence C=O	+1x(8)		
12		"	+1x(9)		
33		déformation angulaire (plan) C=O	+1x(45)	-1x(46)	
34		"	+1x(49)	-1x(50)	
35		déformation angulaire C-C-O	+2x(44)	-1x(45)	-1x(46)
36		"	+2x(48)	-1x(49)	-1x(50)
37		déformation angulaire C-O-H	+1x(47)		
38		"	+1x(51)		
39		valence C-C	+1x(2)		
40		"	+1x(1)		
41		"	+1x(3)		
42		"	+1x(4)		
43		"	+1x(5)		
44		"	+1x(6)		
45		"	+1x(7)		
46		déformation angulaire C=O(hors plan)	+1x(52)		
47		"	+1x(53)		
48		torsion C-C	+1x(54)		
49		"	+1x(55)		
50		"	+1x(56)		
51		"	+1x(57)		
52		"	+1x(58)		
53		torsion C-O	+1x(59)		
54		"	+1x(60)		



ACIDE ADIPIQUE
COORDONNEES DE SYMETRIE LOCALE DU GROUPEMENT CH₂

Autour du carbone 2

N° Coord. sym. locale	Désignation	Coord(38) interne Coeffic.	Coord(40) interne Coeffic.	Coord(39) interne Coeffic.	Coord(42) interne Coeffic.	Coord(41) interne Coeffic.	Coord(43) interne Coeffic.
57	Redondance	0,4210	0,4115	0,4115	0,4115	0,4115	0,3814
13	Cisaillement	0	-1	-1	-1	-1	4,3161
17	Balancement	0	1	1	-1	-1	0
21	Torsion	0	1	-1	-1	1	0
25	Rotation	0	1	-1	1	-1	0
29	Déformation angulaire C-C-C	5,1238	-1,0790	-1,0790	-1,0790	-1,0790	-1



Autour du carbone 1

N° Coord. sym. locale	Désignation	Coeffic. Coord. Int. (25)	Coeffic. Coord. Int. (21)	Coeffic. Coord. Int. (23)	Coeffic. Coord. Int. (22)	Coeffic. Coord. Int. (24)	Coeffic. Coord. Int. (20)
58	Redondance	0,4036	0,4088	0,4088	0,4088	0,4088	0,4106
14	Cisaillement	4,0518	-1	-1	-1	-1	0
18	Balancement	0	-1	+1	-1	+1	0
22	Torsion	0	-1	+1	+1	-1	0
26	Rotation	0	1	1	-1	-1	0
30	Déformation angulaire C-C-C	-1	-1,0129	-1,0129	-1,0129	-1,0129	5,0177



Autour du Carbone 11

N° Coord.Sym. locale	Désignation	Coeffic. Coord.Int (32)	Coeffic. Coord.Int (35)	Coeffic. Coord.Int (36)	Coeffic. Coord.Int (33)	Coeffic. Coord.Int (34)	Coeffic. Coord.Int (37)
59	Redondance	0,4106	0,4088	0,4088	0,4088	0,4088	0,4036
15	Cisaillement	0	-1	-1	-1	-1	4,0518
19	Balancement	0	1	1	-1	-1	0
23	Torsion	0	-1	+1	-1	-1	0
27	Rotation	0	-1	+1	-1	+1	0
31	Déformation angulaire C-C-C	5,017	-1,0129	-1,0129	-1,0129	-1,0129	-1



Autour du carbone 12

N° Coord.Sym. locale	Désignation	Coeffic. Coord.Int (31)	Coeffic. Coord.Int (30)	Coeffic. Coord.Int (29)	Coeffic. Coord.Int (28)	Coeffic. Coord.Int (27)	Coeffic. Coord.Int (26)
60	Redondance	0,3813	0,4115	0,4115	0,4115	0,4115	0,4211
16	Çisaillement	4,3164	-1	-1	-1	-1	0
20	Balancement	0	-1	+1	-1	+1	0
24	Torsion	0	+1	-1	-1	+1	0
28	Rotation	0	-1	-1	+1	+1	0
32	Déformation angulaire C-C-C	-1	-1,0791	-1,0791	-1,0791	-1,0791	5,1237



ANNEX F

ACIDE ADIPIQUE

CONSTANTES DE FORCE INTRAMOLECULAIRE OBTENUES APRES
RAFFINEMENT

md/Å

$$K(C_1C_{11}) = 3,0686$$

$$K(C_1C_2) = K(C_{11}C_{12}) = 2,4485$$

$$K(C_2C_3) = K(C_{12}C_{13}) = 2,0169$$

$$K(CH_4) = K(C_1H_5) = K(C_{11}H_{14}) = K(C_{11}H_{15}) = 4,1222$$

$$K(C_2H_6) = K(C_2H_7) = K(C_{12}H_{16}) = K(C_{12}H_{17}) = 4,1761$$

$$K(C=O) = 9,2$$

$$K(C-O) = 4,9$$

$$K(O-H) = 4,4$$

$$H(C_{11}C_1C_2) = H(C_1C_{11}C_{12}) = 0,2321$$

$$H(C_1C_2C_3) = H(C_{11}C_{12}C_{13}) = 0,5911$$

$$H(H_{14}C_{11}H_{15}) = H(H_4C_1H_5) = 0,3661$$

$$H(H_6C_2H_7) = H(H_{16}C_{12}H_{17}) = 0,3629$$

$$H(C_2C_1H_4) = H(C_2C_1H_5) = H(C_{12}C_{11}H_{14}) = H(C_{12}C_{11}H_{15}) = 0,1442$$

$$H(C_1C_{11}H_{14}) = H(C_1C_{11}H_{15}) = H(C_{11}C_1H_4) = H(C_{11}C_1H_5) = 0,2503$$

$$H(C_3C_2H_6) = H(C_3C_2H_7) = H(C_{13}C_{12}H_{16}) = H(C_{13}C_{12}H_{17}) = 0,2474$$

$$H(C_{11}C_{12}H_{16}) = H(C_{11}C_{12}H_{17}) = H(C_1C_2H_6) = H(C_1C_2H_7) = 0,2407$$

$$H(C-C-O) = 0,23$$

$$H(O-C=O) = 0,64$$

$$H(C-C=O) = 0,32$$

$$H(C-O-H) = 0,57$$

$$F(C_1C_{11}C_{12}) = F(C_{11}C_1C_2) = 0,3$$

$$F(C_1C_2C_3) = F(C_{11}C_{12}C_{13}) = 0,3$$

$$F(C_1C_{11}H_{14}) = F(C_1C_{11}H_{15}) = F(C_{11}C_1H_4) = F(C_{11}C_1H_5) = 0,475$$

$$F(C_2C_1H_4) = F(C_2C_1H_5) = F(C_{12}C_{11}H_{14}) = F(C_{12}C_{11}H_{14}) = 0,475$$

$$F(C_1C_2H_6) = F(C_1C_2H_7) = F(C_{11}C_{12}H_{16}) = F(C_{11}C_{12}H_{17}) = 0,475$$

$$F(C_3C_2H_6) = F(C_3C_2H_7) = F(C_{13}C_{12}H_{16}) = F(C_{13}C_{12}H_{17}) = 0,475$$

$$F(H_4C_1H_5) = F(H_{14}C_{11}H_{15}) = 0,215$$

$$F(H_6C_2H_7) = F(H_{16}C_{12}H_{17}) = 0,215$$

$$F(C-C=O) = 0,65$$

$$F(O-C=O) = 1,20$$

$$F(C-C-O) = 0,5$$

$$F(C-O-H) = 0,55$$

md. A

$$Y(C_1C_{11}) = 0,25$$

$$Y(C_1C_2) = Y(C_{11}C_{12}) = 0,15$$

$$Y(C_2C_3) = Y(C_{12}C_{13}) = 0,15$$

$$Y(C-O) = 0,17$$

$$F_{\pi} = 0,53$$

$$\kappa = -0,011$$

$$P(\text{md}/A) = -0,116$$

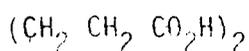
$$t = 0,096$$

$$t' = -0,011$$

$$g = -0,036$$

$$g' = -0,005$$

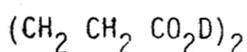
ACIDE ADIPIQUE : ISOTOPE 1



Fréquences observées cm^{-1}	Fréquences calculées cm^{-1}	Attribution
2978	2967	CH_2 valence antisymétrique (S 3+S 4+S 5+S 6)
2935	2965	CH_2 valence antisymétrique (S 5+S 6)
2978	2953	CH_2 valence antisymétrique (S3, S4, S5, S6)
2919	2943	CH_2 valence antisymétrique (S3, S4)
-	2920	CH_2 valence symétrique (S7, S8, S9, S10)
2890	2915	CH_2 valence symétrique (S9, S10)
-	2900	CH_2 valence symétrique (S7, S8, S9, S10)
2875	2898	Valence OH (S1, S2)
-	2898	Valence OH (S1, S2)
-	2884	CH_2 valence symétrique (S7, S8)
1697	1707	Valence C=O (S11, S12)
1697	1707	Valence C=O (S11, S12)
1462	1459	CH_2 cisaillement (S14, S15)
-	1458	CH_2 cisaillement (S14, S15, S40)
-	1439	CH_2 cisaillement (S13)
-	1439	CH_2 cisaillement (S16)
1437	1405	CH_2 balancement déformation (S37, S38) (S17, S20)+COH
-	1405	CH_2 balancement (S17)+COH déformation (S37, S38)
1412	1370	CH_2 balancement (S17, S20)
1357	1361	CH_2 balancement (S1,7, S20)
-	1335	CH_2 torsion (S21, S24)
-	1325	CH_2 torsion (S21, S24)
1254	1319	CH_2 torsion (S22, S23)
1315	1294	CH_2 balancement (S17,S18,S19,S20)
-	1245	COH déformation (S37,S38)+valence C-O (S44,S45)

Fréquences observées cm ⁻¹	Fréquences calculées cm ⁻¹	Attribution	
-	156	C-C torsion	(S49,S50)
-	130	C-C torsion	(S51,S52)
-	82	CCC déformation	(S29,S30,S31,S32)
-	62	C-C torsion	(S48,S51,S52)
-	53	CH ₂ rotation	(S26,S27)+C-C torsion (S49,S50)

