

50376
1979
21

THÈSE

présentée à
L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

REDONDANCE ET SYMÉTRIE LOCALE DE MOLÉCULES CYCLIQUES

par
Jean-Pierre HUVENNE
Maître Assistant à l'Université du Droit et de la Santé de LILLE



DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

JURY : MM.	M. DELHAYE	Président
	G. FLEURY	} Examineurs
	J. HEUBEL	
	P. LEGRAND	
	D.A. LONG	
	V. TABACIK	
	G. VERGOTEN	

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

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

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

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-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. LHOMME Jean	Chimie
M. LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
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 Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. JOURNAL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale

MAITRES DE CONFERENCES (et Chargés d'Enseignement)

M.	AL FAKIR Sabah	Algèbre
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie Animale
Mme	BATTIAU Yvonne	Géographie
M.	BEGUIN Paul	Mécanique
M.	BOBE Bernard	Sciences Economiques
M.	BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M.	BOSCQ Denis	Probabilités
M.	BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie
M.	CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M.	COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
M.	COURBIS Bernard	Sciences Economiques
M.	COUTURIER Daniel	Chimie Organique
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.	DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M.	DUBOIS Henri	Physique
M.	DUBRULLE Alain	Physique
M.	DUEE Gérard	Géologie
M.	DYMENT Arthur	Mécanique
M.	ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M.	FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M.	FONTAINE Hubert	Physique
M.	GAMBLIN André	Géographie
M.	GOBLOT Rémi	Algèbre
M.	GREVET Patrick	Sciences Economiques
M.	JACOB Gérard	Informatique
M.	KREMBEL Jean	Biochimie
M.	LAURENT François	Automatique
Mle	LEGRAND Denise	Algèbre
Mle	LEGRAND Solange	Algèbre
M.	LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M.	LHENAFF René	Géographie
M.	LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M.	LOSFELD Joseph	Informatique
M.	MACKÉ Bruno	Physique
M.	MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M.	N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M.	PARSY Fernand	Mécanique
Mle	PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M.	PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M.	PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M.	PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M.	POVY Lucien	Automatique
M.	RICHARD Alain	Biologie
M.	RIETSCH François	Chimie
M.	ROGALSKI Marc	Analyse
M.	ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M.	SALAMA Pierre	Sciences Economiques
Mme	SCHWARZBACH Yvette	Mathématiques
M.	SIMON Michel	Sociologie
M.	SOMME Jean	Géographie

M^{lle} SPIK Geneviève
M. STERBOUL François
M. TAILLIEZ Roger
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. WALLART Francis
M^{me} ZINN-JUSTIN Nicole

Biochimie
Informatique
Biologie
Automatique
Sociologie
Chimie Minérale
Chimie
Algèbre

A Nadine,

A Mathieu et H el ene,

A toute ma famille,

Cette thèse a été réalisée au laboratoire de Physique de la Faculté de Pharmacie de Lille. Après m'avoir initié au calcul à priori des fréquences de vibration, Monsieur le Professeur Fleury m'a proposé le sujet de cette recherche. Je le remercie de la confiance qu'il m'a, ainsi, témoignée. Sa grande culture scientifique qu'il partage avec enthousiasme et générosité a ensuite favorisé l'accomplissement du travail. Je le prie de croire en ma respectueuse gratitude.

Monsieur le Professeur Delhaye, Directeur du laboratoire de spectroscopie Infra-rouge et Raman du C.N.R.S. a toujours montré beaucoup d'intérêt pour mon travail. En acceptant de présider le jury de cette thèse, il m'apporte la caution de sa très haute autorité scientifique. Je le remercie et lui exprime mon profond respect.

Par la qualité de son enseignement et son accueil au laboratoire de chimie minérale de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, Monsieur le Professeur Heubel a déterminé mon orientation vers la recherche scientifique. Il me fait aujourd'hui l'honneur de siéger dans ce jury. Qu'il soit assuré de mon respectueux attachement.

Il m'est agréable de constater que la collaboration engagée dès 1970 avec Monsieur P. Legrand, Docteur ès Sciences, se concrétise à nouveau dans cette thèse.

Je lui exprime ici ma sincère reconnaissance pour le soutien attentif qu'il m'a toujours apporté.

A l'occasion de fréquentes discussions, Monsieur G. Vergoten, Docteur ès Sciences m'a fait profiter de sa grande compétence dans le domaine de la symétrie locale. Je l'en remercie très vivement sans oublier son importante contribution à la mise en oeuvre de moyens de travail nouveaux pour notre groupe.

En me faisant bénéficier sans réserve des résultats de ses travaux sur le problème des redondances, Monsieur V. Tabacik, Maître de Recherches C.N.R.S. à l'Université de Montpellier a participé à l'initiation de ce travail. Je suis heureux qu'il accepte d'en juger l'aboutissement et tiens à lui exprimer tous mes remerciements.

Monsieur D.A. Long, Professeur à l'Université de Bradford (Angleterre) me fait le grand honneur de siéger dans ce jury. Je le prie de trouver ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Madame N. Febvay-Garot, Professeur à l'Université du Droit et de la Santé de Lille, m'a confié au laboratoire de Physique Pharmaceutique des fonctions d'enseignement. Qu'elle veuille croire en ma profonde reconnaissance.

Je voudrais également remercier Monsieur Y. Moschetto, Directeur de recherches INSERM pour l'aide qu'il m'a apportée en mettant à ma disposition les moyens du Centre de Technologie Biomédicale qu'il dirige à Lille.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous les chercheurs dont les travaux cités dans cette thèse ont

aidé, par leur qualité, à son accomplissement. Je pense particulièrement à Monsieur le Professeur T. Shimanouchi et ses collaborateurs du groupe qu'il a dirigé à l'Université de Tokyo (Japon).

Enfin je ne peux terminer sans remercier mes camarades chercheurs et techniciens des laboratoires de Physique Pharmaceutique et de Chimie Minérale et du Centre de Technologie Biomédicale qui ont collaboré à ce travail, en particulier Mademoiselle M.T. Romon pour la mise en forme de ce mémoire. Messieurs B. Papillon et R. Demol ont résolu les difficultés techniques rencontrées, Madame M. Baugé m'a apporté l'assistance informatique et Madame AM Adam a réalisé avec beaucoup de soin la dactylographie. Je les assure de toute ma gratitude.

Ce travail a été supporté financièrement par plusieurs contrats accordés à notre groupe.

Je tiens à remercier sincèrement :

- L'Université du Droit et de la Santé de Lille en la personne de son Président Monsieur le Professeur E. Cuingnet pour l'attribution d'un crédit de tranche C.*
- L'Institut National de la santé et de la recherche médicale (CRL 77.I.206.3).*
- Le Centre National de la recherche scientifique (ATP "Structures chirales 78")*

- REDONDANCE ET SYMETRIE LOCALE

DE MOLECULES CYCLIQUES -

S O M M A I R E

	Page
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I</u> : Mise au point théorique sur le problème des redondances	5
I.1. Rappels sur l'analyse en coordonnées normales	5
I.1.A. Séparation des mouvements moléculaires	
I.1.B. Approximation harmonique	
I.1.C. Bases de l'analyse en coordonnées normales	
I.2. Relations de redondance	15
I.2.A. Définition	
I.2.B. Types de redondances	
I.2.C. Redondances primaires	
I.3. Traitement des redondances "arbre"	22
I.3.A. Expression de la redondance primaire	
I.3.B. Coordonnées de symétrie locale	
I.3.C. Redondance "arbre" dans un plan	
I.3.D. Fréquences de vibration de l'ion SO_3Cl^-	
I.4. Traitement des redondances de cycle	34
I.4.A. Expression de la redondance primaire	
I.4.B. Calcul analytique de la redondance d'espèce A_{1g}	
I.4.C. Equations des 6 redondances	
I.5. Influence des coordonnées redondantes sur la fonction d'énergie potentielle dans l'approximation harmonique	43
I.5.A. Présentation générale du problème	
I.5.B. Cas d'un champ de forces d'Urey-Bradley	
I.5.C. Redondance et champ de forces de symétrie locale	

	Page
<u>CHAPITRE II</u> : Détermination de la redondance et de la symétrie locale de cycles non plans. Cas du cyclohexane.	56
II.1. Analyse des travaux antérieurs	56
II.2. Spectres infra-rouge et Raman	58
II.3. Systèmes de coordonnées	59
II.3.A. Coordonnées cartésiennes	
II.3.B. Coordonnées internes	
II.3.C. Coordonnées de symétrie locale	
II.3.D. Coordonnées de symétrie	
II.4. Calcul de fréquences dans l'espace réduit à 3N-6 dimensions	63
II.4.A. Expression des redondances et des coordonnées de symétrie	
II.4.B. Définition du champ de forces	
II.4.C. Fréquences calculées	
II.4.D. Discussion	
II.5. Notion de symétrie locale d'un cycle	73
II.5.A. Coordonnées de symétrie locale du cycle du cyclohexane	
II.5.B. Champ de forces de symétrie locale du cycle du cyclohexane	
II.5.C. Visualisation des mouvements de vibration du cycle	

BIBLIOGRAPHIE

<u>CHAPITRE III</u> : Application à l'étude d'hétérocycles minéraux à 6 chaînons : l'hexachlorocyclotriphosphazène	85
III.1. Analyse des travaux antérieurs	85
III.2. Spectres infra-rouge et Raman	87

III.2.A. Partie expérimentale	
III.2.B. Discussion	
III.3. Interprétation des spectres de vibration	91
III.3.A. Analyse en coordonnées normales	
III.3.B. Hypothèse d'attribution	
III.4. Symétrie locale du cycle $(\text{PN})_3$	97

BIBLIOGRAPHIE

<u>CHAPITRE IV</u> : Interprétation des spectres de vibration du Glucose dans ses 2 formes α et β	100
IV.1. Spectres Raman et infra-rouge	100
IV.1.A. Basses fréquences	
IV.1.B. Moyennes et hautes fréquences	
IV.1.C. Discussion et attribution	
IV.2. Vibrations intramoléculaires	104
IV.2.A. Coordonnées cartésiennes	
IV.2.B. Coordonnées internes	
IV.2.C. Coordonnées de symétrie locale	
IV.2.D. Champ de forces de symétrie locale	
IV.2.E. Fréquences de vibrations intramoléculaires	
IV.3. Vibrations intermoléculaires	113
IV.3.A. Structure cristalline	
IV.3.B. Potentiel atome-atome	
IV.3.C. Liaisons Hydrogène intermoléculaires	
IV.3.D. Fréquences calculées	
IV.4. Vibrations dans le cristal	122

BIBLIOGRAPHIE

<u>CONCLUSION</u>	127
-------------------	-----

ANNEXE TECHNIQUE

- INTRODUCTION -

Si le premier but de l'analyse en coordonnées normales des vibrations d'une molécule est d'obtenir, afin de confirmer une hypothèse d'attribution, un accord satisfaisant entre les fréquences calculées et le spectre observé, il faut aussi penser que l'étude d'un cas précis détermine des valeurs numériques pour les constantes de force définies dans un modèle de champ de forces choisi à priori. Il serait intéressant et logique que ces valeurs de constantes puissent être utilisées dans de futurs travaux qui présenteraient des caractères communs. Cette qualité du champ de forces appelée la transférabilité est essentielle non seulement du point de vue de la constitution de données bibliographiques mais surtout parce qu'elle confère au modèle choisi une signification physique. Les constantes ne sont plus de simples paramètres numériques qui vérifient les équations du problème séculaire mais elles deviennent une mesure caractéristique d'une réalité chimique.

Cette propriété de transférabilité a fait d'énormes progrès ces dernières années grâce à l'introduction par T. Shimanouchi (1) de la notion de champ de forces de symétrie locale. Elle est même parvenue à un niveau de perfection permettant le développement d'un programme conversationnel de calculs de fréquences (2). Les vibrations d'un édifice sont calculées en reconstituant la molécule à partir de groupements bien connus. Pourtant il semble que ce travail connaisse pour l'instant une limitation puisqu'il est réservé aux molécules chaînes dont la partie élémentaire est souvent un atome central porteur de substituants. La question que nous nous posons en l'absence de références bibliographiques sur ce sujet est de savoir si le concept de symétrie locale est limité à ces seules configurations ou s'il est généralisable à d'autres cas tels que les cycles.

L'aspect inexploré de ce domaine se justifie par l'approche du problème qui se situe de manière générale au niveau de la détermination des redondances, sujet encore délicat en ce qui concerne les cycles. Pourtant, les travaux sont nombreux mais leur analyse fait apparaître essentiellement deux catégories. Certaines publications théoriques apportent des solutions au problème des redondances mais leur formulation abstraite entraîne que ces résultats soient peu retenus dans les travaux de spectrochimie appliqués aux molécules cycliques. Souvent, le problème des redondances est ignoré ou résolu artificiellement sans tenir compte de toutes les recommandations établies théoriquement.

Une motivation de ce travail était de clarifier cette situation en envisageant concrètement les méthodes générales de détermination des redondances, puis de réaliser à propos d'un exemple la liaison entre ces concepts généraux et les résultats pratiques du calcul.

Pour cela, nous avons choisi de traiter un cas de cycle non plan ayant fait l'objet déjà de travaux importants auxquels nous pourrions nous référer pour démontrer l'apport de la détermination des redondances. Nous avons choisi le cyclohexane pour lequel l'établissement des paramètres de symétrie locale (coordonnées et constantes de force) est très important en raison de la place privilégiée de ce motif dans le domaine de la chimie organique.

En raison de son développement récent, il apparaît que l'espace de symétrie locale soit peu utilisé pour décrire les molécules minérales. Or, il nous semble que dans ce domaine, son apport doit être déterminant. En effet, dans les édifices minéraux, nous sommes souvent en présence de liaisons polarisées et de groupements partiellement chargés et l'interprétation des spectres par analyse vibrationnelle ne peut se faire qu'en définissant, dans un champ

de forces traditionnel, un grand nombre de constantes d'interaction. La possibilité d'envisager globalement un motif devrait résoudre ce problème et définir des paramètres utilisables dans des molécules plus compliquées telles que les polymères minéraux. Nous nous sommes intéressés à cette question à propos de motifs cycliques et plus particulièrement pour l'hexachlorocyclotriphosphazène (HCTP).

Si l'analyse en coordonnées normales menée sur la base de la molécule isolée conduit pour les exemples précédents à un accord satisfaisant entre fréquences observées et calculées, il existe des situations où les données doivent être complétées par des informations concernant l'environnement de la molécule dans le cristal. C'est ainsi que les différences profondes qui apparaissent entre les spectres du glucose dans ses deux formes α et β ne peuvent s'expliquer par la seule inversion d'un groupement OH et nécessitent la prise en compte dans la fonction potentielle des actions intermoléculaires. Pour chacune des deux formes, le problème doit être abordé sur une molécule dont on détermine d'abord l'espace de symétrie en résolvant le problème des redondances. Il faut ensuite définir les interactions entre toutes les molécules de la maille et des mailles voisines ce qui conduit aux fréquences de vibration de réseau dans l'approximation du corps rigide. Enfin, il faut considérer le couplage entre les modes intra et intermoléculaires pour obtenir les fréquences de vibration dans le cristal de l' α et du β glucose.

Après avoir envisagé de façon théorique les difficultés inhérentes à l'existence de redondances, tant du point de vue cinématique que dynamique (chap. I) nous développerons la résolution du problème dans le cas d'un cycle non plan, le cyclohexane, en tentant de dégager la notion de symétrie locale de cycle (chap. II).

Cette méthodologie est alors appliquée à un hétérocycle minéral : l'hexachlorocyclotriphosphazène, ce qui permet de confirmer notre hypothèse d'attribution et d'établir les paramètres transférables de cette molécule (chap. III).

Enfin, les résultats expérimentaux obtenus sur le glucose s'expliquant mal par une analyse en coordonnées normales sur la molécule isolée, nous avons calculé les fréquences de vibration intra et intermoléculaires du glucose dans ses deux formes α et β (chap. IV).

Enfin, une annexe technique présente brièvement les moyens d'informatique, calculateurs et programmes, mis en oeuvre ainsi que les matériels et techniques de spectroscopie utilisés.

BIBLIOGRAPHIE

1. T. SHIMANOUCI - Physical Chemistry - Vol IV - Molecular Properties - n° 4 p. 233 - 1970 - Academic Press

2. T. SHIMANOUCI - VI INTERNATIONAL CONFERENCE ON RAMAN SPECTROSCOPY - BANGALORE INDIA (1978)

- C H A P I T R E I -

MISE AU POINT THEORIQUE SUR LE PROBLEME DES REDONDANCES

La partie théorique de ce chapitre s'inspire essentiellement des ouvrages ou articles généraux suivants :

- S. CALIFANO - Vibrational States
John Wiley and Sons Ltd (1976)

- P. GANS - Vibrating Molecules
Chapman and Hall Ltd (1971)

- I.W. LEVIN et R.A.R. PEARCE
 - Vibrational Spectra and Structure
Chap. 3, Vol. 4 , p. 101
Edité par J.R. Durig, Elsevier (1975)

- J.L. DUNCAN - Vibrational Spectroscopy
Chap. 2, Vol. 3, p. 104
The Chemical Society London (1975)

I.1. RAPPELS SUR L'ANALYSE EN COORDONNES NORMALES

I.1. A. SEPARATION DES MOUVEMENTS MOLECULAIRES

Si on ne tient pas compte des mouvements des électrons autour des noyaux, les mouvements compliqués d'une molécule sont le résultat de la superposition de translations, de rotations et de vibrations simultanées.

Pour l'interprétation des spectres Raman et Infra-Rouge de molécules polyatomiques, il ne faut s'intéresser qu'aux mouvements vibrationnels du modèle, et pour cela trouver un moyen de séparer le mouvement global en translations, rotations et vibrations élémentaires.

Si la molécule est considérée comme un corps rigide, elle n'est animée que de translations et de rotations. Ses mouvements étant étudiés par rapport à un repère fixe (X, Y, Z) , la position des N atomes est définie par $3N$ coordonnées cartésiennes. Mais, pour repérer les mouvements de cet édifice rigide, il suffit de 6 paramètres qui décrivent les 3 degrés de liberté en translation et trois en rotation.

Si la contrainte de corps rigide disparaît, il est permis aux atomes de vibrer avec de faibles amplitudes autour de leur position d'équilibre et ainsi apparaissent $3N-6$ nouveaux degrés de liberté. Ils seront décrits par $3N-6$ coordonnées de vibration.

Pour traiter le problème des vibrations dans un espace réduit à $3N-6$ dimensions, il faut montrer que les contributions à l'énergie cinétique de la molécule, des mouvements de translation,

de rotation ou de vibration sont indépendantes. C'est ce qu'établissent les 2 conditions d'Eckart (1, 2, 3) :

- durant une vibration moléculaire, le centre de masse ne doit pas se déplacer ou encore il ne doit pas exister de moment linéaire de vibration.
- si durant une vibration moléculaire, les déplacements atomiques tendent à produire une rotation de la molécule, alors le système d'axes repérant la rotation doit se réorienter afin d'éliminer cette composante du mouvement. En fait, il ne doit pas apparaître de moment angulaire de vibration d'ordre zéro.

Quand ces conditions sont vérifiées, la séparation de l'énergie cinétique en énergie de translation pure, de rotation pure et de vibration pure est possible à condition que les interactions de Coriolis toujours faibles, soient négligées.

I.1. B. APPROXIMATION HARMONIQUE

Puisque les déplacements atomiques produits par les vibrations moléculaires sont toujours des mouvements de faible amplitude autour d'une position d'équilibre, il est possible d'exprimer la grandeur "énergie potentielle" par un développement en série au voisinage de la configuration d'équilibre :

$$V = V_0 + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k=1}^N \left(\frac{\partial^3 V}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k} \right)_0 q_i q_j q_k + \dots$$

q_i ($i = 1, \dots, N$) représentant dans n'importe quel système de coordonnées indépendantes, l'écart à la position d'équilibre. V_0 est une constante arbitraire indépendante des coordonnées q_i et qui peut être ignorée ($V_0 = 0$) puisqu'elle n'affecte pas la fréquence de la vibration. De la même façon, la dérivée $\left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0$ de l'énergie potentielle en un point où cette grandeur est minimum est bien sûr nulle.

Le premier terme ne disparaissant pas dans le développement est celui d'ordre 2 et l'approximation harmonique consiste à ne conserver que ce terme et à ignorer les termes cubiques et d'ordre supérieur.

C'est dans cette hypothèse de potentiel harmonique où les constantes de force sont définies par

$$F_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0$$

que sera développé notre travail.

$$2V = \sum_{i,j=1}^N \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j$$

$$2V = \sum_{i,j=1}^N F_{ij} q_i q_j$$

Dans ce système de coordonnées, l'énergie cinétique peut s'écrire

$$2T = \sum_{i,j=1}^N k_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j$$

où \dot{q}_i est la dérivée de la coordonnée q_i par rapport au temps t ($\dot{q}_i = \frac{\partial q_i}{\partial t}$) et les coefficients k_{ij} qui dépendent de la base de coordonnées q sont à relier à la notion de masse réduite d'une molécule diatomique. Ils peuvent être définis par

$$k_{ij} = \frac{\partial^2 T}{\partial \dot{q}_i \partial \dot{q}_j}$$

Enfin, il faut rappeler que le système mécanique que constitue la molécule vérifie l'équation de Lagrange :

$$\frac{\partial V}{\partial q_i} + \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right) = 0$$

I.1. C. BASES DE L'ANALYSE EN COORDONNEES NORMALES

Les équations précédentes qui définissent de façon générale, l'énergie cinétique ou potentielle d'une molécule repérée dans un système de coordonnées quelconques peuvent être appliquées à des cas particuliers :

I.1.C.1. Système des coordonnées cartésiennes

Les coordonnées sont alors présentées sous forme d'un vecteur X de $3N$ composantes et l'énergie cinétique est donnée par :

$$2T = \dot{\tilde{X}} M \dot{X}$$

\dot{X} est la dérivée de X par rapport au temps

\tilde{X} la matrice transposée de \dot{X}

M une matrice diagonale d'ordre $3N$ dont les éléments sont les masses atomiques, chacune d'entre elles étant répétées trois fois.

I.1.C.2. Système des coordonnées internes

Si R est le vecteur des coordonnées internes et B la matrice de passage des coordonnées cartésiennes aux coordonnées internes

$$R = B \cdot X$$

l'énergie cinétique s'écrit

$$2T = \tilde{R} \dot{G}^{-1} \dot{R}$$

où G est déduite de la matrice M par $G = B M^{-1} \tilde{B}$
 G est une matrice carrée et symétrique.

Dans l'approximation harmonique, l'énergie potentielle est

$$2V = \tilde{R} F R$$

où F est une matrice carrée symétrique dont les éléments sont les constantes de force :

$$F_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j}$$

L'application de l'équation de Lagrange dans cet espace

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{R}_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial R_i} = 0$$

conduit à l'équation séculaire

$$G F L = L \Lambda$$

Λ est une matrice diagonale contenant les valeurs propres λ_i

$$\lambda_i = 4 \pi^2 C^2 \bar{v}_i^2$$

L est la matrice des vecteurs propres.

I.1.C.3. Système des coordonnées normales

Pour déduire L et Λ du produit GF , il faut tenir compte du fait que si G et F sont des matrices symétriques, la matrice GF ne l'est pas.

Aussi la voie généralement choisie pour résoudre l'équation séculaire consiste à diagonaliser G par une transformation orthogonale :

$$\tilde{L}_G^o G L_G = \Lambda_G$$

Alors la matrice de transformation L_G^o est définie par :

$$L_G^0 = L_G \Lambda_G^{1/2}$$

ce qui permet d'écrire :

$$\tilde{L}_G^0 G L_G^0 = E$$

Dans une deuxième étape, F est transformée par L_G^0 .

$$F_C = \tilde{L}_G^0 F L_G^0$$

La matrice symétrique F_C est diagonalisée

$$\tilde{L}_C \cdot F_C \cdot L_C = \Lambda_C$$

La solution du problème est alors :

$$\begin{aligned} \Lambda &= \Lambda_C \\ L &= \tilde{L}_G^0 L_C \end{aligned}$$

La matrice des vecteurs propres L définit, à partir de l'espace de départ R, le vecteur Q dont les composantes sont les coordonnées normales :

$$R = LQ$$

Si la connaissance du système des coordonnées normales représente la finalité de ce type d'étude puisque, nous obtenons ainsi la description des modes de vibration de la molécule, nous ne pouvons utiliser ce système comme

espace de travail au même titre que les coordonnées cartésiennes ou internes puisqu'il est impossible de les établir à priori à cause de leur complexité. D'autre part, il faut penser que le choix du système de coordonnées détermine la matrice F des constantes de force. Or, l'autre intérêt d'un tel travail est d'obtenir les bonnes valeurs numériques des constantes de force pour la molécule étudiée et que ces valeurs soient à l'avenir transférables à d'autres édifices moléculaires qui présentent du point de vue chimique des similitudes. L'espace des modes normaux ne possède évidemment pas cette qualité puisque les coordonnées sont très spécifiques du cas particulier étudié et les constantes de force établies ne sont pas adaptables à d'autres situations. Aussi a-t-on été amené à définir un espace intermédiaire entre les coordonnées internes et normales : les coordonnées de symétrie.

I.1.C.4. Système des coordonnées de symétrie

Elles peuvent être choisies de différentes façons mais il est appréciable qu'elles vérifient certaines conditions exposées par T. Shimanouchi (4) :

- les coordonnées doivent être indépendantes les unes des autres.
- la liaison entre les coordonnées de symétrie et les coordonnées cartésiennes doit être simple puisque l'énergie est d'abord définie sur la base des coordonnées cartésiennes.

- il est préférable que les coordonnées de symétrie soient plus ou moins proches des coordonnées normales puisque dans ce cas, les constantes de force non diagonales F_{ij} deviennent petites par rapport aux constantes diagonales F_{ii} . Alors, chacune de ces coordonnées est un vecteur propre dont la valeur propre correspond à la fréquence. L'attribution des spectres infra-rouge et Raman devient ainsi plus simple.
- il est préférable que des coordonnées soient symétriques, antisymétriques ou dégénérées par rapport aux opérations de symétrie locale, ce qui augmente la transférabilité des constantes de force.
- ces coordonnées ne doivent pas nécessairement être symétriques, antisymétriques ou dégénérées par rapport aux opérations de symétrie de toute la molécule.

En combinant linéairement les coordonnées internes selon les propriétés de symétrie de la molécule, on définit donc le vecteur S relié à R par

$$S = U \cdot R$$

où U est une matrice orthonormée afin que $\tilde{U} \cdot U = E$
d'où $R = \tilde{U} \cdot S$

Les expressions des énergies cinétique et potentielle deviennent

$$\begin{aligned} 2V &= \tilde{S} U F U S \\ &= S F_s S \end{aligned}$$

où $F_s = U F \tilde{U}$

et $2T = \tilde{S} U G^{-1} U S = \tilde{S} G_s^{-1} S$

où $G_s = U G U$

La matrice produit $G_s F_s$ est similaire à GF

$$G_s F_s = U G U U F U = U GF U$$

Les valeurs propres seront conservées

$$L_s^{-1} G_s F_s L_s = L_s^{-1} U G F U L_s = \Lambda$$

et les vecteurs propres L_s sont tels que

$$L = U L_s$$

Au delà de la bonne définition du champ de forces, un autre intérêt du choix de ce système de coordonnées est qu'il aboutit à une factorisation des matrices "Energie cinétique" et "Energie Potentielle" reposant sur les propriétés de symétrie de la molécule. Cela réduit considérablement le nombre d'éléments de G ou de F . Bien qu'on n'atteigne pas la situation idéale des coordonnées normales où F et G sont des matrices diagonales, il s'agit néanmoins d'un progrès puisque les termes non diagonaux n'apparaissent plus qu'entre les coordonnées de symétrie de même espèce.

Au cours de ce rappel des définitions et des principales propriétés des systèmes de coordonnées dans lesquels se développe l'analyse en coordonnées normales, nous n'avons jamais discuté de la taille de ces espaces. Il suffit de préciser maintenant les dimensions pour définir la notion de redondance.

I.2. RELATIONS DE REDONDANCE

I.2.A. DEFINITION

Les conditions d'Eckart établissent qu'un édifice à N atomes possèdent $3N-6$ degrés de liberté de vibration, ceci détermine la dimension de l'espace final des coordonnées normales.

Pourtant la première approche du problème est une description géométrique de la molécule dans l'espace cartésien par $3N$ coordonnées. Il y a donc surabondance de données et il faut considérer qu'elles ne sont pas indépendantes. Elles sont unies par 6 relations, indépendantes entre elles et identiquement nulles du type :

$$\sum_{i=1}^{3N} a_i x_i \equiv 0$$

Ce sont les conditions de redondance.

Alors que leur nombre est toujours égal à 6 dans le système de coordonnées cartésiennes, le problème est moins net si on le définit dans le système de coordonnées internes. En effet, le nombre de ces coordonnées n'est pas strictement lié au nombre d'atomes formant la molécule, ce qui implique que le nombre de relations de redondance exprimées à partir des coordonnées internes est variable. Il dépend d'abord de la forme géométrique de la molécule qui décide des coordonnées internes nécessaires pour bien définir les mouvements possibles, mais cela peut aussi dépendre du choix du champ de forces. Parfois, on peut être amené à envisager des coordonnées internes supplémentaires qui ne correspondent à aucune réalité physico-chimique et cela pour

introduire une constante de force d'interaction nouvelle. Chacune de ces initiatives accroît la dimension de l'espace interne d'une unité et crée une nouvelle relation de redondance.

Ceci fait apparaître que le problème de détermination des conditions de redondance ne peut être traité de façon générale et concrète en même temps puisque l'hypothèse de chaque cas est particulière. La notation matricielle permet de résoudre le cas général mais d'une manière très abstraite (5-12). Au contraire, toute tentative de dénombrement des coordonnées internes et par suite des redondances suppose le choix préalable d'une configuration particulière.

I.2.B. TYPES DE REDONDANCES

Nous envisageons ici, les cas de figure les plus habituels dans le problème des redondances. Ce sont surtout ceux dont la solution n'est pas évidente et dont nous développerons le traitement dans la suite de ce chapitre.

D'abord, soit une molécule cyclique à N atomes
(A_1, A_2, \dots, A_N)

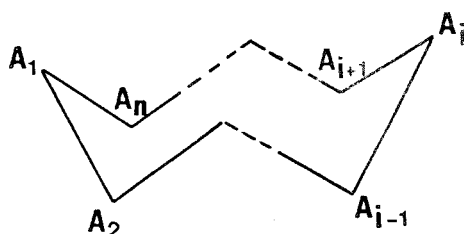


Fig 1

Cet édifice atomique est décrit par :

- N coordonnées de valence s qui correspondent aux mouvements d'élongation selon les liaisons $A_1 A_2, \dots, A_i A_{i+1}, \dots, A_N A_1$.
- N coordonnées de déformation α des angles aux sommets du polygone que constitue cette molécule : $\overbrace{A_N A_1 A_2}, \dots, \overbrace{A_{i-1} A_i A_{i+1}}, \dots, \overbrace{A_{N-1} A_N A_1}$.
- N coordonnées de torsion τ qui mesurent les variations des angles diédraux formés par les plans contenant respectivement les 3 atomes A_N, A_1, A_2 et A_1, A_2, A_3 pour $\tau_{1, 2}$
 A_{i-1}, A_i, A_{i+1} et A_i, A_{i+1}, A_{i+2} pour $\tau_{i, i+1}$.

Cela conduit donc invariablement à un total de $3N$ coordonnées internes et par conséquent à 6 conditions de redondance, le résultat est vérifié quel que soit N et aussi quelle que soit la symétrie de la molécule pourvu qu'elle soit cyclique.

Ces six relations de redondance sont à priori des combinaisons linéaires des $3N$ coordonnées :

$$\sum_{i=1}^N a_i s_i + b_i \alpha_i + c_i \tau_i \equiv 0$$

dont il faut déterminer les coefficients a_i, b_i, c_i . Parfois, la symétrie peut introduire, dès ce niveau, des simplifications. Ainsi, dans les molécules planes, on pourra séparer les coordonnées internes dans le plan de celles hors du plan, c'est-à-dire les coordonnées de valence et de déformation de celles de torsion et les six relations se partageront en combinaisons de s et de

α d'une part, de τ d'autre part.

Envisageons maintenant la présence de substituants sur l'un des sommets de cette molécule polygonale.

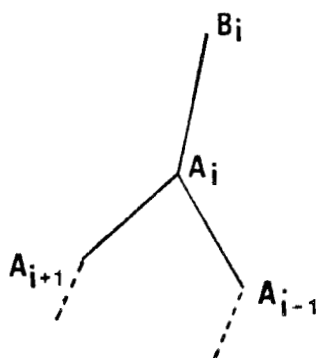


Fig 2

Pour définir l'atome B_i , on introduit

- une coordonnée de valence selon $A_i B_i$

- deux coordonnées de déformation des angles $\widehat{A_{i-1} A_i B_i}$, $\widehat{A_{i+1} A_i B_i}$,

Si l'atome n'est pas le plan contenant les atomes

$A_{i-1} A_i A_{i+1}$, cette série de 3 coordonnées suffit et n'introduit pas de redondance nouvelle.

Au contraire, si l'atome est envisagé dans le plan, il faut, en outre, décrire son mouvement de balancement hors du plan par une autre coordonnée interne γ_i

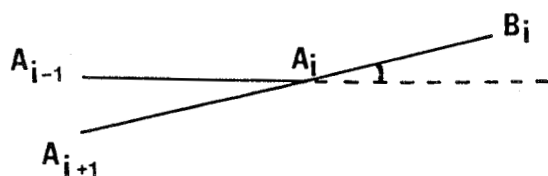


Fig 3

On dénombre alors 4 coordonnées nouvelles pour un atome ce qui est à nouveau surabondant.

Si nous plaçons 2 atomes sur le sommet A_i :

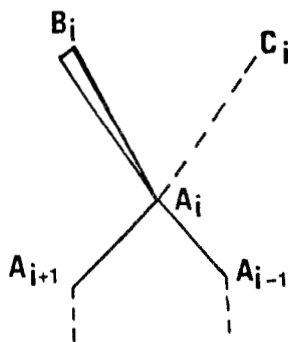


Fig 4

il faut définir :

- 2 coordonnées de valence selon $A_i B_i$ et $A_i C_i$
- 5 coordonnées de déformation de $\overbrace{A_{i-1} A_i B_i}$, $\overbrace{A_{i-1} A_i C_i}$, $\overbrace{A_{i+1} A_i B_i}$, $\overbrace{A_{i+1} A_i C_i}$ et $\overbrace{B_i A_i C_i}$

d'où une nouvelle relation de redondance pour caractériser cette substitution.

L'analyse de ces exemples permet de distinguer les deux types de redondances que nous envisageons de résoudre.

- la redondance du cycle qui concerne tous les atomes ainsi que toutes les coordonnées internes définies sur ce cycle.
- la redondance autour d'un atome qui ne concerne que cet atome (et ses substituants) en étant indifférente au reste de la molécule. Ce cas est souvent appelé redondance "arbre".

En comparant, dans ce paragraphe, la dimension de l'espace des coordonnées internes nécessaires à la bonne définition d'un problème à la taille de l'espace réduit $(3N-6)$, nous avons constaté l'existence de redondances et nous en avons défini les différents types.

Alors, la question qui s'impose d'elle-même est de comprendre la nature des conditions de redondance.

I.2.C. REDONDANCES PRIMAIRES

Nous pensons qu'à ce stade, il faut envisager la question du point de vue de la géométrie. Bien sûr, le problème est avant tout de nature physique et nous savons que si une molécule est un cycle, c'est que des contraintes dynamiques la maintiennent dans cet état d'équilibre (et en ce sens, il faudra envisager plus tard les effets réciproques des redondances sur le champ de forces). Mais initialement pour décrire cet état d'équilibre, il faut utiliser des paramètres géométriques et dans ces termes, les conditions de redondance sont implicitement contenues dans des relations linéaires de vecteurs orientés selon les liaisons. Ainsi pour le cycle, la relation

$$\sum_{i=1}^N \vec{R}_i \equiv \vec{0} \quad \text{avec} \quad \vec{R}_i = \overrightarrow{A_i A_{i+1}}$$

qui traduit géométriquement la fermeture du cycle est la forme globale des six redondances cycliques attendues. Une telle relation est appelée par S. Califano "Redondance Primaire".

Un traitement mathématique est nécessaire pour déduire de ces relations vectorielles, les conditions de redondance qui sont

des scalaires reliant les coordonnées internes.

Les deux paragraphes suivants développent ces calculs dans le cas de redondances locales puis cycliques.

I.3. TRAITEMENT DES REDONDANCES "ARBRE"

I.3.A. EXPRESSION DE LA REDONDANCE PRIMAIRE

Les redondances "arbre" apparaissent dès qu'un atome central est lié à plus de trois autres atomes dans l'espace (13) :

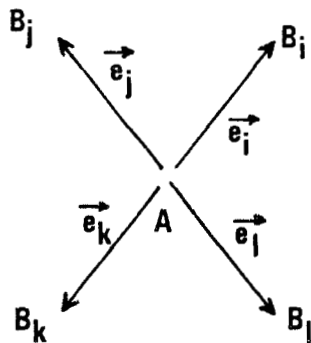


Fig 5

Cela provient du fait que, dans un espace à n dimension, il ne peut être défini plus de n vecteurs indépendants.

Dans l'espace à 3 dimensions, les 4 vecteurs \vec{l}_i , \vec{l}_j , \vec{l}_k et \vec{l}_l construits sur les liaisons AB_i , AB_j , AB_k , AB_l sont liés par

$$a_i \vec{l}_i + a_j \vec{l}_j + a_k \vec{l}_k + a_l \vec{l}_l = \vec{0}$$

où les coefficients a sont déterminés par la géométrie moléculaire. En multipliant l'équation précédente par 4 vecteurs unitaires différents (\vec{l}_p , \vec{l}_q , \vec{l}_r , \vec{l}_s) on obtient 4 équations linéaires qui admettent des solutions non triviales si :

$$D_{ijkl}^{pqrs} = \begin{vmatrix} \begin{matrix} \rightarrow \rightarrow & \rightarrow \rightarrow & \rightarrow \rightarrow & \rightarrow \rightarrow \\ l_i l_p & l_j l_p & l_k l_p & l_l l_p \\ \rightarrow \rightarrow & \rightarrow \rightarrow & \rightarrow \rightarrow & \rightarrow \rightarrow \\ l_i l_q & l_j l_q & l_k l_q & l_l l_q \\ \rightarrow \rightarrow & \rightarrow \rightarrow & \rightarrow \rightarrow & \rightarrow \rightarrow \\ l_i l_r & l_j l_r & l_k l_r & l_l l_r \\ \rightarrow \rightarrow & \rightarrow \rightarrow & \rightarrow \rightarrow & \rightarrow \rightarrow \\ l_i l_s & l_j l_s & l_k l_s & l_l l_s \end{matrix} & = 0 \end{vmatrix}$$

Cette expression scalaire de la redondance primitive d'un groupe de 4 liaisons autour d'un atome est unique pour le système envisagé (A B_i B_j B_k B_l) .

On arriverait au même résultat pour des groupements plus compliqués formés de plus de 4 liaisons autour d'un atome central en associant ces liaisons successivement quatre par quatre.

La relation de redondance en coordonnées internes se déduit de l'équation scalaire D_{ijkl}^{pqrs} en différenciant le déterminant D_{ijkl}^{ijkl} :

$$D_{ijkl}^{ijkl} = \begin{vmatrix} 1 & \cos \theta_{ij} & \cos \theta_{ik} & \cos \theta_{il} \\ \cos \theta_{ij} & 1 & \cos \theta_{jk} & \cos \theta_{jl} \\ \cos \theta_{ik} & \cos \theta_{jk} & 1 & \cos \theta_{kl} \\ \cos \theta_{il} & \cos \theta_{jl} & \cos \theta_{kl} & 1 \end{vmatrix} = 0$$

ce qui conduit à

$$dD_{ijkl}^{ijkl} = \frac{\partial D}{\partial \theta_{ij}} d \theta_{ij} + \frac{\partial D}{\partial \theta_{ik}} d \theta_{ik} + \dots + \frac{\partial D}{\partial \theta_{kl}} d \theta_{kl} = 0$$

où $d \theta_{ij}$, ... , $d \theta_{kl}$ sont les coordonnées internes de déformation α_{ij} ... α_{kl}

$$\text{et } \frac{\partial D}{\partial \theta_{ij}} = 2 [\cos \theta_{ij} - \cos \theta_{ij} \cos^2 \theta_{kl} - \cos \theta_{ik} \cos \theta_{jk}]$$

$$-\cos \theta_{i1} \cos \theta_{j1} + \cos \theta_{i1} \cos \theta_{jk} \cos \theta_{k1} + \cos \theta_{ik} \cos \theta_{j1} \cos \theta_{k1}] \sin \theta_{ij}$$

Connaissant la structure de l'édifice et les valeurs numériques des angles θ_{ij} , ..., θ_{kl} , on peut déterminer les coefficients a_n de la relation de redondance :

$$\sum_{n=1}^6 a_n \alpha_n = 0$$

où α_n représente cette fois la coordonnée interne de déformation de l'angle θ_{ij} .