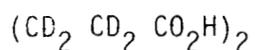
ACIDE ADIPIQUE ISOTOPE 2



Fréquences observées cm ⁻¹	Fréquences calculées cm ⁻¹	Attribution	
-	2967	CH ₂ valence antisymétrique	(S3,S4,S5,S6)
2962	2965	CH ₂ valence antisymétrique	(S5,S6)
2951	2953	CH ₂ valence antisymétrique	(S3,S4,S5,S6)
-	2942	CH ₂ valence antisymétrique	(S3,S4)
-	2920	CH ₂ valence symétrique	(S7,S8,S9,S10)
2919	2915	CH ₂ valence symétrique	(S9,S10)
2877	2900	CH ₂ valence symétrique	(S7,S8,S9,S10)
-	2884	CH ₂ valence symétrique	(S7,S8)
-	2107	Valence O D	(S1,S2)
-	2107	valence O D	(S1,S2)
1692	1695	Valence C-O	(S11,S12)
1692	1695	Valence C-O	(S11,S12)
1463	1458	CH ₂ cisaillement	(S14,S15)
-	1458	CH ₂ cisaillement + valence C-C- (S40)	(S14,S15)
1411	1439	CH ₂ cisaillement	(S16)
-	1377	CH ₂ balancement	(S1,S20)
-	1371	CH ₂ balancement	S17,S20)
-	1336	CH ₂ torsion	(S21,S24)
-	1325	CH ₂ torsion	(S21,S24)
-	1319	CH ₂ torsion	(S22,S23)
-	1306	CH ₂ balancement + C=O déformation plane (S33,S34) + valence C-C (S42,S43) + valence C-O (S44,S45)	(S18,S19)
-	1297	C=O déformation plane + valence C-C (S42,S43) + valence C-O (S44,S45)*	(S33,S34)

Fréquences observées cm ⁻¹	Fréquences calculées cm ⁻¹	Attribution	
-	1288	CH ₂ balancement + valence C-O (S44,S45)	(S17,S18,S19)
1199	1198	CH ₂ balancement	S18,S19)
1147	1149	CH ₂ torsion	(S21,S22,S23,S24)
-	1129	Valence C-C	(S40)
-	1075	C O D déformation	(S37,S38)
-	1074	C O D déformation	(S37,S38)
-	1059	Valence C-C	(S39,S40,S41)
-	1045	Valence C-C	(S39,S41)
-	1028	CH ₂ rotation	(S25,S26,S27,S28)
-	986	CH ₂ torsion	(S22,S23,S25,S28)
866	864	CCC déformation + valence C-C (S42,S43)	(S29,S32)
910	842	valence C-C	(S42,S43)
-	747	CH ₂ rotation + torsion CC (S48)	(S26,S27)
739	733	CH ₂ torsion + CH ₂ rotation (S25,S26,S27,S28)	(S22,S23)
-	648	C=O déformation plane	(S33,S34)
-	624	C=O déformation plane	(S33,S34)
-	587	C=O déformation hors plan	(S46,S47)
-	584	C=O déformation hors plan	(S46,S47)
-	494	CCC déformation + CCO déformation (S35,S36)	(S30,S31)
-	454	CCC déformation + CCO déformation (S35,S36)	(S30,S31)
-	454	CCO déformation + valence CC (S42,S43)	(S35,S36)
-	407	CO torsion	(S53,S54)
-	407	CO torsion	(S53,S54)
-	332	CCC déformation + C=O déformation hors plan (S33,S34) + CCO déformation (S35,S36)	(S30,S31)

Fréquences observées cm ⁻¹	Fréquences calculées cm ⁻¹	Attribution	
-	228	CCC déformation + CCO déformation (S35,S36)	(S30,S31)
-	218	CC torsion	(S48,S51,S52)
-	188	CCC déformation	(S29, S32)
-	155	CC torsion	S49,S50)
-	126	CC torsion	(S51,S52)
-	79	CCC déformation	(S29,S30,S31,S32)
-	60	CC torsion	(S48,S51,S52)
-	51	CH ₂ rotation + CC torsion (S49,S50).	(S48,S51,S52)

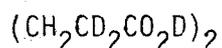


Fréquences observées cm^{-1}	Fréquences calculées cm^{-1}	Attribution	
-	2898	Valence OH	(S1,S2)
-	2898	Valence OH	(S1,S2)
-	2196	CD ₂ valence antisymétrique	(S3,S4,S5,S6)
2236	2194	CD ₂ valence antisymétrique	(S5,S6)
2217	2186	CD ₂ valence antisymétrique	(S3,S4,S5,S6)
-	2179	CD ₂ valence antisymétrique	(S3,S4)
-	2122	CD ₂ valence symétrique	(S7,S8,S9,S10)
2117	2115	CD ₂ valence symétrique	(S9,S10)
2117	2101	CD ₂ valence symétrique	(S7,S8,S9,S10)
-	2084	CD ₂ valence symétrique	(S7,S8)
1700	1702	valence C=O	(S11,S12)
1700	1701	valence C=O	(S11,S12)
-	1400	COH déformation	(S37,S38)
-	1400	COH déformation	(S37,S38)
-	1267	CD ₂ balancement + valence CC (S39,S40,S41)	(S18,S19)
-	1250	COH déformation + valence CC (S42,S43) + valence C=O (S44,S45)	(S37,S38)
-	1248	COH déformation + valence C=O (S44,S45)	(S37,S38)
1180	1155	valence CC	(S39,S41)
-	1154	CD ₂ balancement + valence CC (S39,S41)	(S17,S20)
1057	1111	CD ₂ cisaillement	(S13,S14,S15,S16)
-	1074	CD ₂ cisaillement + CD ₂ balancement (S17,S20)	S13,S14,S15,S16)
-	1071	CD ₂ cisaillement	(S13,S14,S15,S16)

Fréquences observées cm ⁻¹	Fréquences calculées cm ⁻¹	Attribution	
-	1044	CD ₂ cisaillement + CD ₂ balancement	(S13,S16) (S17,S18,S19,S20)
-	1026	CD ₂ torsion + CD ₂ rotation	(S21,S22,S23,S24) (S26,S27)
947	981	CD ₂ torsion	(S21,S23,S24)
-	962	CD ₂ cisaillement + valence CC	(S14,S15) (S40)
-	943	CD ₂ torsion	(S21,S22,S23,S24)
958	927	CD ₂ balancement	(S17,S18,S19,S20)
-	905	CD ₂ cisaillement + valence CC	(S13,S16) (S39,S41)
-	885	CD ₂ torsion + CD ₂ rotation	(S21,S22,S23,S24) (S25,S28)
-	870	CD ₂ rotation	(S25,S28)
-	847	CD ₂ balancement + valence CC	(S18,S19) (S40)
-	827	valence CC	(S42,S43)
-	825	valence CC	(S42,S43)
-	712	CD ₂ torsion + CD ₂ rotation	(S22,S23) (S25,S28)
-	654	C=O déformation plane	(S33,S34)
-	635	C=O déformation plane	(S33,S34)
-	624	C=O déformation plane + CO torsion	(S46,S47) (S53,S54)
-	609	C-O torsion	(S53,S54)
-	552	CD ₂ torsion + CD ₂ rotation + CO ² torsion	(S22,S23) (S25,S26),S26,S28) (S53,S54)
560	544	CD ₂ rotation + CC torsion	(S26,S27) (S48)
-	474	CD ₂ rotation + C=O déformation hors plan + C-O torsion	(S28) (S46,S47) (S54)
-	472	CD ₂ rotation + C=O déformation hors plan	(S25) (S46,S47)

Fréquences observées cm ⁻¹	Fréquences calculées cm ⁻¹	Attribution	
-	457	CCO déformation	(S35,S36)
-	48	CCO déformation	(S35,S36)
-	320	CCO déformation + C=O déformation plane + CCo déformation	S29,S30,S31,S32) (S33,S34) (S35,S36)
-	224	CCC déformation + CCO déformation	(S30,S31) (S35,S36)
-	188	CC torsion	(S48,S51,S52)
-	187	CCC déformation	(S29,S32)
-	135	CC torsion	(S49,S50)
-	117	CC torsion	(S51,S52)
-	79	CCC déformation	(S29,S30,S31,S32)
-	61	CC torsion	(S48,S51,S52)
-	50	CC torsion	(S49,S50).

ACIDE ADIPIQUE : ISOTOPE 4



Fréquences calculées cm^{-1}	Attribution
2196	CD_2 valence antisymétrique (S3,S4,S5,S6)
2195	CD_2 valence antisymétrique (S5,S6)
2186	CD_2 valence antisymétrique (S3,S4,S5,S6)
2180	CD_2 valence antisymétrique (S3,S4)
2123	CD_2 valence symétrique (S7,S8,S9,S10)
2116	CD_2 valence symétrique (S9,S10)
2107	valence OD (S1,S2)
2107	valence OD (S1,S2)
2102	CD_2 valence symétrique (S7,S8,S9,S10)
2084	CD_2 valence symétrique (S7,S8)
1690	Valence C=O (S11,S12)
1690	Valence C=O (S11,S12)
1308	C=O déformation plane + valence C-O (S44,S45) (S33,S34)
1307	C=O déformation plane + valence CC (S42,S43) + valence C-O (S44,S45) (S33,S34)
1266	CD_2 balancement + valence (S39,S40,S41) (S18,S19)
1156	CD_2 cisaillement (S16)
1154	CD_2 balancement + valence CC (S39,S41) (S17,S20)
1114	CD_2 cisaillement (S13,S14,S15,S16)
1083	COD déformation angulaire + valence C-O (S44,S45) (S37,S38)
1077	CD_2 cisaillement + COD déformation angulaire (S14,S15) (S37,S38)
1065	CD_2 cisaillement + COD déformation angulaire (S13,S16) (S37,S38)
1062	CD_2 cisaillement + COD déformation angulaire (S13,S16) (S37,S38)

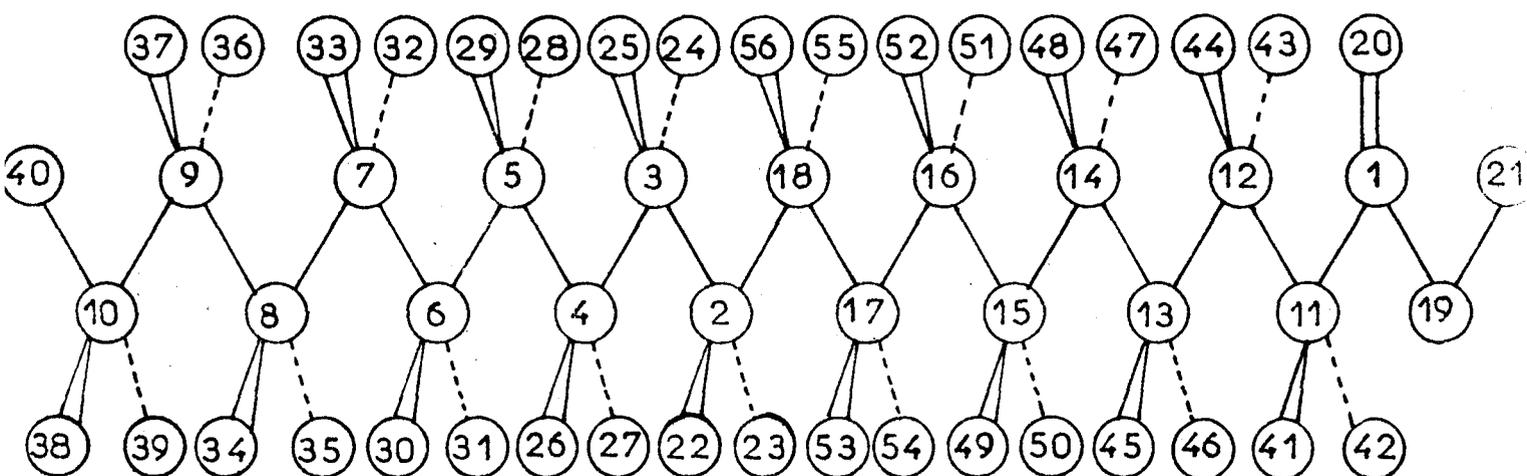
Fréquences calculées cm ⁻¹	Attribution	
1044	CD ₂ balancement	(S17,S18,S19,S20)
1027	CD ₂ torsion + CD ₂ rotation (S26,S27)	(S21,S22,S23,S24)
981	CD ₂ torsion	(S21,S23,S24)
963	CD ₂ cisaillement + valence CC (S40)	(S14,S15)
942	CD ₂ torsion	(S21,S22,S23,S24)
927	CD ₂ balancement	(S17,S18,S19,S20)
904	CD ₂ cisaillement + valence CC (S39,S41)	(S13,S16)
885	CD ₂ torsion + CD ₂ rotation (S25,S28)	(S21,S22,S23,S24)
870	CD ₂ rotation	(S25,S28)
843	CD ₂ balancement + valence CC (S40)	(S18,S19)
790	Valence CC	(S42,S43)
788	Valence CC	(S42,S43)
711	CD ₂ torsion + CD ₂ rotation (S25,S28)	(S22,S23)
627	C=O déformation plane	(S33,S34)
610	C=O déformation plane	(S33,S34)
594	CD ₂ rotation + C=O déformation hors plan (S46,S47)	(S26,S27)
558	CD ₂ rotation + C=O déformation hors plan (S46,S47)	(S26,S27)
528	CD ₂ rotation + CC torsion (S48)	(S25,S26,S27,S28)
510	CD ₂ rotation	(S25,S26,S27,S28)
457	CCC déformation angulaire + CCO déformation angulaire (S35,S36)	(S30,S31)

Fréquences calculées cm ⁻¹	Attribution
433	CCO déformation angulaire (S35,S36)
395	C-O torsion (S53,S54)
394	C=O déformation hors plan (S46,S47) + C-O torsion (S53,S54)
318	CCC déformation angulaire (S29,S30,S31,S32) + C=O déformation plane (S33,S34) + CCO déformation angulaire (S35,S36)
220	CCC déformation angulaire (S30,S31) + CCO déformation angulaire (S35,S36)
186	CC torsion (S48,S51,S52)
186	CCC déformation angulaire (S29,S32)
134	CC torsion (S49,S50)
115	CC torsion (S51,S52)
77	CCC déformation angulaire (S29,S30,S31,S32)
60	CC torsion (S48,S51,S52)
49	CD ₂ rotation (S26,S27) + CC torsion (S49,S50).

A N N E X E G

ACIDE STEARIQUE

Numérotation des Atomes



A N N E X E H

atome	X	Y	Z
1	-1.325717	-0.149455	1.442145
2	-8.526622	-0.248382	10.337893
3	-8.577337	0.147620	11.627004
4	-9.968221	-0.168588	12.405052
5	-10.018936	0.187414	13.894172
6	-11.409821	-0.148794	14.472280
7	-11.460536	0.247208	15.961341
8	-12.851420	-0.099000	16.539398
9	-12.902135	0.297000	18.028503
10	-14.293262	-0.049500	18.615535
11	-2.744777	-0.424109	2.073184
12	-2.814512	-1.038317	3.550200
13	-4.201699	-1.398740	4.132717
14	-4.252539	-0.01763	5.625497
15	-5.643423	-0.347970	6.213558
16	-5.694138	0.048032	7.692654
17	-7.085022	-0.298176	8.270724
18	-7.135738	0.097826	9.759838
19	-1.238090	-0.768946	0.253263
20	-0.350356	0.512637	1.885966
21	+0.615230	-0.664521	-0.585570
22	-9.301147	0.303408	9.785136
23	-8.705865	-1.320220	10.239501
24	-8.398093	1.228458	11.925295
25	-7.802812	-0.404261	12.379760
26	-10.742746	0.353292	11.852305
27	-10.147465	-1.279426	12.316770
28	-9.832693	1.278252	13.992464
29	-9.244412	-0.354467	14.446929
30	-12.184345	0.403086	13.919473
31	-11.589064	-1.229632	14.373939
32	-11.281292	1.328046	16.959631
33	-10.686011	-0.304673	16.514099
34	-13.625945	0.462820	15.986642
35	-13.030664	-1.179833	16.401101
36	-12.723224	1.377896	18.176770
37	-12.127831	-0.255131	18.581314
38	-15.067593	0.502374	18.982796
39	-14.472312	-1.130345	18.577263
40	-14.330001	0.232854	19.668335
41	-3.513281	0.047674	1.493003
42	-2.921168	-1.567952	2.018586
43	-2.661978	1.049271	3.612541
44	-2.030412	-0.552125	4.125692
45	-4.983249	0.145080	3.581864
46	-4.370264	-1.481371	4.035256
47	-4.073295	1.079076	5.723730
48	3.478011	-0.573645	6.178254
49	-5.511068	0.213910	5.651790
50	-11.822667	-1.428808	6.105264
51	-8.514035	1.128870	7.790958
52	-4.912613	-0.513849	8.245423
53	-7.859547	0.253704	7.717967
54	-7.264266	-1.379014	8.172433
55	-6.956494	1.178664	9.890124
56	-6.361213	-0.404055	10.312592



Molécule II

atome	X	Y	Z
1	1.325716	0.149459	-1.492147
2	8.526620	0.248392	-10.337641
3	6.577335	-0.147620	-11.827017
4	9.968219	0.198588	-12.465059
5	10.018934	-0.197414	-13.894161
6	11.409819	0.148794	-14.442227
7	11.460533	-0.247208	-15.761331
8	12.851418	0.399000	-16.539344
9	12.902132	-0.297000	-18.028437
10	14.293259	0.049500	-18.615820
11	2.744776	0.424199	-2.073153
12	2.814511	0.038317	-3.512011
13	4.201698	0.398740	-4.137713
14	4.252532	0.001763	-5.375405
15	5.643422	0.347970	-6.235553
16	5.694136	-0.048042	-7.642861
17	7.085020	0.298176	-8.270722
18	7.135736	-0.097826	-9.751233
19	1.238098	0.768946	-0.253263
20	0.350356	-0.502637	-1.385965
21	0.615230	0.604521	0.585570
22	9.301146	-0.303498	-9.785134
23	8.705863	1.329219	-10.239599
24	8.398091	-1.228457	-11.025292
25	7.802610	0.404261	-12.329757
26	10.742744	-0.353222	-11.852303
27	10.147463	1.279425	-12.306767
28	9.839691	-1.278251	-13.942451
29	9.244411	0.354467	-14.466926
30	12.134343	-0.413086	-13.919470
31	11.589062	1.229631	-14.373936
32	11.281289	-1.328045	-16.039616
33	10.686808	0.304673	-16.514084
34	13.625942	-0.452630	-15.900639
35	13.030662	1.179837	-16.441036
36	10.723221	-1.377895	-18.126755
37	12.127829	0.255131	-18.581799
38	15.067590	+0.502374	-18.052780
39	14.472309	1.130344	-18.517248
40	14.329428	-0.232851	-19.669320
41	3.513280	-0.047674	-1.493002
42	2.921167	1.507951	-2.006535
43	2.661977	-1.049270	-3.612547
44	2.030411	0.552125	-4.125591
45	4.983248	+0.145080	-3.581363
46	4.370263	1.481370	-4.035255
47	4.073294	-1.079075	-5.723727
48	3.478013	0.503643	-6.178252
49	6.417947	-0.203910	-5.650797
50	5.822666	1.428807	-6.103262
51	5.514894	-1.128869	-7.791956
52	4.919611	0.503849	-8.245421
53	7.859545	-0.253704	-7.717965
54	7.264264	1.379013	-8.172431
55	6.956492	-1.178663	-9.858124
56	6.361211	0.454055	-10.312590

atome	X	Y	Z
1	6.005715	2.325541	-1.492142
2	13.206619	2.226617	-10.337891
3	13.257335	2.622619	-11.827002
4	14.648218	2.276411	-12.405059
5	14.698934	2.672413	-13.894160
6	16.089798	2.326205	-14.472227
7	16.140518	2.722207	-15.961333
8	17.531403	2.375999	-16.539383
9	17.582108	2.771993	-18.028488
10	18.973236	2.425499	-18.605820
11	7.424775	1.990891	-2.073183
12	7.494511	2.436682	-3.550200
13	8.881698	2.076259	-4.132716
14	8.932537	2.473236	-5.625495
15	10.323421	2.127029	-6.203553
16	10.374135	2.523031	-7.692664
17	11.765019	2.176823	-8.270722
18	11.815736	2.572824	-9.759833
19	5.918089	1.706053	-0.253263
20	5.030354	2.977635	-1.885965
21	5.295229	1.810478	0.585570
22	13.981145	2.778497	-9.785134
23	13.385862	1.145781	-10.239599
24	13.078091	3.703457	-11.925292
25	12.482809	2.070738	-12.379757
26	15.422744	2.828291	-11.852303
27	14.827462	1.195575	-12.306767
28	14.519691	3.753250	-13.992461
29	13.924410	2.120532	-14.446926
30	16.864319	2.878085	-13.919470
31	16.269043	1.245368	-14.373936
32	15.961288	3.803044	-16.059616
33	15.366008	2.170326	-16.514084
34	18.305923	2.927878	-15.986639
35	17.710648	1.295162	-16.441086
36	17.403198	3.852895	-18.126755
37	16.807816	2.219868	-18.581299
38	19.747574	2.977373	-18.052780
39	19.152283	1.344655	-18.507248
40	19.009979	2.707853	-19.668320
41	8.193279	2.522673	-1.493002
42	7.601167	0.907048	-2.008585
43	7.341976	3.524269	-3.612540
44	6.710410	1.922874	-4.125691
45	9.663247	2.620079	-3.581863
46	9.050262	0.993629	-4.035265
47	8.753293	3.554074	-5.723787
48	8.158012	1.921356	-6.178252
49	11.097946	2.478989	-5.650797
50	10.502050	1.046192	-6.105253
51	10.194893	3.603868	-7.790956
52	9.599610	1.971150	-8.245421
53	12.537544	2.728703	-7.717965
54	11.944263	1.095986	-8.172431
55	11.636492	3.653663	-9.858124
56	11.041210	2.020945	-10.312590