I.3.B. COORDONNEES DE SYMETRIE LOCALE

Bien que la relation de redondance ait été établie dans le système des coordonnées internes, l'analyse en coordonnées normales se poursuit souvent dans un espace de coordonnées de symétrie afin de satisfaire au maximum aux critères établis par Shimanouchi et rappelés antérieurement.

Aussi pour des groupements tels que celui étudié dans ce paragraphe, on utilise souvent les coordonnées de symétrie locale qui correspondent à un champ de forces bien connu et remarquablement transférable.

Considérons d'abord le cas d'un groupement de symétrie C_{2v} où les atomes sont identiques deux à deux.

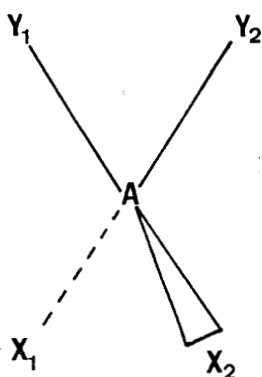


Fig 6

3 types de coordonnées internes de déformation sont définies

1 α pour l'angle X_1 A X_2

1 β pour l'angle Y_1 A Y_2

4 γ_{ij} pour l'angle X_i A Y_j

En combinant linéairement ces coordonnées selon les opérations de symétrie du groupe, on obtient en normalisant :

$$S_1 = (\alpha + \beta + \gamma_{11} + \gamma_{21} + \gamma_{12} + \gamma_{22}) / \sqrt{6}$$

$$S_2 = (5\alpha - \beta - \gamma_{11} - \gamma_{21} - \gamma_{12} - \gamma_{22}) / \sqrt{30}$$

$$S_3 = (4\beta - \gamma_{11} - \gamma_{21} - \gamma_{12} - \gamma_{22}) / \sqrt{20}$$

$$S_4 = (\gamma_{11} + \gamma_{21} - \gamma_{12} - \gamma_{22}) / 2$$

$$S_5 = (\gamma_{11} - \gamma_{21} - \gamma_{12} + \gamma_{22}) / 2$$

$$S_6 = (\gamma_{11} - \gamma_{21} + \gamma_{12} - \gamma_{22}) / 2$$

Alors, nous constatons que la coordonnée S_1 totalement symétrique ressemble un peu à la condition de redondance établie plus haut, ceci aux coefficients numériques a_n près. Or beaucoup d'auteurs, pensant justement que la somme des valeurs des angles autour du point A est constante, en déduisent que la somme des dérivées, c'est-à-dire des coordonnées internes est nulle. C'est ignorer, en fait, la relation $D_{ijkl}^{ijkl} = 0$. Du fait que les dérivées ne sont pas indépendantes la condition de redondance souvent choisie

$$\alpha + \beta + \gamma_{11} + \gamma_{21} + \gamma_{12} + \gamma_{22} \equiv 0$$

est fautive. Elle n'est vraie que si les six angles sont égaux puisqu'alors tous les coefficients $\frac{\partial D}{\partial \theta_{ij}}$ sont égaux. Cela est rarement vérifié pour des atomes X et Y différents. En général, en symétrie C_{2v} la relation sera :

$$A\alpha + B\beta + C(\gamma_{11} + \gamma_{21} + \gamma_{12} + \gamma_{22}) = 0$$

On voit tout de suite les conséquences sur la suite du travail puisque le passage aux coordonnées de symétrie se fait par une matrice U qui est choisie orthogonale et que le changement apporté dans l'écriture de la coordonnée totalement symétrique redondante devra affecter l'expression des autres coordonnées de symétrie S_2 et S_3 .

Ce raisonnement est également valable dans le cas de groupements présentant trois atomes identiques.

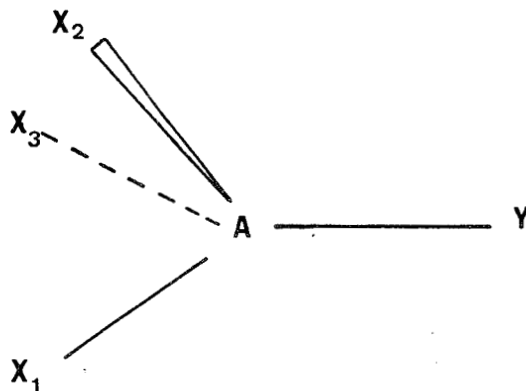


Fig 7

Les coordonnées internes de déformation angulaire sont

α_{ij} pour les angles $X_i A X_j$

β_i pour les angles $X_i A Y$

et les coordonnées de symétrie locale définies dans le groupe

C_{3v} sont :

$$S_1 = (\alpha_{12} + \alpha_{13} + \alpha_{23} + \beta_1 + \beta_2 + \beta_3) / \sqrt{6}$$

$$S_2 = (\alpha_{12} + \alpha_{13} + \alpha_{23} - \beta_1 - \beta_2 - \beta_3) / \sqrt{6}$$

$$S_3 = (2\alpha_{12} - \alpha_{13} - \alpha_{23}) / \sqrt{6}$$

$$S_4 = (\alpha_{13} - \alpha_{23}) / \sqrt{2}$$

$$S_5 = (2\beta_1 - \beta_2 - \beta_3) / \sqrt{6}$$

$$S_6 = (\beta_2 - \beta_3) / \sqrt{2}$$

La coordonnée S_1 n'est pas la relation de redondance et sa substitution par une équation du type

$$A(\alpha_{12} + \alpha_{13} + \alpha_{23}) + B(\beta_1 + \beta_2 + \beta_3) \equiv 0$$

modifie la coordonnée S_2 qui doit lui être orthogonale. Afin de montrer l'importance de ce raisonnement théorique sur les redondances "arbre" nous avons pensé intéressant de traiter un cas précis en comparant les résultats obtenus :

- d'une part, en déterminant exactement la condition de redondance et en se plaçant dans une base orthogonale à cette coordonnée
- d'autre part, en ne tenant pas compte de la redondance ou ce qui revient à la même chose en considérant que la coordonnée totalement symétrique est la bonne présentation de la redondance.

I.3.C. REDONDANCE "ARBRE" DANS UN PLAN

Nous avons signalé que si un atome est relié à plus de deux atomes dans un plan, il y a redondance :

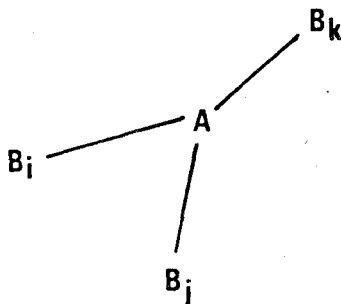


Fig 8

Il ne peut y avoir plus de deux vecteurs indépendants dans un plan : c'est la condition de redondance primaire et son traitement mathématique aboutit à la relation en coordonnées internes :

$$\alpha_{ij} + \alpha_{jk} + \alpha_{ik} \equiv 0$$

quelles que soient les valeurs numériques des angles.

Dans ce cas, la relation de redondance coïncide avec la coordonnée de symétrie locale totalement symétrique

$$S_1 = (\alpha_{ij} + \alpha_{jk} + \alpha_{ik}) / \sqrt{3}$$

Par conséquent, les deux autres coordonnées

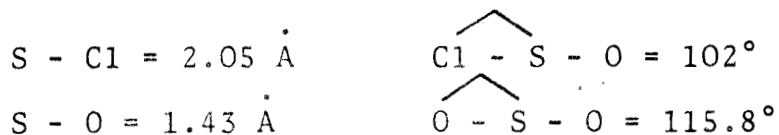
$$S_2 = (2 \alpha_{ij} - \alpha_{jk} - \alpha_{ik}) / \sqrt{6}$$

$$S_3 = (\alpha_{jk} - \alpha_{ik}) / \sqrt{2}$$

ne sont pas modifiées.

I.3.D. FREQUENCES DE VIBRATION DE L'ION SO_3Cl^-

La structure de l'anion chlorosulfate dans le sel de nitrosyle a été établie par Höhle (14). La symétrie est C_{3v} et les paramètres structuraux sont :



Les coordonnées cartésiennes sont calculées par le programme GCCC et 10 coordonnées internes sont nécessaires pour définir le groupement :

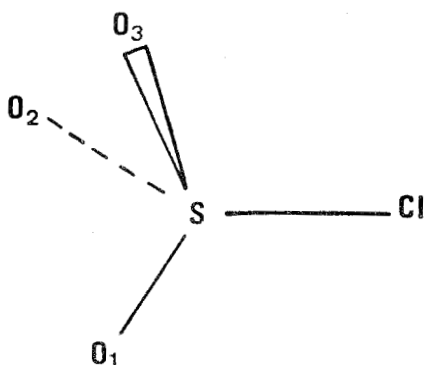


Fig 9

- s_1, s_2, s_3 : coordonnées de valence pour les liaisons $\text{SO}_1, \text{SO}_2, \text{SO}_3$.
- r : coordonnée de valence pour la liaison $\text{S} - \text{Cl}$
- $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$: coordonnées de déformation des angles $\text{O}-\text{S}-\text{O}$.
- $\beta_1, \beta_2, \beta_3$: coordonnées de déformation des angles $\text{O}-\text{S}-\text{Cl}$.

Les coordonnées de symétrie sont engendrées par rapport aux opérations de symétrie du groupe C_{3v} puis normalisées.

$$\begin{array}{ll}
 \text{espèce } A_1 & : \quad S_1 = (s_1 + s_2 + s_3) / \sqrt{3} \quad \text{Elongation symétrique} \\
 & \quad S_2 = r \quad \text{Elongation S Cl} \\
 & \quad S_R = A(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) + B(\beta_1 + \beta_2 + \beta_3) \quad \text{Redondance} \\
 & \quad S_3 = B(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) - A(\beta_1 + \beta_2 + \beta_3) \quad \text{Déformation} \\
 & \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{symétrique}
 \end{array}$$

$$\text{où } 3A^2 + 3B^2 = 1$$

$$\begin{array}{ll}
 \text{espèce } E & : \quad \left. \begin{array}{l} S_4 = (2s_1 - s_2 - s_3) / \sqrt{6} \\ S_5 = (s_2 - s_3) / \sqrt{2} \end{array} \right\} \text{Elongation dégénérée} \\
 & \quad \left. \begin{array}{l} S_6 = (2\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3) / \sqrt{6} \\ S_7 = (\alpha_2 - \alpha_3) / \sqrt{2} \end{array} \right\} \text{Déformation dégénérée} \\
 & \quad \left. \begin{array}{l} S_8 = (2\beta_1 - \beta_2 - \beta_3) / \sqrt{6} \\ S_9 = (\beta_2 - \beta_3) / \sqrt{2} \end{array} \right\} \text{Rotation dégénérée}
 \end{array}$$

Le développement précédent donne les moyens de calculer les constantes A et B de la relation de redondance afin de corriger la coordonnée de symétrie S_3 orthogonale à S_R . Le programme "REDUNDANCY" calcule :

$$A = 0,47795 \quad \text{et} \quad B = 0,32387$$

Leur rapport très différent de 1 se justifie par la grande différence numérique entre les mesures des angles et le grand écart que présente ce groupement par rapport au tétraèdre parfait.

Afin de disposer d'un maximum de données bibliographiques sur ce sujet (15, 16), nous avons utilisé un champ de forces de valence.

Les constantes diagonales sont :

$$f(s) , f(r) , f(\alpha) ; f(\beta)$$

et celles d'interaction

$$\begin{aligned} & f(s, s) , f(s, r) , f(\alpha, \alpha) , f(\beta, \beta) , \\ & f(\alpha, \beta) , f'(\alpha, \beta) , f(s, \alpha) , f'(s, \alpha) , \\ & f(s, \beta) , f'(s, \beta) , f(r, \alpha) , f(r, \beta) , \end{aligned}$$

Le symbole "prime" signifie que les 2 coordonnées qui interagissent n'ont aucun élément commun ou ne sont pas adjacentes.

Les valeurs numériques des fréquences calculées par le programme LSMB montrent bien l'importance de la détermination de la relation de redondance et de la coordonnée de symétrie orthogonale dans le bloc d'espèce A_1 .

FREQUENCES

observées	calculées		attribution
	sans correction	avec correction	
1050	1057	1071	Elongation Sym SO (S_1)
630	847	757	Déformation Sym (S_3)
380	406	390	Elongation SC1 (S_2)

TABLEAU I

Bien que l'accord avec les fréquences observées soit assez grossier puisque les valeurs de départ des constantes de force ne sont pas raffinées, on constate une différence significative de 90 cm^{-1} sur la fréquence de déformation symétrique orthogonale à la redondance. Cet exemple démontre bien, à notre avis, le soin qu'il faut apporter à la détermination de la coordonnée redondante et surtout aux choix des coordonnées de symétrie. En effet, même si un raffinement des valeurs numériques des constantes de force permettait un meilleur accord entre fréquences observées et calculées, il ne faudrait accorder aucun crédit au champ de forces obtenu sans correction. Il faut penser que, dans ce cas, il y a désaccord entre la base de coordonnées choisie et la géométrie de la molécule.

Bien que le calcul des fréquences de vibration de l'ion SO_3Cl^- ne constituât pas la finalité de cette étude, nous avons néanmoins pu améliorer la coïncidence et proposer l'attribution suivante :

Espèce	FREQUENCES		ATTRIBUTION
	observées	calculées	
A_1	1050	1050	Elongation Sym SO
	630	641	Elongation SCl + Déf. Sym.
	380	354	Déf. Sym. + Elongation SCl
E	1260	1267	Déf. Dég.
	544	543	Elongation Dég.
	314	314	Rot. Dég.

TABLEAU II

Le second type de redondance que nous avons défini apparaît dans le cas des cycles. Pour aborder ce problème, plus délicat que celui des redondances "arbre", nous traiterons d'abord un cas hypothétique.

Il s'agit d'un cycle non plan, de forme chaise, constitué par six atomes de carbone ; c'est en fait le squelette sans substituant de la molécule de cyclohexane dont l'étude est développée au chapitre suivant.

I.4. TRAITEMENT DES REDONDANCES DE CYCLE

Comme pour les redondances "arbre", l'approche du problème est de nature géométrique (17) .

I.4.A. EXPRESSION DE LA REDONDANCE PRIMAIRE

La fermeture du cycle se traduit par la relation vectorielle

$$\sum_{i=1}^6 \vec{R}_i \equiv \vec{0}$$

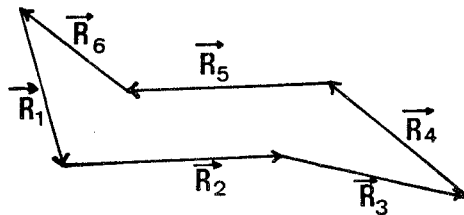


Fig 10

Dans le groupe de symétrie D_{3d} qui caractérise cet édifice, la somme vectorielle

$$\vec{R} = \vec{R}_1 + \vec{R}_2 + \vec{R}_3 + \vec{R}_4 + \vec{R}_5 + \vec{R}_6 \equiv \vec{0}$$

est d'espèce A_{2g} .

Le traitement de la redondance consiste donc à déduire de la relation vectorielle les six expressions scalaires qui relient les coordonnées internes et qui appartiennent aux espèces de symétrie suivantes :

- 1 relation de redondance A_{1g}
- 1 relation de redondance A_{1u}
- 2 relations de redondance E_g
- 2 relations de redondance E_u

Puisque $A_{2g} \otimes A_{2g} = A_{1g}$, on obtiendra la première relation de redondance en multipliant scalairement puis en dérivant :

$$\vec{R} \cdot \vec{R} = 0$$

D'autre part, la translation T_z du groupe D_{3d} est d'espèce A_{2u} .

Puisque $A_{2g} \otimes A_{2u} = A_{1u}$, la redondance dans cette classe de symétrie se déduit du produit :

$$\vec{R} \cdot \vec{k} = 0$$

La projection sur les axes Ox , Oy dont les vecteurs unitaires ont la géométrie E_u conduit à la redondance de cette espèce

$$A_{2g} \otimes E_u = E_u \Rightarrow \begin{cases} \vec{R} \cdot \vec{i} = 0 \\ \vec{R} \cdot \vec{j} = 0 \end{cases}$$

Enfin, en engendrant dans l'espèce E_g , deux vecteurs orthogonaux \vec{P} et \vec{Q} ;

$$\begin{aligned} \vec{P} &= 2\vec{R}_1 - \vec{R}_2 - \vec{R}_3 + 2\vec{R}_4 - \vec{R}_5 - \vec{R}_6 \\ \vec{Q} &= \vec{R}_2 - \vec{R}_3 + \vec{R}_5 - \vec{R}_6 \end{aligned}$$

et en multipliant scalairement

$$\begin{aligned} \vec{R} \cdot \vec{P} &= 0 \\ \vec{R} \cdot \vec{Q} &= 0 \end{aligned}$$

on déduit la redondance d'espèce E_g puisque

$$A_{2g} \textcircled{*} E_g = E_g$$

Le traitement analytique des six redondances du cycle est donc théoriquement possible. Mais il faut se rendre compte que ces opérations deviennent rapidement complexes. Aussi, nous ne détaillerons dans le paragraphe suivant, que le calcul d'une redondance : celle d'espèce A_{1g} .

I.4.B. CALCUL ANALYTIQUE DE LA REDONDANCE D'ESPECE A_{1g}

La première étape consiste à multiplier scalairement \vec{R} par \vec{R} .

$$\begin{aligned} \vec{R} \cdot \vec{R} &= (\vec{R}_1 + \vec{R}_2 + \vec{R}_3 + \vec{R}_4 + \vec{R}_5 + \vec{R}_6) \cdot (\vec{R}_1 + \vec{R}_2 + \vec{R}_3 + \vec{R}_4 + \vec{R}_5 + \vec{R}_6) \\ &= \vec{R}_1^2 + \vec{R}_2^2 + \vec{R}_3^2 + \vec{R}_4^2 + \vec{R}_5^2 + \vec{R}_6^2 + 2\vec{R}_1\vec{R}_2 + 2\vec{R}_2\vec{R}_3 + 2\vec{R}_3\vec{R}_4 + 2\vec{R}_4\vec{R}_5 + \\ &\quad 2\vec{R}_5\vec{R}_6 + 2\vec{R}_6\vec{R}_1 + 2\vec{R}_1\vec{R}_3 + 2\vec{R}_2\vec{R}_4 + 2\vec{R}_3\vec{R}_5 + 2\vec{R}_4\vec{R}_6 + 2\vec{R}_5\vec{R}_1 + \\ &\quad 2\vec{R}_6\vec{R}_2 + \vec{R}_1\vec{R}_4 + \vec{R}_2\vec{R}_5 + \vec{R}_3\vec{R}_6 + \vec{R}_4\vec{R}_1 + \vec{R}_5\vec{R}_2 + \vec{R}_6\vec{R}_3 \end{aligned}$$

Chaque produit scalaire est développé en utilisant :

$$\vec{R}_i \cdot \vec{R}_{i+1} = |\vec{R}_i| \cdot |\vec{R}_{i+1}| \cdot \cos \theta_{i,i+1}$$

$$\vec{R}_i \cdot \vec{R}_{i+2} = |\vec{R}_i| \cdot |\vec{R}_{i+2}| \cdot \cos \delta_{i,i+2}$$

avec

$$\cos \delta_{i,i+2} = \cos \theta_{i,i+1} \cos \theta_{i+1,i+2} + \sin \theta_{i,i+1} \sin \theta_{i+1,i+2} \cos \rho_{i,i+2}$$

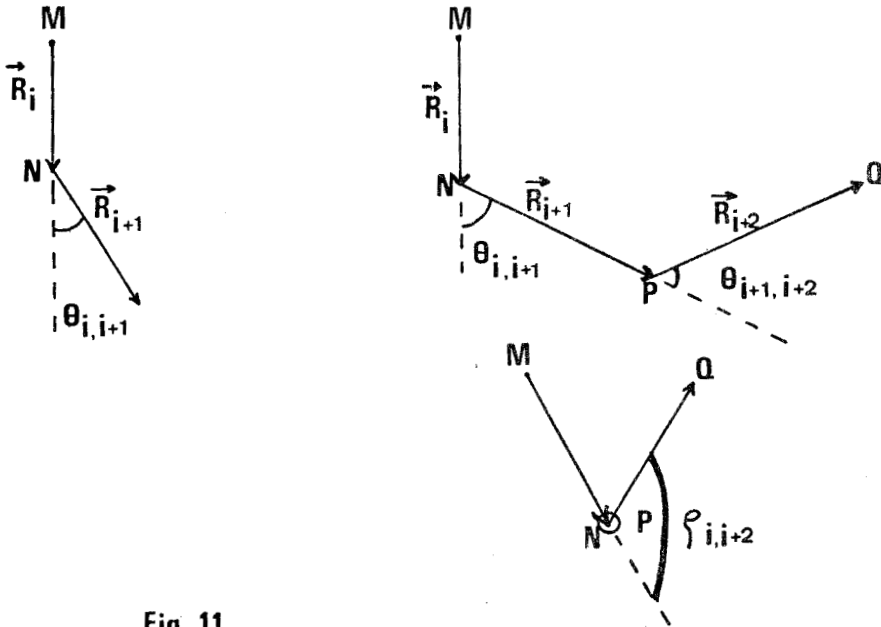


Fig 11

$$\vec{R}_i \cdot \vec{R}_{i+3} = |\vec{R}_i| \cdot |\vec{R}_{i+3}| \cos \varepsilon_{i,i+3}$$

avec

$$\cos \varepsilon_{i,i+3} = \cos \delta_{i,i+2} \cos \theta_{i+2,i+3} + \sin \delta_{i,i+2} \sin \theta_{i+2,i+3} \cos \rho_{i,i+3}$$

L'expression est ensuite dérivée par rapport à chaque module

$$l_i = |\vec{R}_i|$$

et chaque angle $\theta_{i,i+1}$, $\delta_{i,i+2}$, $\rho_{i,i+3}$ ($i = 1, 6$)

on obtient ainsi comme coefficient

pour $\frac{dl_i}{l_i}$

$$\begin{aligned} & 2l_i + 2l_{i+1} \cos \theta_{i,i+1} + 2l_{i-1} \cos \theta_{i-1,i} \\ & + 2l_{i+2} (\cos \theta_{i,i+1} \cos \theta_{i+1,i+2} + \sin \theta_{i,i+1} \sin \theta_{i+1,i+2} \cos \rho_{i,i+2}) \\ & + 2l_{i-2} (\cos \theta_{i-2,i-1} \cos \theta_{i-1,i} + \sin \theta_{i-2,i-1} \sin \theta_{i-1,i} \cos \rho_{i-2,i}) \\ & + l_{i+3} (\cos \delta_{i,i+2} \cos \theta_{i+2,i+3} + \sin \delta_{i,i+2} \sin \theta_{i+2,i+3} \cos \rho_{i,i+3}) \\ & + l_{i-3} (\cos \delta_{i-3,i-1} \cos \theta_{i-1,i} + \sin \delta_{i-3,i-1} \sin \theta_{i-1,i} \cos \rho_{i-3,i}) \end{aligned}$$

pour $\frac{d\theta_{i,i+1}}{\theta_{i,i+1}}$

$$\begin{aligned} & - 2l_i l_{i+1} \sin \theta_{i,i+1} \\ & + 2l_i l_{i+2} \left[-\sin \theta_{i,i+1} \cos \theta_{i+1,i+2} + \cos \theta_{i,i+1} \sin \theta_{i+1,i+2} \cos \rho_{i,i+2} \right] \\ & + 2l_{i-1} l_{i+1} \left[-\cos \theta_{i-1,i} \sin \theta_{i,i+1} + \sin \theta_{i-1,i} \cos \theta_{i,i+1} \cos \rho_{i-1,i+1} \right] \\ & + l_i l_{i+3} \left[(-\sin \theta_{i,i+1} \cos \theta_{i+1,i+2} + \cos \theta_{i,i+1} \sin \theta_{i+1,i+2} \cos \rho_{i,i+2}) \cos \theta_{i+2,i+3} \right. \\ & \left. + \frac{\cos \delta_{i,i+2}}{\sin \delta_{i,i+2}} \left(\sin \theta_{i,i+1} \cos \theta_{i+1,i+2} - \cos \theta_{i,i+1} \sin \theta_{i+1,i+2} \cos \rho_{i,i+2} \right) \sin \theta_{i+2,i+3} \cos \rho_{i,i+3} \right] \\ & + l_{i-1} l_{i+2} \left[(-\cos \theta_{i-1,i} \sin \theta_{i,i+1} + \sin \theta_{i-1,i} \cos \theta_{i,i+1} \cos \rho_{i-1,i+1}) \cos \theta_{i+1,i+2} \right. \\ & \left. + \frac{\cos \delta_{i-1,i+1}}{\sin \delta_{i-1,i+1}} \left(\cos \theta_{i-1,i} \sin \theta_{i,i+1} - \sin \theta_{i-1,i} \cos \theta_{i,i+1} \cos \rho_{i-1,i+1} \right) \sin \theta_{i+1,i+2} \cos \rho_{i-1,i+2} \right] \\ & + l_{i-2} l_{i+1} \left[-\cos \delta_{i-2,i} \sin \theta_{i,i+1} + \sin \delta_{i-2,i} \cos \theta_{i,i+1} \cos \rho_{i-2,i} \right] \end{aligned}$$

- pour $d\rho_{i,i+2}$:

$$\begin{aligned}
 & - 2\ell_i \ell_{i+1} (\sin \theta_{i,i+1} \sin \theta_{i+1,i+2} \sin \rho_{i,i+2}) \\
 & + \ell_i \ell_{i+3} \left[-\sin \theta_{i,i+1} \sin \theta_{i+1,i+2} \sin \rho_{i,i+2} \cos \theta_{i+2,i+3} \right. \\
 & \left. + \frac{\cos \delta_{i,i+2}}{\sin \delta_{i,i+2}} \sin \theta_{i,i+1} \cdot \sin \theta_{i+1,i+2} \sin \rho_{i,i+2} \cdot \sin \theta_{i+2,i+3} \cos \rho_{i,i+3} \right]
 \end{aligned}$$

- pour $d\rho_{i,i+3}$:

$$-\ell_i \cdot \ell_{i+3} \left[\sin \delta_{i,i+2} \sin \theta_{i+2,i+3} \sin \rho_{i,i+3} + \sin \delta_{i+3,i-1} \sin \theta_{i-1,i} \sin \rho_{i-3,i} \right]$$

Cette dérivée valable pour tout cycle à six chaînons peut-être calculée numériquement dans le cas du squelette du cyclohexane chaise.

$$\theta_{i,i+1} = -70,52878^\circ \qquad \ell_i = 1,54 \text{ \AA}$$

$$\delta_{i,i+2} = 109,47122^\circ$$

$$\begin{aligned}
 \rho_{i,i+2} &= + 120^\circ \quad \text{si } i \text{ impair} \\
 & - 120^\circ \quad \text{si } i \text{ pair}
 \end{aligned}$$

$$\rho_{i,i+3} = 0$$

On trouve que pour cette géométrie le coefficient :

- de $d\ell_i$ est nul

$$- \text{ de } d\theta_{i,i+1} = \frac{8\sqrt{2}}{3} \ell^2$$

$$= 8.943864$$

$$- \text{ de } d\rho_{i,i+2} = (-1)^i \frac{8\sqrt{3}}{9} \ell^2$$

$$= (-1)^i 3.651317$$

- de $d\rho_{i,i+3} = 0$

En définitive, si on définit les coordonnées internes habituelles de

- valence $s_i = d\ell_i$
- déformation $\alpha_i = d\theta_{i,i+1}$
- torsion $\tau_i = d\rho_{i,i+2}$

on obtient la relation de redondance de l'espèce A_{1g}

$$S_{A_{1g}} \text{ (Red)} = 8.943864 (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6) \\ - 3.651317 (\tau_1 - \tau_2 + \tau_3 - \tau_4 + \tau_5 - \tau_6)$$

Il faut noter que les combinaisons linéaires de α ou de τ qui apparaissent dans la relation de redondance sont à une constante près les coordonnées de symétrie de déformation ou de torsion que l'on génère dans l'espèce A_{1g} du groupe D_{3d} .

$$S_1 = (s_1 + s_2 + s_3 + s_4 + s_5 + s_6) / \sqrt{6}$$

$$S_2 = (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6) / \sqrt{6}$$

$$S_3 = (\tau_1 - \tau_2 + \tau_3 - \tau_4 + \tau_5 - \tau_6) / \sqrt{6}$$

La relation de redondance dans une espèce donnée est donc une combinaison linéaire des coordonnées de symétrie de cette espèce.

Ainsi, comme dans le cas des redondances locales, le problème revient donc à définir d'abord les coordonnées de symétrie et à exprimer, à partir de celles-ci, la ou les relation(s) de

TABLEAU III : COORDONNEES DE SYMETRIE NON REDUITES DU CYCLE CHAISE
A SIX CHAINONS

ESPECE

COORDONNEES

A_{1g}

$$S_1 = (s_1 + s_2 + s_3 + s_4 + s_5 + s_6) / \sqrt{6}$$

$$S_2 = (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6) / \sqrt{6}$$

$$S_3 = (\tau_1 - \tau_2 + \tau_3 - \tau_4 + \tau_5 - \tau_6) / \sqrt{6}$$

E_g

$$S_4 = (2s_1 - s_2 - s_3 + 2s_4 - s_5 - s_6) / \sqrt{12}$$

$$S_5 = (s_2 - s_3 + s_5 - s_6) / 2$$

$$S_6 = (-\alpha_1 - \alpha_2 + 2\alpha_3 - \alpha_4 - \alpha_5 + 2\alpha_6) / \sqrt{12}$$

$$S_7 = (\alpha_1 - \alpha_2 + \alpha_4 - \alpha_5) / 2$$

$$S_8 = (-2\tau_1 - \tau_2 + \tau_3 + 2\tau_4 + \tau_5 - \tau_6) / \sqrt{12}$$

$$S_9 = (\tau_2 + \tau_3 - \tau_5 - \tau_6) / 2$$

A_{1u}

$$S_{10} = (s_1 - s_2 + s_3 - s_4 + s_5 - s_6) / \sqrt{6}$$

$$S_{11} = (\tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \tau_4 + \tau_5 + \tau_6) / \sqrt{6}$$

A_{2u}

$$S_{12} = (\alpha_1 - \alpha_2 + \alpha_3 - \alpha_4 + \alpha_5 - \alpha_6) / \sqrt{6}$$

E_u

$$S_{13} = (2s_1 + s_2 - s_3 - 2s_4 - s_5 + s_6) / \sqrt{12}$$

$$S_{14} = (-s_2 - s_3 + s_5 + s_6) / 2$$

$$S_{15} = (\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_4 - \alpha_5) / 2$$

$$S_{16} = (\alpha_1 - \alpha_2 - 2\alpha_3 - \alpha_4 + \alpha_5 + 2\alpha_6) / \sqrt{12}$$

$$S_{17} = (2\tau_1 - \tau_2 - \tau_3 + 2\tau_4 - \tau_5 - \tau_6) / \sqrt{12}$$

$$S_{18} = (\tau_2 - \tau_3 + \tau_5 - \tau_6) / 2$$



redondance. Puis, on construit une nouvelle base réduite de coordonnées orthogonales aux relations de redondance. Par exemple, pour le bloc de symétrie A_{1g} étudié ici, la base réduite sera constituée des 2 coordonnées :

$$S_{\text{Nouv } 1} = (s_1 + s_2 + s_3 + s_4 + s_5 + s_6) / \sqrt{6}$$

$$S_{\text{Nouv } 2} = \frac{B}{\sqrt{A^2 + B^2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{6}} (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6) \\ + \frac{A}{\sqrt{A^2 + B^2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{6}} (\tau_1 - \tau_2 + \tau_3 - \tau_4 + \tau_5 - \tau_6)$$

avec $A = 8.943864$ et $B = 3.651317$

I.4.C. EQUATIONS DES 6 REDONDANCES

A partir d'une base de 3N coordonnées de symétrie (tableau III), on calcule l'expression des 6 redondances par les programmes REDOND et REDUND dont la description figure en annexe technique. Quel que soit l'algorithme utilisé, on trouve :

Espèce A_{1g}

$$S_{A_{1g}}(\text{RED}) = 0.925820 S_2 - 0.377964 S_3$$

Ce résultat est bien identique à l'équation établie analytiquement plus haut si on tient compte de la normalisation des coordonnées opérée dans les programmes utilisés.

En effet, si $A = 8.943864$ et $B = 3.651317$

$$\text{alors } \frac{A}{\sqrt{A^2 + B^2}} = 0.925820 \quad \frac{B}{\sqrt{A^2 + B^2}} = 0.377964$$

Espèce E_g

$$S_{E_g} \text{ (Red 1)} = 0.522234 S_6 - 0.852802 S_8$$

$$S_{E_g} \text{ (Red 2)} = 0.522233 S_7 - 0.852803 S_9$$

Espèce A_{1u}

$$S_{A_{1u}} \text{ (Red)} = 0.270684 S_{I0} + 0.962668 S_{II}$$

Espèce E_u

$$S_{E_u} \text{ (Red 1)} = -0.559134 S_{I3} - 0.790939 S_{I5} + 0.248569 S_{I7}$$

$$S_{E_u} \text{ (Red 2)} = 0.559132 S_{I4} - 0.790939 S_{I6} + 0.248570 S_{I8}$$

Il est intéressant de comparer maintenant la base réduite reconstruite par chacune des méthodes. C'est ce que présente le tableau IV où sont reportées les 12 coordonnées caractéristiques du cycle envisagé.

Il faut remarquer la différence de complexité qui apparaît entre les constructions par REDOND et REDUND de la même base de coordonnées orthogonales aux redondances.

TABLÉAU IV : COORDONNEES DE SYMETRIE REDUITES DU CYCLE CHAISE A SIX CHAINONS



REDOND

REDUND

$$A_{1g} \quad \text{SNOUV 1} = S_1 \qquad \qquad \qquad \text{SNOUV 1} = 0.986502 S_1 + 0.061893 S_2 + 0.151605 S_3$$

$$\text{SNOUV 2} = 0.577966 S_2 + 0.925820 S_3 \qquad \qquad \qquad \text{SNOUV 2} = 0.163752 S_1 + 0.372863 S_2 + 0.913323 S_3$$

$$E_g \quad \text{SNOUV 3} = S_4 \qquad \qquad \qquad \text{SNOUV 3} = 0.622614 S_4 + 0.667343 S_6 + 0.408662 S_8$$

$$\text{SNOUV 4} = S_5 \qquad \qquad \qquad \text{SNOUV 4} = 0.622614 S_5 + 0.667343 S_7 + 0.408663 S_9$$

$$\text{SNOUV 5} = 0.852802 S_6 + 0.522234 S_8 \qquad \qquad \qquad \text{SNOUV 5} = 0.782529 S_4 + 0.530967 S_6 - 0.325149 S_8$$

$$\text{SNOUV 6} = 0.852803 S_7 - 0.522234 S_9 \qquad \qquad \qquad \text{SNOUV 6} = 0.782529 S_5 - 0.539967 S_7 + 0.325149 S_9$$

$$A_{1u} \quad \text{SNOUV 7} = 0.962668 S_{10} - 0.270684 S_{11} \qquad \qquad \qquad \text{SNOUV 7} = 0.962669 S_{10} - 0.270680 S_{11}$$

$$A_{2u} \quad \text{SNOUV 8} = S_{12} \qquad \qquad \qquad \text{SNOUV 8} = S_{12}$$

$$E_u \quad \text{SNOUV 9} = 0.829078 S_{13} - 0.533412 S_{15} \qquad \qquad \qquad \text{SNOUV 9} = 0.828784 S_{13} - 0.541207 S_{15} + 0.142172 S_{17}$$

$$+ 0.167636 S_{17} \qquad \qquad \qquad \text{SNOUV 10} = 0.829078 S_{14} + 0.533412 S_{16}$$

$$\text{SNOUV 10} = 0.829078 S_{14} + 0.533412 S_{16} \qquad \qquad \qquad \text{SNOUV 10} = 0.828784 S_{14} + 0.541207 S_{16} - 0.142172 S_{18}$$

$$+ 0.167636 S_{18} \qquad \qquad \qquad \text{SNOUV 11} = 0.299813 S_{15} + 0.953998 S_{17}$$

$$\text{SNOUV 11} = 0.299813 S_{15} + 0.953998 S_{17} \qquad \qquad \qquad \text{SNOUV 11} = 0.022077 S_{13} + 0.285502 S_{15} + 0.958124 S_{17}$$

$$\text{SNOUV 12} = 0.299815 S_{16} + 0.953997 S_{18} \qquad \qquad \qquad \text{SNOUV 12} = 0.022077 S_{14} + 0.285502 S_{16} + 0.958124 S_{18}$$

A titre indicatif, sur cet exemple, la matrice "U nouvelle" établie par REDOND compte 190 termes non nuls, celle de REDUND en compte déjà 248.

Nous développerons ce point au chapitre suivant.

I.5. INFLUENCE DES COORDONNEES REDONDANTES SUR LA FONCTION
ENERGIE POTENTIELLE DANS L'APPROXIMATION HARMONIQUE

I.5. Présentation générale du problème

L'hypothèse harmonique rappelée au début de ce chapitre établit que les dérivées premières du potentiel sont nulles puisque les mouvements de vibration sont de faible amplitude autour d'une position d'équilibre. Mais il faut penser que cette proposition n'est vraie que $3N-6$ fois puisqu'il n'existe que $3N-6$ degrés de vibration.

Aussi lorsqu'on utilise un nombre plus grand de coordonnées ou encore lorsqu'il existe des redondances, il peut apparaître des complications dans le maniement des termes linéaires de $V(18, 19)$.

Dans un travail important de Mills (20), il est établi que si dans un système de coordonnées linéaires R_i , il existe une relation de redondance.

$$\sum_i \phi_i R_i = 0 \quad i = 1, \dots, 3N-5$$

La fonction potentielle au 2ème ordre devient

$$V = \sum_i (F_i - \lambda \phi_i) R_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j F_{ij} R_i R_j$$

La condition pour que V soit stationnaire s'écrit

$$F_i - \lambda \phi_i = 0 \quad i = 1, \dots, 3N-5$$

Le paramètre λ est appelé "tension intramoléculaire" puisqu'il représente la tension à l'équilibre résultant de la contrainte. Néanmoins, puisqu'il n'intervient pas au second ordre du potentiel, il n'entre pas dans l'équation séculaire et demeure indéterminé.

Aussi, les redondances dans un espace linéaire de coordonnées n'ont pas d'influence sur la forme de la fonction potentielle et les termes linéaires peuvent être ignorés.

Mais Mills montre ensuite que la définition linéaire des coordonnées est limitée aux déplacements infinitésimaux et que les conditions d'Eckart pour des déplacements finis doivent être exprimées dans un système de coordonnées non linéaires ρ_s . Ce système curviligne est relié aux coordonnées linéaires par :

$$\rho_s = \sum_i t_s^i R_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} t_s^{ij} R_i R_j + \dots$$

Si cette base est non redondante, l'équation "Energie potentielle" s'écrira :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{s,t} f_{st} \rho_s \rho_t$$

d'où la constante de force F_{ij} est déduite par

$$F_{ij} = \sum_{s,t} t_i^s t_j^t f_{st}$$

Mais s'il y a présence d'une relation de redondance, il faut écrire :

$$V = \sum_s (f_s - \lambda \phi_s) \rho_s + \frac{1}{2} \sum_{s,t} (f_{st} - \lambda \phi_{st}) \rho_s \rho_t$$

Cette fois, le paramètre λ intervient dans la part quadratique du potentiel et peut donc être déterminé.