atome	X	Y	Z
1	3.354282	2.624457	1.492142
2	-3.846621	2.723381	10.337891
3	-3.897336	2.327379	11.827002
4	-5.288219	2.673587	12.405059
5	-5.338935	2.277585	13.894169
6	-6.729819	2.623793	14.422227
7	-6.789534	2.227791	15.961339
8	-8.171418	2.573994	16.569363
9	-8.222133	2.177999	18.028499
10	-9.613259	2.524499	18.605820
11	1.935223	2.959107	2.073183
12	1.865487	2.513316	3.550210
13	0.478301	2.873739	4.132716
14	0.427461	2.476762	5.625495
15	-0.963423	2.822968	6.213553
16	-1.014136	2.426967	7.692664
17	-2.405021	2.773175	8.275722
18	-2.455737	2.377173	9.759833
19	3.441910	3.243945	0.253263
20	4.329643	1.972363	1.885966
21	4.064768	3.139520	-0.585571
22	-4.621146	2.171501	9.785134
23	-4.025864	3.804218	10.239599
24	-3.718092	1.246542	11.925292
25	-3.122810	2.879260	12.379757
26	-6.062745	2.121707	11.892353
27	-5.467463	3.754424	12.316767
28	-5.159692	1.196749	13.992461
29	-4.564411	2.829466	14.446926
30	-7.504344	2.071913	13.919470
31	-6.909062	3.704631	14.373936
32	-6.601290	1.146955	16.059616
33	-6.006009	2.779672	16.514384
34	-8.945943	2.022120	15.986639
35	-8.350662	3.654837	16.441886
36	-8.043221	1.097104	18.126755
37	-7.447829	2.730130	18.581299
38	-10.387590	1.972625	18.052730
39	-9.792310	3.605344	18.507248
40	-9.649999	2.242146	19.668320
41	1.166718	2.427325	1.493002
42	1.758831	4.042951	2.008585
43	2.018022	1.425730	3.612540
44	2.649588	3.027123	4.125691
45	-0.303249	2.329919	3.581863
46	0.309735	3.956369	4.035265
47	0.606705	1.395925	5.723767
48	1.201985	3.028642	6.178252
49	-1.737947	2.271090	5.659797
50	-1.142667	3.903807	6.105262
51	-0.834895	1.346130	7.799956
52	-0.239612	2.978848	8.245421
53	-3.179545	2.221295	7.717965
54	-2.584265	3.854012	8.172431
55	-2.276493	1.296336	9.858124
56	-1.681211	2.929054	10.312590

A N N E X E I



MOMENTS PRINCIPAUX D'INERTIE (g.cm²)ISOTOPE 1

$$I_A = 153,526 \cdot 10^{-40} \quad I_B = 14649,578 \cdot 10^{-40} \quad I_C = 14744,961 \cdot 10^{-40}$$

ISOTOPE 2

$$I_A = 156,997 \cdot 10^{-40} \quad I_B = 15098,855 \cdot 10^{-40} \quad I_C = 15194,477 \cdot 10^{-40}$$

ISOTOPE 3

$$I_A = 158,451 \cdot 10^{-40} \quad I_B = 14786,418 \cdot 10^{-40} \quad I_C = 14883,465 \cdot 10^{-40}$$

ISOTOPE 4

$$I_A = 221,739 \cdot 10^{-40} \quad I_B = 16244,910 \cdot 10^{-40} \quad I_C = 16353,180 \cdot 10^{-40}$$



A N N E X E J

ACIDE STEARIQUE FORME C

NUMEROTATION DES COORDONNEES INTERNESCoordonnées de valence

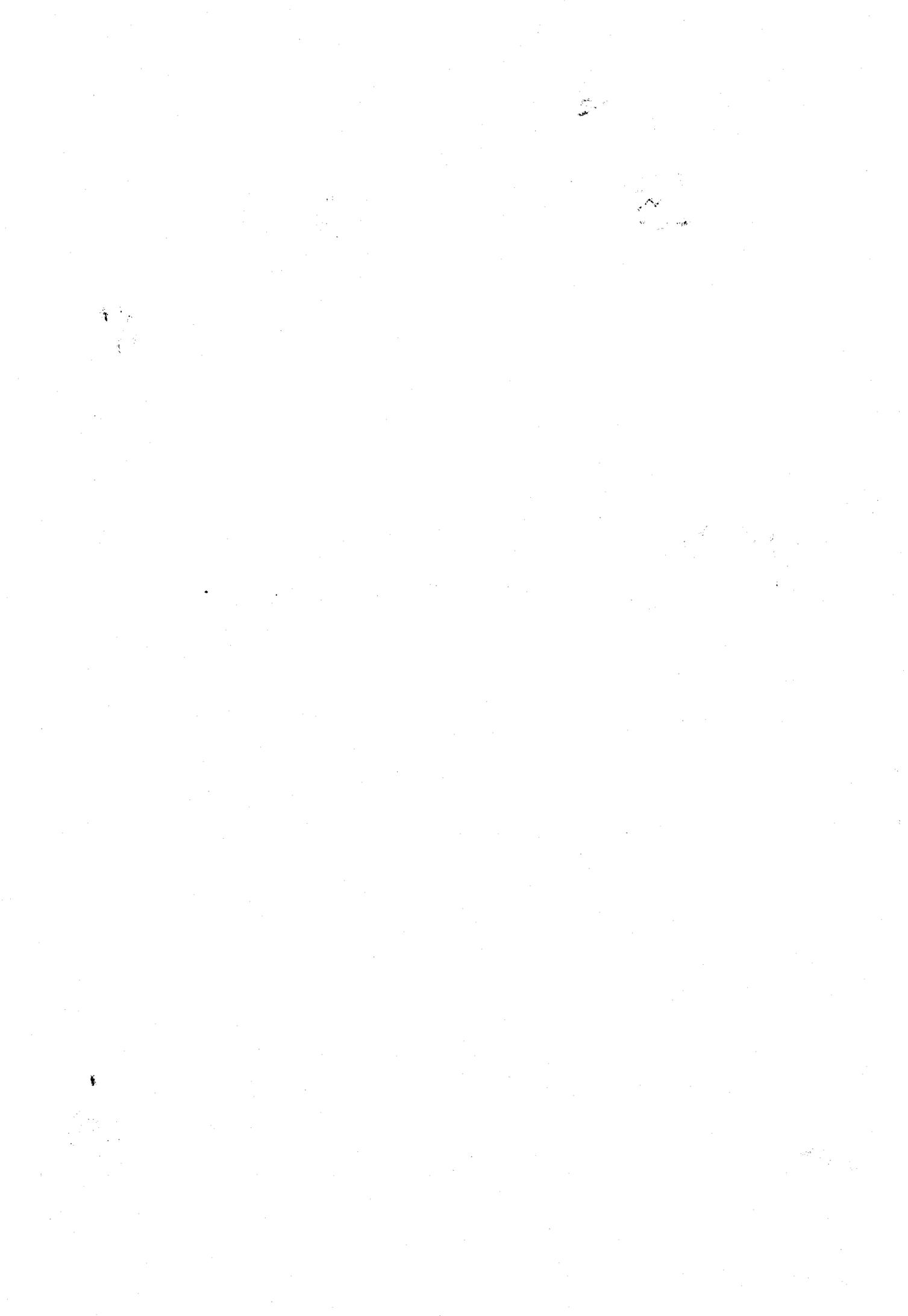
N° de la coordonnée interne	atome	atome	N° de la coordonné interne	atome	atome
1	1	11	29	15	49
2	11	12	30	15	50
3	12	13	31	16	51
4	13	14	32	16	52
5	14	15	33	17	53
6	15	16	34	17	54
7	16	17	35	18	55
8	17	18	36	18	56
9	18	2	37	2	22
10	2	3	38	2	23
11	3	4	39	3	24
12	4	5	40	3	25
13	5	6	41	4	26
14	6	7	42	4	27
15	7	8	43	5	28
16	8	9	44	5	29
17	9	10	45	6	30
18	1	19	46	6	31
19	1	20	47	7	32
20	19	21	48	7	33
21	11	41	49	8	34
22	11	42	50	8	35
23	12	43	51	9	36
24	12	44	52	9	37
25	13	45	53	10	38
26	13	46	54	10	39
27	14	47	55	10	40
28	14	48			



.../...

N° de la coordonnée interne	atome	atome	atome	N° de la coordonnée interne	atome	atome	atome
128	29	5	6	145	34	8	35
129	28	5	6	146	34	8	9
130	29	5	4	147	35	8	9
131	28	5	4	148	34	8	7
132	5	6	7	149	35	8	7
133	30	6	31	150	8	9	10
134	30	6	7	151	37	9	36
135	31	6	7	152	37	9	10
136	30	6	5	153	36	9	10
137	31	6	5	154	37	9	8
138	6	7	8	155	36	9	8
139	33	7	32	156	9	10	40
140	33	7	8	157	38	10	39
141	32	7	8	158	38	10	40
142	33	7	6	159	39	10	40
143	32	7	6	160	38	10	9
144	7	8	9	161	39	10	9





Coordonnées de déformation angulaire
hors plan

N° de la coordonnée interne	atome	atome	atome	atome
162	1	20	11	19

Coordonnées de torsions

N° de la coordonnée interne	atome	atome	N° de la coordonnée interne	atome	atome
163	19	1	173	2	3
164	1	11	174	3	4
165	11	12	175	4	5
166	12	13	176	5	6
167	13	14	177	6	7
168	14	15	178	7	8
169	15	16	179	8	9
170	16	17	180	9	10
171	17	18			
172	18	2			

Translations

N° de la coordonnée interne	
181	T _X
182	T _Y
183	T _Z

Rotations

N° de la coordonnée interne	
183	R _A
184	R _B
185	R _C



A N N E X E K

ACIDE STEARIQUE

Numérotation des coordonnées de symétrie

Coordonnée de symétrie N°	Coefficient (coordonnée interne) N°	Description
1	1*(20)	Valence OH
2	1*(21)-1*(22)	Valence antisymétrique CH ₂ , carbone 11
3	1*(23)-1*(24)	Valence antisymétrique CH ₂ , carbone 12
4	1*(25)-1*(26)	Valence antisymétrique CH ₂ , carbone 13
5	1*(27)-1*(28)	Valence antisymétrique CH ₂ , carbone 14
6	1*(29)-1*(30)	Valence antisymétrique CH ₂ , carbone 15
7	1*(31)-1*(32)	Valence antisymétrique CH ₂ , carbone 16
8	1*(33)-1*(34)	Valence antisymétrique CH ₂ , carbone 17
9	1*(35)-1*(36)	Valence antisymétrique CH ₂ , carbone 18
10	1*(37)-1*(38)	Valence antisymétrique CH ₂ , carbone 2
11	1*(39)-1*(40)	Valence antisymétrique CH ₂ , carbone 3
12	1*(41)-1*(42)	Valence antisymétrique CH ₂ , carbone 4
13	1*(43)-1*(44)	Valence antisymétrique CH ₂ , carbone 5
14	1*(45)-1*(46)	Valence antisymétrique CH ₂ , carbone 6
15	1*(47)-1*(48)	Valence antisymétrique CH ₂ , carbone 7
16	1*(49)-1*(50)	Valence antisymétrique CH ₂ , carbone 8
17	1*(51)-1*(52)	Valence antisymétrique CH ₂ , carbone 9



N°	(coordonnée interne N°	
18	$2*(55)-1*(53)-1*(54)$	Valence dégénérée CH ₃ , carbone 10
19	$-1*(53)+1*(54)$	Valence dégénérée CH ₃ , carbone 10
20	$1*(53)+1*(54)+1*(55)$	Valence symétrique CH ₃ , carbone 10
21	$1*(21)+1*(22)$	Valence symétrique CH ₂ , carbone 11
22	$1*(23)+1*(24)$	Valence symétrique CH ₂ , carbone 12
23	$1*(25)+1*(26)$	Valence symétrique CH ₂ , carbone 13
24	$1*(27)+1*(28)$	Valence symétrique CH ₂ , carbone 14
25	$1*(29)+1*(30)$	Valence symétrique CH ₂ , carbone 15
26	$1*(31)+1*(32)$	Valence symétrique CH ₂ , carbone 16
27	$1*(33)+1*(34)$	Valence symétrique CH ₂ , carbone 17
28	$1*(35)+1*(36)$	Valence symétrique CH ₂ , carbone 18
29	$1*(37)+1*(38)$	Valence symétrique CH ₂ , carbone 2
30	$1*(39)+1*(40)$	Valence symétrique CH ₂ , carbone 3
31	$1*(41)+1*(42)$	Valence symétrique CH ₂ , carbone 4
32	$1*(43)+1*(44)$	Valence symétrique CH ₂ , carbone 5
33	$1*(45)+1*(46)$	Valence symétrique CH ₂ , carbone 6
34	$1*(47)+1*(48)$	Valence symétrique CH ₂ , carbone 7
35	$1*(49)+1*(50)$	Valence symétrique CH ₂ , carbone 8
36	$1*(51)+1*(52)$	Valence symétrique CH ₂ , carbone 9
37	$1*(19)$	Valence C = 0 carbone 1

GROUPEMENT CH₂CARBONE_11

Coordonnée de symétrie N°	Description	Coefficient (coordonnée interne N°
38	Cisaillement	$4*(61) - 1*(62) - 1*(63) - 1*(64) - 1*(65) + 0*(60)$
54	Balancement	$0*(61) + 1*(62) + 1*(63) - 1*(64) - 1*(63) + 0*(60)$
70	Torsion	$0*(61) + 1*(62) - 1*(63) - 1*(64) + 1*(63) + 0*(60)$
86	Rotation	$0*(61) + 1*(62) - 1*(63) + 1*(64) - 1*(63) + 0*(60)$
102	Déformation CCC	$-1*(61) - 1*(62) - 1*(63) - 1*(64) - 1*(63) + 5*(60)$

CARBONE_12

39	Cisaillement	$4*(67) - 1*(68) - 1*(69) - 1*(70) - 1*(71) + 0*(66)$
55	Balancement	$0*(67) + 1*(68) + 1*(69) - 1*(70) - 1*(71) + 0*(66)$
71	Torsion	$0*(67) - 1*(68) + 1*(69) + 1*(70) - 1*(71) + 0*(66)$
87	Rotation	$0*(67) - 1*(68) + 1*(69) + 1*(70) + 1*(71) + 0*(66)$
103	Déformation CCC	$-1*(67) - 1*(68) - 1*(69) - 1*(70) - 1*(71) + 5*(66)$

CARBONE_13

40	Cisaillement	$4*(73) - 1*(74) - 1*(75) - 1*(76) - 1*(77) + 0*(72)$
56	Balancement	$0*(73) + 1*(74) + 1*(75) - 1*(76) - 1*(77) + 0*(72)$
72	Torsion	$0*(73) + 1*(74) - 1*(75) - 1*(76) + 1*(77) + 0*(72)$
88	Rotation	$0*(73) + 1*(74) - 1*(75) + 1*(76) - 1*(77) + 0*(72)$
104	Déformation CCC	$-1*(73) - 1*(74) - 1*(75) - 1*(76) - 1*(77) + 5*(72)$

CARBONE_14

Coordonnée de symétrie	Description	Coefficient (coordonnée interne
N°		N°
41	Cisaillement	$4*(79)-1*(80)-1*(81)-1*(82)-1*(83)+0*(78)$
57	Balancement	$0*(79)+1*(80)+1*(81)-1*(82)-1*(83)+0*(78)$
73	Torsion	$0*(79)-1*(80)+1*(81)+1*(82)-1*(83)+0*(78)$
89	Rotation	$0*(79)-1*(80)+1*(81)-1*(82)+1*(83)+0*(78)$
105	Déformation CCC	$-1*(79)-1*(80)-1*(81)-1*(82)-1*(83)+5*(78)$

62

CARBONE_15

42	Cisaillement	$4*(85)-1*(86)-1*(87)-1*(88)-1*(89)+0*(84)$
58	Balancement	$0*(85)+1*(86)+1*(87)-1*(88)-1*(89)+0*(84)$
74	Torsion	$0*(85)+1*(86)-1*(87)-1*(88)+1*(89)+0*(84)$
90	Rotation	$0*(85)+1*(86)-1*(87)+1*(88)-1*(89)+0*(84)$
106	Déformation CCC	$-1*(85)-1*(86)-1*(87)-1*(88)-1*(89)+5*(84)$

CARBONE_16

43	Cisaillement	$4*(91)-1*(92)-1*(93)-1*(94)-1*(95)+0*(90)$
59	Balancement	$0*(91)+1*(92)+1*(93)-1*(94)-1*(95)+0*(90)$
75	Torsion	$0*(91)-1*(92)+1*(93)+1*(94)-1*(95)+0*(90)$
91	Rotation	$0*(91)-1*(92)+1*(93)-1*(94)+1*(95)+0*(90)$
107	Déformation CCC	$-1*(91)-1*(92)-1*(93)-1*(94)-1*(95)+5*(90)$

CARBONE_17

44	Cisaillement	$4*(97)-1*(98)-1*(99)-1*(100)-1*(101)+0*(96)$
60	Balancement	$0*(97)+1*(98)+1*(99)-1*(100)-1*(101)+0*(96)$
76	Torsion	$0*(97)+1*(98)-1*(99)-1*(100)+1*(101)+0*(96)$
92	Rotation	$0*(97)+1*(98)-1*(99)-1*(100)+1*(101)+0*(96)$
108	Déformation CCC	$-1*(97)-1*(98)-1*(99)-1*(100)-1*(101)+5*(96)$

Coordonnée de symétrie N°	Description	Coefficient (coordonnée interne) N°
45	Cisaillement	4*(103)-1*(104)-1*(105)-1*(106)-1*(107)+0*(102)
61	Balancement	0*(103)+1*(104)+1*(105)-1*(106)-1*(107)+0*(102)
77	Torsion	0*(103)-1*(104)+1*(105)+1*(106)-1*(107)+0*(102)
93	Rotation	0*(103)-1*(104)+1*(105)-1*(106)+1*(107)+0*(102)
109	Déformation CCC	-1*(103)-1*(104)-1*(105)-1*(106)-1*(107)+5*(102)

CARBONE_2

46	Cisaillement	4*(109)-1*(110)-1*(111)-1*(112)-1*(113)+0*(108)
62	Balancement	0*(109)+1*(110)-1*(111)-1*(112)-1*(113)+0*(108)
78	Torsion	0*(109)+1*(110)-1*(111)-1*(112)+1*(113)+0*(108)
94	Rotation	0*(109)-1*(110)-1*(111)-1*(112)-1*(113)+0*(108)
110	Déformation CCC	-1*(109)-1*(110)-1*(111)-1*(112)-1*(113)+5*(108)

CARBONE_3

47	Cisaillement	4*(115)-1*(116)-1*(117)-1*(118)-1*(119)+0*(114)
63	Balancement	0*(115)+1*(116)+1*(117)-1*(118)-1*(119)+0*(114)
79	Torsion	0*(115)+1*(116)+1*(117)+1*(118)-1*(119)+0*(114)
95	Rotation	0*(115)-1*(116)+1*(117)-1*(118)+1*(119)+0*(114)
111	Déformation CCC	-1*(115)-1*(116)-1*(117)-1*(118)-1*(119)+5*(114)

CARBONE_4

48	Cisaillement	4*(121)-1*(122)-1*(123)-1*(124)-1*(125)+0*(120)
64	Balancement	0*(121)+1*(122)+1*(123)+1*(124)-1*(125)+0*(120)
80	Torsion	0*(121)+1*(122)-1*(123)-1*(124)+1*(125)+0*(120)
96	Rotation	0*(121)+1*(122)-1*(123)+1*(124)-1*(125)+0*(120)
112	Déformation CCC	-1*(121)-1*(122)-1*(123)-1*(124)-1*(125)+5*(120)



CARBONE_5

64

Coordonnée de symétrie	Description	Coefficient (coordonnée interne)
N°		N°
49	Cisaillement	$4*(127)-1*(128)-1*(129)-1*(130)-1*(131)+0*(126)$
65	Balancement	$0*(127)+1*(128)+1*(129)-1*(130)-1*(131)+0*(126)$
81	Torsion	$0*(127)-1*(128)+1*(129)+1*(130)+1*(131)+0*(126)$
97	Rotation	$0*(127)-1*(128)+1*(129)-1*(130)+1*(131)+0*(126)$
113	Déformation CCC	$-1*(127)-1*(128)-1*(129)-1*(130)-1*(131)+5*(126)$

CARBONE_6

50	Cisaillement	$4*(133)-1*(134)-1*(135)-1*(136)-1*(137)+0*(132)$
66	Balancement	$0*(133)+1*(134)+1*(135)-1*(136)-1*(137)+0*(132)$
82	Torsion	$0*(133)+1*(134)-1*(135)-1*(136)+1*(137)+0*(132)$
98	Rotation	$0*(133)+1*(134)-1*(135)+1*(136)-1*(137)+0*(132)$
114	Déformation CCC	$-1*(133)-1*(134)-1*(135)-1*(136)-1*(137)+5*(132)$

CARBONE_7

51	Cisaillement	$4*(139)-1*(140)-1*(141)-1*(142)-1*(143)+0*(138)$
67	Balancement	$0*(139)+1*(140)+1*(141)-1*(142)-1*(143)+0*(138)$
83	Torsion	$0*(139)-1*(140)+1*(141)+1*(142)-1*(143)+0*(138)$
99	Rotation	$0*(139)-1*(140)+1*(141)-1*(142)+1*(143)+0*(138)$
115	Déformation CCC	$-1*(139)-1*(140)-1*(141)-1*(142)-1*(143)+5*(138)$

CARBONE_8

52	Cisaillement	$4*(145)-1*(146)-1*(147)-1*(148)-1*(149)+0*(144)$
68	Balancement	$0*(145)+1*(146)+1*(147)-1*(148)-1*(149)+0*(144)$
84	Torsion	$0*(145)+1*(146)-1*(147)-1*(148)+1*(149)+0*(144)$
100	Rotation	$0*(145)+1*(146)-1*(147)+1*(148)-1*(149)+0*(144)$
116	Déformation CCC	$-1*(145)-1*(146)-1*(147)-1*(148)-1*(149)+5*(144)$