Afin que les termes linéaires disparaissent

$$f_s - \lambda \phi_s = 0 \quad s = 1, \dots, 3N - 5$$

il faudra choisir des constantes de force de type $F_{ij} = f_{ij} - \lambda \phi_{ij}$ si les coefficients t_s^i sont choisis comme les éléments de la matrice identité.

Une redondance parmi les coordonnées curvilignes introduit donc une tension intramoléculaire dans le champ de forces harmonique.

I.5.B. Cas d'un champ de forces d'Urey-Bradley

Un autre symbolisme adopté par Onishi (21) permet de développer le problème dans le cas particulier d'un champ d'Urey-Bradley. Lorsqu'il existe une relation entre les paramètres moléculaires

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

la fonction de redondance W est définie par : $W = W' + W''$
 où W' est la fonction de première redondance :

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

et W'' la fonction de seconde redondance :

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

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

Il s'agit alors de faire disparaître les termes linéaires du champ d'Urey-Bradley

$$V_{UB} = \sum \{K'_i r_i \Delta r_i + \frac{1}{2} K_i (\Delta r_i)^2\} + \sum \{H'_{ij} r_i r_j (\Delta \theta_{ij}) + \frac{1}{2} H_{ij} r_i r_j (\Delta \theta_{ij})^2\}$$

$$+ \sum \{F'_{ij} q_{ij} (\Delta q_{ij}) + \frac{1}{2} F_{ij} (\Delta q_{ij})^2\}$$

Pour illustrer ce raisonnement, envisageons trois configurations simples

1. fonction de redondance "gem"

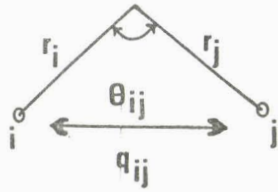


Fig 12

La relation de redondance

s'écrit :

$$q_{ij}^2 - r_i^2 - r_j^2 + 2r_i r_j \cos \theta_{ij} = 0$$

Elle permet de calculer $W_{gem} = W'_{gem} + W''_{gem}$ et d'introduire une constante de force F' associée aux termes linéaires de l'énergie de répulsion

$$V_{gem} = \frac{1}{2} \sum F' W''_{gem}$$

2. fonction de redondance "tétra"

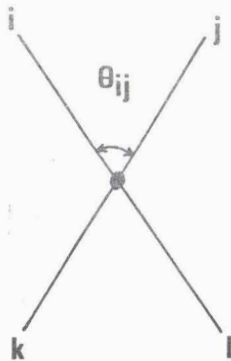


Fig 13

La condition de redondance établie précédemment est :

$$D_{ijkl} = \begin{vmatrix} 1 \\ \cos \theta_{ij} & 1 & \text{SYM} \\ \cos \theta_{ik} & \cos \theta_{jk} & 1 \\ \cos \theta_{il} & \cos \theta_{jl} & \cos \theta_{kl} & 1 \end{vmatrix} = 0$$

La fonction de redondance est définie par $W'_{tetra} = \sum \frac{\partial D}{\partial \theta_{ij}} (\Delta \theta_{ij})$

$$W''_{tetra} = \sum \{ b_{ij} (\Delta \theta_{ij})^2 + 2 c_{ij}^k \Delta \theta_{ij} \Delta \theta_{ik} + 2 d_{ij}^{kl} (\Delta \theta_{ij}) (\Delta \theta_{kl}) \}$$

avec $b_{ij} = \frac{\partial^2 D}{\partial \theta_{ij}^2}$

$$c_{ij}^k = \frac{\partial^2 D}{\partial \theta_{ij} \partial \theta_{ik}}$$

$$d_{ij}^{kl} = \frac{\partial^2 D}{\partial \theta_{ij} \partial \theta_{kl}}$$

l'élimination des termes linéaires se fera en introduisant la constante κ (Kappa) (22)

$$V_{tetra} = \frac{1}{2} \sum \kappa W''_{tetra}$$

3. fonction de redondance cyclique

De la même façon pour un cycle, on introduit dans le champ d'Urey-Bradley, une constante de tension χ_{cycle}

$$V_{cycle} = \frac{1}{2} \chi_{cycle} W''_{cycle}$$

mais il est important de noter que cette tension interne ne

s'introduit qu'au niveau de la coordonnées redondante appartenant à l'espèce totalement symétrique ; les termes correctifs introduits à propos des autres redondances disparaissant lors de la symétrisation de la matrice F .

I.5.C. REDONDANCE ET CHAMP DE FORCES DE SYMETRIE LOCALE

A propos d'un exemple assez simple, celui du butane, nous allons envisager tous les éléments dont il faut tenir compte afin de codifier avec précision le problème dans un champ de forces d'Urey-Bradley modifié

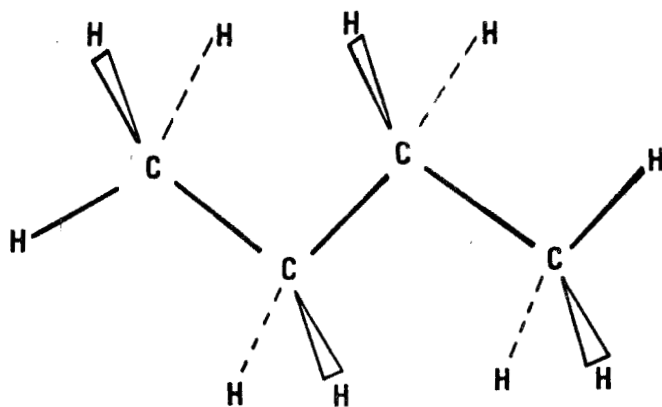


Fig 14

Les coordonnées cartésiennes sont établies à partir des paramètres suivants :

$$\begin{aligned} \text{C} - \text{C} &= 1.54 \text{ \AA} \\ \text{C} - \text{H} &= 1.09 \text{ \AA} \end{aligned}$$

$$\text{C} - \text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{H} = \text{H} - \text{C} - \text{C} = 109,47122^\circ$$

Les angles diédraux autour d'une liaison C - C valent 60° ou 180° .

Les coordonnées internes se répartissent selon :

- 13 coordonnées de valence s_{CC} ou s_{CH}
- 24 coordonnées de déformation des angles CCC , CCH
ou HCH
- 3 coordonnées de torsion autour des axes C - C

Soit un total de 40 coordonnées alors qu'il faut attendre 36 degrés de liberté. Les 4 redondances sont de type "arbre" et puisque tous les angles sont égaux, elles s'expriment par la somme identiquement nulle des six coordonnées de déformation autour d'un atome de Carbone.

$$\sum_{i=1}^6 \alpha_i \equiv 0$$

Dans l'hypothèse du champ de forces d'Urey-Bradley modifié, il faut définir 23 constantes (23)

D'abord les constantes diagonales de :

- | | | |
|-----------------------------------|----|--------------------------|
| * <u>valence</u> (en md/Å) | 1. | $K_{CC} = 2.563$ |
| | 2. | $K_{CH} (CH_3) = 4.301$ |
| | 3. | $K_{CH} (CH_2) = 3.936$ |
| * <u>Déformation et répulsion</u> | 4. | $H_{CCC} = 0.287$ |
| (en md/Å) | 5. | $F_{CCC} = 0.369$ |
| | 6. | $H_{HCH} (CH_3) = 0.378$ |
| | 7. | $F_{HCH} (CH_3) = 0.195$ |
| | 8. | $H_{HCH} (CH_2) = 0.332$ |

- 9. $F_{\text{HCH}} (\text{CH}_2) = 0.279$
- 10. $H_{\text{CCH}} (\text{CH}_3) = 0.208$
- 11. $F_{\text{CCH}} (\text{CH}_3) = 0.385$
- 12. $H_{\text{CCH}} (\text{CH}_2) = 0.191$
- 13. $F_{\text{CCH}} (\text{CH}_2) = 0.537$

* torsion (md.A)

- 14. $Y_{\text{C} - \text{CH}_3} = 0.086$
- 15. $Y_{\text{CH}_2 - \text{CH}_2} = 0.107$

auxquelles il faut adjoindre les interactions (en md.A) (24) :

* trans

- 16. $t = 0.170$
- 17. $t' = 0.033$

* gauche

- 18. $g = 0.014$
- 19. $g' = 0.086$

* CH - - CH

- 20. $p = - 0.116$

* déformation CH₂

- 21. $\ell = 0.011$

* tension interne

La présence de redondances parmi les coordonnées des groupements CCH_3 ou CC_2H_2 nécessite la définition d'une tension interne κ qui s'appliquera à la fonction de seconde redondance. Dans la géométrie du tétraèdre parfait, la contribution à l'énergie potentielle de la tension interne sera :

$$\kappa \left[\sum_{i < j} \frac{3\sqrt{2}}{8} (\Delta \phi_{ij})^2 + \sum_{\substack{i \neq j \\ j < k}} \frac{\sqrt{2}}{2} (\Delta \phi_{ij}) (\Delta \phi_{ik}) \right]$$

22. $\text{Kappa} (\text{CH}_3) = 0.025$

23. $\text{Kappa} (\text{CH}_2) = 0.054$

Le traitement de ce problème dans un champ de forces aussi détaillé est facilité par la définition d'un espace de symétrie locale. Selon la nomenclature rappelée précédemment, les 36 coordonnées regroupées en espèces A' et A'' du groupe de symétrie locale C_s sont :

- 21 A' :
- 2 coordonnées de valence symétrique CH_3
 - 2 coordonnées de valence symétrique CH_2
 - 2 coordonnées de valence dégénérée CH_3
 - 2 coordonnées de déformation symétrique CH_3
 - 2 coordonnées de déformation dégénérée CH_3
 - 2 coordonnées de rotation dégénérée CH_3
 - 2 coordonnées de cisaillement CH_2
 - 2 coordonnées de balancement CH_2
 - 3 coordonnées de valence CC
 - 2 coordonnées de déformation CCC
- 15 A'' :
- 2 coordonnées de valence antisymétrique CH_2
 - 2 coordonnées de valence dégénérée CH_3
 - 2 coordonnées de déformation dégénérée CH_3
 - 2 coordonnées de rotation dégénérée CH_3
 - 2 coordonnées de rotation CH_2
 - 2 coordonnées de torsion CH_2
 - 3 coordonnées de torsion C-C

La transformation de la matrice F exprimée dans l'hypothèse Urey-Bradley dans le système des coordonnées locales établit des constantes de force qui caractérisent séparément chaque type de groupement. Ainsi nous voyons apparaître dans les expressions des constantes diagonales de déformation de symétrie locale présentées ici, les constantes diagonales du champ d'Urey-Bradley H et F mais aussi les termes d'interaction et surtout la tension interne $Kappa$. Il en est de même pour les constantes d'interaction mettant en jeu les déformations.

Pour le motif CH_3

$$\begin{aligned} - f(\text{def. sym}) &= 0.549049 (H_{HCH}) + 0.237619 (F_{HCC}) \\ &+ 0.839298 (H_{CCH}) + 0.322399 (F_{CCH}) \\ &+ 0.530329 (Kappa CH_3) \\ &= 0,584 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} - f(\text{def. deg}) &= 1,188097 (H_{HCH}) + 0.475238 (F_{HCH}) \\ &- 0,176777 (Kappa CH_3) \\ &= 0.534 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} - f(\text{rot. deg}) &= 1,678596 (H_{CCH}) + 0,644799 (F_{CCH}) \\ &- 0,176777 (Kappa CH_3) \\ &= 0,593 \end{aligned}$$

Pour le motif CH_2

$$\begin{aligned} - f(\text{cisaillement}) &= 0.950478 (H_{HCH}) + 0,380190 (F_{HCH}) \\ &+ 0.335719 (H_{CCH}) + 0.128960 (F_{CCH}) \\ &- 0,318198 (Kappa CH_2) \\ &= 0,538 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} - f(\text{balancement}) &= 1,678597 (H_{\text{CCH}}) + 0,64480 (F_{\text{CCH}}) \\ &+ 0,530330 (\text{Kappa } \text{CH}_2) - 2[\ell] \\ &= 0,674 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} - f(\text{rotation}) &= 1,678597 (H_{\text{CCH}}) + 0,64480 (F_{\text{CCH}}) \\ &+ 0,530330 (\text{Kappa } \text{CH}_2) + 2[\ell] \\ &= 0,717 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} - f(\text{torsion}) &= 1,678597 (H_{\text{CCH}}) + 0,644800 (F_{\text{CCH}}) \\ &= 0,883884 (\text{Kappa } \text{CH}_2) \\ &= 0,619 \end{aligned}$$

L'obtention d'un bon accord entre les fréquences calculées et observées sur cette molécule permet d'affiner les valeurs des constantes du champ d'Urey-Bradley modifié et d'en déduire les bonnes valeurs numériques dans le champ de symétrie locale.

On peut ajouter, pour le groupement CH_2 , les constantes de valence symétrique ou antisymétrique qui nous serviront ultérieurement :

$$f(\text{val. sym } \text{CH}_2) = 4,735$$

$$f(\text{val. antisym } \text{CH}_2) = 4,576$$

exprimées en mdyne/Å alors que les constantes de déformation proposées plus haut sont mesurées en mdyne. Å. Ces valeurs peuvent être utilisées pour décrire les groupements CH_2 ou CH_3 de même géométrie dans d'autres molécules sans tenir compte à nouveau des redondances "arbre" dont la connaissance n'aura été nécessaire qu'une seule fois pour établir ces valeurs.

C'est ce principe qui confère au champ de forces de symétrie locale sa propriété de transférabilité.

Aussi avons-nous pensé qu'il serait intéressant de voir si la même démarche pouvait être appliquée aux cycles afin de parvenir à travailler dans un espace de symétrie où le problème des redondances est déjà résolu.

Cette étude est détaillée dans le chapitre II où nous envisageons l'intérêt de la détermination des redondances d'une part pour le calcul des fréquences, d'autre part pour l'établissement de paramètres cinématiques et dynamiques transférables de la molécule de cyclohexane.

REMARQUE :

Les valeurs numériques des constantes de force sont exprimées en mdyne/Å^o, mdyne ou mdyne.Å^o. Ces unités ont été choisies en raison de la quantité impressionnante de travaux qui les utilisent. Néanmoins, il faut se souvenir que dans le système international les unités seraient le Newton/mètre, Newton ou Newton.mètre (Joule).

Aussi nous rappellerons que :

$$1 \text{ mdyne} = 10^{-8} \text{ N}$$

$$1 \text{ mdyne/Å}^{\circ} = 10^2 \text{ N/m}$$

$$1 \text{ mdyne.Å}^{\circ} = 10^{-18} \text{ J}$$

(22) T. SHIMANOUCI Pure. Appl. Chem. 7,131, (1963)

(23) M. SUZUKI et T. SHIMANOUCI J. Mol. Spectry 28, 394 (1968)

- CHAPITRE II -



DETERMINATION DE LA REDONDANCE ET DE LA SYMETRIE LOCALE
DE CYCLES NON PLANS .

CAS DU CYCLOHEXANE .

La molécule que nous avons choisie pour mener cette étude de cycles non plans est le cyclohexane dont les spectres de vibration étaient déjà bien connus par suite des nombreux travaux publiés sur ce sujet.

II.1. ANALYSE DES TRAVAUX ANTERIEURS

Depuis 1933, date du premier travail de spectroscopie généralement cité à propos du cyclohexane (1) , de très nombreuses publications sont parues sur ce sujet. Pourtant, il semble que les deux travaux majeurs du point de vue de l'analyse vibrationnelle soient ceux de Takahashi et Coll, (2) et de Snyder et Schachtschneider (3). A côté de cela, nous trouvons beaucoup d'articles qui concernent indirectement le cyclohexane puisqu'ils rapportent des études théoriques (mesure d'intensité (4), (5) fonction de corrélation (6), ...) ou plus techniques (7, 8) qui prennent comme référence les spectres infrarouges et Raman bien connus du cyclohexane. Enfin, de nombreux travaux se sont développés sur la structure du cyclohexane solide et de ses propriétés polymorphes (9, 10) ainsi que sur le cyclohexane en tant que solvant non polaire (11, 12).

En dehors de ces applications diverses, il faut aussi citer le travail expérimental et d'interprétation de Wiberg et Shrake (13) sur la molécule et ses dérivés isotopiques ainsi que celui de Forel et Garrigou-Lagrange (14).

Enfin, récemment une revue sur la spectroscopie de vibration des cycles moyens (15) consacre une large part au cyclohexane.

En rapport avec notre travail, il paraît surtout intéressant

d'analyser les références (2), (3), et (13) .

Dans les articles (2) et (3) , la géométrie choisie est celle du cycle "chaise" où tous les angles sont ceux du tétraèdre et les torsions autour des liaisons C-C valent 60° . Takahashi et Coll. (2) calculent les fréquences dans un champ de forces d'Urey-Bradley et proposent une description des modes à partir de la distribution d'énergie potentielle. Enfin, les constantes de couplage de Coriolis sont calculées.

Au contraire, Snyder et Schachtschneider (3) abordent le calcul dans un champ de forces de valence généralisé qui est testé sur 17 hydrocarbures dont le cyclohexane. Dans ce travail important, ce n'est pas tellement l'accord parfait sur une molécule qu'il faut rechercher, mais la concordance à mieux de 95% sur 308 fréquences observées.

Enfin, dans leurs travaux, Wiberg et Schrake (13) mesurent et attribuent les spectres du cyclohexane D_0 , D_{12} , D_4 et D_8 . Leur calcul en coordonnées normales permet de tester différents choix de constantes de force dans le champ de valence reposant sur la géométrie décrite par Davis et Hassel (16) par diffraction des électrons. Certaines fréquences sont attribuées à des "mouvements du cycle" sans que soit précisée davantage la signification de cette expression. Il nous apparaît surtout que, dans aucun des trois rapports (2), (3) et (13), n'est pris en compte le problème des redondances du cycle.

Wiberg et Schrake signalent clairement qu'ils ne les éliminent pas.

Takahashi et Coll. écrivent que les redondances sont éliminées "numériquement", enfin Snyder et Schachtschneider



CYCLOHEXANE D₀ 300°K

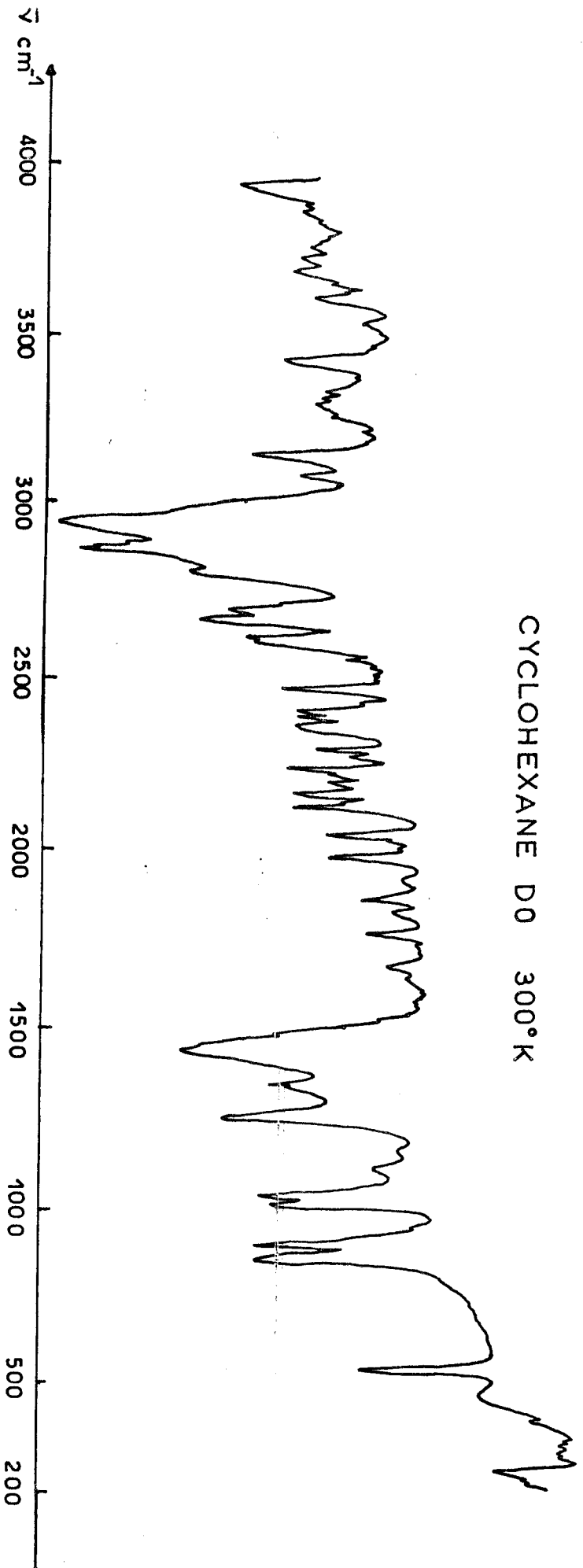
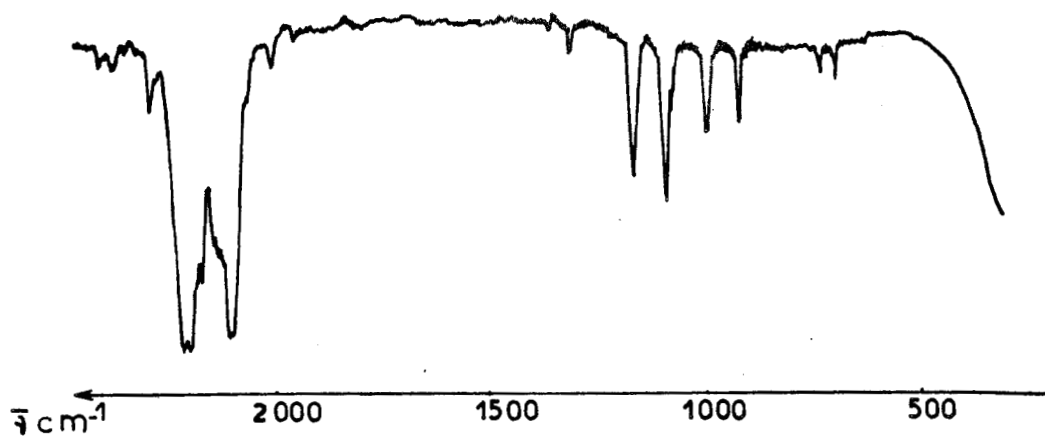


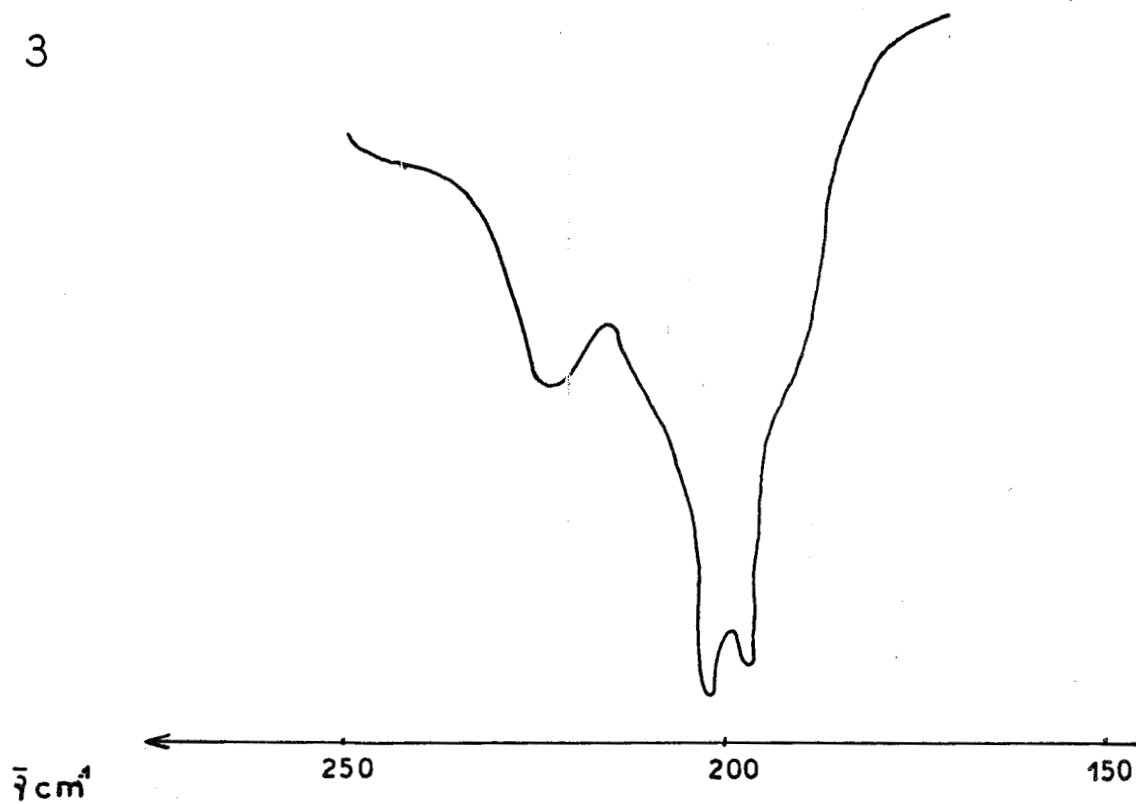
fig. 1

fig 2



CYCLOHEXANE D 12
300°K

fig 3



n'évoquent pas cette question puisque leur intérêt se porte vers un grand ensemble de molécules dont beaucoup sont linéaires. Cela justifie de choisir le cyclohexane comme référence pour déterminer avec précision les redondances cycliques afin d'établir les coordonnées de symétrie de l'espace réduit ($3N-6$). Les fréquences calculées, la description des modes et les constantes de force raffinées pourront alors être comparées aux résultats obtenus dans un espace redondant.

11.2. SPECTRES INFRA-ROUGE ET RAMAN

11.2.A. Spectres Infra-rouge

Les spectres infra-rouge du cyclohexane et de son homologue complètement deutérié ont été enregistrés à l'état liquide à température ambiante puisque c'est dans ces conditions que la molécule se présente au maximum dans la configuration "chaise". Cela nous permet de confirmer certains nombres d'onde des bandes d'absorption dans le domaine de l'Infra-rouge moyen et de préciser les raies qui, à notre connaissance, n'avaient pas été signalées (fig. 1 et 2). De même façon, nous avons pointé dans le spectre infra-rouge lointain du cyclohexane deutérié, une raie jusqu'alors non observée à 198 cm^{-1} (fig. 3).

11.2.B. Spectres Raman

Dans le même état, physique du composé, nous avons mesuré les nombres d'onde des modes actifs en diffusion ainsi que les taux de dépolarisation des raies (fig. 4 et 5). Ceci permet de

CYCLOHEXANE D0 300°K

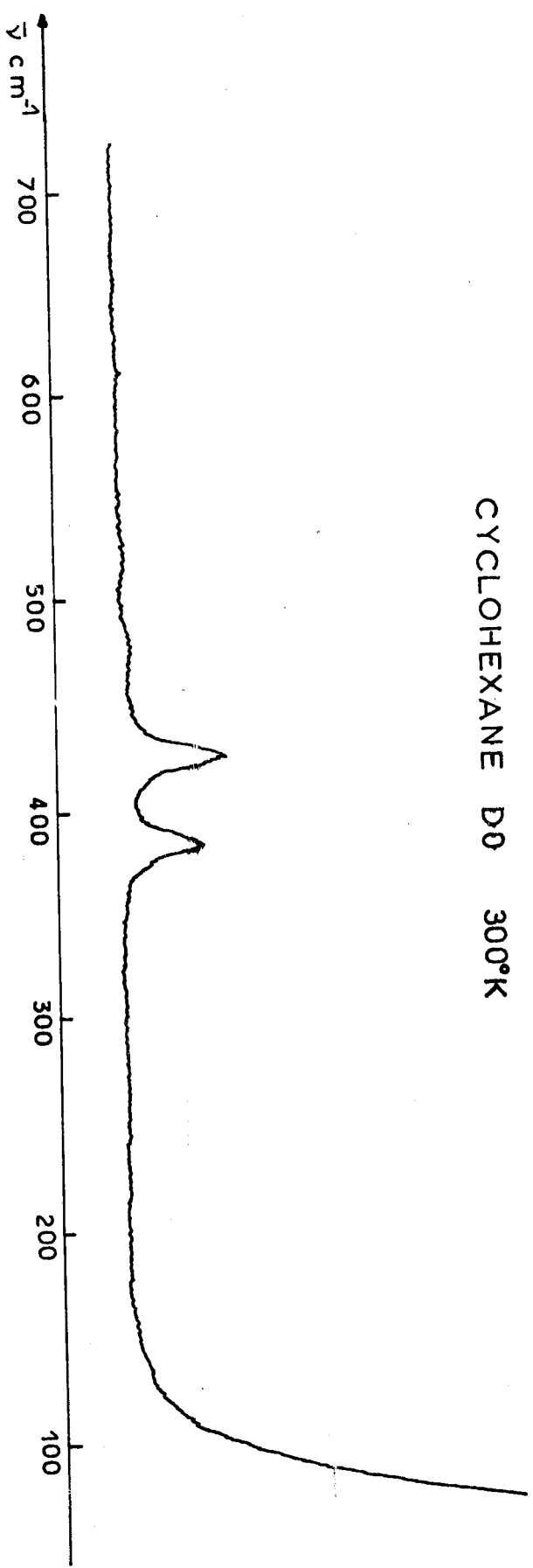


fig. 4 a





CYCLOHEXANE D0 300°K

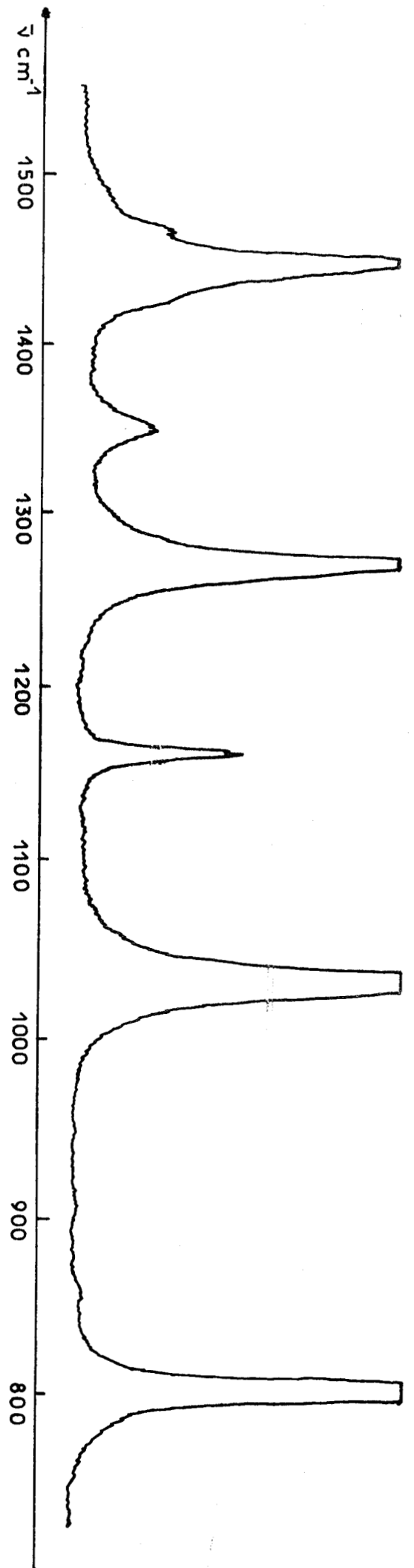


fig. 4 b

CYCLOHEXANE D0 300°K

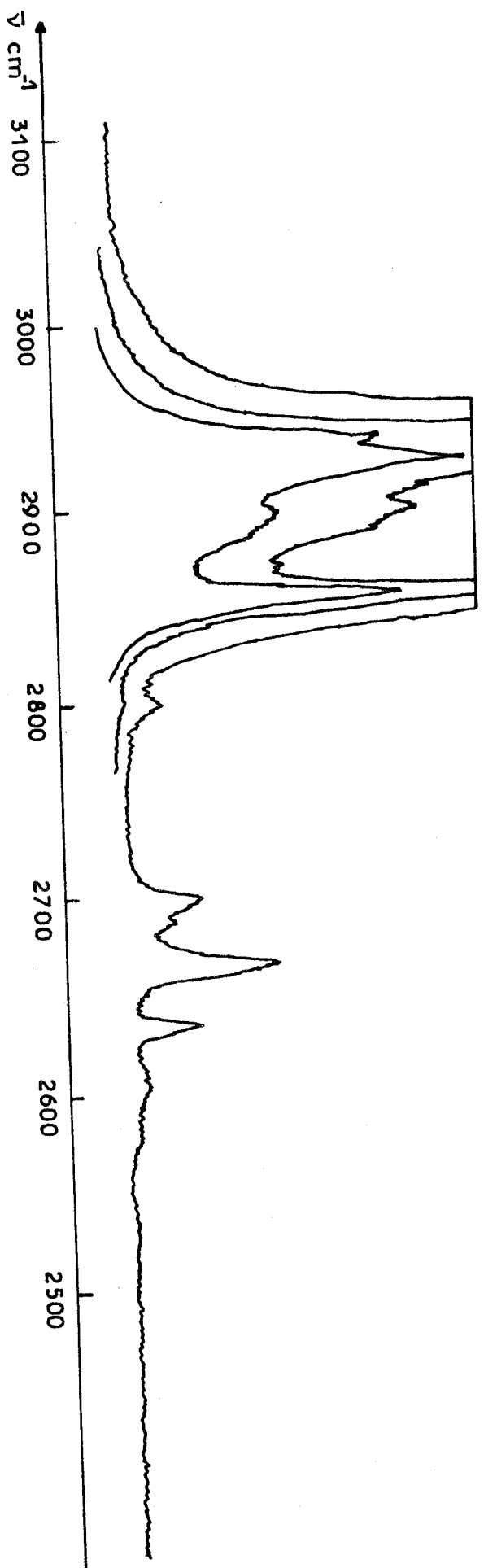


fig. 4 c



CYCLOHEXANE D 12
300°K

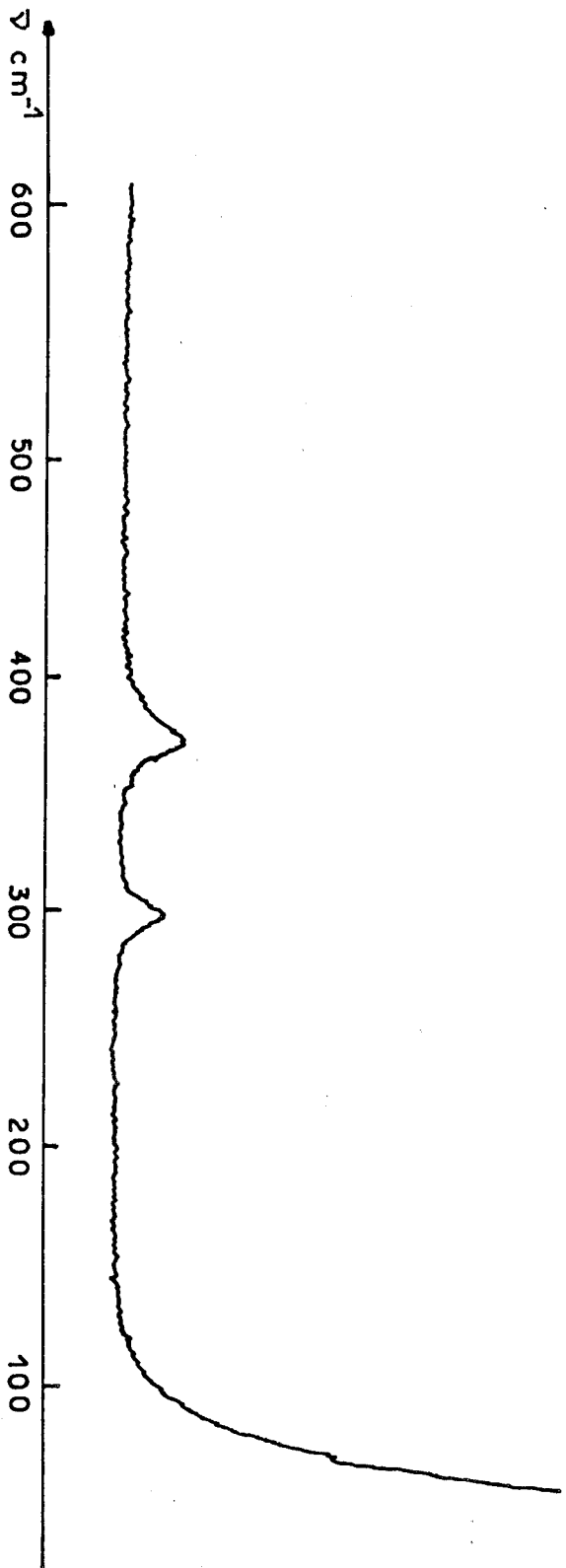


fig. 5a

300°K
CYCLOHEXANE D12

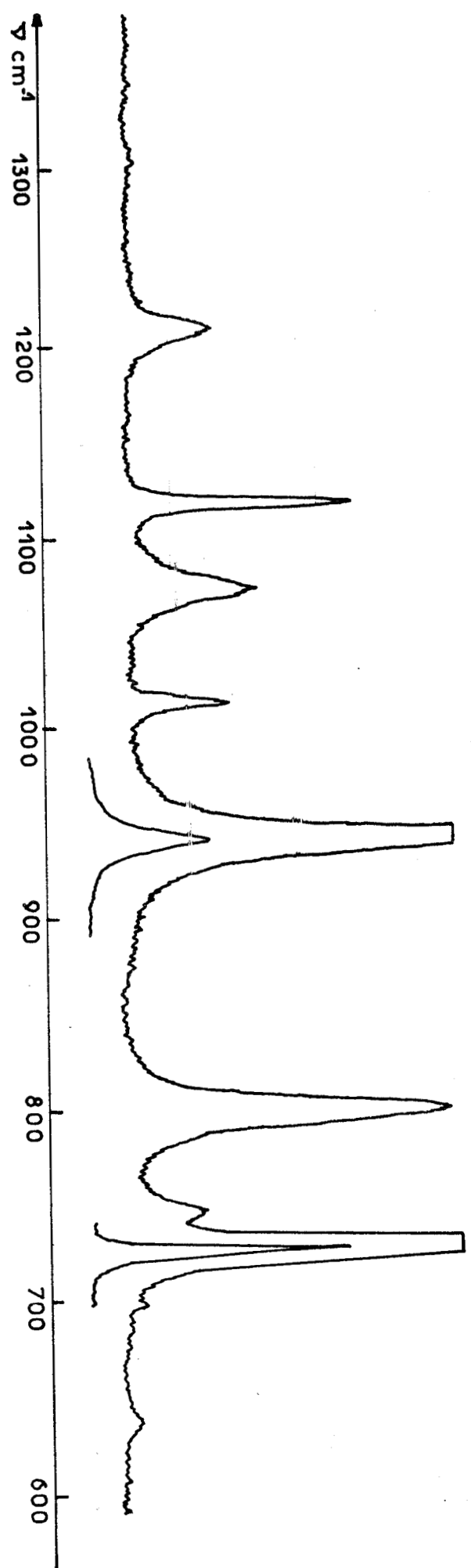


fig. 5 b





CYCLOHEXANE D12

300°K

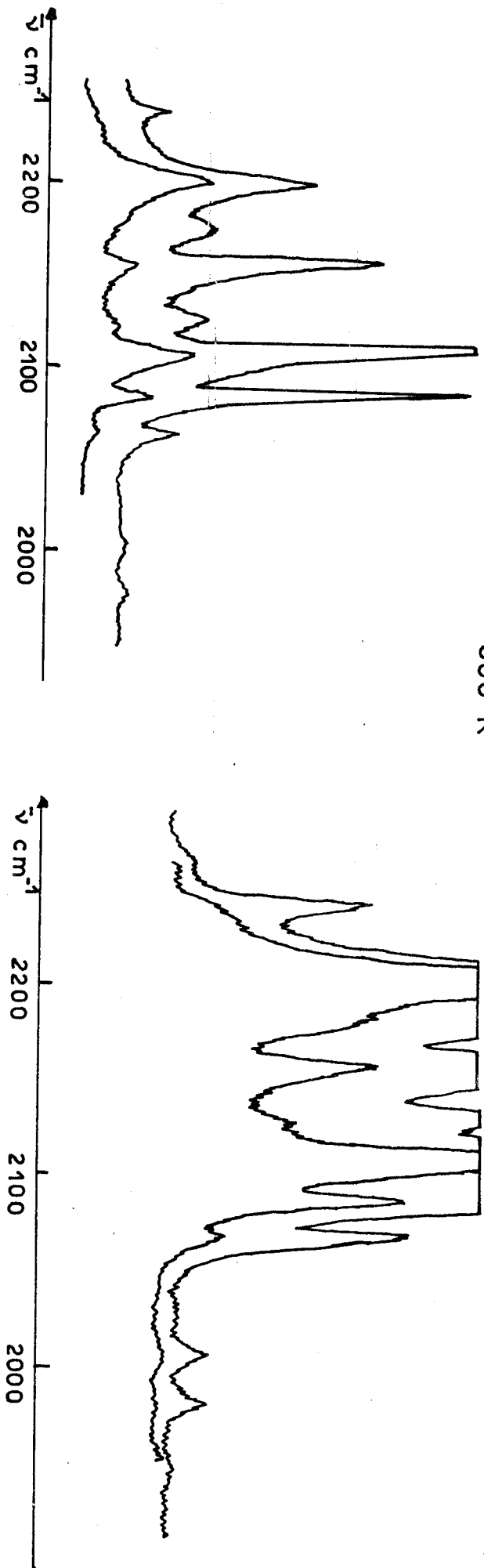


fig. 5c

compléter les tableaux de fréquences présentés dans la bibliographie.