Coordonnée de symétrie	Description	Coefficient (coordonnée interne)
N°		N°
53	Cisaillement	$4*(151)-1*(152)-1*(153)-1*(154)-1*(155)+0*(150)$
69	Balancement	$0*(151)+1*(152)+1*(153)-1*(154)-1*(155)+0*(150)$
85	Torsion	$0*(151)-1*(152)+1*(153)+1*(154)+1*(155)+0*(150)$
101	Rotation	$0*(151)-1*(152)-1*(153)+1*(154)-1*(155)+0*(150)$
117	Déformation CCC	$-1*(151)-1*(152)-1*(153)-1*(154)-1*(155)+5*(150)$



GROUPEMENT CH₃CARBONE_10

Coordonnée de symétrie N°	Description	Coefficient (coordonnée interne)
118	CH ₃ déformation symétrique	-1*(156)+1*(157)+1*(158)+1*(159)-1*(160)-1*(161)
119	CH ₃ déformation dégénérée	0*(156)+2*(157)-1*(158)-1*(159)-0*(160)-0*(161)
120	CH ₃ déformation dégénérée	0*(156)+0*(157)+1*(158)-1*(159)+0*(160)+0*(161)
121	CH ₃ rotation dégénérée	0*(156)+0*(157)+0*(158)+0*(159)-1*(160)-1*(161)
122	CH ₃ rotation dégénérée	0*(156)+0*(157)+0*(158)+0*(159)-1*(160)+1*(161)

Coordonnée de symétrie	Description	Coefficient (coordonnée interne)	
N°		N°	
123	Déformation C-C-O	2*(58)	-1*(57)-1*(59)
124	C=O déformation plane	1*(57)	-1*(59)
125	Déformation COH	1*(56)	
126	Valence C-O	1*(18)	
127	Valence C-C, carbones 1 et 11	1*(1)	
128	" "	11 et 12	1*(2)
129	" "	12 et 13	1*(3)
130	" "	13 et 14	1*(4)
131	" "	14 et 15	1*(5)
132	" "	15 et 16	1*(6)
133	" "	16 et 17	1*(7)
134	" "	17 et 18	1*(8)
135	" "	18 et 2	1*(9)
136	" "	2 et 3	1*(10)
137	" "	3 et 4	1*(11)
138	" "	4 et 5	1*(12)
139	" "	5 et 6	1*(13)
140	" "	6 et 7	1*(14)
141	" "	7 et 8	1*(15)
142	" "	8 et 9	1*(16)
143	" "	9 et 10	1*(17)
144	C=O Déf. Hors plan	1*(162)	
145	Torsion CC, carbones 1 et 11	1*(164)	
146	" "	11 et 12	1*(165)
147	" "	12 et 13	1*(166)
148	" "	13 et 14	1*(167)
149	" "	14 et 15	1*(168)



Coordonnée de symétrie	Description	Coefficient (coordonnée interne)	
N°			N°
150	Torsion CC, carbones 15 et 16		1*(169)
151	" " 16 et 17		1*(170)
152	" " 17 et 18		1*(171)
153	" " 18 et 19		1*(172)
154	" " 2 et 3		1*(173)
155	" " 3 et 4		1*(174)
156	" " 4 et 5		1*(175)
157	" " 5 et 6		1*(176)
158	" " 6 et 7		1*(177)
159	" " 7 et 8		1*(178)
160	" " 9 et 9		1*(179)
161	" " 9 et 10		1*(180)
162	Torsion C-0		1*(163)
163	T _X		1*(181)
164	T _Y		1*(182)
165	T _Z		1*(183)
166	R _A		1*(184)
167	R _B		1*(185)
168	R _C		1*(186)

A N N E X E L

Interactions non liantes H...H

atome	atome	molécule	cellule	distance	force (1)/R	force (2)
43	45	4	1	2.684138	-0.000700	0.008313
43	46	1	6	2.991693	-0.000141	0.002326
44	45	4	1	3.403676	0.000003	0.000322
44	45	4	2	2.748687	-0.000512	0.006407
44	46	4	2	2.383147	-0.002803	0.027080
47	49	4	1	2.622989	-0.000936	0.010610
47	50	1	6	3.028160	-0.000114	0.001986
48	49	4	1	3.359338	-0.000002	0.000411
48	49	4	2	2.796927	-0.000403	0.005264
48	50	4	2	2.387839	-0.002745	0.026596
51	53	4	1	2.579259	-0.001148	0.012615
51	54	1	6	3.028159	-0.000114	0.001986
52	53	4	1	3.276043	-0.000015	0.000631
52	53	4	2	2.873330	-0.000272	0.003839
52	54	4	2	2.410354	-0.002482	0.024384
55	22	4	1	2.538681	-0.001385	0.014799
55	23	1	6	3.028159	-0.000114	0.001986
56	22	4	1	3.193679	-0.000035	0.000940
56	22	4	2	2.951115	-0.000178	0.002767
56	23	4	2	2.436732	-0.002204	0.022020
24	26	4	1	2.501413	-0.001643	0.017123
24	27	1	6	3.028159	-0.000114	0.001986
25	26	4	1	3.112323	-0.000066	0.001367
25	26	4	2	3.030177	-0.000112	0.001968
25	27	4	2	2.466851	-0.001923	0.019591
28	30	4	1	2.467606	-0.001917	0.019534
28	31	1	6	3.028159	-0.000114	0.001986
29	30	4	1	3.032056	-0.000111	0.001952
29	30	4	2	3.110419	-0.000067	0.001379
29	31	4	2	2.500578	-0.001650	0.017179
32	34	4	1	2.437400	-0.002197	0.021963
32	35	1	6	3.028159	-0.000114	0.001986
33	34	4	1	2.952966	-0.000176	0.002745
33	34	4	2	3.191751	-0.000036	0.000948
33	35	4	2	2.537766	-0.001391	0.014852
36	38	4	1	2.411298	-0.002471	0.024296
36	39	1	6	3.027584	-0.000114	0.001991
36	39	3	10	3.218867	-0.000028	0.000834
37	38	4	1	2.875878	-0.000268	0.003799
37	38	4	2	3.273896	-0.000015	0.000638
37	39	3	10	3.163494	-0.000045	0.001082
37	39	4	2	2.578218	-0.001154	0.012667
40	38	2	10	2.951544	-0.000150	0.002430
40	39	2	10	3.190845	-0.000036	0.000952
40	39	3	10	2.882925	-0.000258	0.003689
40	40	2	10	2.808719	-0.000379	0.005015
40	40	3	10	3.188221	-0.000037	0.000964

mdyne/Å



Les indices des atomes de la première colonne se rapportent
à la molécule I de la cellule origine -

atome	atome	molécule	cellule	distance	force (1)/R	force (2)	mdyne/Å
5	30	4	2	3.972722	0.000058	-0.000206	
5	31	1	6	3.886731	0.000063	-0.000177	
5	31	4	2	3.461662	0.000157	0.000723	
6	28	1	2	3.886731	0.000063	-0.000177	
6	28	4	8	3.422274	0.000048	0.000942	
6	29	4	8	3.897926	0.000063	-0.000182	
6	29	4	9	3.195554	-0.000085	0.0003265	
6	32	1	2	3.820890	0.000067	-0.000136	
7	34	4	1	3.078007	-0.000255	0.0005663	
7	35	1	6	3.886730	0.000063	-0.000177	
7	35	4	2	3.504336	0.000063	0.000527	
8	32	1	2	3.886731	0.000063	-0.000177	
8	32	4	8	3.384357	0.000036	0.0001191	
8	33	4	8	3.822373	0.000067	-0.000137	
8	33	4	9	3.257943	-0.000030	0.0002591	
8	36	1	2	3.820815	0.000067	-0.000136	
9	38	4	1	3.021793	-0.000380	0.0007278	
9	39	1	6	3.886355	0.000063	-0.000177	
9	39	3	10	3.506983	0.000064	0.000516	
9	39	4	2	3.548978	0.000068	-0.000360	
9	40	3	10	3.252074	-0.000034	0.0002464	
9	40	3	11	3.348290	0.000022	0.0001470	
10	36	1	2	3.886291	0.000063	-0.000177	
10	36	3	11	3.270701	-0.000021	0.0002238	
10	36	4	8	3.349039	0.000023	0.0001464	
10	37	3	10	3.484427	0.000061	0.000614	
10	37	3	11	3.765235	0.000070	-0.000085	
10	37	4	8	3.748331	0.000070	-0.000066	
10	37	4	9	3.321770	0.000010	0.0001704	
10	38	2	10	3.779079	0.000069	-0.000099	
10	39	1	6	3.874549	0.000064	-0.000171	
10	39	2	10	3.946308	0.000060	-0.000199	
10	39	3	10	3.671551	0.000072	0.000049	
10	40	2	10	3.170824	-0.000113	0.0003679	
10	40	3	10	3.694153	0.000072	0.000010	
10	40	3	11	3.294156	-0.000005	0.0001979	
9	35	1	6	3.820891	0.000067	-0.000136	
7	31	1	6	3.820890	0.000067	-0.000136	
5	27	1	6	3.820890	0.000067	-0.000136	
3	23	1	6	3.820891	0.000067	-0.000136	
18	54	1	6	3.820890	0.000067	-0.000136	
16	50	1	6	3.820890	0.000067	-0.000136	
14	46	1	6	3.819203	0.000067	-0.000135	
12	42	1	6	3.753244	0.000070	-0.000072	
11	42	1	6	3.870718	0.000064	-0.000169	
12	43	1	2	3.865925	0.000065	-0.000166	
13	46	1	6	3.872268	0.000064	-0.000169	
14	47	1	2	3.874557	0.000064	-0.000171	
15	50	1	6	3.874557	0.000064	-0.000171	
16	51	1	2	3.874558	0.000064	-0.000171	
17	54	1	6	3.874558	0.000064	-0.000171	
18	55	1	2	3.874557	0.000064	-0.000171	
2	23	1	6	3.874558	0.000064	-0.000171	
3	24	1	2	3.874557	0.000064	-0.000171	
4	27	1	6	3.874558	0.000064	-0.000171	
5	28	1	2	3.874558	0.000064	-0.000171	
6	31	1	6	3.874557	0.000064	-0.000171	
7	32	1	2	3.874558	0.000064	-0.000171	
8	35	1	6	3.874557	0.000064	-0.000171	
9	36	1	2	3.874484	0.000064	-0.000171	

Interactions non liantes C...H

atome	atome	molécule	cellule	distance	force (1)/R	force (2)
11	43	1	2	3.748302	0.000070	-0.000066
12	45	4	1	3.451953	0.000055	0.000074
12	45	4	2	3.601798	0.000071	0.000202
12	46	1	6	3.867082	0.000065	-0.000167
12	46	4	2	3.302852	-0.000000	0.001889
13	43	1	2	3.860732	0.000065	-0.000163
13	43	4	8	3.668872	0.000072	0.000054
13	47	1	2	3.821526	0.000067	-0.000137
14	49	4	1	3.389640	0.000038	0.001154
14	49	4	2	3.672999	0.000072	0.000046
14	50	1	6	3.886732	0.000063	-0.000177
14	50	4	2	3.315465	0.000007	0.001764
15	47	1	2	3.886731	0.000063	-0.000177
15	47	4	8	3.597589	0.000071	0.000213
15	51	1	2	3.820890	0.000067	-0.000136
16	53	4	1	3.323685	0.000011	0.001687
16	53	4	2	3.746209	0.000071	-0.000063
16	54	1	6	3.886731	0.000063	-0.000177
16	54	4	2	3.348173	0.000022	0.001471
17	51	1	2	3.886730	0.000063	-0.000177
17	51	4	8	3.550384	0.000068	0.000355
17	52	4	9	3.020372	-0.000383	0.007324
17	55	1	2	3.820889	0.000067	-0.000136
18	22	4	1	3.259439	-0.000029	0.002373
18	22	4	2	3.820609	0.000067	-0.000136
18	23	1	6	3.886730	0.000063	-0.000177
18	23	4	2	3.383496	0.000036	0.001197
2	55	1	2	3.886731	0.000063	-0.000177
2	55	4	8	3.505371	0.000064	0.000523
2	56	4	9	3.076651	-0.000258	0.005698
2	24	1	2	3.820890	0.000067	-0.000136
3	26	4	1	3.197003	-0.000064	0.003242
3	26	4	2	3.896135	0.000063	-0.000181
3	27	1	6	3.886731	0.000063	-0.000177
3	27	4	2	3.421353	0.000047	0.000947
4	24	1	2	3.886731	0.000063	-0.000177
4	24	4	8	3.462640	0.000057	0.000719
4	25	4	8	3.974537	0.000053	-0.000206
4	25	4	9	3.135084	-0.000160	0.004356
4	28	1	2	3.820890	0.000067	-0.000136

mdyne/Å



Interactions non liantes O...O

atome	atome	molécule	cellule	distance	force (1)/R	force (2)
20	20	2	1	3.965985	0.000145	-0.000763
20	20	4	1	4.905349	0.000130	-0.000208
20	19	1	6	4.121228	0.000112	-0.000661
20	19	3	8	3.947432	0.000149	-0.000772
20	19	4	1	4.955979	0.000028	-0.000192
20	19	4	2	4.682445	0.000044	-0.000294
19	19	2	2	4.246234	0.000091	-0.000565
19	19	3	8	3.352463	0.000200	0.002296
19	19	4	2	4.772897	0.000037	-0.000256

mdyne/Å

Interactions non liantes O...C

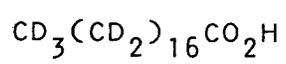
20	11	1	6	4.634184	0.000056	-0.000566
20	11	3	8	4.516809	0.000068	-0.000432
20	13	4	2	3.519271	0.000137	0.002551
20	12	4	1	3.423806	0.000038	0.0005062
20	12	4	2	4.039706	0.000142	-0.000642
19	11	2	1	4.779716	0.000044	-0.000296
19	11	3	8	3.676281	0.000189	0.000443
19	11	4	2	3.856833	0.000176	-0.000437
19	12	3	9	4.231168	0.000107	-0.000599
19	12	4	2	4.825277	0.000041	-0.000277

Interactions non liantes O...H

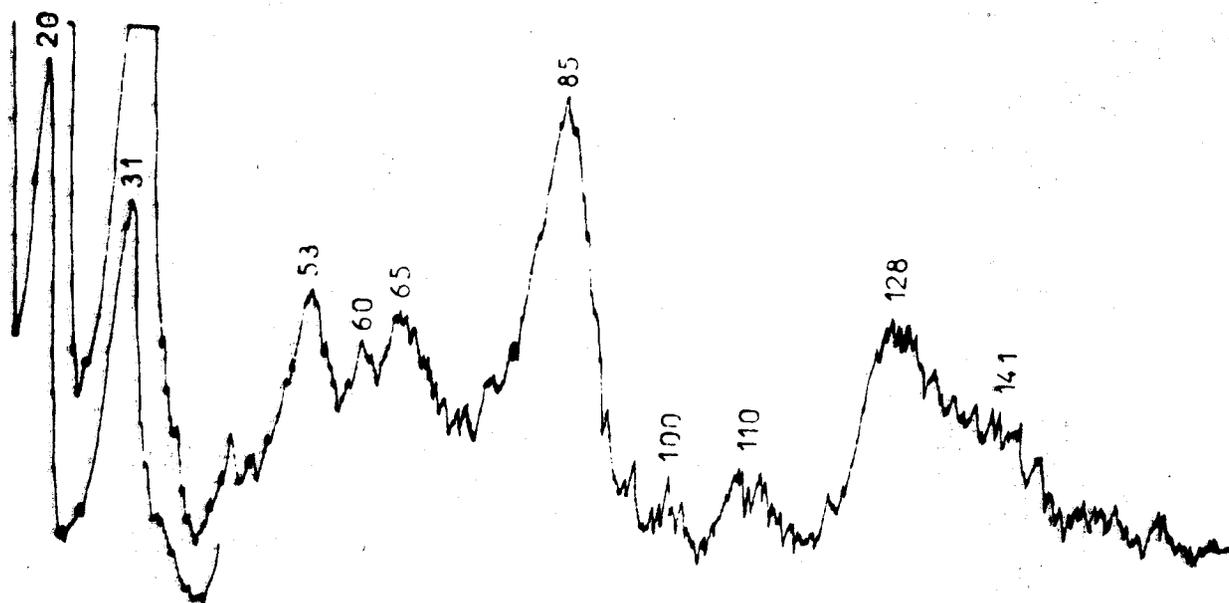
20	41	4	2	3.407117	0.000154	-0.000501
20	42	1	6	3.862009	0.000074	-0.000438
20	45	4	2	3.553823	0.000125	-0.000570
19	41	3	8	3.726832	0.000094	-0.000513
19	41	4	2	3.224223	0.000180	0.000011
19	42	4	2	3.475882	0.000141	-0.000555
19	21	2	2	3.988688	0.000059	-0.000366
19	21	3	8	3.841090	0.000077	-0.000450
19	21	3	9	3.704076	0.000098	-0.000525
20	43	4	1	3.072843	0.000162	0.001296
19	43	3	9	3.998011	0.000058	-0.000361
19	45	4	2	3.921760	0.000066	-0.000403

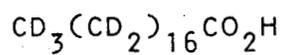


A N N E X E M

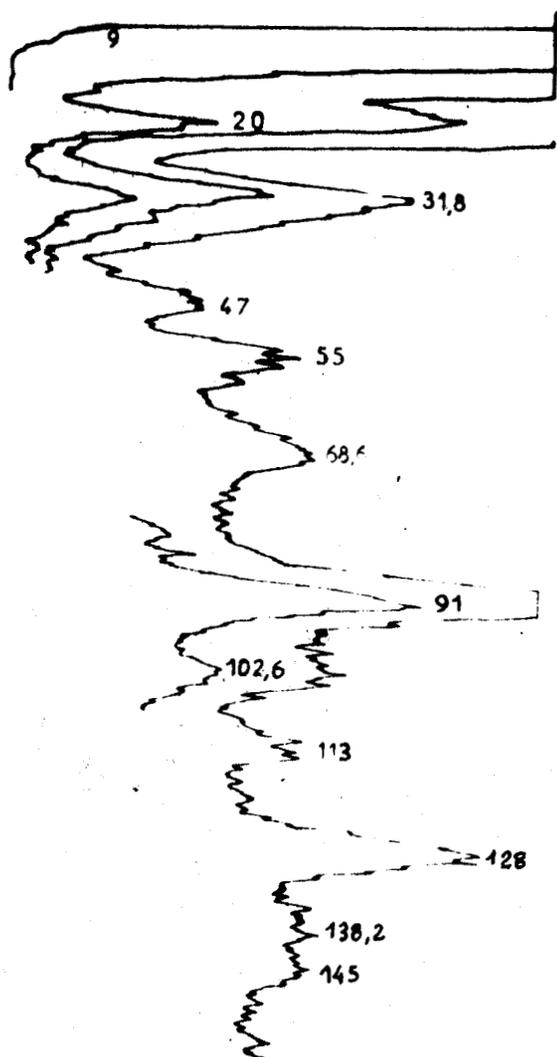


298 K



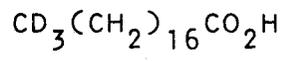


198 K

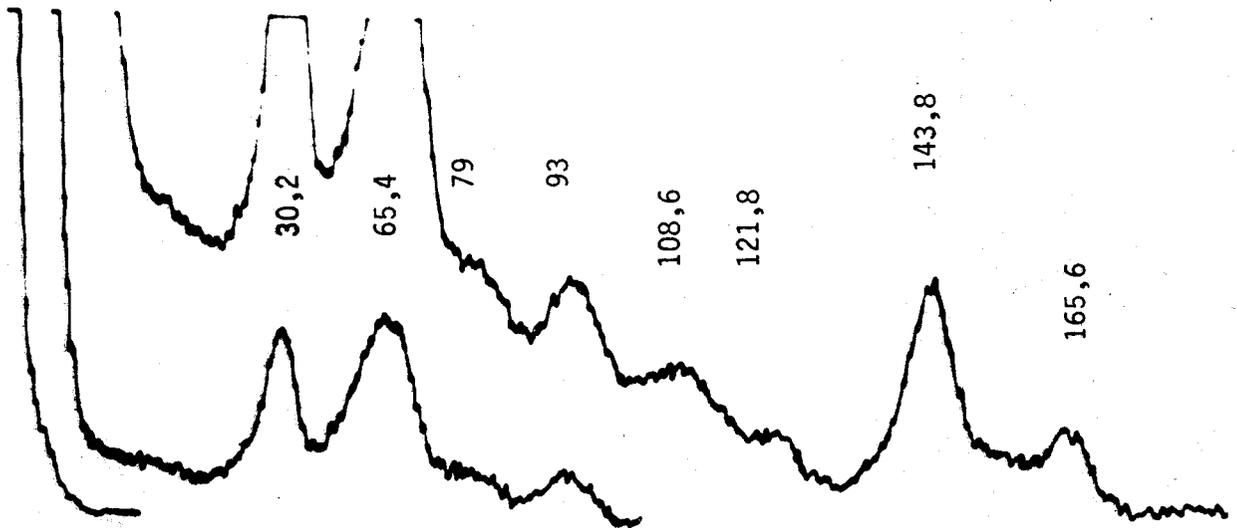


- $T_X + T_Y + T_Z$
- $R_B + R_C$
- $R_A + \text{torsion (S145 à S152)}$
CC
- $T_X + T_Y + T_Z + R_B + R_C$
- R_A
- OPB(2)
- OPB(3)
- torsion CC (S145 à S161)
- torsion CC (S145 à S161)
- LA(1)Ag
- LA(1)Bg
- torsion CC (S145 à S161)