II.3. SYSTEMES DE COORDONNEES

Au chapitre I, nous avons rappelé que l'analyse en coordonnées normales nécessitait la description de l'édifice moléculaire dans différents systèmes de coordonnées.

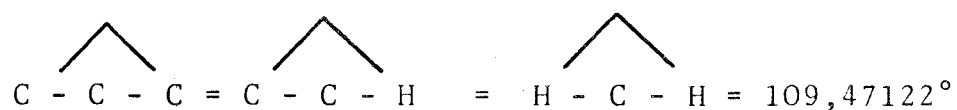
III.3.A. Coordonnées cartésiennes

Nous avons choisi comme géométrie de la molécule au repos, celle admise par Takahashi (2) afin de pouvoir mieux comparer nos résultats.

Les longueurs de liaison sont :

$$R_{C-C} = 1.54 \overset{\circ}{\text{Å}} \quad R_{C-H} = 1.09 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

Tous les angles sont considérés égaux à ceux du tétraèdre :



Les torsions autour d'une liaison C - C' représentées sur la figure 6 ont une valeur constante de 60°.

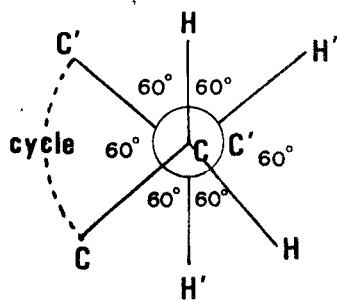


Fig 6

Les 54 coordonnées cartésiennes sont calculées par le programme GCCC .

II.3.B. Coordonnées internes

Pour décrire tous les déplacements élémentaires des 18 atomes, il faut définir :

- 18 coordonnées de valence pour les variations des longueurs des liaisons

$$C_i - C_j (s_{ij}) \text{ ou}$$

$$C_i - H (s_{C_i - H_1} \text{ et } s_{C_i - H_2})$$

- 36 coordonnées de déformation.

Pour chaque atome de carbone, nous distinguons une coordonnée α de déformation de l'angle C - C - C , une coordonnée β pour l'angle

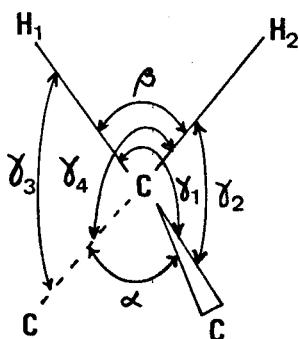


Fig 7

H - C - H et 4 γ pour les angles H - C - C (fig. 7).

- 6 coordonnées de torsion autour des liaisons C - C .
 A ce propos, il convient ici de faire une remarque. Ne voulant imposer aucune contrainte à priori au cours du calcul, nous avons d'abord défini pour chaque axe de torsion, 9 torsions élémentaires puisque nous avons de part et d'autre 3 substituants.

Au cours du traitement, nous avons constaté que les 9 torsions d'un même axe conservaient toujours le même coefficient numérique. Il nous a donc paru possible de réduire les 54 torsions élémentaires en 6 torsions moyennes selon (17) :

$$\tau_{ij} = \frac{1}{9} \sum_{k=1}^3 \sum_{\ell=1}^3 \tau_{kij\ell}$$

Dans ces conditions, l'espace des coordonnées internes est de dimension 60 alors que la molécule n'a que 48 degrés de liberté.

Il y a donc 12 redondances à éliminer.

11.3.C. Coordonnées de symétrie locale

A chaque sommet du cycle, le groupement $C_1C_2H_2$ possède la symétrie locale C_{2v} en écrivant les six coordonnées de déformation :

$$Red_i = (\alpha_i + \beta_i + \gamma_{i_1} + \gamma_{i_2} + \gamma_{i_3} + \gamma_{i_4}) / \sqrt{6}$$

$$b_i = (5\alpha_i - \beta_i - \gamma_{i_1} - \gamma_{i_2} - \gamma_{i_3} - \gamma_{i_4}) / \sqrt{30}$$

$$sc_i = (4\beta_i - \gamma_{i_1} - \gamma_{i_2} - \gamma_{i_3} - \gamma_{i_4}) / \sqrt{20}$$

$$wa_i = (\gamma_{i_1} + \gamma_{i_2} - \gamma_{i_3} - \gamma_{i_4}) / 2$$

$$tw_i = (\gamma_{i_1} - \gamma_{i_2} - \gamma_{i_3} + \gamma_{i_4}) / 2$$

$$ro_i = (\gamma_{i_1} - \gamma_{i_2} + \gamma_{i_3} - \gamma_{i_4}) / 2$$

Dans ce cas particulier où tous les angles sont égaux, la coordonnée Red_i est identiquement nulle, c'est la redondance. Les 5 autres coordonnées orthogonales à elle expriment les déformations angulaires du groupement.

Elles sont respectivement appelées déformation (b_i), cisaillement (sc_i), balancement (wa_i), torsion (tw_i), rotation (ro_i).

De la même manière, les coordonnées de valence des liaisons C - H sont combinées symétriquement et antisymétriquement par rapport au plan contenant les 3 atomes de carbone.

$$s_i^s = s_{C_i - H_1} + s_{C_i - H_2}$$

$$s_i^a = s_{C_i - H_1} - s_{C_i - H_2}$$

En définitive, le passage à la symétrie locale diminue de 6 unités la dimension de la redondance. Les 6 coordonnées surabondantes qui subsistent à ce stade sont dues au cycle. Leur détermination passe d'abord par l'établissement des coordonnées de symétrie de la molécule.

11.3.D. Coordonnées de symétrie

Dans la conformation "chaise" choisie, la molécule appartient au groupe D_{3d} . Les 54 coordonnées de symétrie locale

TABLEAU I

A_{1g}

$$S_1 = (s_1^s + s_2^s + s_3^s + s_4^s + s_5^s + s_6^s) / \sqrt{6}$$

$$S_2 = (s_1^a - s_2^a + s_3^a - s_4^a + s_5^a - s_6^a) / \sqrt{6}$$

$$S_3 = (sc_1 + sc_2 + sc_3 + sc_4 + sc_5 + sc_6) / \sqrt{6}$$

$$S_4 = (ro_1 - ro_2 + ro_3 - ro_4 + ro_5 - ro_6) / \sqrt{6}$$

$$S_5 = (s_{12} + s_{23} + s_{34} + s_{45} + s_{56} + s_{61}) / \sqrt{6}$$

$$S_6 = (b_1 + b_2 + b_3 + b_4 + b_5 + b_6) / \sqrt{6}$$

$$S_7 = (\tau_{12} - \tau_{23} + \tau_{34} - \tau_{45} + \tau_{56} - \tau_{61}) / \sqrt{6}$$

A_{1u}

$$S_8 = (wa_1 - wa_2 + wa_3 - wa_4 + wa_5 - wa_6) / \sqrt{6}$$

$$S_9 = (tw_1 + tw_2 + tw_3 + tw_4 + tw_5 + tw_6) / \sqrt{6}$$

$$S_{10} = (s_{12} - s_{23} + s_{34} - s_{45} + s_{56} - s_{61}) / \sqrt{6}$$

$$S_{11} = (\tau_{12} + \tau_{23} + \tau_{34} + \tau_{45} + \tau_{56} + \tau_{61}) / \sqrt{6}$$

A_{2g}

$$S_{12} = (wa_1 + wa_2 + wa_3 + wa_4 + wa_5 + wa_6) / \sqrt{6}$$

$$S_{13} = (tw_1 - tw_2 + tw_3 - tw_4 + tw_5 - tw_6) / \sqrt{6}$$

A_{2u}

$$S_{14} = (s_1^s - s_2^s + s_3^s - s_4^s + s_5^s - s_6^s) / \sqrt{6}$$

$$S_{15} = (s_1^a + s_2^a + s_3^a + s_4^a + s_5^a + s_6^a) / \sqrt{6}$$

$$S_{16} = (sc_1 - sc_2 + sc_3 - sc_4 + sc_5 - sc_6) / \sqrt{6}$$

$$S_{17} = (ro_1 + ro_2 + ro_3 + ro_4 + ro_5 + ro_6) / \sqrt{6}$$

$$S_{18} = (b_1 - b_2 + b_3 - b_4 + b_5 - b_6) / \sqrt{6}$$

E_g

$$S_{19} = (2 s_1^s - s_2^s - s_3^s + 2 s_4^s - s_5^s - s_6^s) / \sqrt{12}$$

$$S_{20} = (- s_2^s + s_3^s - s_5^s + s_6^s) / 2$$

$$S_{21} = (2 s_1^a + s_2^a - s_3^a - 2 s_4^a - s_5^a + s_6^a) / \sqrt{12}$$

$$S_{22} = (s_2^a + s_3^a - s_5^a - s_6^a) / 2$$

$$S_{23} = (2 sc_1 - sc_2 - sc_3 + 2 sc_4 - sc_5 - sc_6) / \sqrt{12}$$

$$S_{24} = (sc_2 - sc_3 + sc_5 - sc_6) / 2$$

$$S_{25} = (- wa_2 + wa_3 - wa_5 + wa_6) / 2$$

$$S_{26} = (-2 wa_1 + wa_2 + wa_3 - 2 wa_4 + wa_5 + wa_6) / \sqrt{12}$$



$$\begin{aligned}
S_{27} &= (2 r_{o1} + r_{o2} - r_{o3} - 2 r_{o4} - r_{o5} + r_{o6}) / \sqrt{12} \\
S_{28} &= (\quad - r_{o2} - r_{o3} \quad + r_{o5} + r_{o6}) / 2 \\
S_{29} &= (\quad \quad tw_2 + tw_3 \quad \quad - tw_5 - tw_6) / 2 \\
S_{30} &= (2 tw_1 + tw_2 - tw_3 + 2 tw_4 + tw_5 - tw_6) / \sqrt{12} \\
S_{31} &= (s_{12} - 2 s_{23} + s_{34} + s_{45} - 2 s_{56} + s_{61}) / \sqrt{12} \\
S_{32} &= (s_{12} \quad \quad - s_{34} + s_{45} \quad \quad - s_{61}) / 2 \\
S_{33} &= (2 b_1 - b_2 - b_3 + 2 b_4 - b_5 - b_6) / \sqrt{12} \\
S_{34} &= (\quad \quad b_2 - b_3 \quad \quad + b_5 - b_6) / 2 \\
S_{35} &= (- \tau_{12} - 2 \tau_{23} - \tau_{34} + \tau_{45} + 2 \tau_{56} + \tau_{61}) / \sqrt{12} \\
S_{36} &= (- \tau_{12} \quad \quad + \tau_{34} + \tau_{45} \quad \quad - \tau_{61}) / 2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E_u \quad S_{37} &= (2 s_1^s + s_2^s - s_3^s - 2 s_4^s - s_5^s + s_6^s) / \sqrt{12} \\
S_{38} &= (\quad \quad s_2^s + s_3^s \quad \quad - s_5^s - s_6^s) / 2 \\
S_{39} &= (2 s_1^a - s_2^a - s_3^a + 2 s_4^a - s_5^a - s_6^a) / \sqrt{12} \\
S_{40} &= (\quad - s_2^a + s_3^a \quad \quad - s_5^a + s_6^a) / 2 \\
S_{41} &= (2 sc_1 + sc_2 - sc_3 - 2 sc_4 - sc_5 + sc_6) / \sqrt{12} \\
S_{42} &= (\quad \quad sc_2 + sc_3 \quad \quad - sc_5 - sc_6) / 2 \\
S_{43} &= (\quad \quad wa_2 + wa_3 \quad \quad - wa_5 - wa_6) / 2 \\
S_{44} &= (- 2 wa_1 - wa_1 + wa_3 + 2 wa_4 + wa_5 - wa_6) / \sqrt{12} \\
S_{45} &= (2 r_{o1} - r_{o2} - r_{o3} + 2 r_{o4} - r_{o5} - r_{o6}) / \sqrt{12} \\
S_{46} &= (\quad - r_{o2} + r_{o3} \quad \quad - r_{o5} + r_{o6}) / 2 \\
S_{47} &= (\quad - tw_2 + tw_3 \quad \quad - tw_5 + tw_6) / 2 \\
S_{48} &= (- 2 tw_1 + tw_2 + tw_3 - 2 tw_4 + tw_5 + tw_6) / \sqrt{12} \\
S_{49} &= (s_{12} \quad \quad - s_{34} - s_{45} \quad \quad + s_{61}) / 2 \\
S_{50} &= (s_{12} + 2 s_{23} + s_{34} - s_{45} - 2 s_{56} - s_{61}) / \sqrt{12} \\
S_{51} &= (2 b_1 + b_2 - b_3 - 2 b_4 - b_5 + b_6) / \sqrt{12} \\
S_{52} &= (\quad \quad b_2 + b_3 \quad \quad - b_5 - b_6) / 2 \\
S_{53} &= (\tau_{12} \quad \quad - \tau_{34} + \tau_{45} \quad \quad - \tau_{61}) / 2 \\
S_{54} &= (\tau_{12} - 2 \tau_{23} + \tau_{34} + \tau_{45} - 2 \tau_{56} + \tau_{61}) / \sqrt{12}
\end{aligned}$$

TABLEAU I : COORDONNEES DE SYMETRIE DU CYCLOHEXANE

sont combinées linéairement selon les opérations de symétrie du groupe et on obtient 54 coordonnées de symétrie réparties respectivement en espèces selon $7 A_{1g}$, $4 A_{1u}$, $2 A_{2g}$, $5 A_{2u}$, $9 E_g$ et $9 E_u$. Le dénombrement des 48 modes normaux conduit à $6 A_{1g}$, $3 A_{1u}$, $2 A_{2g}$, $5 A_{2u}$, $8 E_g$ et $8 E_u$ ce qui permet de déduire l'espèce des redondances et aussi l'activité optique. Les coordonnées normalisées sont reportées au tableau I.

II.4. CALCUL DES FREQUENCES DANS L'ESPACE REDUIT A 3N-6 DIMENSIONS

Il a été montré au chapitre I que les relations de redondance du cycle étaient des combinaisons linéaires de coordonnées de symétrie. Pourtant cette fois, la situation est plus compliquée à cause de la présence de substituants et il paraît difficile d'établir analytiquement ces relations. Nous avons utilisé une méthode numérique dont nous détaillons ici le principe.

II.4.A. Expression des redondances et des coordonnées de symétrie non redondantes

L'utilisation du programme REDOND nécessite la définition de toutes les coordonnées participant à la redondance, c'est-à-dire qu'il ne faut ni en omettre, ni en définir trop afin que la dimension de l'espace de travail demeure aussi petite que possible. Le choix, à priori, de ces coordonnées n'est pas évident puisque les mouvements du cycle et notamment les torsions autour des axes C - C sont directement liés aux déplacements des atomes d'hydrogène.

Au contraire, le programme REDUND entreprend le calcul de façon plus générale, il traite en même temps toutes les coordonnées appartenant à la même espèce de symétrie. C'est donc cette technique que nous utilisons comme première approche du problème parce qu'elle permet d'établir, sans hypothèse préalable, l'expression des six coordonnées redondantes (tableau II). En plus, des coordonnées de symétrie propres au cycle (valence, déformation, torsion), nous notons l'intervention, au niveau des redondances, de coordonnées de symétrie locale qui caractérisent les mouvements des atomes d'hydrogène hors du plan contenant les trois atomes de carbone (rotation, torsion).

Mais il faut penser à ce stade que la détermination des six relations de redondance n'est qu'une étape puisqu'il nous intéresse davantage de construire les 48 coordonnées de symétrie de l'espace réduit. Nous avons constaté, au chapitre I, que la méthode REDOND conduit à des résultats plus simples puisqu'elle n'intervient que sur les coordonnées participant effectivement à la redondance.

Il faut, pour cette technique, définir les coordonnées cartésiennes qui présentent le degré d'indépendance maximum pour servir de base au calcul. Grâce au programme TESTSET, nous avons déterminé pour chaque bloc de symétrie, l'ensemble de coordonnées cartésiennes présentant la meilleure efficacité pour traiter le problème.

Le tableau III présente les 48 coordonnées définissant la base réduite dans laquelle est poursuivi le travail. L'étape ultérieure qui est la symétrisation et la diagonalisation de la matrice G constitue le principal test de la bonne définition des redondances. La résolution du problème des redondances

$$S_{A_{1g}}^{\text{Red}} = 0.447214 S_4 - 0.816496 S_6 + 0.365149 S_7$$

$$S_{A_{1u}}^{\text{Red}} = 0.365775 S_9 + 0.251924 S_{10} + 0.895960 S_{11}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} S_{Eg}^{\text{Red } 1} = + 0.454859 S_{27} + 0.262613 S_{29} + 0.415227 S_{33} - 0.742782 S_{35} \\ S_{Eg}^{\text{Red } 2} = + 0.454859 S_{28} + 0.262612 S_{30} + 0.415227 S_{34} - 0.742781 S_{36} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} S_{Eu}^{\text{Red } 1} = 0.267994 S_{45} - 0.051574 S_{47} - 0.568352 S_{49} - 0.733932 S_{51} + 0.252666 S_{53} \\ S_{Eu}^{\text{Red } 2} = 0.267994 S_{46} - 0.051576 S_{48} - 0.568352 S_{50} - 0.733930 S_{52} + 0.252666 S_{54} \end{array} \right.$$

TABLEAU II : EXPRESSION DES 6 REDONDANCES CYCLIQUES DU CYCLOHEXANE

A_{1g}

$$\text{SNOUV } 1 = S_1$$

$$\text{SNOUV } 2 = S_2$$

$$\text{SNOUV } 3 = S_3$$

$$\text{SNOUV } 4 = 0.894428 S_4 + 0.408249 S_6 - 0.182575 S_7$$

$$* \text{SNOUV } 5 = S_5$$

$$* \text{SNOUV } 6 = 0.408249 S_6 + 0.912871 S_7$$

A_{1u}

$$\text{SNOUV } 7 = S_8$$

$$\text{SNOUV } 8 = 0.930703 S_9 - 0.099008 S_{10} - 0.352120 S_{11}$$

$$* \text{SNOUV } 9 = 0.962669 S_{10} - 0.270681 S_{11}$$

A_{2g}

$$\text{SNOUV } 10 = S_{12}$$

$$\text{SNOUV } 11 = S_{13}$$

A_{2u}

$$\text{SNOUV } 12 = S_{14}$$

$$\text{SNOUV } 13 = S_{15}$$

$$\text{SNOUV } 14 = S_{16}$$

$$\text{SNOUV } 15 = S_{17}$$

$$* \text{SNOUV } 16 = S_{18}$$

E_g

$$\text{SNOUV } 17 = S_{19}$$

$$\text{SNOUV } 18 = S_{20}$$

$$\text{SNOUV } 19 = S_{21}$$

$$\text{SNOUV } 20 = S_{22}$$

$$\text{SNOUV } 21 = S_{23}$$

$$\text{SNOUV } 22 = S_{24}$$

$$\text{SNOUV } 23 = S_{25}$$

$$\text{SNOUV } 24 = S_{26}$$

$$\begin{aligned}
\text{SNOUV } 25 &= 0.890564 S_{27} - 0.134130 S_{29} - 0.212079 S_{33} + 0.379379 S_{35} \\
\text{SNOUV } 26 &= 0.890564 S_{28} - 0.134130 S_{30} - 0.212179 S_{34} + 0.379379 S_{36} \\
\text{SNOUV } 27 &= 0.955533 S_{29} - 0.143888 S_{33} + 0.257395 S_{36} \\
\text{SNOUV } 28 &= 0.955534 S_{30} - 0.143888 S_{34} + 0.257395 S_{36} \\
* \text{ SNOUV } 29 &= S_{31} \\
* \text{ SNOUV } 30 &= S_{32} \\
* \text{ SNOUV } 31 &= 0.872872 S_{33} + 0.487950 S_{35} \\
* \text{ SNOUV } 32 &= 0.872872 S_{34} + 0.487950 S_{36}
\end{aligned}$$

Eu

$$\begin{aligned}
\text{SNOUV } 33 &= S_{37} \\
\text{SNOUV } 34 &= S_{38} \\
\text{SNOUV } 35 &= S_{39} \\
\text{SNOUV } 36 &= S_{40} \\
\text{SNOUV } 37 &= S_{41} \\
\text{SNOUV } 38 &= S_{42} \\
\text{SNOUV } 39 &= S_{43} \\
\text{SNOUV } 40 &= S_{44} \\
\text{SNOUV } 41 &= 0.963421 S_{45} + 0.014346 S_{47} + 0.158098 S_{49} + 0.204157 S_{51} \\
&\quad - 0.070284 S_{53} \\
\text{SNOUV } 42 &= 0.963421 S_{46} + 0.014347 S_{48} + 0.158098 S_{50} + 0.204157 S_{52} \\
&\quad - 0.070284 S_{54} \\
\text{SNOUV } 43 &= 0.998568 S_{47} - 0.031626 S_{49} - 0.040839 S_{51} + 0.014059 S_{53} \\
\text{SNOUV } 44 &= 0.998567 S_{48} - 0.031627 S_{50} - 0.040840 S_{52} + 0.014060 S_{54} \\
* \text{ SNOUV } 45 &= 0.806834 S_{49} - 0.558603 S_{51} + 0.192307 S_{53}
\end{aligned}$$

$$* \text{ SNOUV } 46 = 0.806833 S_{50} - 0.558603 S_{52} + 0.192308 S_{54}$$

$$* \text{ SNOUV } 47 = 0.325514 S_{51} + 0.945537 S_{53}$$

$$* \text{ SNOUV } 48 = 0.325516 S_{52} + 0.945536 S_{54}$$

TABLEAU II : COORDONNEES DE SYMETRIE DANS LA BASE REDUITE

- * Les coordonnées notées d'un astérisque ne dépendent que du cycle et seront utilisées dans la suite de ce chapitre.

doit se traduire par la réduction de la dimension des sous-blocs carrés de la matrice G_S .

Par exemple, les 7 coordonnées initiales d'espèce A_{1g} (S_1, \dots, S_7) , définissent un premier bloc de dimension 7×7 et la diagonalisation fournira 6 valeurs propres non nulles et un "zéro". Lorsque le problème de la détermination des redondances a été bien traité, les 7 coordonnées A_{1g} ($SNOUV_1, \dots, SNOUV_6, Red A_{1g}$) symétrisent directement G_S en un bloc de dimension 6×6 conduisant aux 6 valeurs propres non nulles.

II.4.B. Définition du champ de forces

Nous avons déjà signalé notre intention de travailler dans un champ de forces de symétrie locale dans le double but de pouvoir transférer les résultats de travaux antérieurs et d'obtenir, pour cette molécule, des valeurs numériques utilisables pour de prochains calculs sur des cas semblables.

Pourtant, cette démarche est délicate puisque nous ne disposons de données qui sur les molécules chaînes que nous transposons à un cycle. Cela paraît légitime en ce qui concerne les constantes de force des substituants mais moins évident pour la partie cyclique de la molécule.

Afin de justifier cette façon de procéder, nous discuterons ultérieurement de l'évolution sous la contrainte de la fermeture du cycle des valeurs numériques choisies qui sont celles figurant dans la bibliothèque de données du programme MVIB (18). Elles sont le résultat du raffinement sur plusieurs molécules : butane, pentane, hexane, polyméthylène $D \emptyset$, polydeutérométhylène,

et de ce fait décrivent avec plus de précision le groupement CH_2 que nos résultats obtenus au chapitre I sur le seul exemple du butane.

Les constantes diagonales sont :

- pour le groupement $\text{C.C}_2\text{H}_2$

valence symétrique $f(ss) = 4.557$

valence antisymétrique $f(as) = 4.519$

cisaillement $f(sc) = 0.58089$

balancement $f(wa) = 0.64214$

rotation $f(ro) = 0.71568$

torsion $f(tw) = 0.65906$

- pour le cycle

valence $f(\text{val C} - \text{C}) = 4.416$

déformation $f(\text{déf C} - \text{C} - \text{C}) = 1.0048$

torsion $f(\text{TO C} - \text{C}) = 0.107$

Les constantes non diagonales caractérisent les interactions de toutes les coordonnées d'un groupement avec celles du même groupement ou du premier voisin. Pourtant leur nombre peut-être limité en considérant un principe physique bien connu, celui de la séparation du domaine des hautes et des basses fréquences : les mouvements de valence symétrique et antisymétrique des liaisons CH n'interagissent pas avec les autres mouvements. Envisageons d'abord les interactions du même mouvement de deux atomes de carbones voisins

$$f(\text{val C} - \text{C} , \text{val C} - \text{C}) = 0, 16761$$

$$f(\text{def C} - \text{C} - \text{C} , \text{def C} - \text{C} - \text{C}) = 0, 04685$$

$$f(\text{wa}, \text{wa}) = - 0, 01688$$

$$f(\text{ro}, \text{ro}) = - 0, 00312$$

$$f(\text{tw}, \text{tw}) = 0, 03062$$

puis les interactions de mouvements différents

$$f(\text{val C} - \text{C} , \text{def C} - \text{C} - \text{C}) = 0, 25525$$

$$f(\text{val C} - \text{C} , \text{wa}) = 0, 31062 = - f(\text{wa}, \text{val C} - \text{C})$$

$$f(\text{def C} - \text{C} - \text{C} , \text{sc}) = 0, 12712$$

$$f(\text{def C} - \text{C} - \text{C} , \text{wa voisin}) = 0, 00833 = -f(\text{wa}, \text{def C} - \text{C} - \text{C} \text{ voisin})$$

$$f(\text{def C} - \text{C} - \text{C} , \text{ro voisin}) = 0, 07337 = -f(\text{ro}, \text{def C} - \text{C} - \text{C} \text{ voisin})$$

$$f(\text{def C} - \text{C} - \text{C} , \text{tw voisin}) = 0, 07156 = -f(\text{tw}, \text{def C} - \text{C} - \text{C} \text{ voisin})$$

$$f(\text{wa}, \text{ro voisin}) = 0, 09042 = f(\text{ro}, \text{wa} \text{ voisin})$$

$$f(\text{wa}, \text{tw} \text{ voisin}) = 0, 01721 = -f(\text{tw}, \text{wa} \text{ voisin})$$

$$f(\text{ro}, \text{tw} \text{ voisin}) = - 0, 01988 = -f(\text{tw}, \text{ro} \text{ voisin})$$

Les unités sont la mdyne / \AA^{-1} pour les constantes diagonales de valence et d'interaction valence - valence, la mdyne pour les constantes d'interaction valence-déformation et la mdyne \AA pour les constantes diagonales de déformation et de torsion et d'interaction déformation - déformation. Les autres constantes d'interaction pour lesquelles nous ne disposons pas de valeurs numériques ont été prises initialement égales à zéro.

La matrice F construite dans l'espace des coordonnées locales est transformée dans le système non redondant des coordonnées de symétrie établies précédemment. On obtient ainsi la matrice F_S factorisée en blocs de symétrie à partir de

laquelle sont calculées les fréquences des modes de vibration.

II.4.C. Fréquences calculées

Les nombres d'onde calculés dans l'hypothèse précédemment définie de coordonnées de symétrie et de champ de forces présentent, dans une première approche, un accord assez grossier notamment pour les plus bas d'entre eux (de l'ordre de 1000 cm^{-1} ou inférieurs) qui seront attribués plus tard aux mouvements propres du cycle. Ce résultat n'est pas surprenant puisque nous avons transféré des données de molécules linéaires. Il a, donc, fallu changer certaines valeurs numériques pour parvenir aux nombres d'onde présentés aux tableaux IV et V. Nous discuterons de la signification physique de ces modifications dans le cadre du paragraphe suivant.

Pour l'instant, l'analyse des résultats permet de signaler que nous sommes parvenus à un accord entre valeurs observées et calculées qui se mesure par un écart moyen inférieur à 0,5% pour la molécule C_6H_{12} et à 1,7% pour son homologue deutérié C_6D_{12} .

Ce travail conduit aussi à proposer une description des modes de vibration selon le critère généralement retenu de la distribution d'énergie potentielle (PED) par rapport aux coordonnées de symétrie. Dans le but de comparer nos résultats avec les travaux antérieurs, nous avons dû recalculer la PED par rapport à l'ancien système de coordonnées (celles de l'espace redondant). Le programme "PED" effectue cette transformation et les résultats sont présentés au tableau VI.

TABLEAU IV : NOMBRES D'ONDE OBSERVES ET CALCULES POUR LE

CYCLOHEXANE D Ø

ESPECE	OBSERVES	CALCULES				
		CE TRAVAIL	REF 2	REF 3	REF I3	
A _{1g}	2939	2946	2890	2936	2934	2937
	2856	2848	2841	2857	2869	2858
	I465	I468	I479	I451	I460	I454
	II59	II60	II65	II66	II81	II58
	801	802	787	801	801	794
	384	384	376	374	363	319
A _{1u}	ia	I320	I381	I381	I341	I377
	ia	I283	II92	II37	II94	II36
	ia	958	I049	I094	I066	I095
A _{2g}	ia	I341	I427	I362	I325	I354
	ia	I201	I099	I079	I089	I087
A _{2u}	2930	2927	2903	2927	2920	2927
	2916	2914	2874	2855	2866	2855
	I450	I449	I481	I457	I453	I454
	II08	II08	923	I000	I032	I003
	537	537	528	521	528	524
E _g	2923	2927	2897	2925	2918	2925
	2898	2898	2867	2855	2866	2855
	I445	I447	I478	I456	I455	I454
	I349	I349	I383	I334	I341	I340
	I267	I267	I234	I248	I274	I241
	I029	I030	I070	I053	I038	I055
	787	787	778	788	776	780
	427	427	423	451	441	440
E _u	2943	2937	2890	2930	2925	2930
	2858	2864	2851	2856	2867	2856
	I460	I457	I476	I454	I458	I454
	I353	I353	I411	I348	I351	I345
	I258	I258	I249	I248	I259	I257
	903	902	936	913	877	888
	862	861	884	868	842	864
	248	248	234	229	263	195

BUS
LILLE

TABLEAU V : NOMBRE D'ONDE OBSERVES ET CALCULES POUR LE CYCLOHEXANE D12

ESPECE	OBSERVES	CALCULES		
		CE TRAVAIL	REF I3	
A _{1g}	2152	2215	2218	2213
	2082	2085	2106	2094
	1119	1147	1119	1064
	1014	983	1015	1017
	725	699	730	724
	298	300	273	246
A _{1u}	ia	1096	1181	1255
	ia	945	862	856
	ia	852	839	797
A _{2g}	ia	1103	1048	1067
	ia	892	771	771
A _{2u}	2197	2185	2182	2188
	2106	2116	2095	2086
	1085	1058	1073	1079
	913	905	907	881
	—	441	399	394
E _g	2197	2183	2176	2182
	2105	2106	2096	2088
	1215	1159	1207	1220
	1074	1068	1062	1063
	940	940	940	930
	796	849	794	786
	637	648	640	643
	373	374	379	378
E _u	2208	2197	2193	2195
	2097	2091	2100	2091
	1160	1178	1155	1140
	1065	1078	1066	1050
	988	958	987	993
	720	752	696	723
	686	696	672	668
	198	193	207	157



TABLEAU VI : DISTRIBUTION D'ENERGIE POTENTIELLE SELON L'ANCIEN SYSTEME DE COORDONNEES DE SYMETRIE (ISOTOPE D 0)

		FREQUENCES										
		COORDONNEES CALCULEES										
		29446	28448	14688	11660	802	384	1520	1283	958	1341	1201
A _{1g}	\$ ₁₁	0.000	0.999	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		
	\$ ₁₂	0.999	0.000	0.000	0.01	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		
	\$ ₁₃	0.000	0.000	0.94	0.000	0.05	0.02					
	\$ ₁₄	0.011	0.000	0.000	0.66	0.08	0.07					
	\$ ₁₅	0.000	0.000	0.07	0.11	0.85	0.00					
	\$ ₁₆	0.000	0.000	0.000	0.03	0.000	0.15					
	\$ ₁₇	0.000	0.000	0.000	0.04	0.05	0.74					
A _{1u}	\$ ₈							0.49	0.65	0.05		
	\$ ₉							0.47	0.29	0.01		
	\$ ₁₀							0.07	0.00	0.97		
A _{2g}	\$ ₁₁							0.03	0.02	0.01		
	\$ ₁₂									0.89	0.11	
	\$ ₁₃									0.11	0.89	

TABLEAU VI (SUITE)



	2927	2914	1449	1108	537	2927	2898	1447	1349	1267	1030	787	427
A_{2u}													
S_{14}	0.05	0.94	0.00	0.00	0.00								
S_{15}	0.94	0.05	0.00	0.00	0.00								
S_{16}	0.00	0.00	1.02	0.00	0.03								
S_{17}	0.00	0.00	0.00	0.88	0.12								
S_{18}	0.00	0.00	0.00	0.12	0.92								
E_g													
S_{19}						0.00	0.99	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S_{21}						0.99	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S_{23}						0.00	0.00	0.99	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
S_{25}						0.00	0.00	0.00	0.77	0.31	0.01	0.02	0.00
S_{27}						0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.13	0.49	0.13
S_{29}						0.00	0.00	0.00	0.19	0.61	0.04	0.03	0.00
S_{31}						0.00	0.00	0.00	0.12	0.01	0.64	0.34	0.02
S_{33}						0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.69
S_{35}						0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.07	0.12

TABLEAU VI (SUITE)

		FREQUENCES							
		2937	2864	1457	1353	1058	902	861	248
E _u	S ₃₇	0.00	0.99	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	S ₃₉	0.99	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	S ₄₁	0.00	0.00	0.93	0.02	0.04	0.01	0.01	0.01
	S ₄₃	0.00	0.00	0.01	0.95	0.02	0.01	0.04	0.00
	S ₄₅	0.01	0.00	0.00	0.03	0.03	0.49	0.77	0.23
	S ₄₇	0.00	0.00	0.03	0.01	0.85	0.06	0.02	0.01
	S ₄₉	0.00	0.00	0.03	0.04	0.01	0.24	0.16	0.00
	S ₅₁	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.11	0.01	0.10
	S ₅₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.10	0.08	0.63



II.4.D. Discussion

L'ensemble des résultats que nous venons de présenter, permet une discussion selon plusieurs aspects.

D'abord nous avons signalé que la mise en place des fréquences de certains modes, notamment ceux dont l'attribution montre qu'ils sont essentiellement dus aux vibrations du cycle, a nécessité de nouvelles valeurs pour les constantes de force.

Essentiellement, ce sont les quantités numériques attachées aux coordonnées internes du cycle qui sont perturbées :

$$f(\text{val C} - \text{C}) = 3.895$$

$$f(\text{def C} - \text{C} - \text{C}) = 1.031$$

$$f(\text{TO C} - \text{C}) = 0.323$$

ainsi que les interactions suivantes :

$$f(\text{val C} - \text{C} , \text{val C} - \text{C}) = 0.428$$

$$f(\text{def C} - \text{C} - \text{C} , \text{def C} - \text{C} - \text{C}) = 0.152$$

$$f(\text{TO C} - \text{C} , \text{TO C} - \text{C}) = 0.138$$

$$f(\text{RO} , \text{TO C} - \text{C}) = 0.290$$

Nous noterons un léger affaiblissement de la constante de valence mais surtout une valeur très grande de la constante de torsion. Ce résultat s'interprète logiquement par la nature cyclique de la molécule. En effet, nous avons transféré une valeur (0, 107 mdyne . Å) de molécule linéaire qui se caractérise par une grande liberté des extrémités et par suite de la

rotation interne. Au contraire, dans le cycle, on peut considérer que les "extrémités" sont fixées puisqu'elles se rejoignent ce qui confère au modèle une plus grande rigidité. Ce résultat reste néanmoins inférieur à la constante de torsion trouvée pour le benzène (19) , cycle plan où les contraintes à la rotation interne sont encore plus fortes. On peut remarquer aussi que dans ce cycle où le nombre d'atomes est assez réduit, la courbure très accentuée provoque une augmentation des valeurs de nombreuses constantes d'interaction, cela traduit une proximité des motifs qui n'existe pas dans les molécules linéaires.

Dans un deuxième temps, la discussion peut être poursuivie par la comparaison de nos résultats à ceux des travaux antérieurs. Nous pouvons constater que les fréquences calculées pour le cyclohexane D_0 , sont, de façon générale, tant en hautes qu'en basses fréquences, en meilleur accord avec les nombres d'onde obtenus (tableau IV). Pour le composé deutérié, le glissement des fréquences ne s'explique pas complètement par l'effet de masse et nous devons modifier certaines valeurs relatives du groupement CD_2 :

$$f(ss) = 4.602$$

$$f(as) = 4.558$$

$$f(sc) = 0.561$$

$$f(wa) = 0.755$$

$$f(ro) = 0.955$$

$$f(tw) = 0.752$$

pour obtenir les résultats reportés au tableau V.

Mais la différence essentielle avec le travail de Takahashi (2)

a été constatée à propos de la description par la distribution d'énergie potentielle. On observe plusieurs discordances importantes qui peuvent conduire, comme pour la raie à 384 cm^{-1} de l'espèce A_{1g} , à proposer un mouvement de déformation que nous contredisons au profit d'une torsion du cycle. Nous nous sommes interrogés sur cette contradiction et pour répondre à cette question, nous avons fait le calcul dans le champ de forces de symétrie locale sans éliminer les redondances du cycle, c'est-à-dire sur la base des 54 coordonnées du tableau I. Cette démarche permettait en outre de faire le point sur l'apport des redondances, troisième motivation de la discussion. On peut dire que nous retrouvons les mêmes fréquences ce qui paraît logique puisque ces valeurs numériques dépendent exclusivement de la description cinématique ou dynamique qui est faite du modèle et non pas de la technique de codification si toutefois celle-ci est cohérente. Il faut aussi signaler que le raffinement des constantes de force de symétrie locale conduit au même résultat que les redondances soient éliminées ou non. Enfin, la distribution d'énergie potentielle sans réduction de l'espace de travail est en accord avec la proposition de Takahashi, contredisant nos propres valeurs obtenues quand les redondances sont enlevées.

Or, ces résultats sont eux-mêmes confirmés par un traitement complet réalisé dans la base des vecteurs propres établis par le programme REDUND. A l'issue de ce calcul dans l'espace réduit, le retour au système des 54 coordonnées du tableau I confirme la distribution d'énergie potentielle présentée sur le tableau VI.

Nous en déduisons que les différences obtenues sur la distribution d'énergie potentielle sont liées à l'élimination ou

non des redondances. Or, il faut rappeler que les coefficients de PED dépendent à la fois des termes de la matrice F_S et de la matrice L_S qui transforme l'espace des modes normaux dans l'espace des coordonnées de symétrie.

$$S = L_S Q$$

Etant revenu dans la base des 54 coordonnées de départ (tableau I), la comparaison des résultats montre que les éléments de L_S sont identiques que les redondances aient été enlevées ou pas, ce qui n'est pas observé pour les termes de F_S . En fait, l'explication est plus mathématique que physique. Elle tient à la méthode de diagonalisation en deux temps, d'abord la matrice G , puis la matrice F , à partir de l'espace où G est matrice unité. Or, quand la matrice G n'est pas réduite, des valeurs propres nulles apparaissent et la transformation de F dans cet espace aboutit à des indéterminations sur les lignes et colonnes affectées par les vecteurs propres décrivant les valeurs propres nulles de G . La solution est donc bien de définir l'espace où G n'est pas singulière, c'est-à-dire, résoudre le problème des redondances et choisir F de même dimension. Cette réduction revient à considérer que les éléments indéterminés associés aux redondances sont nuls (20).

Cette hypothèse est très importante pour les travaux où le calcul des valeurs des constantes de force est mené directement dans l'espace de symétrie (21). Ce n'était pas jusqu'alors notre cas en ce qui concerne le cycle puisque nous n'avons pu définir, faute de valeurs numériques, que des constantes

attachées aux différents types de coordonnées internes. C'est d'ailleurs ce choix qui entraîne que le raffinement mené dans une base réduite ou non, se déroule de manière tout à fait identique. Mais, inversement, si nous voulons maintenant obtenir des résultats qui ne soient plus attachés individuellement aux coordonnées internes mais à l'unité que constitue le groupement cyclique, il faut se placer dans l'espace de symétrie du cycle et comme nous le verrons, dans le paragraphe suivant, la détermination des redondances devient indispensable pour aborder le problème.

11.5. NOTION DE SYMETRIE LOCALE D'UN CYCLE

Si la symétrie locale existe pour un cycle, cela veut dire que nous disposons pour le décrire, de grandeurs cinématiques et dynamiques :

- qui ne dépendent que des éléments propres au cycle indépendamment des substituants.
- que nous retrouverons pour toute molécule qui contiendrait un cycle de même géométrie.

11.5.A. Coordonnées de symétrie locale du cycle du cyclohexane

Une des difficultés du traitement des redondances dans le cas d'un cycle substitué comme le cyclohexane a été signalée précédemment : c'est l'intervention de coordonnées propres aux substituants dans la redondance. Aussi peut-on dire que la redondance n'est pas exclusivement un problème du cycle. Les relations établies sur le squelette C_6 de même géométrie ne

sont pas adaptées pour décrire l'espace réduit de la molécule $C_6 H_{12}$.

Pourtant, lorsque cette réduction est faite, on retrouve parmi les 48 coordonnées proposées au tableau III , 12 relations qui ne dépendent dans leur écriture que du cycle (notées d'un astérisque).

Sont-elles caractéristiques du cycle ? Il suffit pour répondre à cette question de comparer ces équations aux 12 coordonnées obtenues pour le cycle à 6 atomes de carbone traité au chapitre I . Un examen comparatif rapide montre que les mêmes types de mouvements apparaissent dans les coordonnées de symétrie respectives, parfois avec les mêmes coefficients numériques mais le plus souvent avec des coefficients numériques voisins et ceci, quand les coordonnées nouvelles concernent les déformations du cycle. Or, il faut penser que les coordonnées de déformation b_i sont définies localement de façon différente dans les deux cas :

- pour le cycle seul : $b_i = \alpha_i$

- pour la molécule de cyclohexane : $b_i = \frac{1}{\sqrt{30}} (5\alpha_i - \beta_i - \gamma_{1i} - \gamma_{2i} - \gamma_{3i} - \gamma_{4i})$

ce qui introduit des coefficients de normalisation différents.

Nous avons vérifié numériquement que, malgré les différences formelles de coefficients, les 12 relations étaient bien identiques. Nous reproduisons ici la démarche de ce calcul pour la coordonnée de type A_{1g} (SNOUV 2 du cycle C_6 , SNOUV 6 du cyclohexane).

D'abord, il faut tenir compte de la part de la coordonnée interne α_i de déformation de l'angle du cycle dans la coordonnée de déformation b_i . Le coefficient numérique doit être multiplié par $\sqrt{\frac{5}{6}}$ et donc chaque coordonnée α_i sera affectée d'un facteur $0.408249 \times \sqrt{\frac{5}{6}} \times \sqrt{\frac{1}{6}} = 0.152145$ dans SNOUV 6 ($C_6 H_{12}$) et $0.377966 \times \frac{1}{\sqrt{6}} = 0.154304$ dans SNOUV 2 (C_6) tandis que pour les torsions τ_i les coefficients sont :

$$0.912871 \times \frac{1}{\sqrt{6}} = 0.372678 \text{ dans SNOUV 6 } (C_6 H_{12}) \text{ et } 0.925820 \times \frac{1}{\sqrt{6}} = 0.377964$$

On pourra vérifier que ces nombres sont proportionnels deux à deux et que le rapport constant des coefficients d'un α_i et d'un τ_i est $\sqrt{6}$, ce que nous avons établi en construisant analytiquement la redondance A_{1g} du cycle C_6 .

Cela démontre, en outre, l'identité des deux coordonnées considérées et un rapide examen des constantes de normalisation permet d'expliquer les différences numériques qui subsistent.

La coordonnée SNOUV 6 de $C_6 H_{12}$ étant écrite avant normalisation sous la forme

$$A \sum_{i=1}^6 \left(\alpha_i - \frac{\beta_i + \gamma_{1i} + \gamma_{2i} + \gamma_{3i} + \gamma_{4i}}{5} \right) + B \sum_{i=1}^6 (-1)^{i-1} \tau_i$$

ou

$$\sum_{i=1}^6 \left(\alpha_i - \frac{\beta_i + \gamma_{1i} + \gamma_{2i} + \gamma_{3i} + \gamma_{4i}}{5} \right) + \frac{B}{A} \sum_{i=1}^6 (-1)^{i-1} \tau_i$$

sera normalisée par $\sqrt{\frac{36}{5} + 6 \frac{B^2}{A^2}}$

tandis que SNOUV 2 du cycle C_6 d'abord sous la forme :

$$A' \sum_{i=1}^6 \alpha_i + B' \sum_{i=1}^6 (-1)^{i-1} \tau_i$$

ou

$$\sum_{i=1}^6 \alpha_i + \frac{B'}{A'} \sum_{i=1}^6 (-1)^{i-1} \tau_i$$

est normalisée par $\sqrt{6 + 6 \left(\frac{B'}{A'}\right)^2}$

sachant que $\frac{B}{A} = \frac{B'}{A'} = \sqrt{6}$ on obtient les coefficients de normalisation respectifs $\sqrt{\frac{216}{5}}$ et $\sqrt{42}$ et on vérifie que

$$0.152145 \times \sqrt{\frac{216}{210}} = 0.154303$$

$$0.372678 \times \sqrt{\frac{216}{210}} = 0.377964$$

Le calcul pourrait être traité de façon similaire pour les coordonnées dégénérées d'espèce E_g et E_u dont les coefficients sont différents quand elles font intervenir les déformations.

Ainsi, nous trouvons 12 coordonnées caractéristiques du cycle à 6 chaînons puisqu'elles ne font intervenir que des coordonnées internes du cycle et qu'elles sont engendrées de façon identique à partir du cycle seul ou d'une molécule cyclique portant des substituants. Mais l'interrogation qui apparaît alors, porte sur le sens des coordonnées qui ne sont pas propres au cycle et qui sont affectées par la redondance.

Ainsi, dans le bloc de symétrie A_{1g} , la coordonnée de rotation S_4 devient

$$\text{SNOUV } 4 = 0.894428 S_4 + 0.408249 S_6 - 0.182575 S_7$$

On peut comparer les coefficients des termes S_6 et S_7 à ceux qu'ont ces coordonnées dans la relation de redondance :

$$S_{A_{1g}}^{\text{Red}} = 0.447214 S_4 - 0.816496 S_6 + 0.365149 S_7 \equiv 0$$

et on constate qu'ils sont respectivement proportionnels.

Aussi en écrivant :

$$\text{SNOUV } 4 = \underbrace{\text{SNOUV } 4 + \frac{S_{A_{1g}}}{2}}_0 = 1.118035 S_4 + 0.0 S_6 + 0.0 S_7$$

on montre que la coordonnée SNOUV 4 est purement une coordonnée de rotation qui est indépendante des mouvements du cycle. Si sa présentation est compliquée, cela n'est du qu'à la volonté de travailler dans une base orthogonale. Un cycle à N atomes possède donc bien $3N-6$ coordonnées de symétrie caractéristiques du groupement qu'il constitue et transférables avec lui.

Nous les appellerons coordonnées de symétrie locale du cycle.

Nous les présentons sous leur forme développée mais normalisée dans le tableau VII. Leur mise en évidence repose comme pour les groupements "arbre" sur la détermination des conditions de redondance qui peuvent être établies à partir de la totalité de la molécule étudiée ou du cycle seulement.

Nous verrons, plus loin, l'énorme avantage de cette proposition pour l'étude de grosses molécules non symétriques.

TABLEAU VII : COORDONNEES DE SYMETRIE LOCALE DU CYCLE DU CYCLOHEXANE

$$A_{1g} \quad n^{\circ}1 \quad SL \ 1 = 0.408248 (s_{12} + s_{23} + s_{34} + s_{45} + s_{56} + s_{61})$$

$$n^{\circ}2 \quad SL \ 2 = 0.166666 (b_1 + b_2 + b_3 + b_4 + b_5 + b_6)$$

$$+ 0.372678 (\tau_{12} - \tau_{23} + \tau_{34} - \tau_{45} + \tau_{56} - \tau_{61})$$

$$A_{1u} \quad n^{\circ}3 \quad SL \ 3 = 0.393007 (s_{12} - s_{23} + s_{34} - s_{45} + s_{56} - s_{61})$$

$$- 0.110505 (\tau_{12} + \tau_{23} + \tau_{34} + \tau_{45} + \tau_{56} + \tau_{61})$$

$$A_{2u} \quad n^{\circ}4 \quad SL \ 4 = 0.408248 (b_1 - b_2 + b_3 - b_4 + b_5 - b_6)$$

$$E_g \quad n^{\circ}5 \quad SL \ 5(a) = 0.288675 (s_{12} - 2 s_{23} + s_{34} + s_{45} - 2 s_{56} + s_{61})$$

$$n^{\circ}6 \quad SL \ 5(b) = 0.5 (s_{12} - s_{34} + s_{45} - s_{61})$$

$$n^{\circ}7 \quad SL \ 6(a) = 0.251976 (2 b_1 - b_2 - b_3 + 2 b_4 - b_5 - b_6)$$

$$+ 0.140859 (- \tau_{12} - 2 \tau_{23} - \tau_{34} + \tau_{45} + 2 \tau_{56} + \tau_{61})$$

$$n^{\circ}8 \quad SL \ 6(b) = - 0.436436 (b_2 - b_3 + b_5 - b_6)$$

$$- 0.243975 (- \tau_{12} + \tau_{34} + \tau_{45} - \tau_{61})$$

$$E_u \quad n^{\circ}9 \quad SL \ 7(a) = 0.403416 (s_{12} - s_{34} - s_{45} + s_{61})$$

$$- 0.161254 (2 b_1 + b_2 - b_3 - 2 b_4 - b_5 + b_6)$$

$$+ 0.096153 (\tau_{12} - \tau_{34} + \tau_{45} - \tau_{61})$$

$$n^{\circ}10 \quad SL \ 7(b) = 0.232855 (s_{12} + 2 s_{23} + s_{34} - s_{45} - 2 s_{56} - s_{61})$$

$$- 0.279401 (b_2 + b_3 - b_5 - b_6)$$

$$+ 0.055514 (\tau_{12} - 2 \tau_{23} + \tau_{34} + \tau_{45} - 2 \tau_{56} + \tau_{61})$$

$$n^{\circ}11 \quad SL \ 8(a) = 0.093968 (2 b_1 + b_2 - b_3 - 2 b_4 - b_5 + b_6)$$

$$+ 0.472768 (\tau_{12} - \tau_{34} + \tau_{45} - \tau_{61})$$

$$n^{\circ}12 \quad SL \ 8(b) = 0.162758 (b_2 + b_3 - b_5 - b_6)$$

$$+ 0.272952 (\tau_{12} - 2 \tau_{23} + \tau_{34} + \tau_{45} - 2 \tau_{56} + \tau_{61})$$

Enfin, la connaissance de ces coordonnées de symétrie locale permet de décrire les contraintes dynamiques du cycle dans cet espace où le problème des redondances est résolu.

11.5.B. Champ de forces de symétrie locale du cycle du cyclohexane

Plutôt que de définir comme nous l'avons fait jusqu'à présent des constantes de force pour chaque type de coordonnées internes, il est préférable d'associer les contraintes aux 12 mouvements élémentaires du cycle. Compte-tenu de la dégénérescence de certains types de mouvement pour ce cycle de symétrie D_{3d} , il faudra définir 8 constantes diagonales distinctes en supposant que, pour les deux composantes d'un mode doublement dégénéré, les valeurs sont égales.

En ce qui concerne les constantes d'interaction, leur nombre est limité par la symétrie de la molécule. Comme il est présenté sur le tableau VIII, on ne définira une interaction qu'entre les coordonnées de symétrie de même espèce, ce qui diminue considérablement le nombre de paramètres propres au cycle et transférables avec lui. Finalement, nous donnons les valeurs numériques de 8 constantes diagonales et de 3 constantes d'interaction.

TABLEAU VIII : CHAMP DE FORCES DE SYMETRIE LOCALE DU CYCLE DU CYCLOHEXANE

.1)	f(SL1,SL2)								
	f(SL2)								
		f(SL3)							
			f(SL4)						
				f(SL5)		f(SL5,SL6)			
					f(SL5)				
						f(SL6)			
							f(SL6)		
								f(SL7)	
									f(SL7,SL8)
								f(SL7)	
									f(SL8)
									f(SL8)



$$f(\text{SL } 1) = 4.753$$

$$f(\text{SL } 2) = 0.261$$

$$f(\text{SL } 3) = 2.859$$

$$f(\text{SL } 4) = 0.728$$

$$f(\text{SL } 5) = 3.466$$

$$f(\text{SL } 6) = 0.780$$

$$f(\text{SL } 7) = 2.792$$

$$f(\text{SL } 8) = 0.290$$

$$f(\text{SL } 1, \text{SL } 2) = 0.288$$

$$f(\text{SL } 5, \text{SL } 6) = 0.223$$

$$f(\text{SL } 7, \text{SL } 8) = 0.065$$

Nous avons vu, au chapitre précédent, à propos du butane, que ces valeurs numériques établies dans un espace réduit de symétrie, sont affranchies de tous les problèmes de correction inhérents à l'existence de coordonnées redondantes.

Du point de vue des unités, il faut préciser que les coordonnées construites sont homogènes et toute combinaison faisant apparaître les coordonnées de valence a la dimension d'une longueur. Les constantes de force diagonales correspondantes seront exprimées en mdyne/Å de même de que les interactions entre deux coordonnées de ce type. Les constantes diagonales associées aux coordonnées de déformation ou de torsion ont pour unité la mdyne .Å ainsi que les interactions entre ces deux types de coordonnées. Enfin l'interaction d'une coordonnée faisant apparaître les mouvements de valence et d'une coordonnée ne les concernant pas, sera mesurée en mdyne.

Enfin pour définir complètement le problème, il faudrait ajouter aux résultats précédents les valeurs des constantes

d'interaction cycle-substituant. La liste en est longue et d'un intérêt réduit en raison de son caractère très particulier. Les constantes qui ne sont spécifiques ni du cycle, ni des substituants mais des deux en même temps, seront à déterminer dans chaque cas original de fixation d'atomes sur un cycle C_6 de forme chaise. Après cette caractérisation théorique du cycle tant sur le plan cinématique que dynamique, il nous a semblé intéressant de proposer une description graphique des mouvements.

II.5.C. Visualisation de mouvements de vibration du cycle

La description des modes selon la distribution d'énergie potentielle que nous venons de proposer a nécessité le retour à l'ancien système de coordonnées essentiellement pour deux raisons :

- dans le but de comparer nos résultats aux travaux antérieurs
- parce que les nouvelles coordonnées de l'espace réduit ne se conçoivent pas facilement en tant que réalité physique associée à un mouvement moléculaire.

Or, il est dommage de procéder de cette façon car la PED dans le système des coordonnées réduites apparaît très pure (par exemple : la coordonnée SNOUV 6 contribue à 92% au mode A_{1g} à 384 cm^{-1}). Aussi, nous avons utilisé un autre type de description détaillé en annexe technique et basé sur la matrice Lx , pour visualiser certains modes de vibration de la molécule ce qui constitue d'une part une approche très concrète et donne d'autre part une certaine idée des coordonnées de symétrie réduites en vertu de la bonne coïncidence entre elles

et les modes normaux.

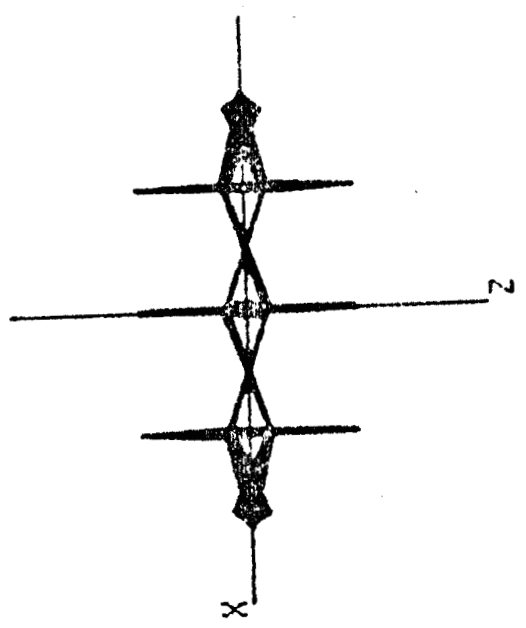
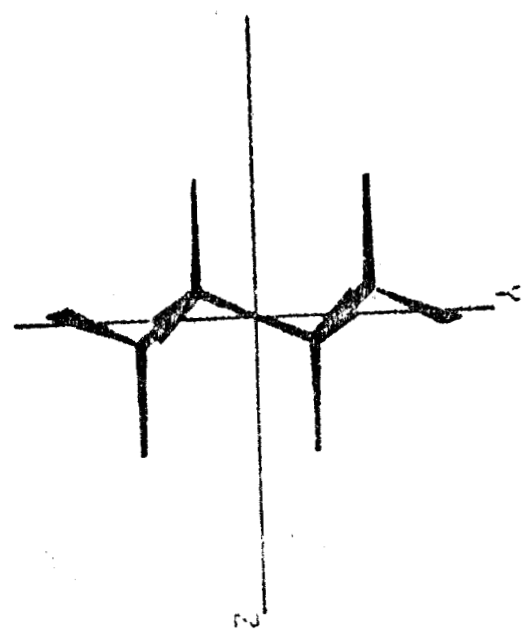
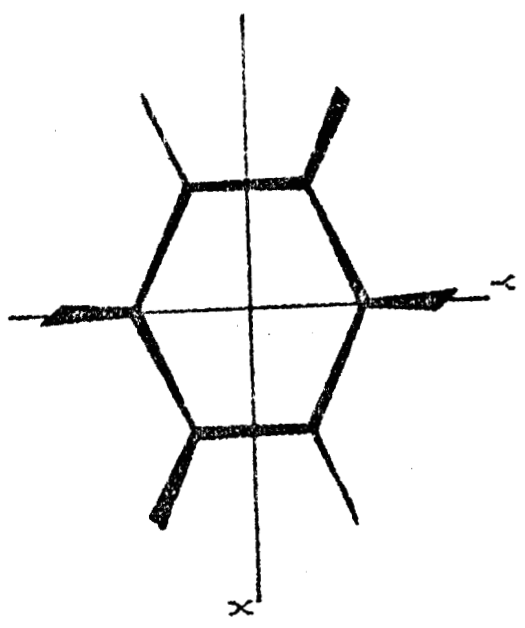
Nous avons choisi 12 mouvements pour lesquels l'intervention des coordonnées de symétrie locale du cycle est prépondérante. Les figures 8 à 19 donnent les 3 projections cartésiennes et les surfaces noircies visualisent les déplacements des atomes. Toutes ces représentations ont été calculées dans les mêmes conditions, c'est-à-dire avec une multiplication par 5 des amplitudes réelles de vibration. Nous nous proposons de présenter brièvement ces mouvements :

Fréquence 802 cm⁻¹ (figure 8) :

C'est essentiellement un mouvement de valence C - C symétrique d'espèce A_{1g} . Cette variation périodique de la dimension du cycle est souvent appelée "respiration du cycle". On voit sur la projection (yz) que les atomes d'hydrogène équatoriaux sont entraînés dans ces déplacements alors que leurs homologues axiaux demeurent immobiles, ce qui est confirmé par la projection (zx).

Fréquence 384 cm⁻¹ (figure 9) :

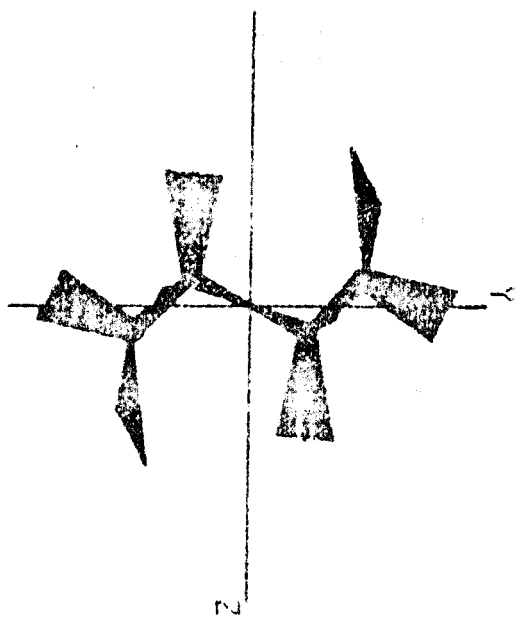
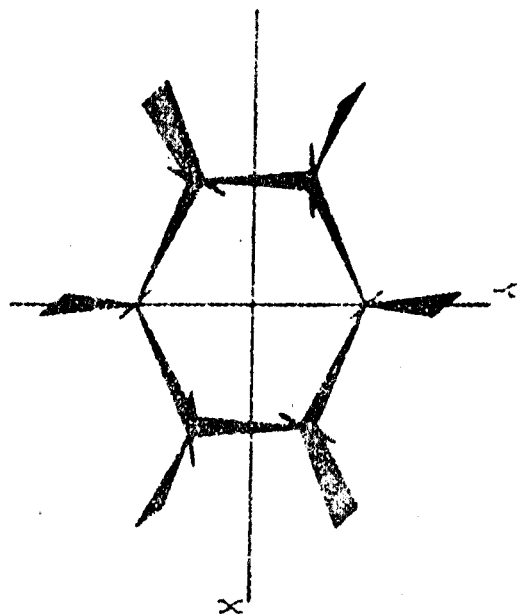
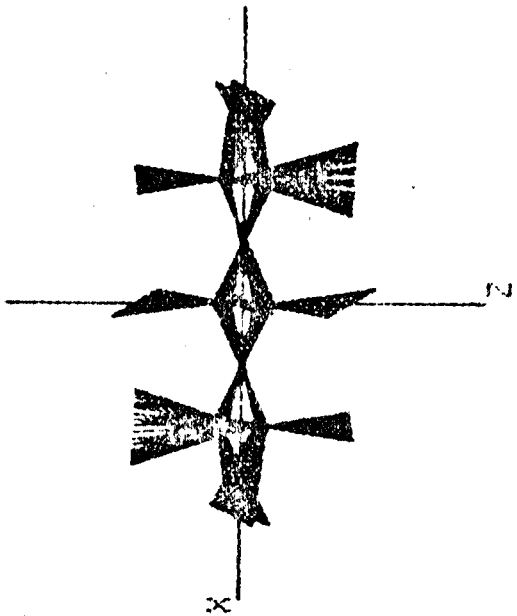
Ce mouvement est très bien décrit par la coordonnée de symétrie locale SL2 (SNOUV 6). C'est un mode de déformation et de torsion avec une préférence très nette pour la torsion. Toutes les projections font apparaître les déplacements de tous les atomes ; la trace des "hydrogènes" axiaux est même visible sur la projection (xy). On notera souvent qu'aux mouvements de plus basse fréquence comme celui-là



CYCLOHEXANE
 FREQUENCY: 802 cm^{-1}
 AMPLIFICATION: 5

Fig. 8





CYCLOHEXANE
 FREQUENCY: 384 CM-1
 AMPLIFICATION: 5

Fig. 9

correspondent d'une part le déplacement d'un grand nombre d'atomes et d'autre part de grandes amplitudes de vibration. En accord avec sa position à 384 cm^{-1} , ce mode peut-être présenté comme un mouvement d'ensemble de la molécule.

Fréquence 958 cm^{-1} (figure 10) :

Ce mode optiquement inactif de valence antisymétrique légèrement affecté par la torsion (SL3) anime les "hydrogènes" axiaux en laissant invariant les équatoriaux.

Fréquence 537 cm^{-1} (figure 11) :

Pour cette déformation active en Infra-rouge (A_{2u}), deux atomes d'hydrogène équatoriaux ne semblent pas se déplacer de manière significative alors que tous les autres sont soumis à de grandes amplitudes.

Fréquence 1029 (figures 12 et 13) :

Pour ces mouvements de valence dégénérée d'espèce E_g , les observations faites sur les modes à 802 et 958 cm^{-1} demeurent valables tant pour les amplitudes qui sont réduites que pour l'existence d'atomes immobiles. Mais l'intérêt de ces deux figures est essentiellement l'illustration de la dégénérescence de deux vibrations complètement différentes malgré leur fréquence commune.

Fréquence 427 cm⁻¹ (figures 14 et 15)

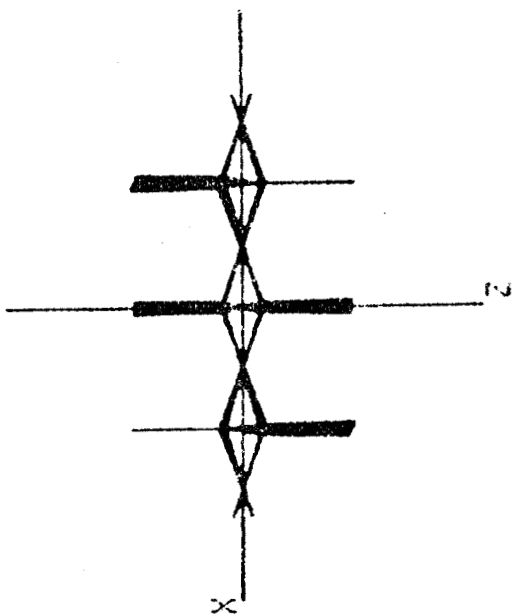
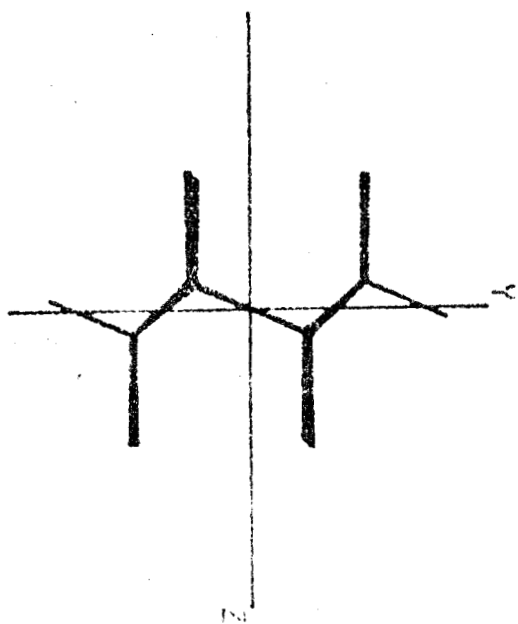
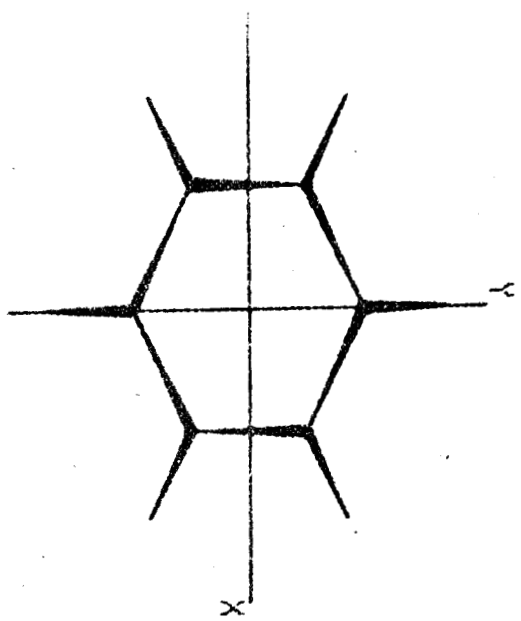
La déformation dégénérée (E_g) perturbe peu les "hydrogènes" équatoriaux surtout en ce qui concerne le mode (a) par contre les hydrogènes axiaux sont déplacés de manière considérable.

Fréquence 902 cm⁻¹ (figures 16 et 17)

Dans l'espèce de symétrie E_u , les coordonnées SL 7 (a et b) n'apparaissent que fortement couplées au mouvement de rotation des substituants, ce qui rend difficile une discussion sur la contribution propre du cycle.

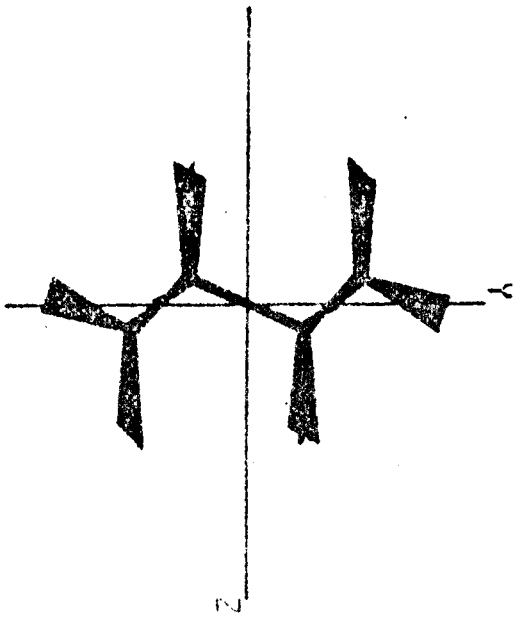
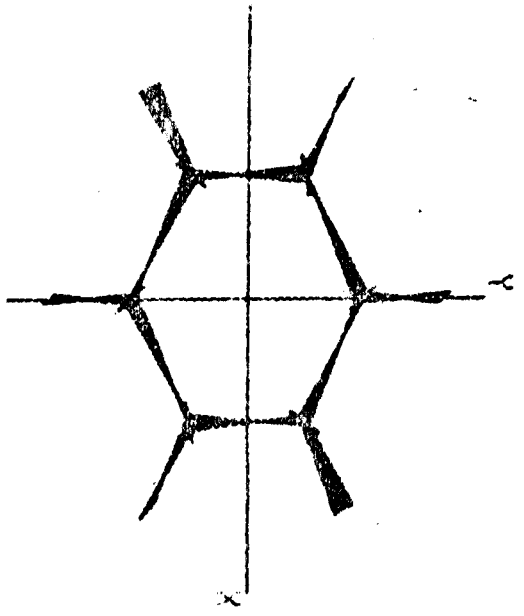
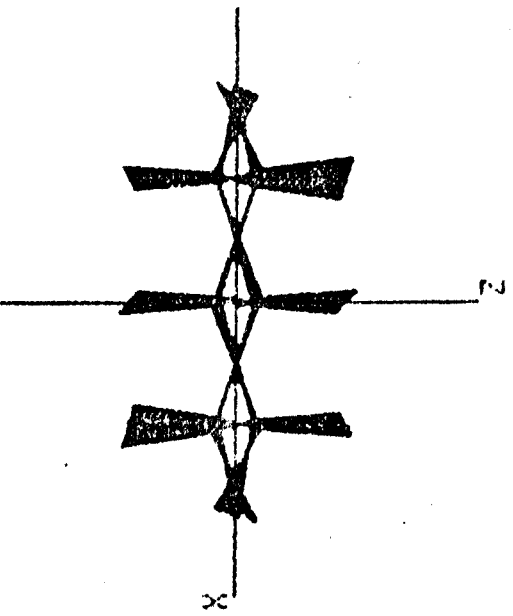
Fréquence 248 cm⁻¹ (figures 18 et 19)

Dans l'espèce E_u , c'est essentiellement la torsion qui est caractéristique des mouvements du cycle. Celle-ci entraîne tous les atomes d'hydrogène dans des mouvements de très grande amplitude. De plus, on constate sur les projections (xy) que les points immobiles de la figure ne coïncident jamais avec un atome, les nœuds se situent toujours sur une liaison C - C. Ce mode constitue une excellente illustration de la notion de mouvement d'ensemble d'une molécule et c'est uniquement la visualisation, technique originale de description, qui permet de l'affirmer. Enfin, on retrouve ici la remarque faite à propos des mouvements dégénérés qui apparaissent encore une fois très différents. Pour résumer cette discussion à propos de la visualisation des 12 modes caractéristiques du cycle du cyclohexane, on peut essentiellement retenir :



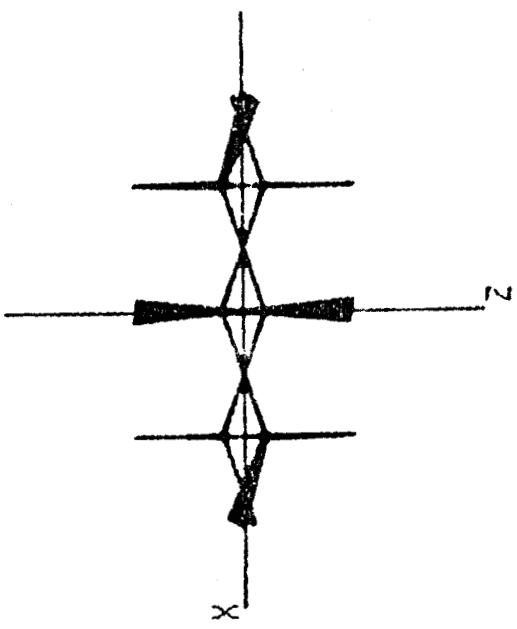
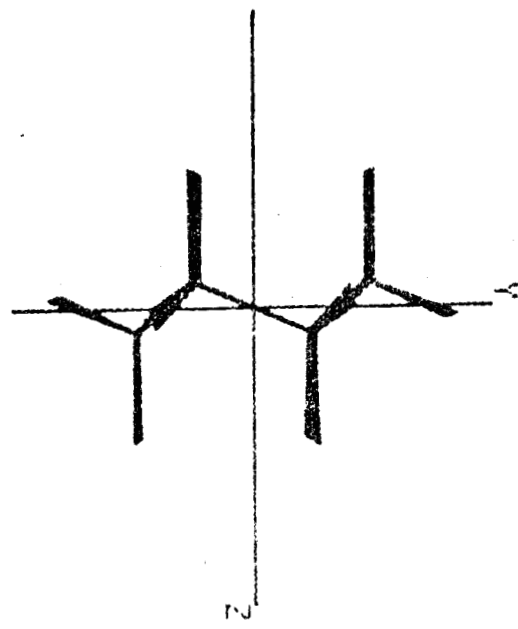
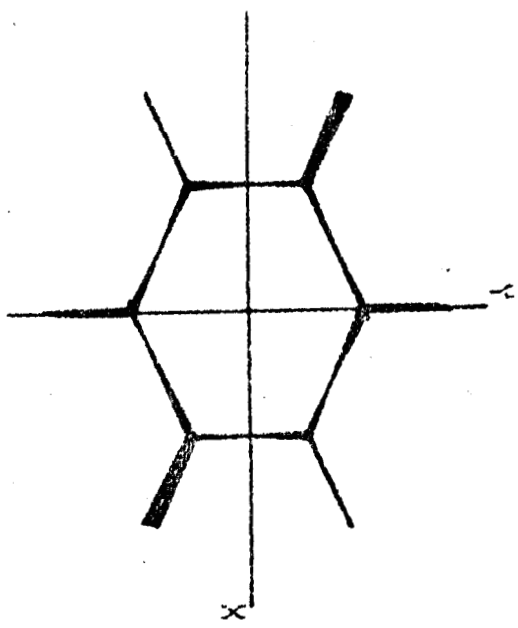
CYCLOHEXANE
 FREQUENCY: 958 cm^{-1}
 AMPLIFICATION: 5

Fig. 10



CYCLOHEXANE
 FREQUENCY: 537 cm^{-1}
 AMPLIFICATION: 5

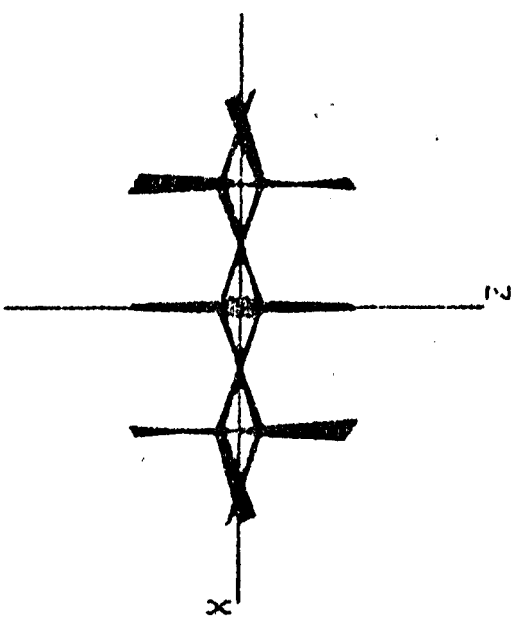
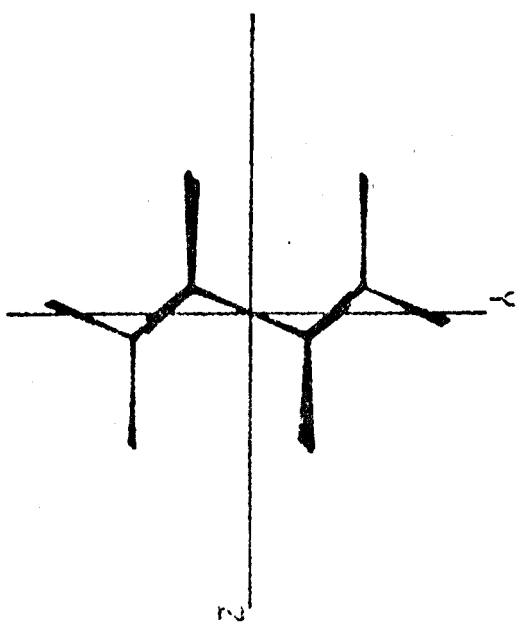
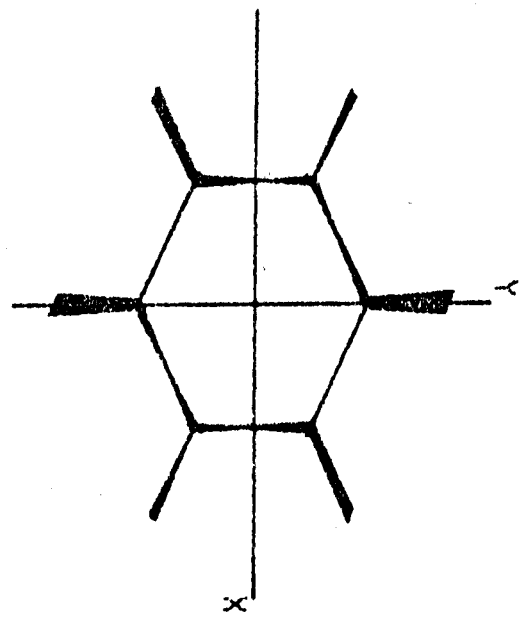
Fig. 11