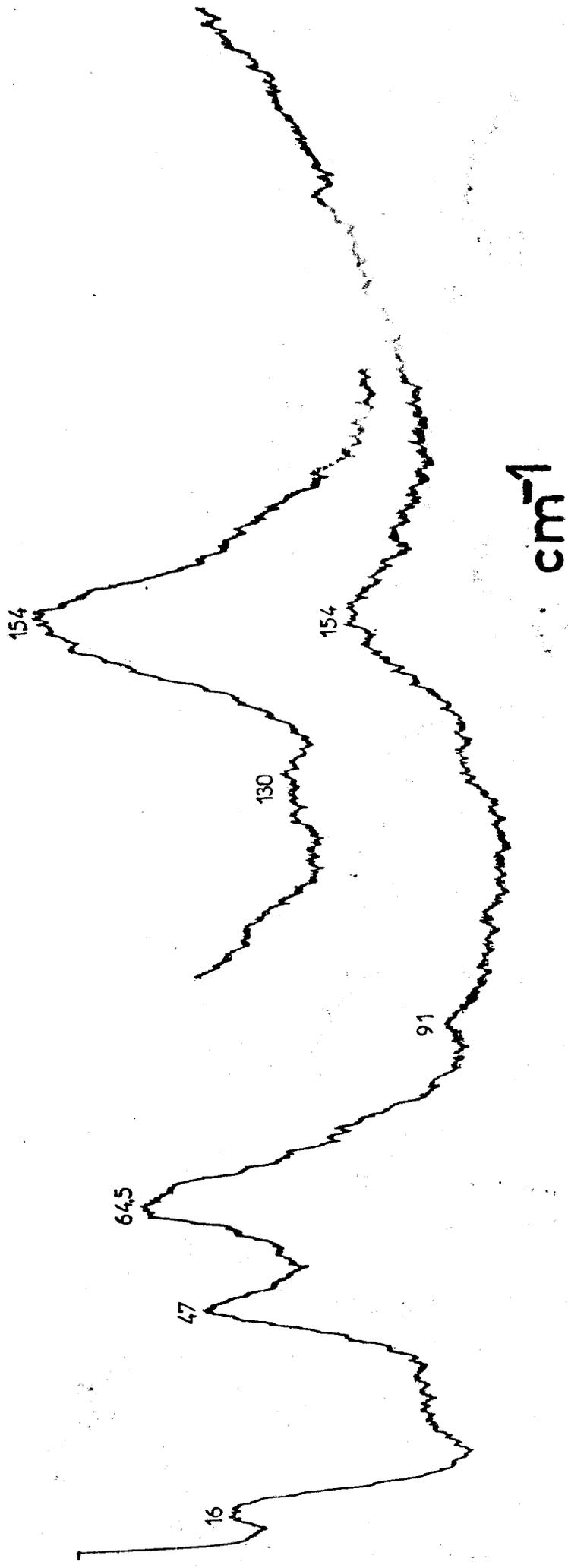
198 K

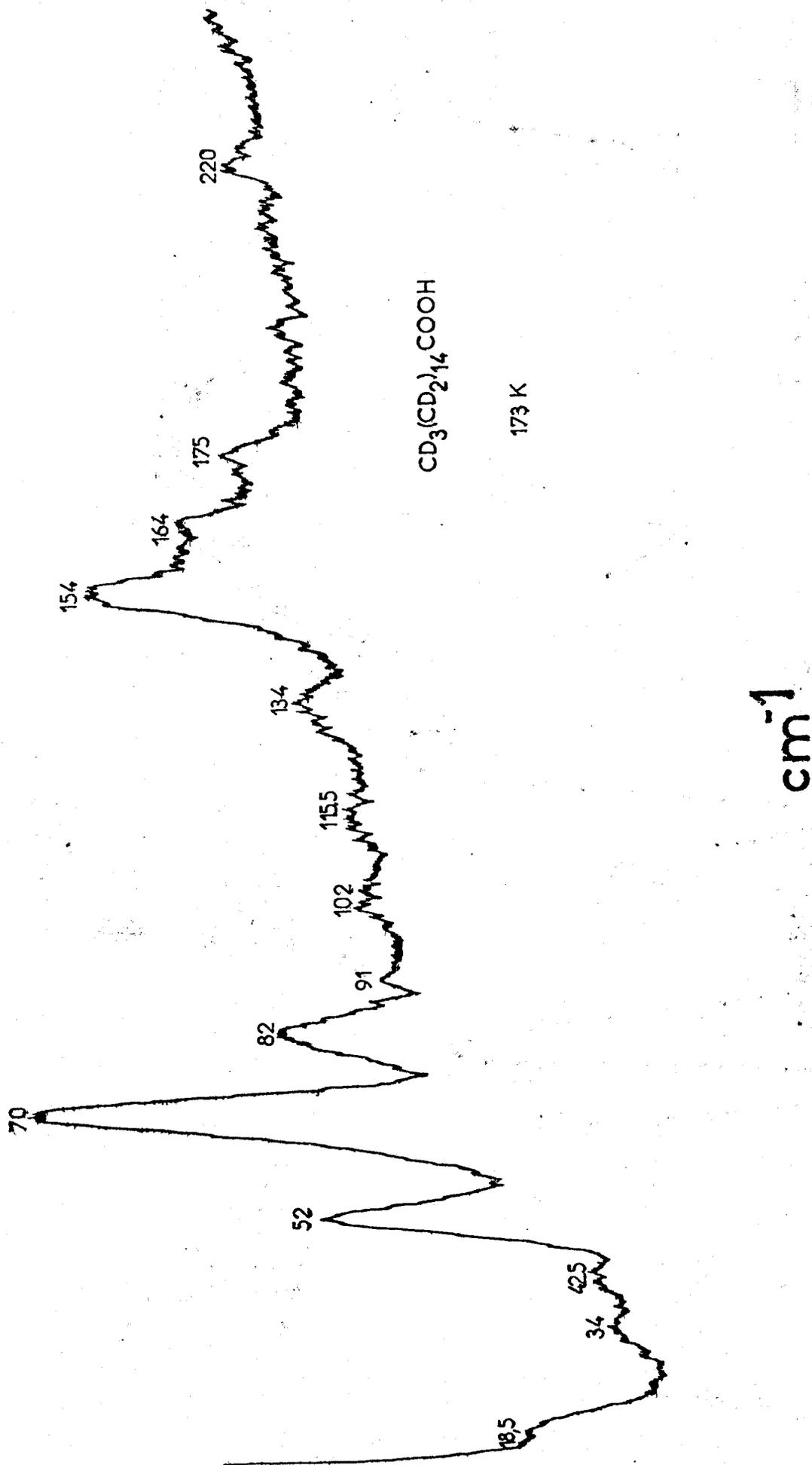




A N N E X E N

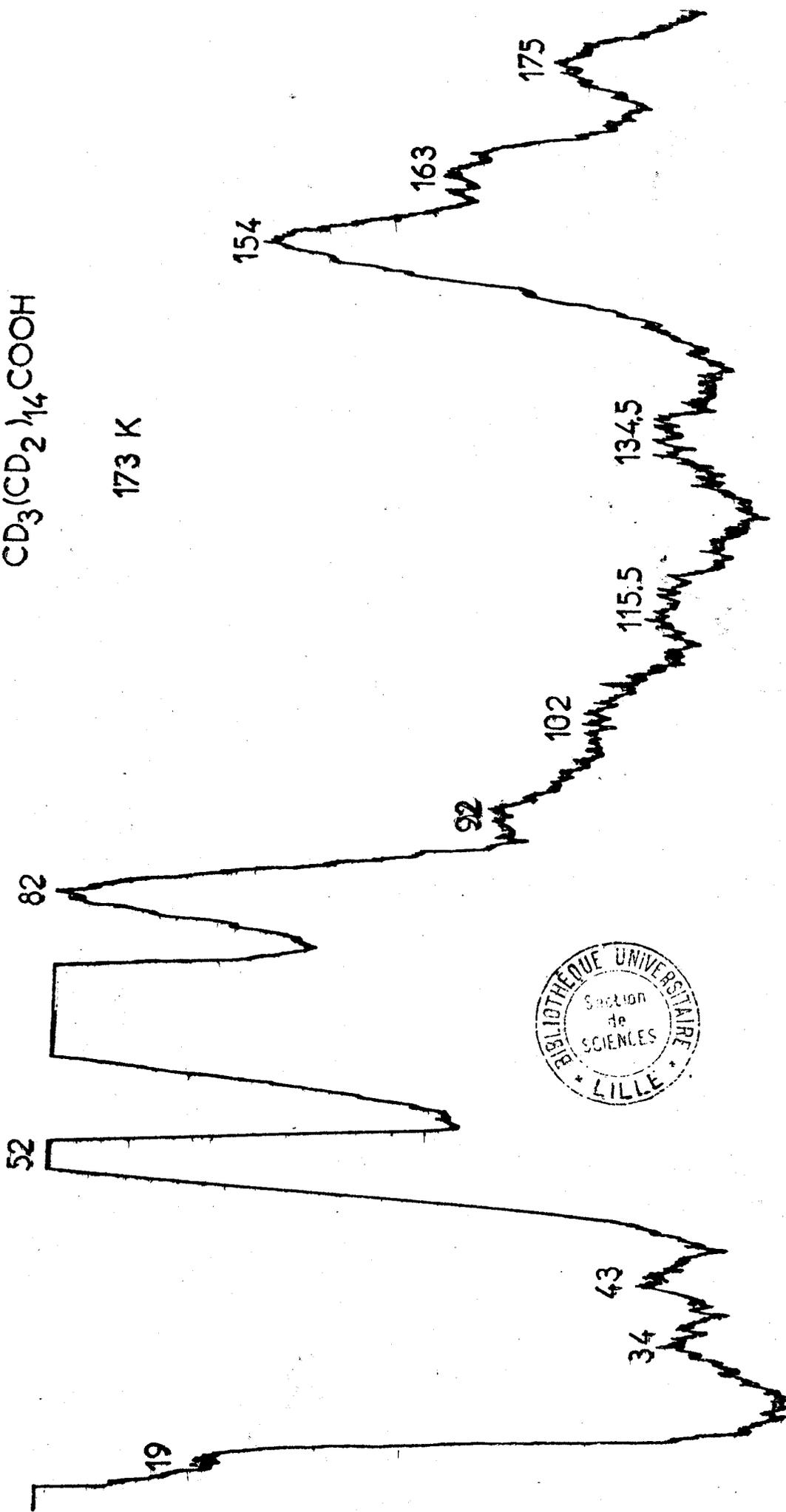
$\text{CD}_3(\text{CD}_2)_{14}\text{COOH}$ 293 K







173 K



cm⁻¹