CYCLOHEXANE
 FREQUENCY: 1029 cm^{-1} (d)
 AMPLIFICATION: 5

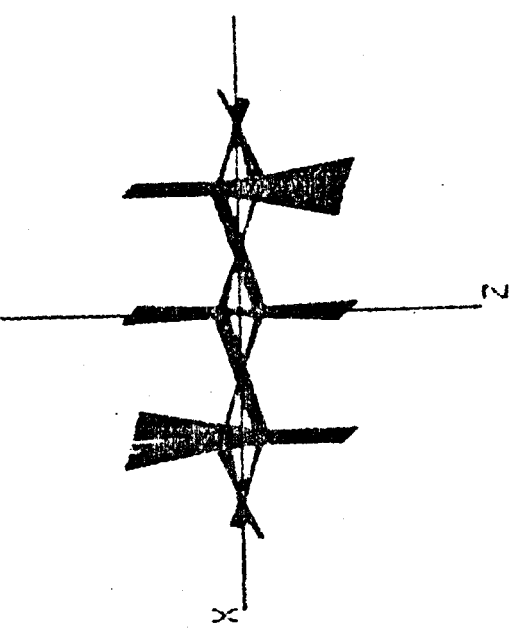
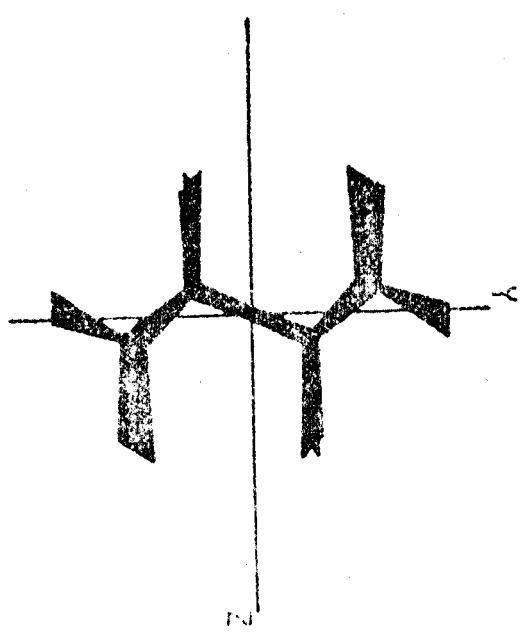
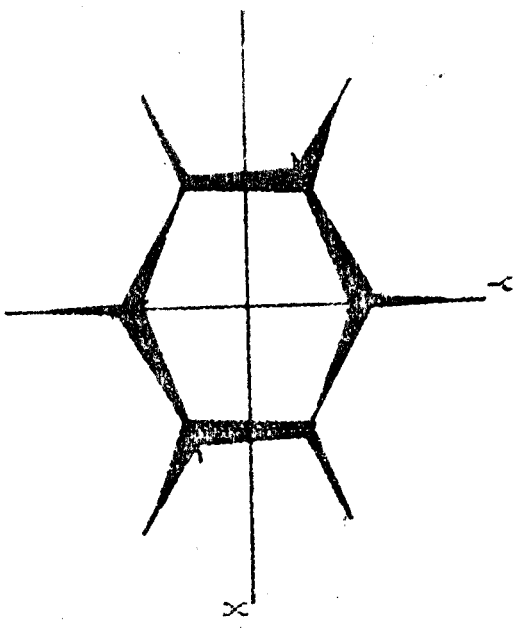
Fig. 12





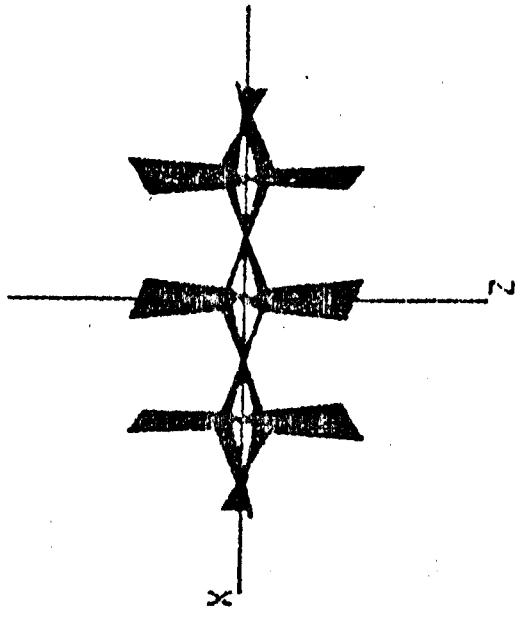
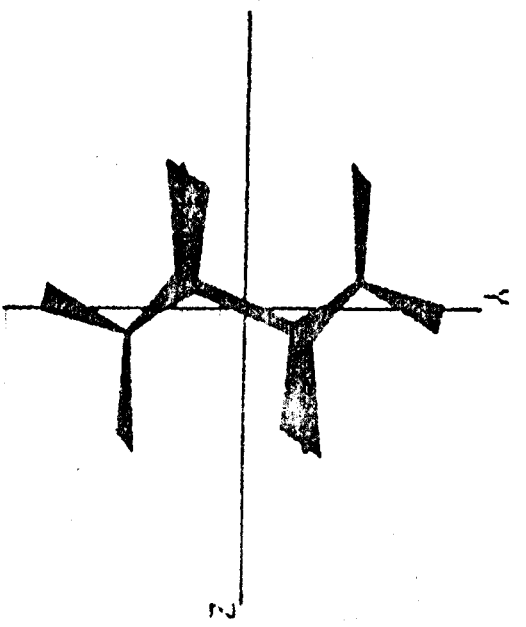
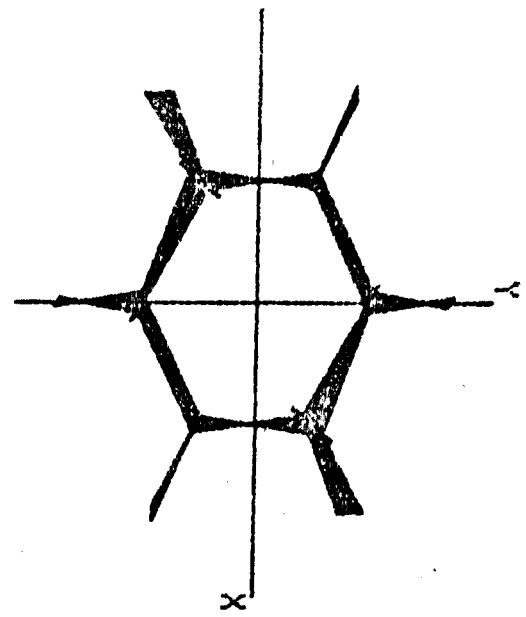
CYCLOHEXANE
FREQUENCY: 1029 cm^{-1} (b)
AMPLIFICATION: 5

Fig. 13



CYCLOHEXANE
 FREQUENCY: 427 cm^{-1} (σ)
 AMPLIFICATION: 5

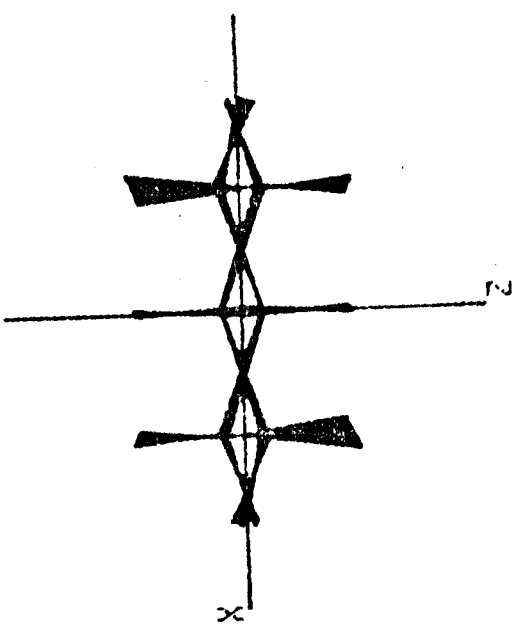
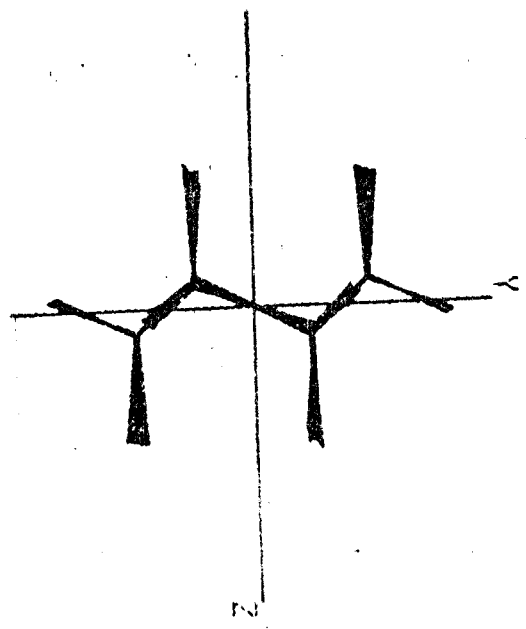
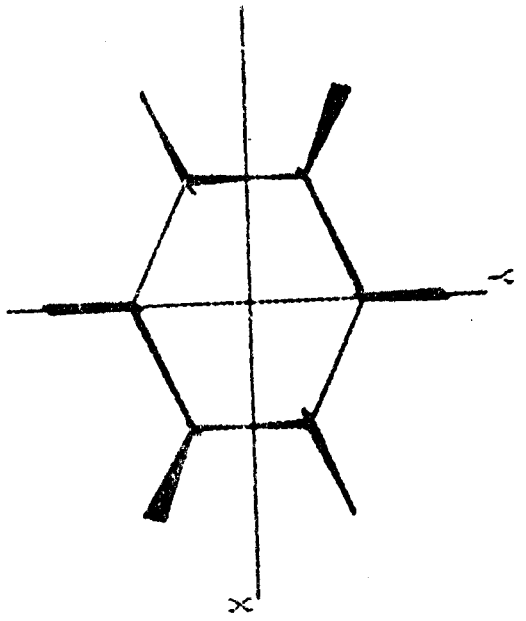
Fig. 14



CYCLOHEXANE
 FREQUENCY: 427 cm-1 (b)
 AMPLIFICATION: 5

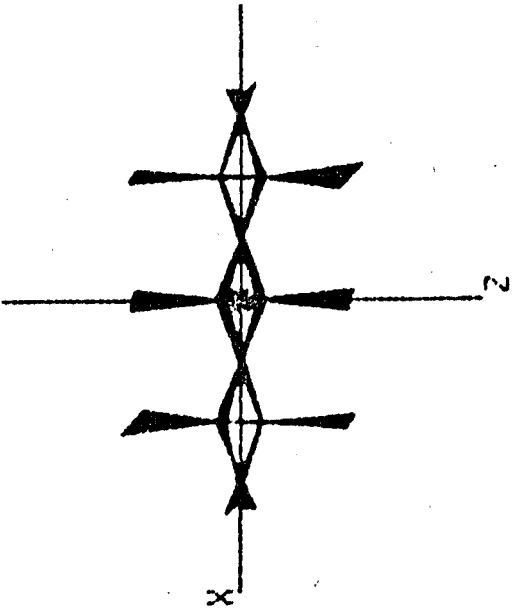
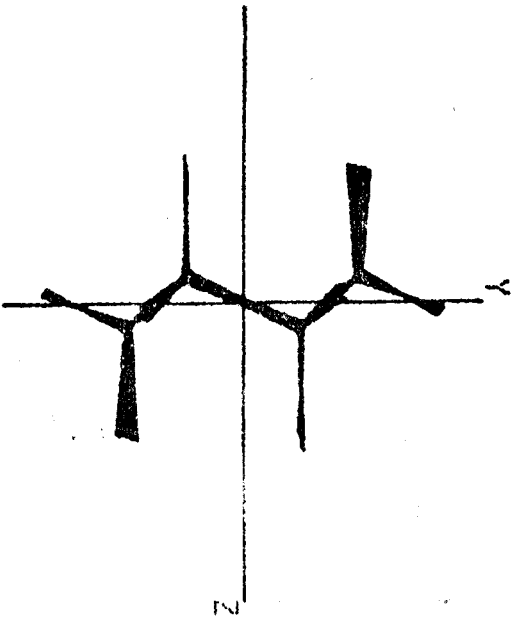
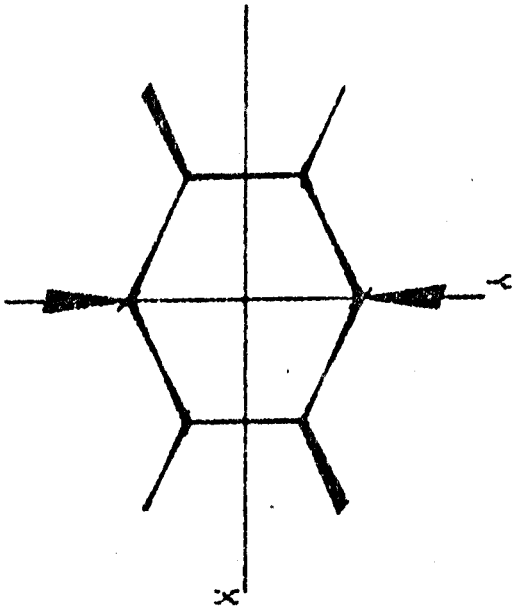
Fig. 15





CYCLOHEXANE
 FREQUENCY: 982 cm^{-1} (d)
 AMPLIFICATION: 5

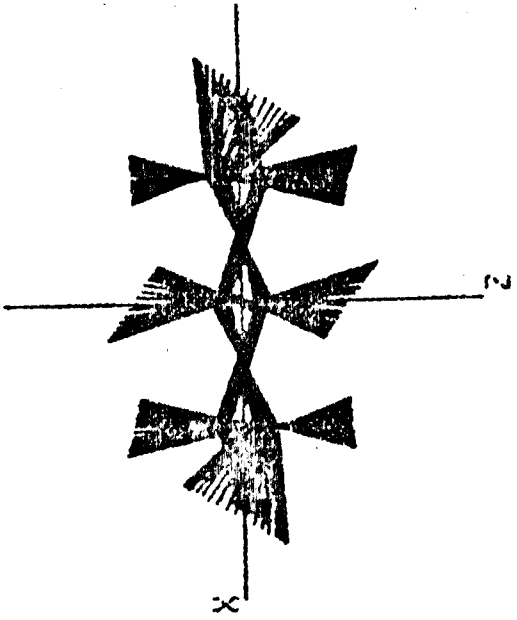
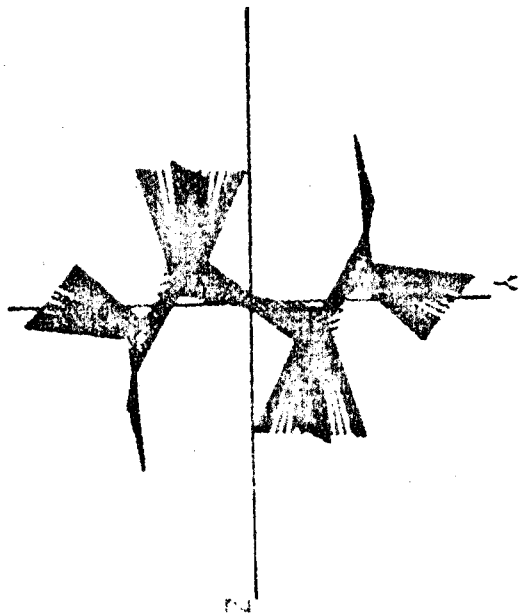
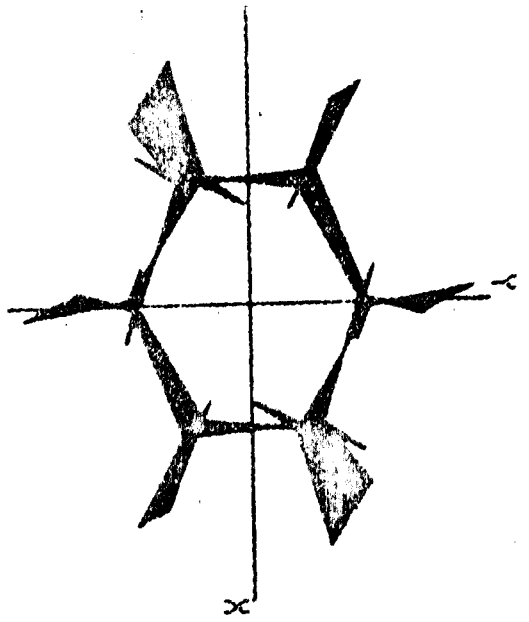
fig. 16



CYCLOHEXANE
 FREQUENCY: 902 cm^{-1} (b)
 AMPLIFICATION: 5

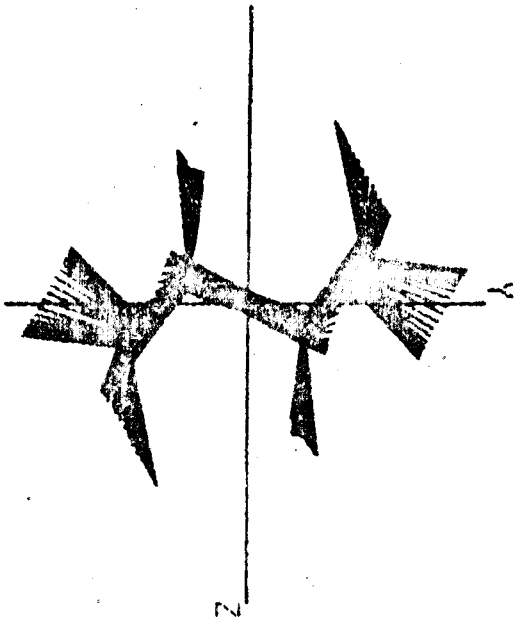
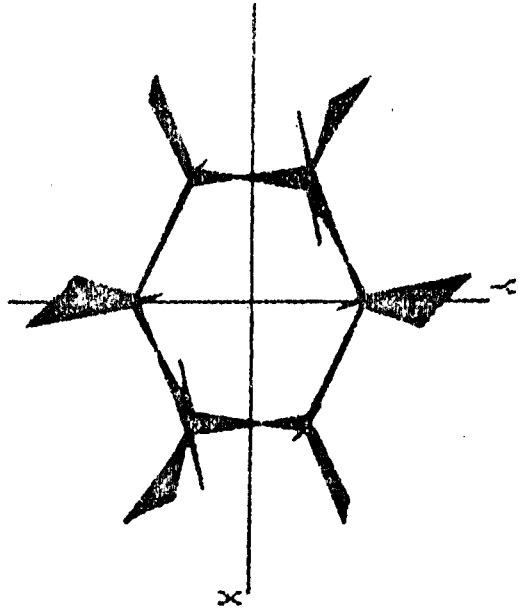
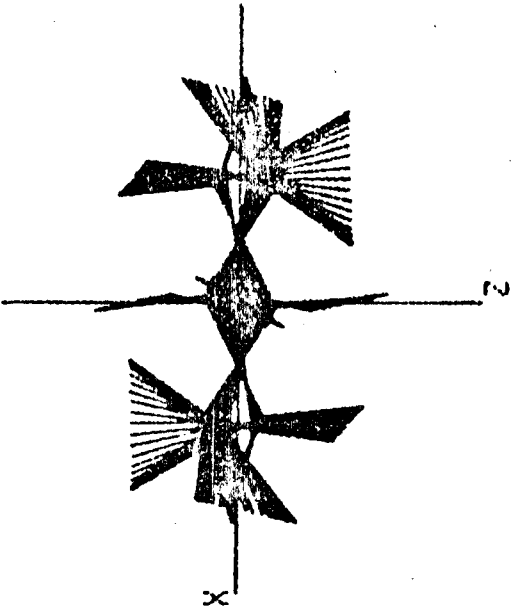
Fig. 17





CYCLOHEXANE
 FREQUENCY: 249 cm^{-1} (d)
 AMPLIFICATION: 5

fig. 18



CYCLOHEXANE
 FREQUENCY: 248 cm-1 (b)
 AMPLIFICATION: 5

fig. 19

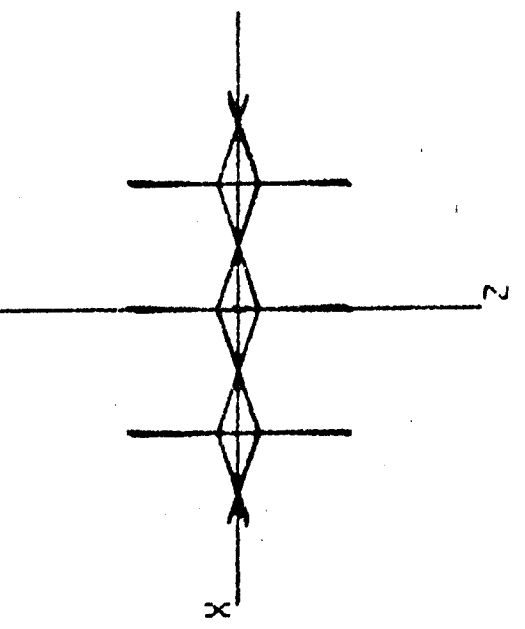
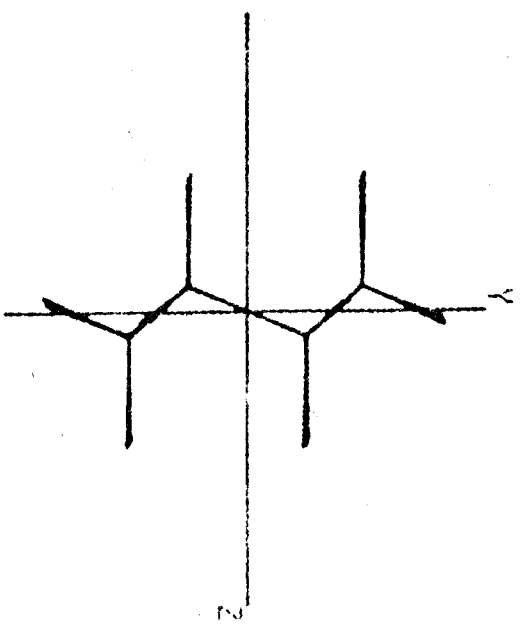
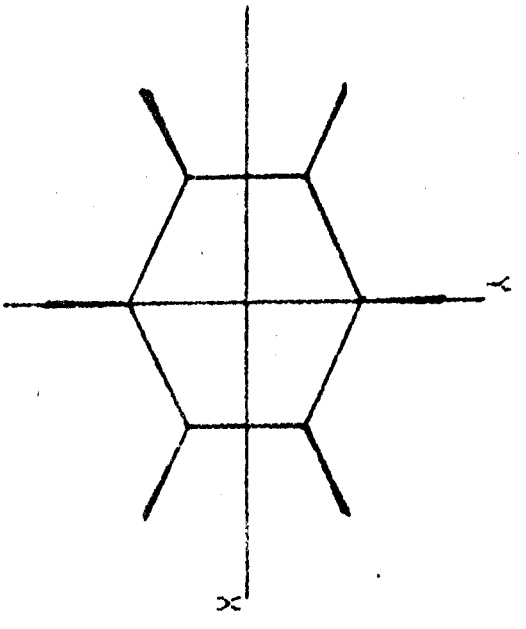
- que l'amplitude des mouvements varie en sens inverse de la fréquence . Pour illustrer ce propos, nous présentons sur la figure 20 le mode de plus haute fréquence (valence anti-symétrique CH_2 d'espèce A_{1g}) obtenu dans les mêmes conditions d'amplification.

- que les modes de valence du cycle, par leur position moyenne dans le spectre , ont des amplitudes faibles et n'entraînent jamais tous les atomes.

- que les modes de déformation beaucoup plus amples ne déplacent pas tous les "hydrogènes" équatoriaux.

- que les modes de torsion de basse fréquence et de grande amplitude sont des mouvements d'ensemble de la molécule puisqu'ils concernent les 18 atomes. Cette constatation ne pourrait être faite par les moyens traditionnels de description des modes sans visualisation.

Enfin ces schémas clarifient la notion de dégénérescence en attribuant à chacune des composantes un mouvement original malgré leur fréquence commune.



CYCLOHEXANE
 FREQUENCY: 2946 cm^{-1}
 AMPLIFICATION: 5

Fig. 20



BIBLIOGRAPHIE - CHAPITRE II

1. C.F. KETTERING et W.W. SLEATOR - Physics 4,39 (1933)
2. H. TAKAHASHI, T. SHIMANOUCI, K. FUKUSHIMA et T. MIYAZAWA
- J. Mol Spectr. 13,43 (1964)
3. R.G.SNYDER ET J.H. SCHACHTSCHNEIDER - Spectrochim Acta A 21, 169 (1965)
4. R.G. SNYDER - J. Mol. Spectr. 36,204 (1970)
5. J.G. CHAMBERS, A.J. BARNES et W.J. ORVILLE-THOMAS - Chem.Phys 9,165
(1975)
6. M.L.BANSAL et A.P. ROY - Chem. Phys. Letters 50,513 (1977)
7. A. LEROY - C.R. Acad. Sciences 283 B,281 (1976)
8. M.J.D. LOW et B.K. SAHAY - J. Colloid and Interface Sciences
49,69 (1974)
9. C.W. BROWN, R.J. OBREMSKI et E.R. LIPPINCOT - J. Chem. Phys
52,2253 (1970)
10. Y.A. SATATY et A. RON - Chem. Phys. Letters 25,384 (1974)
11. S.K. GARG, J.E. BERTIE, H. KILP et C.P. SMYTH - J. Chem. Phys.
49, 2551 (1968)
12. M. DAVIES, G.W.F. PARDOE, J. CHAMBERLAIN et H.A. GEBBIE - Chem.Phys.
Letters 2,411 (1968)
13. K.B. WIBERG et A. SCHRAKE - Spectrochim Acta 27 A,1139 (1971)
- 29 A,567 (1973) - 29 A,583 (1973)
14. M.T. FOREL et C. GARRIGOU-LAGRANGE - Ann. Chim. 207 (1973)
15. T.C. ROUND et H.L. STRAUSS - Vibrational Spectra and Structure
Vol. 7 p.237 édité par J.R.DURIG Elsevier (1978)
16. M. DAVIS et O. HASSEL - Acta Chem. Scand. 17,1181, (1963)
17. T. MIYAZAWA et K. FUKUSHIMA - J. Mol. Spectr. 15, 308 (1965)
18. T. SHIMANOUCI - 6ème International Conférence on Raman Spectroscopy
Bangalore (India) (1978)

19. G. VERGOTEN et G. FLEURY - J. Mol. Struct. 30,347 (1976)
20. B. CRAWFORD et J. OVEREND - J. Mol. Spectr. 12,307 (1964)
21. P. HOROVITZ - Thèse Montpellier (1978)

- C H A P I T R E I I I -



APPLICATION A L'ETUDE D'HETEROCYCLES MINERAUX A 6 CHAINONS :

L'HEXACHLOROCYCLOTRIPHOSPHAZENE

Dans le cadre d'une étude physico-chimique de polymères minéraux basés sur la liaison P-N (phosphazène) ou Si-N (silazane), nous avons été amenés à nous intéresser dans le but d'une bonne connaissance structurale de ces composés, à deux molécules de référence l'hexaméthylcyclotrisilazane (HMTS) ou l'hexachlorocyclotriphosphazène (HCTP). Ce sont deux hétérocycles à 6 chaînons qui s'intègrent parfaitement dans l'ensemble de notre travail.

Si la molécule de HMTS nous intéressait à priori puisqu'elle n'est pas plane, nous n'avons pu l'étudier du point de vue théorique car les travaux structuraux, limités à la diffraction électronique à l'état gaz, ne permettent pas de retenir un modèle bien défini. Il subsiste encore des doutes entre la conformation chaise ou bateau (1, 2).

Au contraire, la molécule d'hexachlorocyclotriphosphazène est beaucoup mieux connue du point de vue structural. Pourtant, il apparaît dans de nombreux travaux de spectroscopie, une grande confusion. Il nous a donc semblé intéressant de traiter cet exemple dans de bonnes conditions théoriques de détermination des redondances et de symétrie locale en appliquant la méthodologie définie dans les chapitres précédents.

III.1. ANALYSE DES TRAVAUX ANTERIEURS

Depuis 1929 où Fiquelmont et collaborateurs ont publié le spectre Raman de HCTP (3), une vingtaine d'articles font état de l'étude vibrationnelle de ce composé et proposent une nouvelle attribution des fréquences fondée, soit une étude expérimentale IR et Raman dans les états solide polycristallin, fondu,

vapeur ou solution (4 - 12) et monocristal (13 - 17), soit sur un calcul à priori des fréquences (18 - 20).

La totalité de ces travaux est interprétée dans l'hypothèse d'une symétrie D_{3h} de la molécule isolée.

- Modes A_1' : 3 des 4 A_1' polarisées sont attribuées sans ambiguïté à 785, 671 et 365 cm^{-1} . La ν_4 est par contre incertaine puisque placée soit à 100 cm^{-1} (3,7), soit à 76 cm^{-1} (9), soit à 304 cm^{-1} (14), soit enfin dans les travaux les plus récents à 172 cm^{-1} (16, 17).

- Modes E' : La plupart des auteurs sont en désaccord et de plus n'attribuent pas la totalité des 6 raies attendues dans cette espèce. Une synthèse de ces différents résultats nous permet de retenir les conclusions de Adams et Fernando (16) soit : 1226, 1202 ou 875, 529, 334, 218 et 157 cm^{-1} . Christopher et Gans (20) ont tenté de lever l'indétermination qui subsiste entre 1202 et 875 cm^{-1} par un calcul limité à ce seul bloc de symétrie et concluent en faveur de la raie à 1202 cm^{-1} . Nous aurons l'occasion de revenir sur ce point.

- Modes A_2'' : 3 raies actives uniquement en infrarouge sont attendues pour cette espèce et là encore aucun auteur ne les confirme avec certitude. Deux nombres d'onde sont cependant le plus souvent

cités. Le premier se situant vers 610-620 et le second vers 540-550 cm^{-1} . Il est vraisemblable que le 3ème mode se trouve dans les basses fréquences.

- Modes E' : 2 des 4 raies paraissent certaines et se situent vers 575-585 cm^{-1} et 200-210 cm^{-1} .

Nous n'entrerons évidemment pas dans le détail de certaines contradictions inévitables dans une telle multitude de travaux et nous n'avons retenu dans cette analyse volontairement succincte que des hypothèses confirmées à plusieurs reprises.

Il nous est apparu cependant indispensable, avant d'entreprendre notre calcul des fréquences, de disposer de nos propres résultats expérimentaux.

III.2. SPECTRES INFRA ROUGE ET RAMAN

III.2.A. Partie Expérimentale

Les échantillons sont purifiés par sublimation du produit commercial, ce qui permet d'éliminer la principale impureté : l'octachlorocyclotétraphosphazène $(\text{NPCl}_2)_4$.

Le spectre Raman du solide est représenté sur la figure 1. La mesure des taux de dépolarisation des raies a également été réalisée sur l'échantillon fondu ; enfin, l'analyse de certaines régions spectrales a été approfondie grâce à l'accumulation de spectres dans le but de confirmer l'existence ou l'absence de raies faibles.

En infra-rouge, le spectre de l'échantillon solide dans le domaine 1500-300 cm^{-1} est représenté sur la figure 2. Les

HCTP

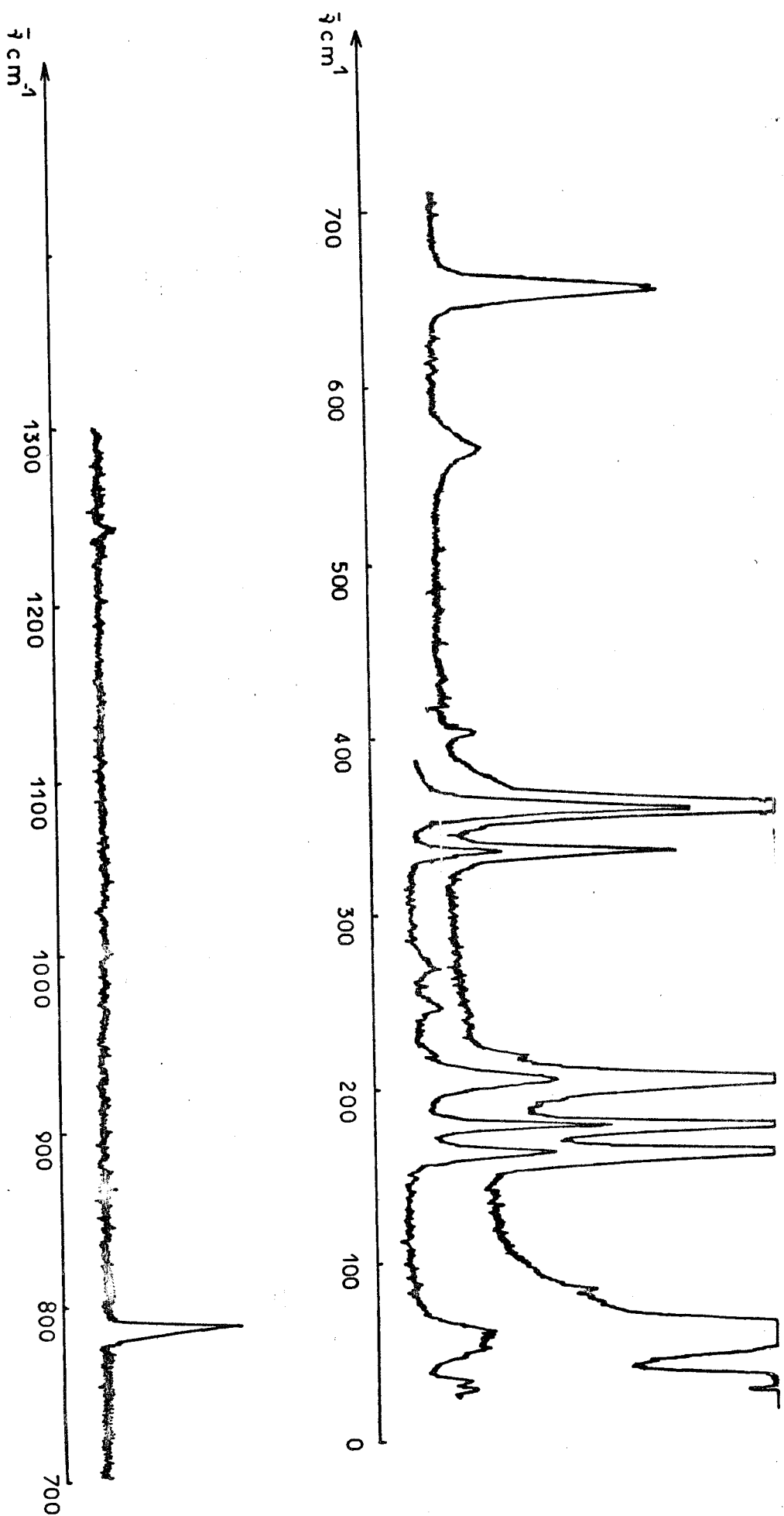


fig. 1

HCTP

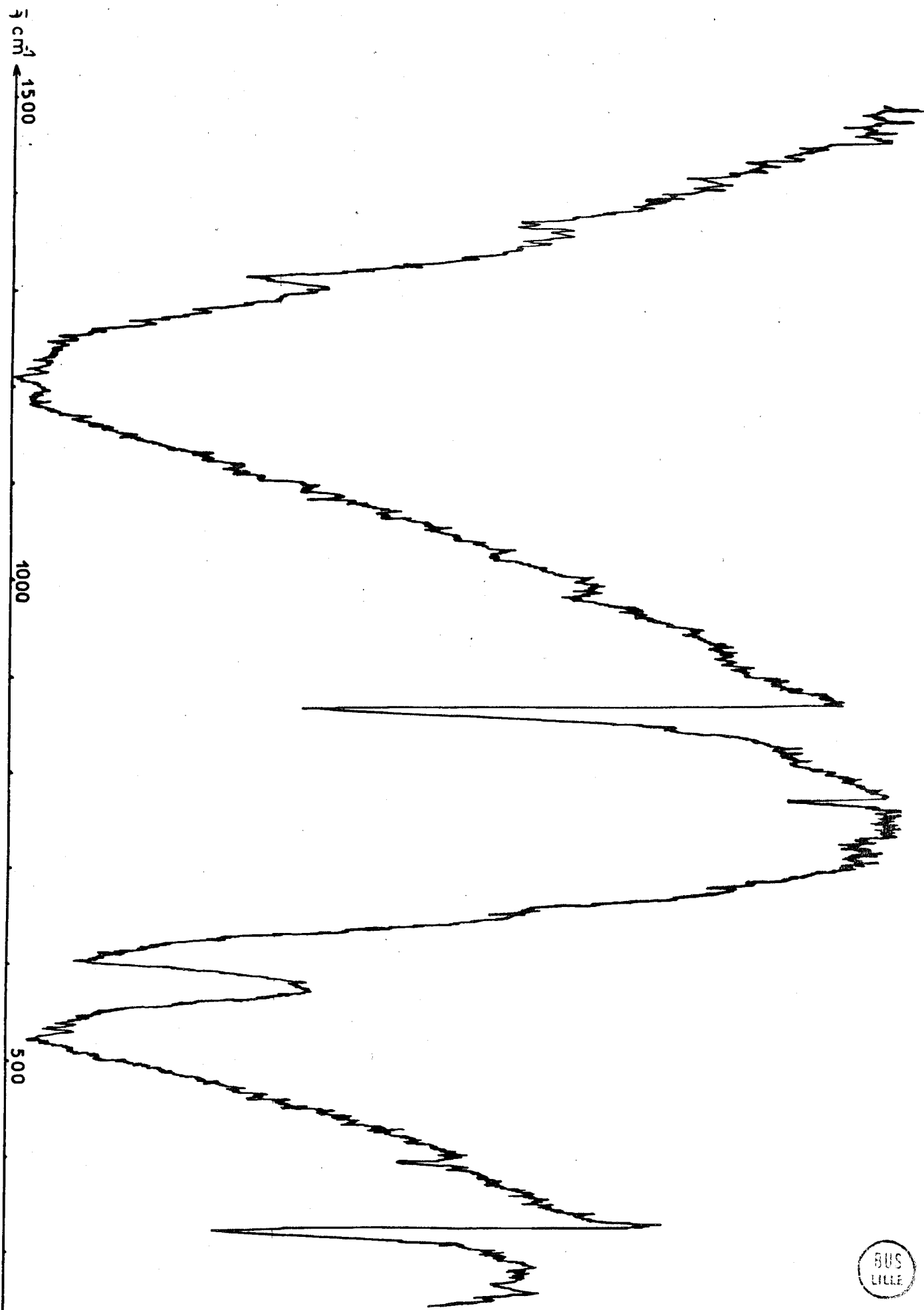


fig. 2

essais menés en infra-rouge lointain n'ont pas conduit à des résultats reproductibles et exploitables.

III.2.B. Discussion

Avant d'entreprendre l'interprétation, rappelons que les 30 modes normaux de vibration se répartissent dans l'hypothèse de symétrie D_{3h} suivant :

$$\Gamma_V = 4A'_1 + 2A'_2 + 6E' + 1A''_1 + 3A''_2 + 4E''$$

(R,r)	(inact)	(IR,R)	(inact)	(IR)	(R)
-------	---------	--------	---------	------	-----

Le résultat rend, à priori, évident l'enchaînement de la discussion puisque, après avoir identifié les 4 raies Raman polarisées (A'_1) et les 6 coïncidences infra-rouge - Raman (E') il ne restera que les modes seulement actifs en infra-rouge (A''_2) et ceux actifs en Raman (E'').

III.2.B.1. Modes A'_1

En accord avec les travaux antérieurs, nous observons trois raies nettement polarisées à 785, 671 et 365 cm^{-1} . Quant à la quatrième extinction attendue, jusqu'alors contreversée, nous la pointons sans ambiguïté à 177 cm^{-1} . Les hésitations antérieures peuvent s'expliquer par la présence de cette bande au centre d'un groupe de trois raies intenses et une résolution insuffisante peut masquer son affaiblissement sous l'effet d'un recouvrement des deux voisines dépolarisées.

III.2.B.2. Modes E'

L'examen de nos résultats permet d'attribuer aux modes E' les trois nombres d'onde 1230, 530 et 339 cm^{-1} observés conjointement dans les deux techniques. Deux autres raies Raman à 220 et 160 cm^{-1} n'ont pu être confirmées par nous en infra-rouge mais les références (14, 16) nous incitent à les classer dans cette espèce de symétrie. Il apparaît que ces 5 bandes sont intenses en absorption et souvent très faibles en diffusion. Aussi, est-il logique de chercher le 6ème mode parmi les raies intenses non attribuées en infra-rouge, c'est-à-dire pour notre part 878 ou 611 cm^{-1} . S'il est difficile de lever cette ambiguïté d'un point de vue uniquement expérimental, nous établirons plus loin en discutant cette attribution à travers l'information apportée par le calcul de fréquences qu'il est convenable d'attribuer la raie à 611 cm^{-1} à un mouvement de valence antisymétrique PCl_2 soit $\nu_{14} (a''_2)$.

Nous retiendrons donc la raie à 878 cm^{-1} malgré la contradiction avec certains arguments développés dans la littérature en faveur d'une composante à 1202 cm^{-1} de la bande large à 1230 cm^{-1} . Ce choix s'appuie sur le fait que la raie à 878 cm^{-1} est très caractéristique d'un mode du cycle :

- d'une part, elle n'apparaît pas dans les spectres infra-rouge de polyphosphazènes linéaires (21).
- d'autre part, sa fréquence est peu modifiée dans les spectres des autres dérivés halogénés cycliques $(\text{PNBr}_2)_3$ et $(\text{PNF}_2)_3$.

Pourtant, il ne faut pas ignorer qu'elle n'a pas été mise en évidence ou tout au moins, très faiblement dans le spectre à l'état vapeur (7, 9).

Enfin, quand elle n'est pas retenue comme une fondamentale, la raie à 1202 cm^{-1} est interprétée comme la deuxième composante d'une résonance de Fermi (8, 14).

III.2.B.3. Modes A''_2

Nous avons retenu précédemment la raie à 611 cm^{-1} dans cette classe seulement active en infra-rouge. En ce qui concerne les autres modes, un épaulement que nous observons à 545 cm^{-1} de la raie à 530 cm^{-1} a souvent été retenu. Nos spectres font aussi état d'une raie faible à 388 cm^{-1} déjà signalée (14). L'absence de données expérimentales dans le domaine des basses fréquences ne nous permet pas de poursuivre la discussion pour ce bloc de symétrie. Néanmoins, la similitude des mouvements hors-plan mis en jeu ici et dans le bloc suivant nous laisse entrevoir une possibilité de résoudre le problème par le calcul.

III.2.B.4. Modes E''

Si nous confirmons bien à 575 et 207 cm^{-1} , les deux nombres d'onde généralement cités dans cette espèce, il nous faut chercher les deux fréquences manquantes parmi les raies Raman non encore indexées. En effet, le désaccord qui existe dans la littérature quant au choix de la $\nu_4(A'_1)$ repose sur l'existence signalée mais pas toujours confirmée de bandes à 76 , 100 , 304 et 404 cm^{-1} . N'ayant observé

que deux raies faibles à 82 et 408 cm^{-1} , nous les retiendrons comme les deux derniers modes E'' recherchés.

III.3. INTERPRETATION DES SPECTRES DE VIBRATION

A l'issue de ce travail expérimental et de la discussion menée en comparaison avec les travaux antérieurs, il subsiste quelques ambiguïtés que nous avons pensé pouvoir lever par un calcul à priori des fréquences.

III.3.A. Analyse en coordonnées normales

La démarche de ce travail est identique dans ses grandes lignes à ce qui a été détaillé dans le chapitre précédent à propos du cyclohexane. Nous n'insisterons ici que sur les aspects originaux de ce calcul.

III.3.A.1. Coordonnées cartésiennes

La géométrie choisie est celle établie par Bullen (22). Le cycle peut être considéré comme plan puisque les écarts à la planéarité sont inférieurs à 0,04 Å. Les paramètres moyens donnés par la radiocristallographie sont :

$$\text{- longueurs} \quad \begin{cases} \text{PN} = 1,581 \text{ \AA} \\ \text{PCL} = 1,993 \text{ \AA} \end{cases}$$

$$\text{- angles} \quad \begin{cases} \widehat{\text{NPN}} = 118,5^\circ & \widehat{\text{CLPCL}} = 101,5^\circ \\ \widehat{\text{PNP}} = 121,5^\circ & \widehat{\text{NPCl}} = 108,5^\circ \end{cases}$$

Puisque ces valeurs d'angles sont données avec une précision

de $\pm 0.3^\circ$, nous avons recalculé la mesure de l'angle NPCl compatible avec les symétrie C_{2V} du groupement $P N_2 Cl_2$. Dans ce cas, les trois types d'angles sont reliés par

$$1 + \cos(\widehat{NPN}) + \cos(\widehat{ClPCl}) + \cos(\widehat{NPN}) \cdot \cos(\widehat{ClPCl}) - 4 \cos^2(\widehat{NPCl}) = 0$$

et on déduit: $\widehat{NPCl} = 108, 875^\circ$.

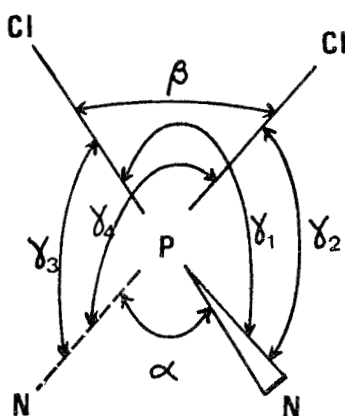


Fig 3

III.3.A.2. Coordonnées internes

Le vecteur R se compose de :

- 12 coordonnées de valence PN ou PCl
- 21 coordonnées de déformation des angles dont les sommets sont les atomes de phosphore ($\alpha, \beta_i, \gamma_{1i}, \gamma_{2i}, \gamma_{3i}, \gamma_{4i}, i=1,3$ ou 5) (fig. 3) ou d'azote ($\alpha_i, i = 2, 4$ ou 6)
- 6 coordonnées de torsion d'axe PN

Il faut donc déterminer 9 relations de redondance. 3 sont de type "arbre" et 6 sont dues au cycle.

III.3.A.3. Coordonnées de symétrie locale

Le passage à la symétrie locale pour chaque groupement PN_2Cl_2 résoud le problème des redondances "arbre".

La relation de redondance valable pour les trois groupements PN_2Cl_2 est déterminée par le programme "REDUNDANCY".

$$0,468830 \alpha + 0,341047 \beta + 0,407525 (\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4) \equiv 0$$

et les coordonnées de symétrie locale de déformation sont construites orthogonalement

$$b = 0,883527 \alpha - 0,180798 \beta - 0,216039 (\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4)$$

$$sc = 0,922496 \beta - 0,193003 (\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4)$$

$$wa = 0,5 (\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_3 - \gamma_4)$$

$$ro = 0,5 (\gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_3 + \gamma_4)$$

$$tw = 0,5 (\gamma_1 - \gamma_2 + \gamma_3 - \gamma_4)$$

Pour l'atome d'azote, la coordonnée interne de déformation α_i est aussi la coordonnée de symétrie locale b_i . Les coordonnées de valence P-Cl sont combinées symétriquement et antisymétriquement par rapport au plan contenant les atomes N, P et N.

$$s^s = (s_{\text{PCL}_1} + s_{\text{PCL}_2}) / \sqrt{2}$$

$$s^a = (s_{\text{PCL}_1} - s_{\text{PCL}_2}) / \sqrt{2}$$

III.3.A.4. Coordonnées de symétrie

Les coordonnées précédentes sont combinées linéairement selon les opérations de symétrie du groupe D_{3h} auquel appartient la molécule. Les 36 coordonnées de symétrie obtenues sont présentées au tableau I :

$$A'_1 \quad S_1 = (s_{12} + s_{23} + s_{34} + s_{45} + s_{56} + s_{61}) / \sqrt{6}$$

$$S_2 = (b_1 - b_2 + b_3 - b_4 + b_5 - b_6) / \sqrt{6}$$

$$S_3 = (s_1^s + s_3^s + s_5^s) / \sqrt{3}$$

$$S_4 = (sc_1 + sc_3 + sc_5) / \sqrt{3}$$

$$S_5 = (b_1 + b_2 + b_3 + b_4 + b_5 + b_6) / \sqrt{6}$$

$$A'_2 \quad S_6 = (s_{12} - s_{23} + s_{34} - s_{45} + s_{56} - s_{61}) / \sqrt{6}$$

$$S_7 = (wa_1 + wa_3 + wa_5) / \sqrt{3}$$

$$E' \quad S_8 = (-s_{12} + s_{34} - s_{45} + s_{61}) / 2$$

$$S_9 = (s_{12} - 2s_{23} + s_{34} + s_{45} - 2s_{56} + s_{61}) / \sqrt{12}$$

$$S_{10} = (-b_2 + b_3 - b_5 + b_6) / 2$$

$$S_{11} = (2b_1 - b_2 - b_3 + 2b_4 - b_5 - b_6) / \sqrt{12}$$

$$S_{12} = (s_{12} + 2s_{23} + s_{34} - s_{45} - 2s_{56} - s_{61}) / \sqrt{12}$$

$$S_{13} = (s_{12} - s_{34} - s_{45} + s_{61}) / 2$$

$$S_{14} = (-2s_1^s + s_3^s + s_5^s) / \sqrt{6}$$

$$S_{15} = (s_3^s - s_5^s) / \sqrt{2}$$

$$S_{16} = (-2sc_1 + sc_3 + sc_5) / \sqrt{6}$$

$$S_{17} = (sc_3 - sc_5) / \sqrt{2}$$

$$S_{18} = (-2wa_1 + wa_3 + wa_5) / \sqrt{6}$$

$$S_{19} = (wa_3 - wa_5) / \sqrt{2}$$

$$S_{20} = (-b_2 - b_3 + b_5 + b_6) / 2$$

$$S_{21} = (-2b_1 - b_2 + b_3 + 2b_4 + b_5 - b_6) / \sqrt{12}$$

$$A''_1 \quad S_{22} = (tw_1 + tw_3 + tw_5) / \sqrt{3}$$

$$S_{33} = (to_1 + to_2 + to_3 + to_4 + to_5 + to_6) / \sqrt{6}$$

$$A''_2 \quad S_{24} = (to_1 - to_2 + to_3 - to_4 + to_5 - to_6) / \sqrt{6}$$

$$S_{25} = (s_1^a + s_3^a + s_5^a) / \sqrt{3}$$

$$S_{26} = (ro_1 + ro_3 + ro_5) / \sqrt{3}$$

E''

$$S_{27} = (-to_1 + to_3 - to_4 + to_6) / 2$$

$$S_{28} = (to_1 - 2to_2 + to_3 + to_4 - 2to_5 + to_6) / \sqrt{12}$$

$$S_{29} = (-2s_1^a + s_3^a + s_5^a) / \sqrt{6}$$

$$S_{30} = (s_3^a - s_5^a) / \sqrt{2}$$

$$S_{31} = (-2ro_1 + ro_3 + ro_5) / \sqrt{6}$$

$$S_{32} = (ro_3 - ro_5) / \sqrt{2}$$

$$S_{33} = (-tw_3 + tw_5) / \sqrt{2}$$

$$S_{34} = (-2tw_1 + tw_3 + tw_5) / \sqrt{6}$$

$$S_{35} = (to_1 + 2to_2 + to_3 - to_4 - 2to_5 - to_6) / \sqrt{12}$$

$$S_{36} = (to_1 - to_3 - to_4 + to_6) / 2$$

TABLEAU I : COORDONNEES DE SYMETRIE D_{3h} DE HCTP

III.3.A.5. Détermination des redondances et de l'espace de symétrie réduit

Pour ce type de molécule où le nombre d'atomes est réduit et la symétrie élevée, il est possible de traiter la détermination des redondances et la construction de la base réduite par le programme REDUND. Cette méthode peut être qualifiée d'automatique puisqu'elle n'est basée sur aucune hypothèse à priori.

Les six relations de redondance du cycle sont regroupées dans le tableau II et la base des 30 coordonnées de symétrie indépendantes est construite orthogonalement (tableau III).

III.A.6. Champ de forces

Le champ de forces est construit dans la base de la symétrie locale selon les principes énoncés dans le chapitre précédent. Une constante diagonale est définie pour chaque coordonnée locale et les interactions sont prises entre les mouvements d'un même groupement ou de deux groupements voisins. Au-delà de cette limite, les interactions sont négligées.

D'autre part, il est inutile de définir des constantes d'interaction entre mouvements symétriques et antisymétriques par rapport au plan de la molécule. Cela limite donc le nombre à 10 constantes diagonales

$f(\text{val PN})$, $f(\text{def NPN})$, $f(\text{def PNP})$, $f(\text{to PN})$

$f(\text{val sym PCl})$, $f(\text{val antisym PCl})$, $f(\text{sc})$, $f(\text{wa})$

$f(\text{ro})$, $f(\text{tw})$

$$S_{A'1}^{\text{Red}} = - 0,061720 S_2 + 0,998094 S_5$$

$$S_{E'}^{\text{Red } 1} = 0,007294 S_8 + 0,045028 S_{10} - 0,557146 S_{12} \\ + 0,829162 S_{20}$$

$$S_{E'}^{\text{Red } 2} = 0,007294 S_9 + 0,045028 S_{11} - 0,557147 S_{13} + 0,829161 S_{21}$$

$$S_{A''1}^{\text{Red}} = 0,223706 S_{22} + 0,974657 S_{23}$$

$$S_{E''}^{\text{Red } 1} = 0,011289 S_{27} - 0,476811 S_{31} - 0,170108 S_{33} + 0,862316 S_{35}$$

$$S_{E''}^{\text{Red } 2} = 0,011284 S_{28} - 0,476812 S_{32} - 0,170115 S_{34} + 0,862314 S_{36}$$

TABLEAU II : REDONDANCES DU CYCLE DE HCTP

A'
1

$$\text{SNOUV 1} = S_1$$

$$\text{SNOUV 2} = 0.998094 S_2 + 0.061720 S_5$$

$$\text{SNOUV 3} = S_3$$

$$\text{SNOUV 4} = S_4$$

A'
2

$$\text{SNOUV 5} = S_6$$

$$\text{SNOUV 6} = S_7$$

E''

$$\text{SNOUV 7} = 0.999974 S_8 - 0.000328 S_{10} + 0.004064 S_{12} - 0.006048 S_{20}$$

$$\text{SNOUV 8} = -0.999974 S_9 + 0.000328 S_{11} - 0.004064 S_{13} + 0.006048 S_{21}$$

$$\text{SNOUV 9} = 0.998986 S_{10} + 0.025114 S_{12} - 0.037375 S_{20}$$

$$\text{SNOUV 10} = 0.998986 S_{11} + 0.025114 S_{13} - 0.037375 S_{21}$$

$$\text{SNOUV 11} = 0.830025 S_{12} + 0.557726 S_{20}$$

$$\text{SNOUV 12} = 0.830025 S_{13} + 0.557726 S_{21}$$

$$\text{SNOUV 13} = S_{14}$$

$$\text{SNOUV 14} = S_{15}$$

$$\text{SNOUV 15} = S_{16}$$

$$\text{SNOUV 16} = S_{17}$$

$$\text{SNOUV 17} = S_{18}$$

$$\text{SNOUV 18} = S_{19}$$



$$A''_1 \quad \text{SNOUV 19} = 0.974657 \quad S_{22} - 0.223705 \quad S_{23}$$

$$A''_2 \quad \text{SNOUV 20} = S_{24}$$

$$\text{SNOUV 21} = S_{25}$$

$$\text{SNOUV 22} = S_{26}$$

$$E'' \quad \text{SNOUV 23} = -0.999937 \quad S_{27} + 0.005383 \quad S_{31} + 0.001920 \quad S_{33} - 0.009735 \quad S_{35}$$

$$\text{SNOUV 24} = 0.999937 \quad S_{28} - 0.005383 \quad S_{32} - 0.001920 \quad S_{34} + 0.009731 \quad S_{36}$$

$$\text{SNOUV 25} = S_{29}$$

$$\text{SNOUV 26} = S_{30}$$

$$\text{SNOUV 27} = 0.878991 \quad S_{31} - 0.092287 \quad S_{33} + 0.467825 \quad S_{35}$$

$$\text{SNOUV 28} = 0.878990 \quad S_{32} - 0.092291 \quad S_{34} + 0.467825 \quad S_{36}$$

$$\text{SNOUV 29} = 0.981093 \quad S_{33} + 0.193539 \quad S_{35}$$

$$\text{SNOUV 30} = 0.981092 \quad S_{34} + 0.193547 \quad S_{36}$$

TABLEAU III : COORDONNEES DE SYMETRIE DANS LA BASE REDUITE



et 18 constantes d'interaction

$f(\text{val PN} , \text{val PN}) , f(\text{val PN} , \text{def NPN}) , f(\text{val PN} , \text{def PNP})$
 $f(\text{def NPN} , \text{def PNP}) , f(\text{to PN} , \text{to PN}) , f(\text{val sym } PC\ell_2 , \text{val PN})$
 $f(\text{val sym } PC\ell_2 , \text{def NPN}) , f(\text{val anti } PC\ell_2 , \text{to PN}) , f(\text{sc, val PN})$
 $f(\text{wa} , \text{val PN}) , f(\text{sc} , \text{def NPN}) , f(\text{wa} , \text{def NPN})$
 $f(\text{val sym } PC\ell_2 , \text{sc}) , f(\text{val sym } PC\ell_2 , \text{wa}) , f(\text{sc, wa}) , f(\text{ro, tw})$
 $f(\text{ro} , \text{to PN}) , f(\text{tw} , \text{to PN})$

Nous avons eu quelques difficultés pour attribuer des valeurs numériques à ces constantes en raison du manque d'informations bibliographiques concernant la description en symétrie locale d'édifices minéraux. Néanmoins, nous avons transféré des constantes diagonales et d'interaction de valence citées par Addison (19) ainsi que les valeurs de la matrice F exprimée dans les coordonnées de symétrie du bloc E' par Christopher (20).

L'essentiel du travail a donc consisté à obtenir pour les constantes de symétrie locale des valeurs numériques qui établissent un bon accord entre les conclusions de la discussion menée au paragraphe précédent et les fréquences calculées.

III.3.B. Hypothèse d'attribution

Nous reportons sur le tableau IV les fréquences calculées après raffinement en regard de celles observées expérimentalement. La différence sur chaque nombre n'excède jamais 10 cm^{-1} . Parmi les travaux antérieurs cités, aucun n'établit une pareille

TABLEAU 4 : FREQUENCES OBSERVEES ET CALCULEES POUR HCTP

DESCRIPTION PAR LA DISTRIBUTION D'ENERGIE POTENTIELLE



ESPECE DE SYMETRIE	NUMERO	FREQUENCES		COORDONNEES DE SYMETRIE D _{3h}				
		OBSERVEES	CALCULEES	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅
a ₁ '	v ₁	785	792	1.10	0.12	0.06	0.04	0.00
	v ₂	671	671	0.00	0.68	0.44	0.01	0.00
	v ₃	365	356	0.00	0.29	0.57	0.00	0.00
	v ₄	177	178	0.03	0.00	0.00	0.97	0.00
a ₂ '	v ₅	ia	1042	0.97	0.03			
	v ₆	ia	606	0.03	0.97			
				S ₆	S ₇			

TABLEAU 4 : (suite)

				S ₈	S ₁₀	S ₁₂	S ₁₄	S ₁₆	S ₁₈	S ₂₀
e'	v ₇	1230	1228	0.03	0.07	0.24	0.00	0.00	0.25	0.04
	v ₈	878	881	0.48	0.16	0.15	0.01	0.01	0.02	0.04
	v ₉	530	531	0.00	0.15	0.06	1.05	0.05	0.00	0.01
	v ₁₀	339	342	0.06	0.36	0.02	0.02	0.02	0.62	0.00
	v ₁₁	220	219	0.11	0.27	0.04	0.04	0.83	0.01	0.02
	v ₁₂	160	151	0.60	0.44	0.10	0.03	0.15	0.16	0.03
				S ₂₂	S ₂₃					
a''	v ₁₃	ia	198	0.92	0.00					
				S ₂₄	S ₂₅	S ₂₆				
a''	v ₁₄	611	619	0.15	0.50	0.35				
	v ₁₅	388	380	0.21	0.50	0.29				
	v ₁₆	—	64	0.64	0.29	0.35				



TABLEAU 4 : (suite)

			S ₂₇	S ₂₉	S ₃₁	S ₃₃	S ₃₅	
e''	v ₁₇	575	572	0.02	0.76	0.14	0.01	0.01
	v ₁₈	408	408	0.28	0.03	0.08	1.36	0.02
	v ₁₉	207	198	0.06	0.22	0.41	0.02	0.03
	v ₂₀	82	80	1.09	0.00	0.07	0.02	0.00



coïncidence sur tous les modes. Nous attribuons cette amélioration au choix du modèle de symétrie locale après élimination des redondances, ce qui nous a permis de raffiner un maximum de valeurs de constantes de force indépendantes.

La distribution d'énergie potentielle recalculée dans l'ancien système de coordonnées par le programme "PED" permet de proposer une description des 30 modes de vibration (tableau 4). Il apparaît immédiatement que la plupart des mouvements élémentaires sont fortement couplés ce qui rend aléatoire les attributions proposées par groupement fonctionnel. Néanmoins, il est souvent possible de retenir un mouvement dont la participation est prépondérante. Par exemple, les raies à 172 cm^{-1} d'espèce A_1' et 220 cm^{-1} (E') sont attribuées sans ambiguïté au mouvement de cisaillement des groupements PCl_2 . D'autre part, on remarquera que ces nombres d'onde sont du même ordre de grandeur, ce qui se retrouve à plusieurs reprises quand on considère des mouvements de même type. Cela justifie certaines hypothèses émises pour orienter la discussion des résultats expérimentaux.

Par contre, certaines contradictions à cette règle sont relevées. Ainsi, en ce qui concerne les mouvements de valence du cycle ($1 A_1' + 2 E'$), 2 fréquences sont retenues sans ambiguïté à 785 cm^{-1} (A_1') et 1230 cm^{-1} (E'). Leur nette séparation a entraîné des difficultés pour choisir le troisième parmi 2 raies observées à 1202 et 878 cm^{-1} . Logiquement, Christopher et Gans (20) qui ne raffinent que le bloc E' , préfèrent 1202 cm^{-1} . Pour les raisons déjà invoquées, nous avons sélectionné la valeur 878 cm^{-1} qui, d'ailleurs, se rapproche le plus du mode très pur de valence symétrique du cycle pointé à 785 cm^{-1} .

Il convient également de remarquer la description du mode E' à 160 cm^{-1} . Toutes les coordonnées interviennent de manière significative. D'ailleurs, la projection cartésienne établit que c'est un mouvement d'ensemble de la molécule, en accord avec sa position dans le domaine des basses fréquences.

En ce qui concerne les blocs de symétrie A_2'' et E'' auxquels appartiennent les mouvements hors plan de la molécule, nous ne disposons que de peu de résultats expérimentaux et c'est donc là que le calcul s'est avéré le plus utile pour tester les différentes hypothèses.

Parmi les modes A_2'' seulement actifs en infra-rouge, nous ne connaissions qu'une fréquence à 611 cm^{-1} unanimement associée au mouvement de valence antisymétrique PCL_2 . Quant aux deux autres modes (rotation PCL_2 et torsion du cycle), aucun ne peut être raisonnablement calculé autour de 545 cm^{-1} ce qui nous conduit à choisir 388 cm^{-1} pour la rotation PCL_2 , la torsion du cycle étant calculée à 64 cm^{-1} , c'est-à-dire dans une région du spectre infra-rouge, pour l'instant, inexploitée.

Enfin, dans le bloc E'' , l'homologue de la raie à 611 cm^{-1} se retrouve à 575 cm^{-1} tandis que le mode de rotation est confirmé à 207 cm^{-1} .

Les résultats du calcul pour les deux derniers modes correspondent bien à des nombres d'onde Raman observés mais non attribués. La torsion PCL_2 et la torsion du cycle sont calculées respectivement à 408 et 80 cm^{-1} ce qui est en excellent accord avec les fréquences observées, 408 et 82 cm^{-1} .

III.4. SYMETRIE LOCALE DU CYCLE $(\text{PN})_3$

Pour conclure ce chapitre, nous regroupons ici les paramètres

de symétrie locale du cycle $(\text{PN})_3$. Ce sont d'abord les douze coordonnées de symétrie (Tab. 5). Toutes ces coordonnées ne sont constituées que de coordonnées internes propres au cycle, ceci à l'exception de SL_8 où S_{31} , S_{32} , S_{33} , S_{34} décrivent les rotations et torsions des groupements N_2PCl_2 . Nous avons déjà rencontré cette situation pour le cyclohexane et nous constatons que là encore les coefficients numériques sont proportionnels à ceux qu'ont ces coordonnées dans la relation de redondance d'espèce E'' .

Entre parenthèses, figurent les coefficients obtenus dans l'hypothèse d'une géométrie plus régulière où tous les angles du cycle seraient égaux à 120° . Un calcul complet mené dans ces conditions n'a pas conduit à des écarts supérieurs à 2 cm^{-1} sur les fréquences calculées. Or dans le cadre de l'étude d'une série de dérivés différemment substitués du cycle $(\text{PN})_3$, on rencontrerait, pour chaque cas, une géométrie originale mais toujours voisine de celle de l'hexagone régulier. Aussi, compte-tenu de la très faible incidence sur le résultat final, nous pensons qu'il est intéressant de toujours transférer les mêmes paramètres et on prendra, dans ces cas, la forme la plus régulière du cycle. D'ailleurs, dans cette hypothèse, les coordonnées SL_8 (a et b) se simplifient et deviennent identiques aux coordonnées S_{27} et S_{28} de torsion du cycle ; S_{35} et S_{36} intervenant alors seulement dans la redondance. Le champ de forces de symétrie locale du cycle peut aussi être présenté. Les interactions ne sont définies qu'entre les mouvements de même symétrie et il est supposé que les 2 composantes d'une coordonnée dégénérée sont caractérisées par la même valeur numérique :

TABLEAU 5 : COORDONNEES DE SYMETRIE LOCALE DU CYCLE (PN)₃

$$\begin{aligned}
 A'_1 \quad SL_1 &= S_1 \\
 SL_2 &= 0.998094 S_2 + 0.061720 S_5 \\
 &\quad (0.998026) \quad (0.062815) \\
 A'_2 \quad SL_3 &= S_6 \\
 E' \quad SL_4^a &= 0.999974 S_8 - 0.000328 S_{10} + 0.004064 S_{12} \\
 &\quad (1.0) \quad (0.0) \quad (0.0) \\
 &\quad - 0.006048 S_{20} \\
 &\quad (0.0) \\
 SL_4^b &= - 0.999974 S_9 + 0.000328 S_{11} - 0.004064 S_{13} \\
 &\quad (1.0) \quad (0.0) \quad (0.0) \\
 &\quad + 0.006048 S_{21} \\
 &\quad (0.0) \\
 SL_5^a &= 0.998986 S_{10} + 0.025114 S_{12} - 0.037375 S_{20} \\
 &\quad (0.998639) \quad (0.029102) \quad (0.043286) \\
 SL_5^b &= 0.998986 S_{11} + 0.025114 S_{13} - 0.037375 S_{21} \\
 &\quad (0.998639) \quad (0.029102) \quad (0.043286) \\
 SL_6^a &= 0.830025 S_{12} + 0.557726 S_{20} \\
 &\quad (0.829879) \quad (0.557945) \\
 SL_6^b &= 0.830025 S_{13} + 0.557726 S_{21} \\
 &\quad (0.829879) \quad (0.557945) \\
 A''_2 \quad SL_7 &= S_{24} \\
 E'' \quad SL_8^a &= - 0.999937 S_{27} + 0.005383 S_{31} + 0.001920 S_{33} \\
 &\quad (1.0) \quad (0.0) \quad (0.0) \\
 &\quad - 0.009735 S_{35} \\
 &\quad (0.0) \\
 SL_8^b &= 0.999937 S_{28} - 0.005383 S_{32} - 0.001920 S_{34} + 0.009731 S_{36} \\
 &\quad (1.0) \quad (0.0) \quad (0.0) \quad (0.0)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f(SL_1) &= 8.02 \text{ md}/\overset{\circ}{\text{A}} \\ f(SL_2) &= 0.874 \text{ md}.\overset{\circ}{\text{A}} \\ f(SL_3) &= 4.022 \text{ md}/\overset{\circ}{\text{A}} \\ f(SL_4) &= 2.019 \text{ md}/\overset{\circ}{\text{A}} \\ f(SL_5) &= 1.139 \text{ md}/\overset{\circ}{\text{A}} \\ f(SL_6) &= 5.533 \text{ md}/\overset{\circ}{\text{A}} \\ f(SL_7) &= 0.140 \text{ md}.\overset{\circ}{\text{A}} \\ f(SL_8) &= 0.233 \text{ md}.\overset{\circ}{\text{A}} \\ f(SL_1, SL_2) &= - 0.724 \text{ md} \\ f(SL_4, SL_5) &= 0.561 \text{ md}/\overset{\circ}{\text{A}} \\ f(SL_5, SL_6) &= 0.924 \text{ md}/\overset{\circ}{\text{A}} \\ f(SL_4, SL_6) &= 0.196 \text{ md}/\overset{\circ}{\text{A}} \end{aligned}$$

Ces paramètres sont tout à fait transférables avec le cycle $(PN)_3$ et pour l'étude complète d'une molécule $(PN X_2)_3$, il suffirait d'y adjoindre les grandeurs de symétrie locale des groupements $PN_2 X_2$ ainsi que de préciser les interactions de ces groupements avec le cycle.



- (1) M. YOKOI et K. YAMASAKI - J. Amer. Chem. Soc 75, 4139 (1953)
- (2) B. ROZSONDAI et I. HARGITTAI - J. Mol. Struct. 28, 339, (1975)
- (3) A. FIQUELMONT, M. MAGAT et L. OCHS - C.R.Acad. Sci 208, 1900, (1939)
- (4) L.W. DAASCH - J. Amer. Chem. Soc. 76, 3403, (1954)
- (5) R.A. SHAW - Chem. Ind. (London) 54, (1959)
- (6) H.J. BECHER et F. SEEL - Z. Anorg. Allegm. Chem. 305, 148, (1960)
- (7) S. CALIFANO - J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 483, (1962)
- (8) J. EMSLEY - J. Chem. Soc. (A) 109, (1970)
- (9) A.C. CHAPMAN et N.L. PADDOCK - J. Chem. Soc 635, (1962)
- (10) E. STEGER et R. STAHLBERG - Z. Naturforsch. 17 b, 780, (1962)
- (11) E. STEGER et R. STAHLBERG - Z. Anorg. Allegm. Chem 326, 243 (1964)
- (12) G.E. COXON, D.B. SOWERBY et G.C. TRANTER - J. Chem. Soc. 5697 (1965)
- (13) S. CALIFANO et A. RIPAMONTI - J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 491 (1962)
- (14) I.C. HISATSUNE - Spectrochim. Acta 21, 1899, (1965)
- (15) U. STAHLBERG et E. STEGER - Spectrochim. Acta 23, 627, (1967)
- (16) D.M. ADAMS et W.S. FERNANDO - J.C.S. Dalton 2503, (1972)
- (17) J.A. CREIGHTON et K.M. THOMAS - Spectrochim. Acta 29, 1077 (1973)
- (18) A.C. CHAPMAN et D.F. CAROLL - J. Chem. Soc. 5005, (1963)
- (19) K.S. ADDISON, T.R. MANLEY et DA. WILLIAMS - Spectrochim
Acta 29, 821, (1973)
- (20) R.E. CHRISTOPHER et P. GANS J.C.S. Dalton 153, (1975)
- (21) R. DE JAEGER - Communication privée
- (22) G.J. BULLEN - J. Chem. Soc. A, 1450, (1971)

- CHAPITRE IV -

INTERPRETATION DES SPECTRES DE VIBRATION DU GLUCOSE
DANS SES 2 FORMES α ET β

Lorsqu'ont été enregistrés au laboratoire les spectres Raman du glucose dans ses deux formes α et β , en vue de la constitution d'un catalogue de spectres de produits d'intérêt biologique (1), nous avons été surpris des différences qui apparaissent entre les deux enregistrements. Lorsque ceci est observé dans le domaine des hautes et des moyennes fréquences, une tentative d'interprétation basée seulement sur la modification de la structure moléculaire peut être proposée.

Mais, l'examen des spectres de basse fréquence montre que les résultats obtenus sur les 2 formes de la molécule de glucose apparaissent complètement différents l'un de l'autre. Chaque enregistrement est très caractéristique de la variété de glucose cristallisé étudiée. Or, dans ce domaine de fréquences, ce sont les interactions intermoléculaires qui sont déterminantes. L'interprétation des spectres devra donc en tenir compte même dans la région des plus hautes fréquences. En effet, bien que, dans ce domaine, les phénomènes intermoléculaires deviennent moins importants vis à vis des vibrations intramoléculaires, ils demeurent un facteur qui peut aider à justifier certaines différences observées. Nous avons donc entrepris, pour chaque forme du glucose, une analyse en coordonnées normales des $3N$ modes de vibration dans le cristal.

IV.1. SPECTRES RAMAN ET INFRA-ROUGE

IV.1.A. Basses fréquences

D'abord, nous présentons dans ce paragraphe les spectres de basse fréquence du glucose enregistrés en Raman et en Infra-rouge. En diffusion, ces résultats sont originaux puisque les travaux dont nous discuterons ultérieurement dans ce

α D GLUCOSE 300°K

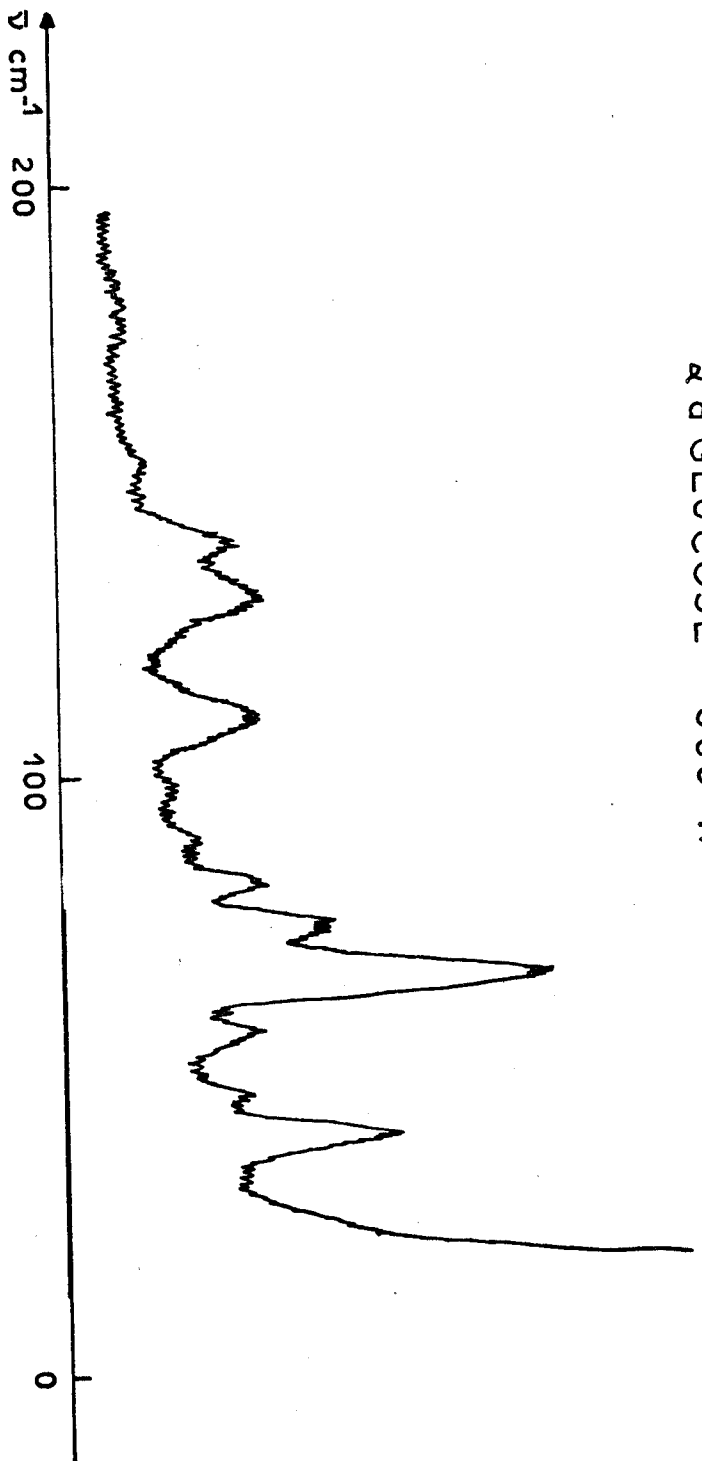


fig. 1



β D GLUCOSE 300°K

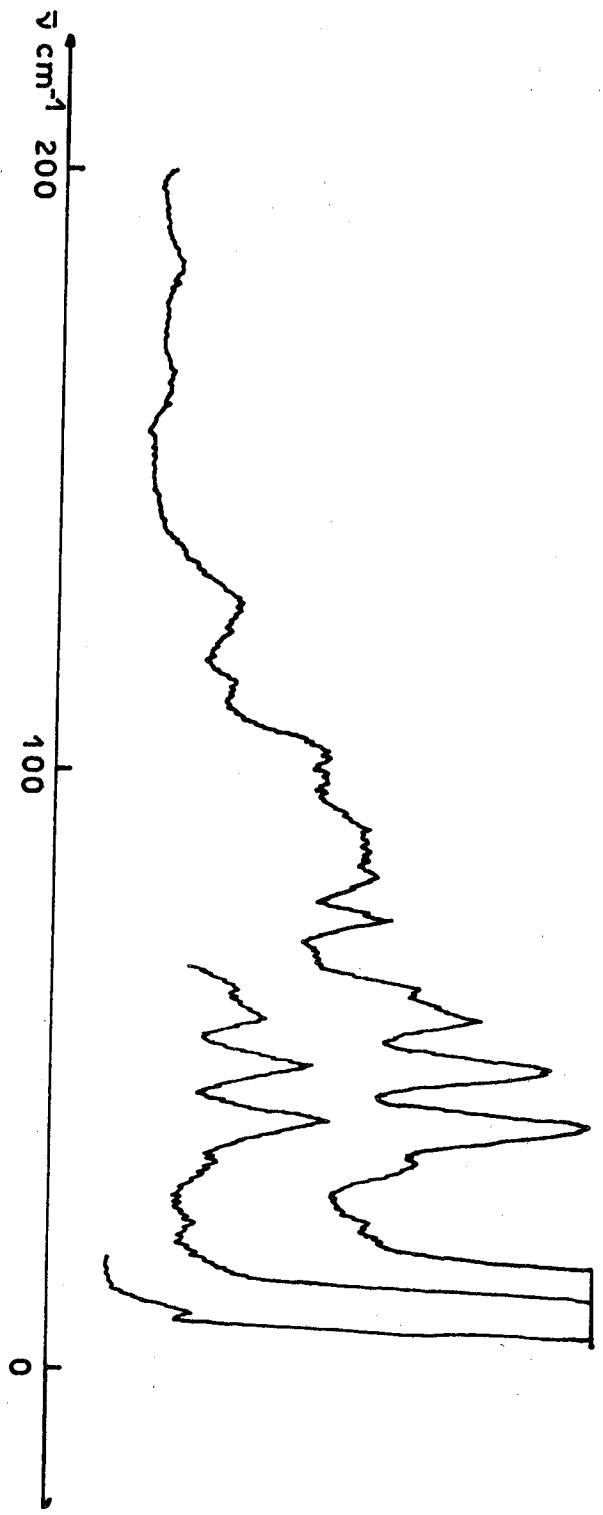
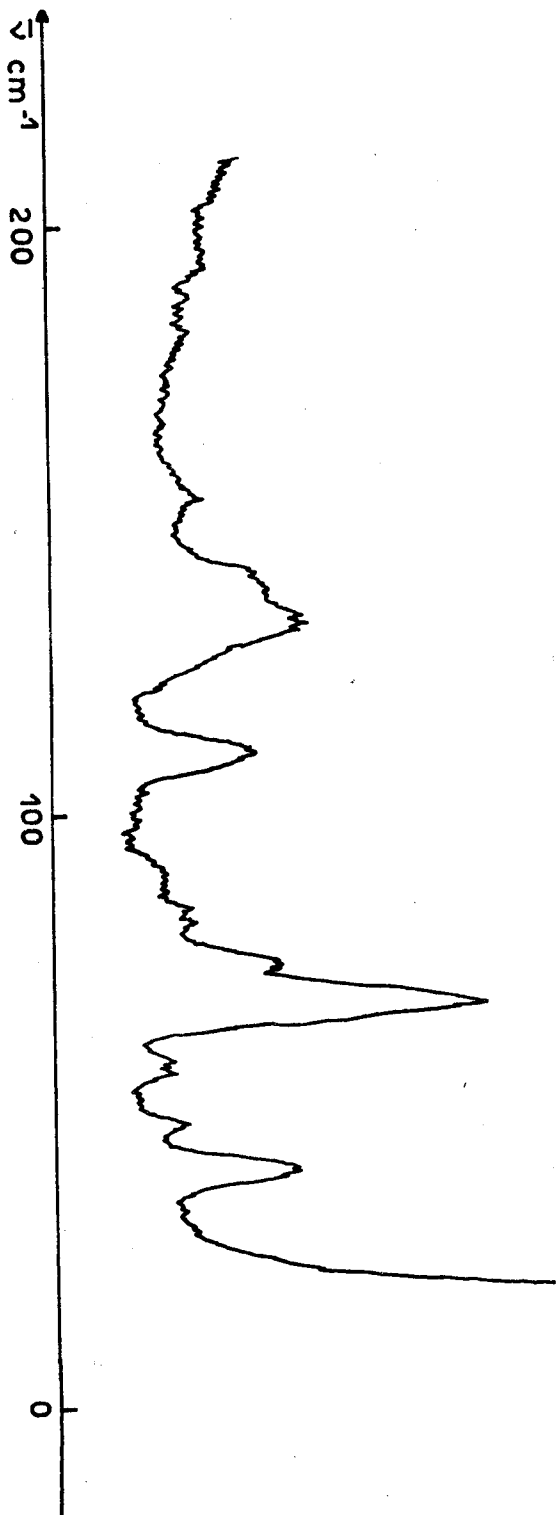


fig. 2



α D GLUCOSE 173°K

fig. 3

β -D-GLUCOSE 173°K

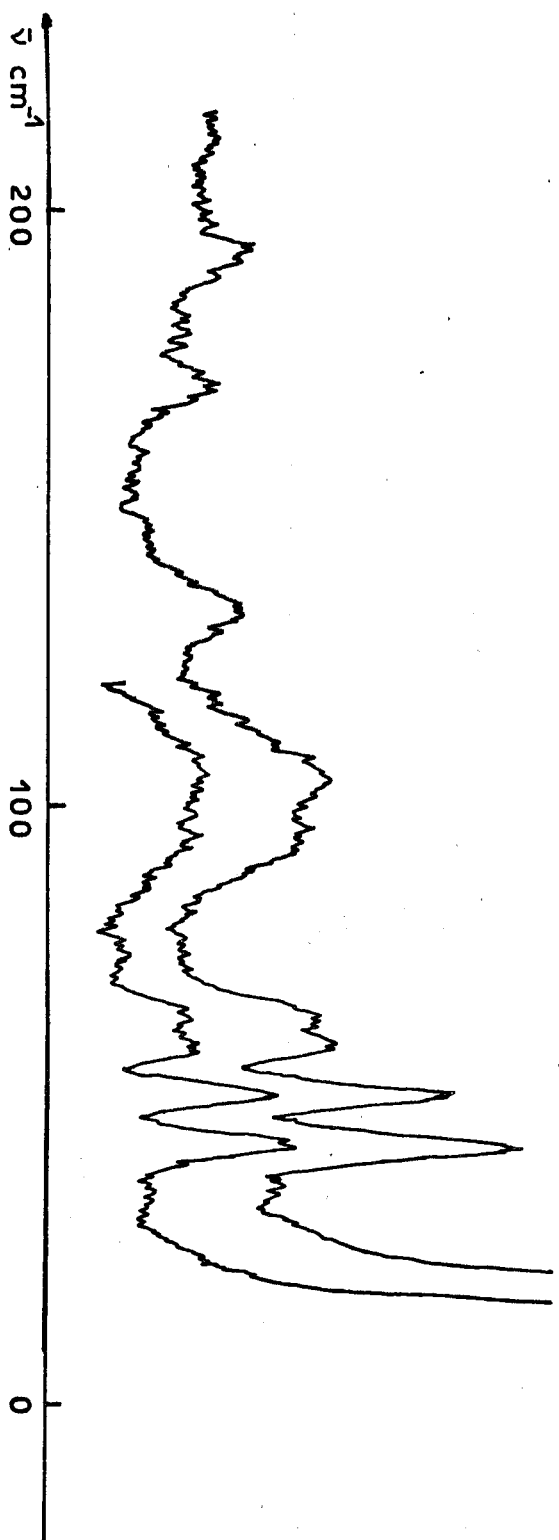


Fig. 4



α GLUCOSE
300 °K

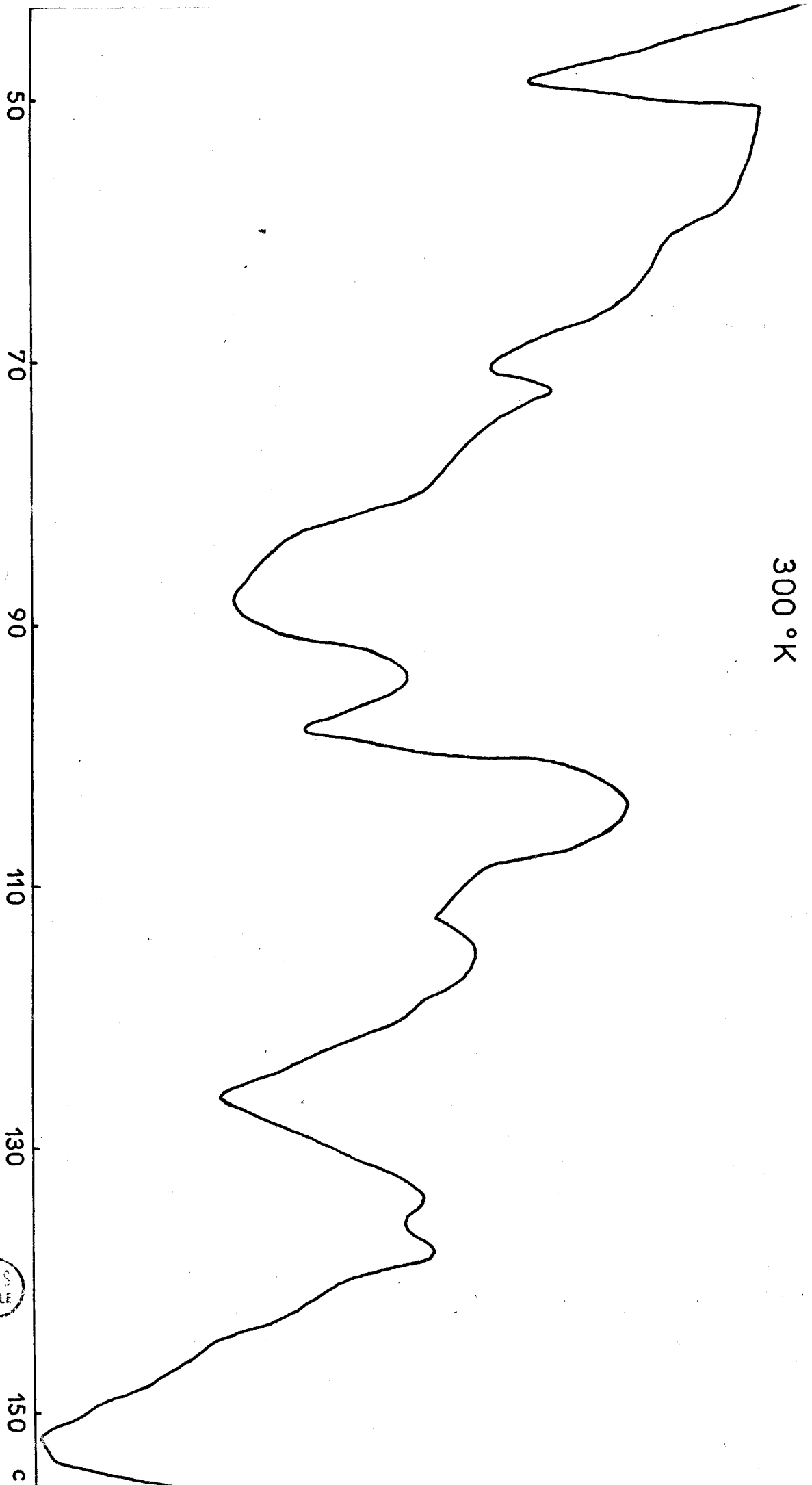
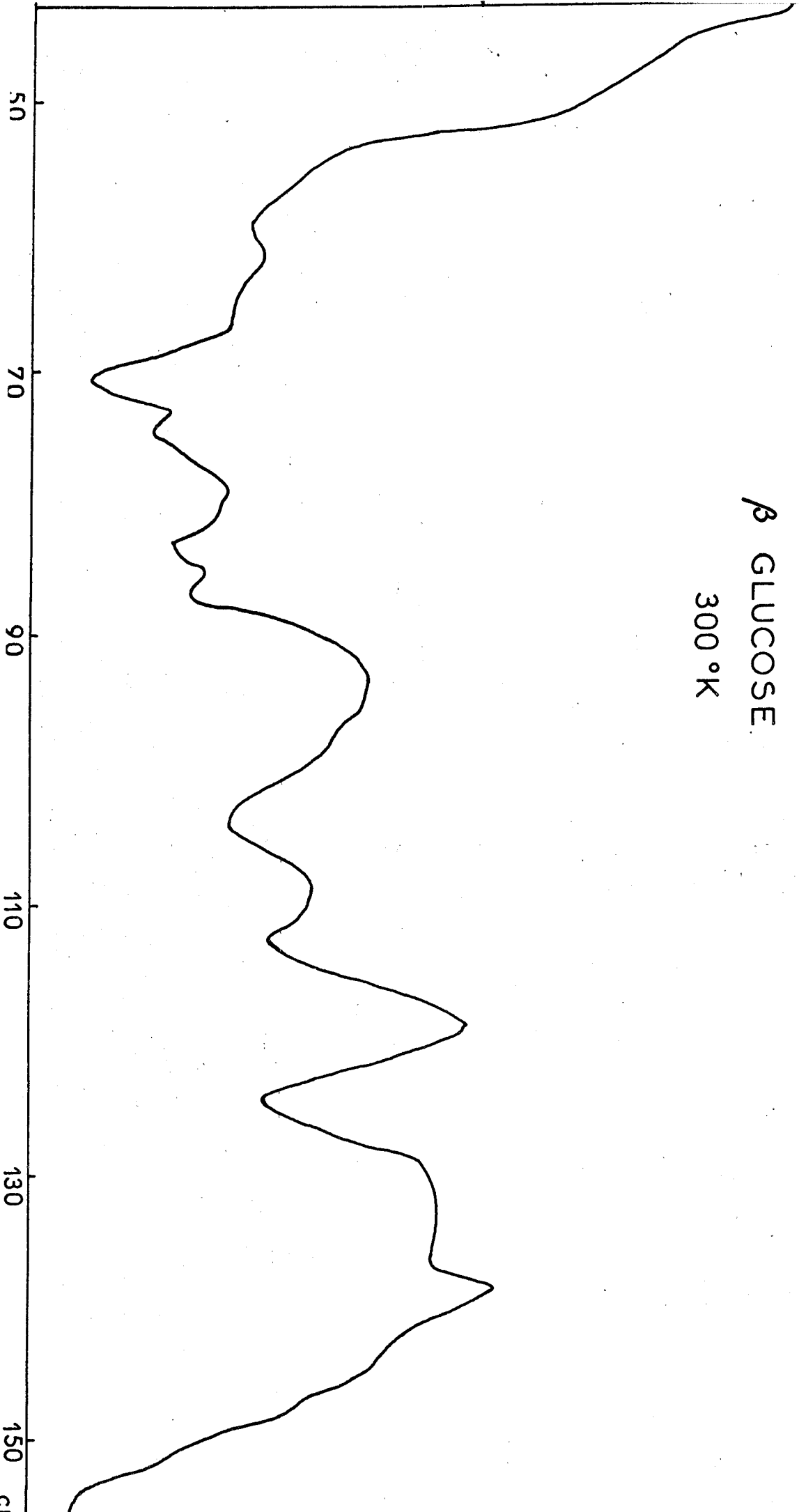


Fig. 5



β GLUCOSE
300 °K



α D GLUCOSE 300°K

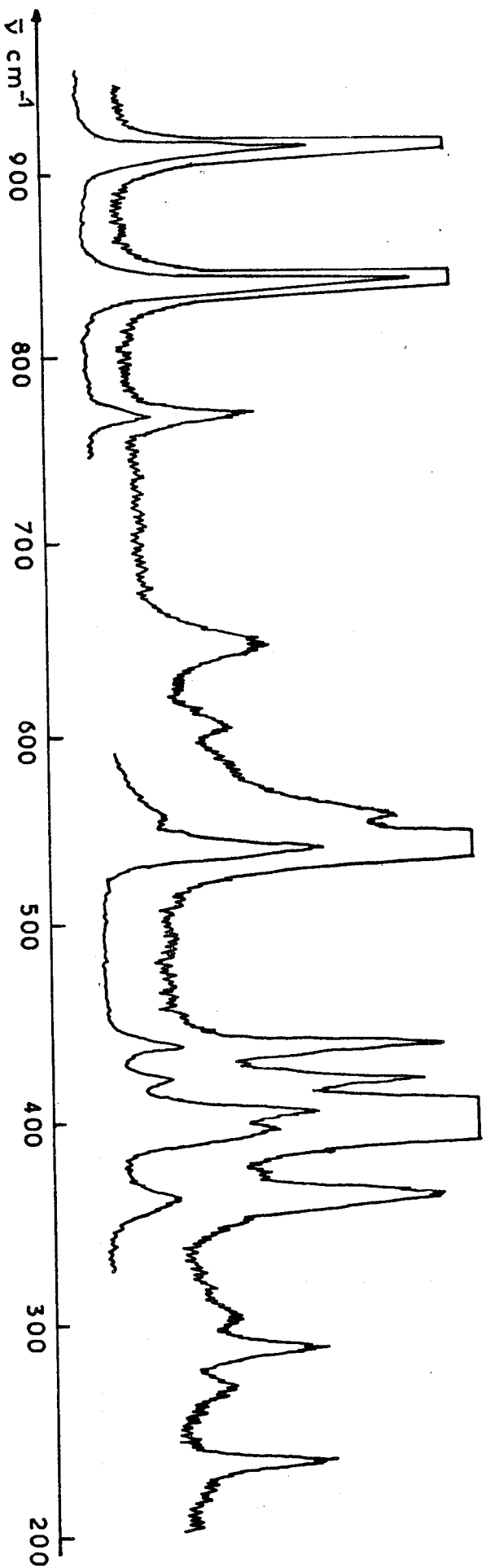


fig. 7a



β D GLUCOSE 300°K

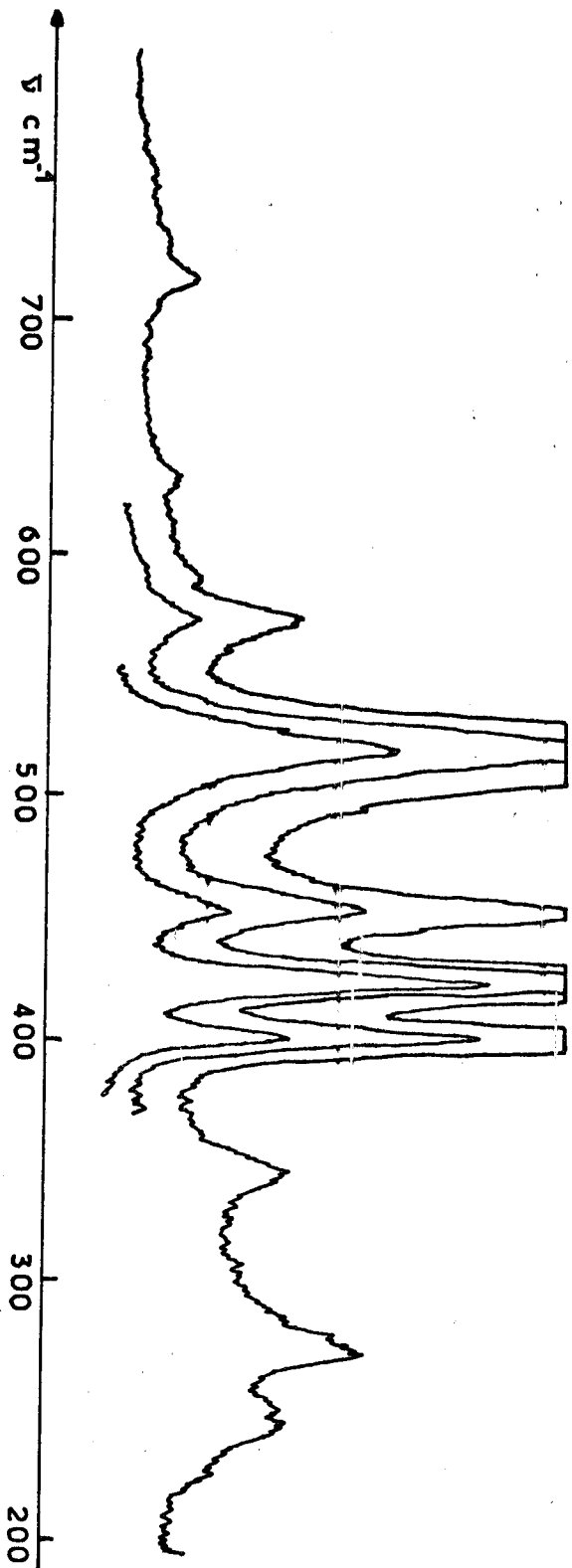


Fig. 8a

α D GLUCOSE 300°K

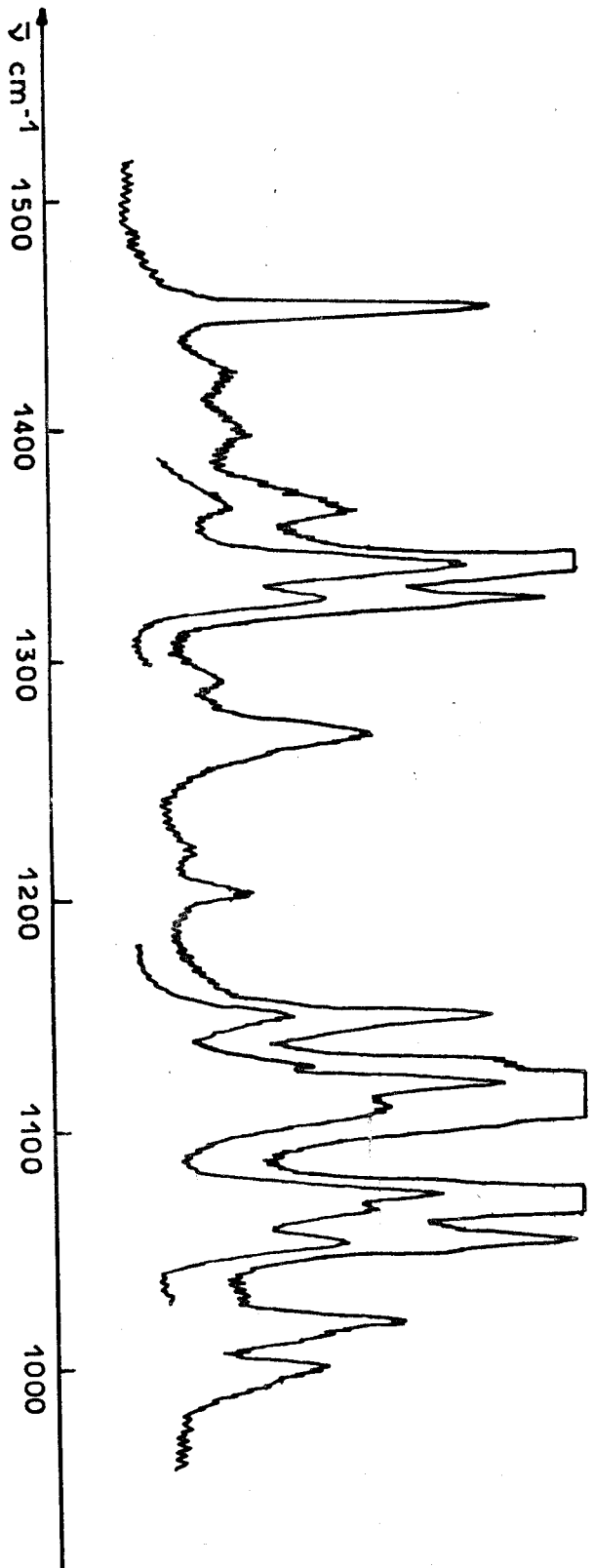


fig. 7b



β D GLUCOSE 300°K

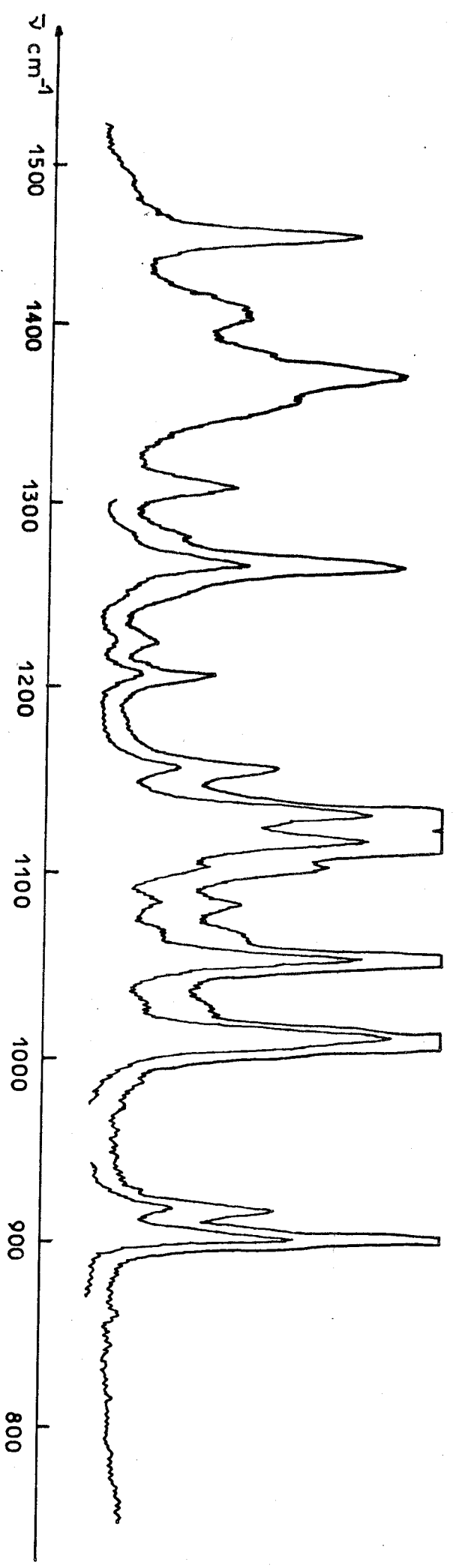


fig. 8 b

α D GLUCOSE 300°K

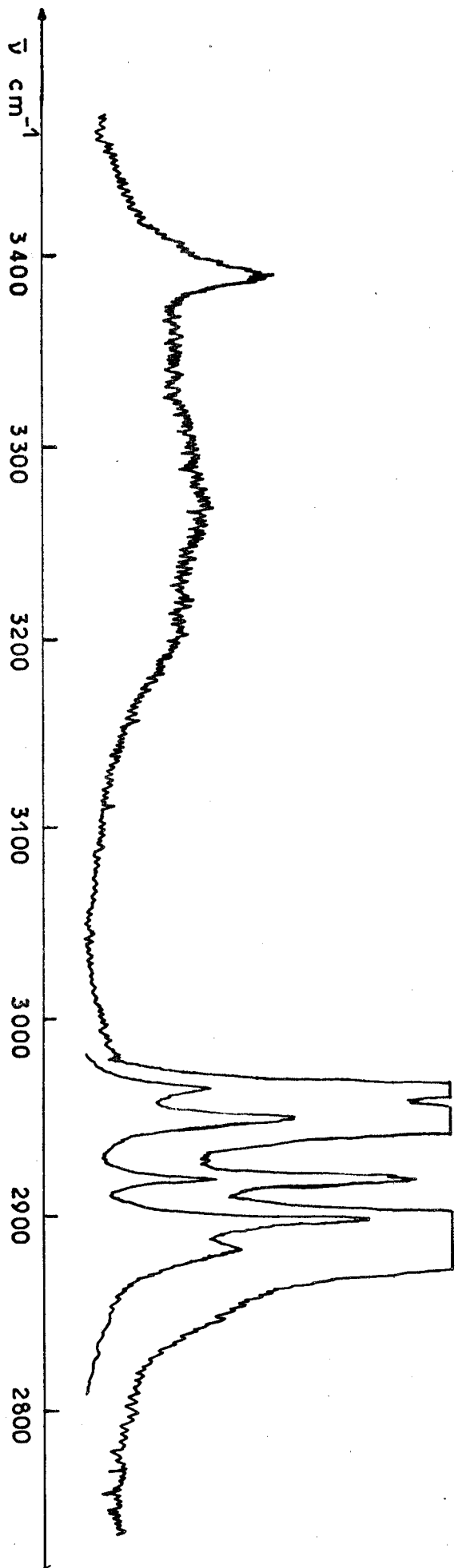


fig. 7c

β D GLUCOSE 300°K

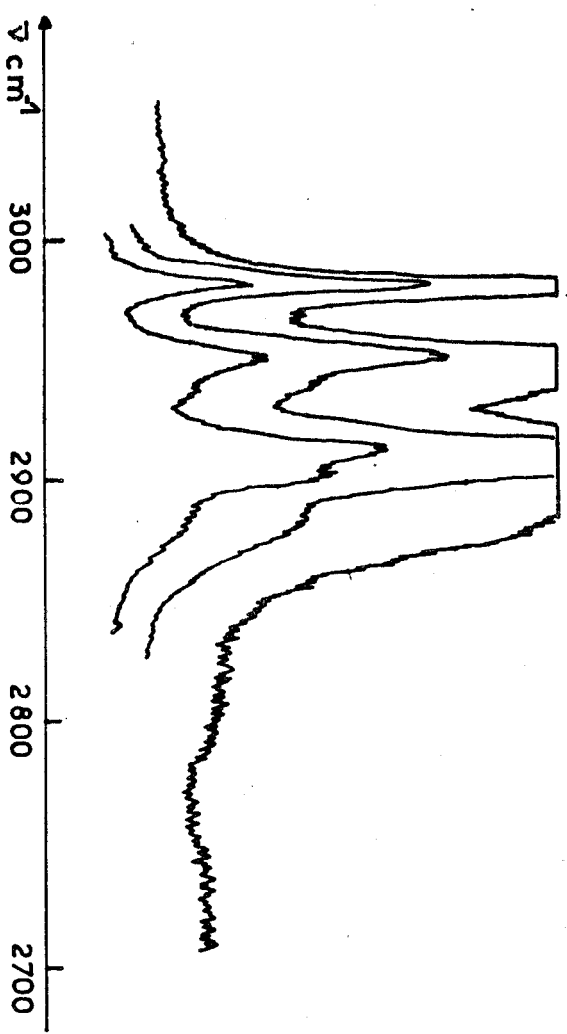


fig. 8c

α D GLUCOSE 173K

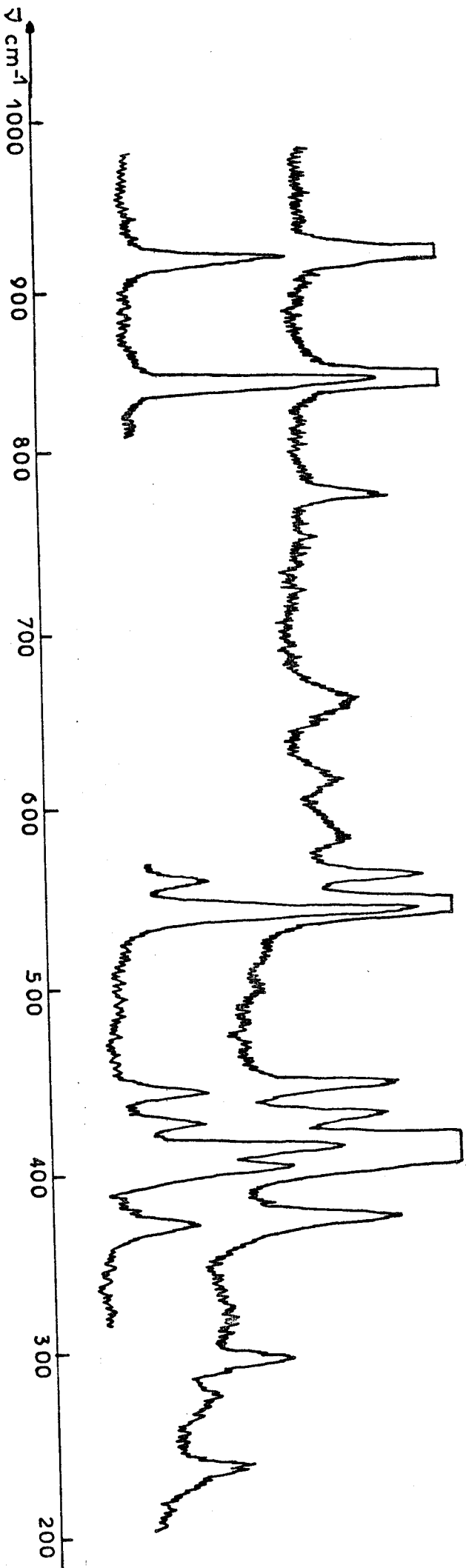


Fig. 9a





β D GLUCOSE 173°K

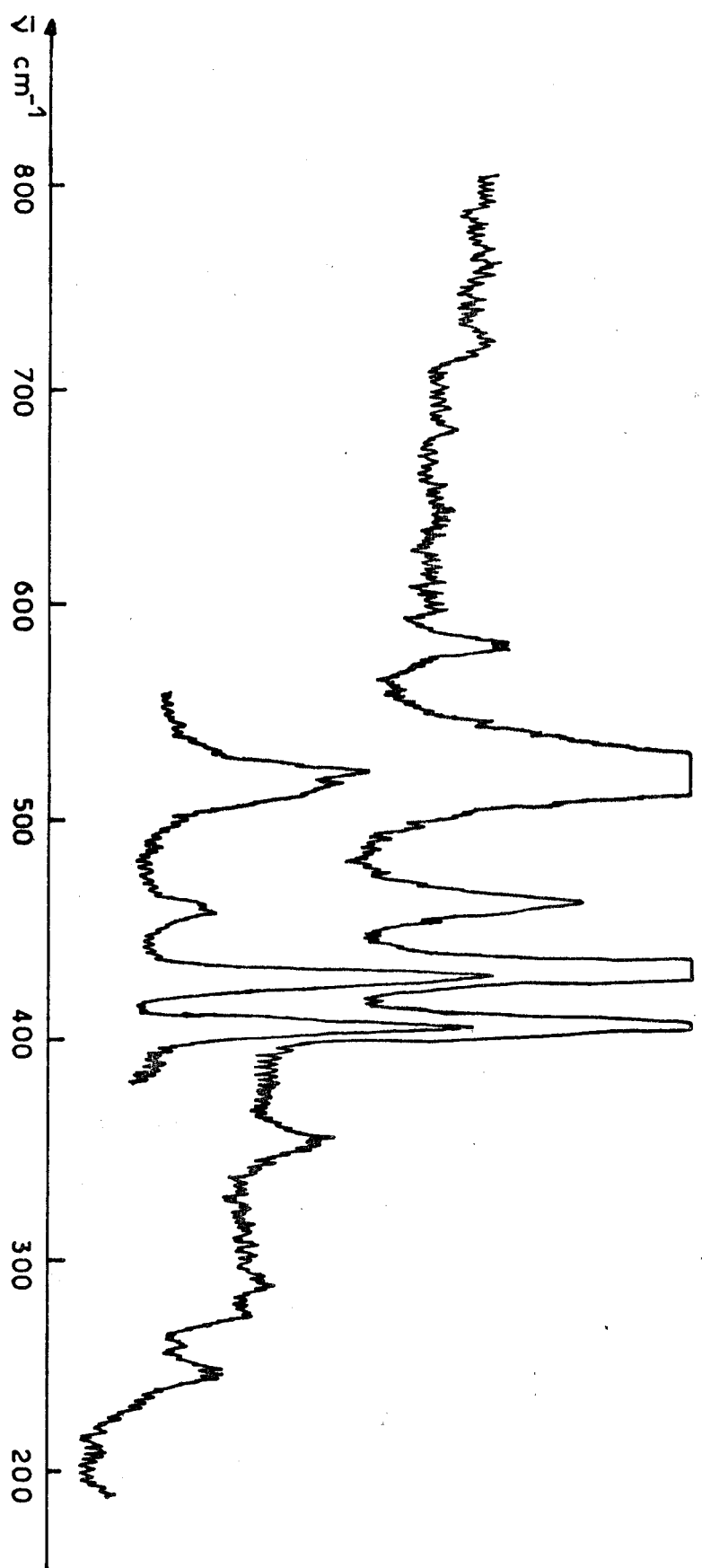


Fig. 10 a

α D GLUCOSE 173°K

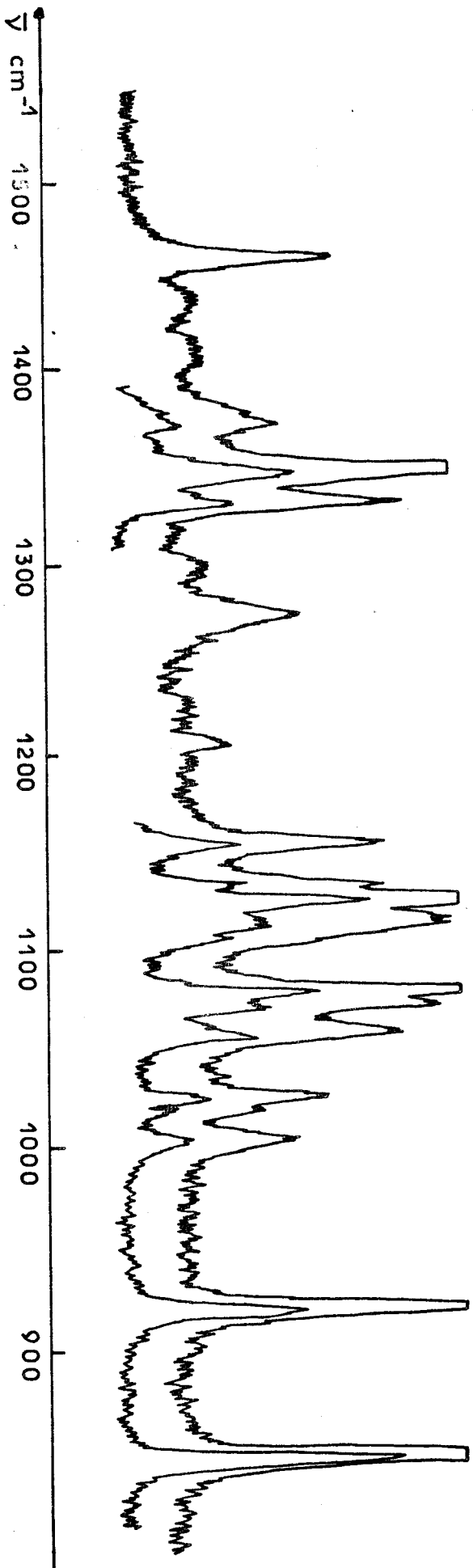


fig. 9 b

BUS
LILLE



β D GLUCOSE 173°K

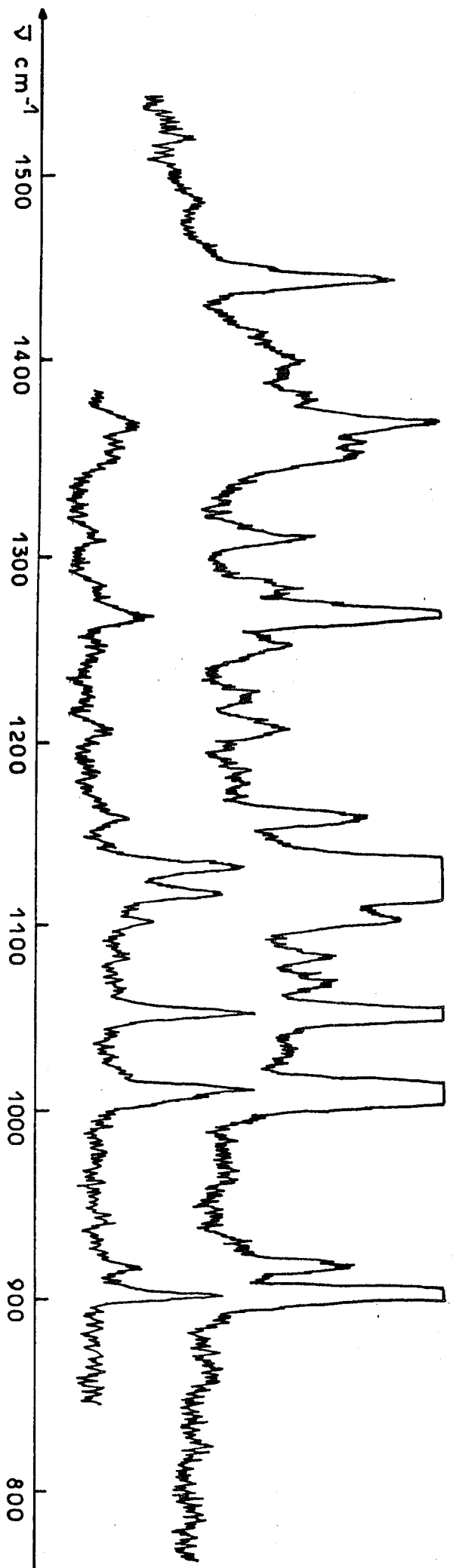


fig.10b

α D GLUCOSE 173°K

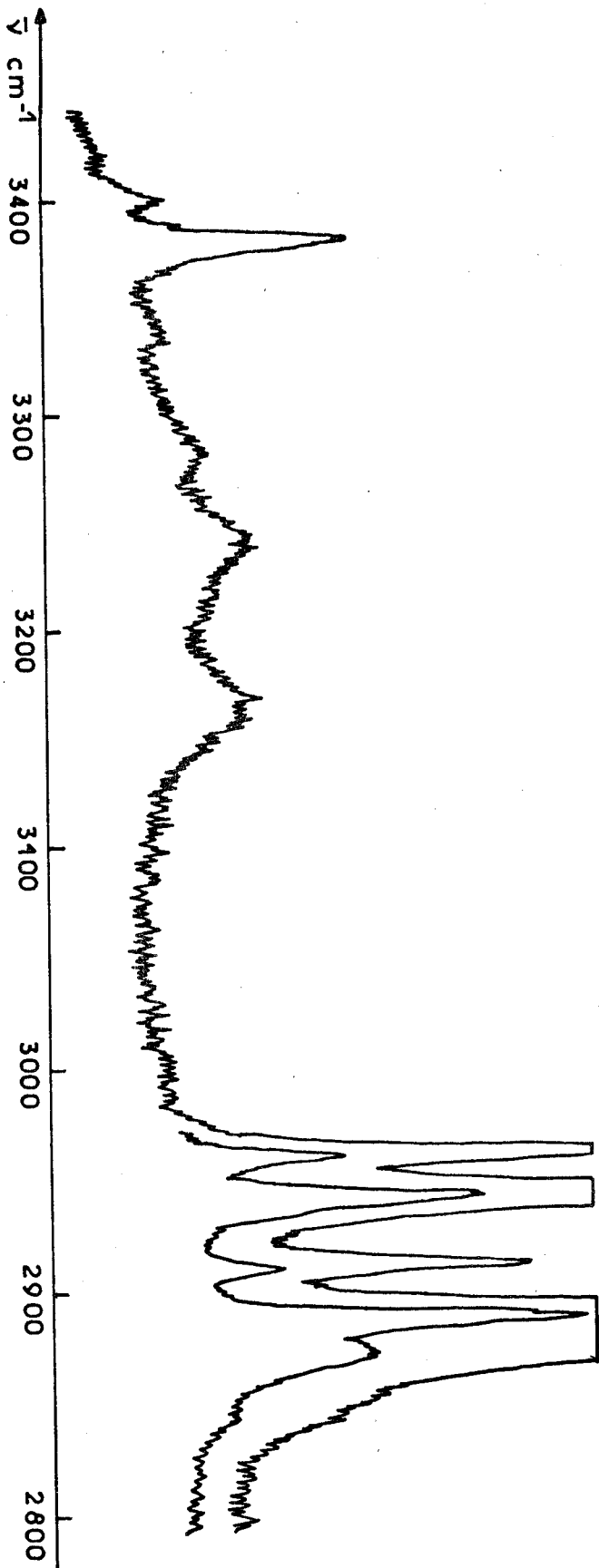


fig. 9c





β D GLUCOSE 173°K

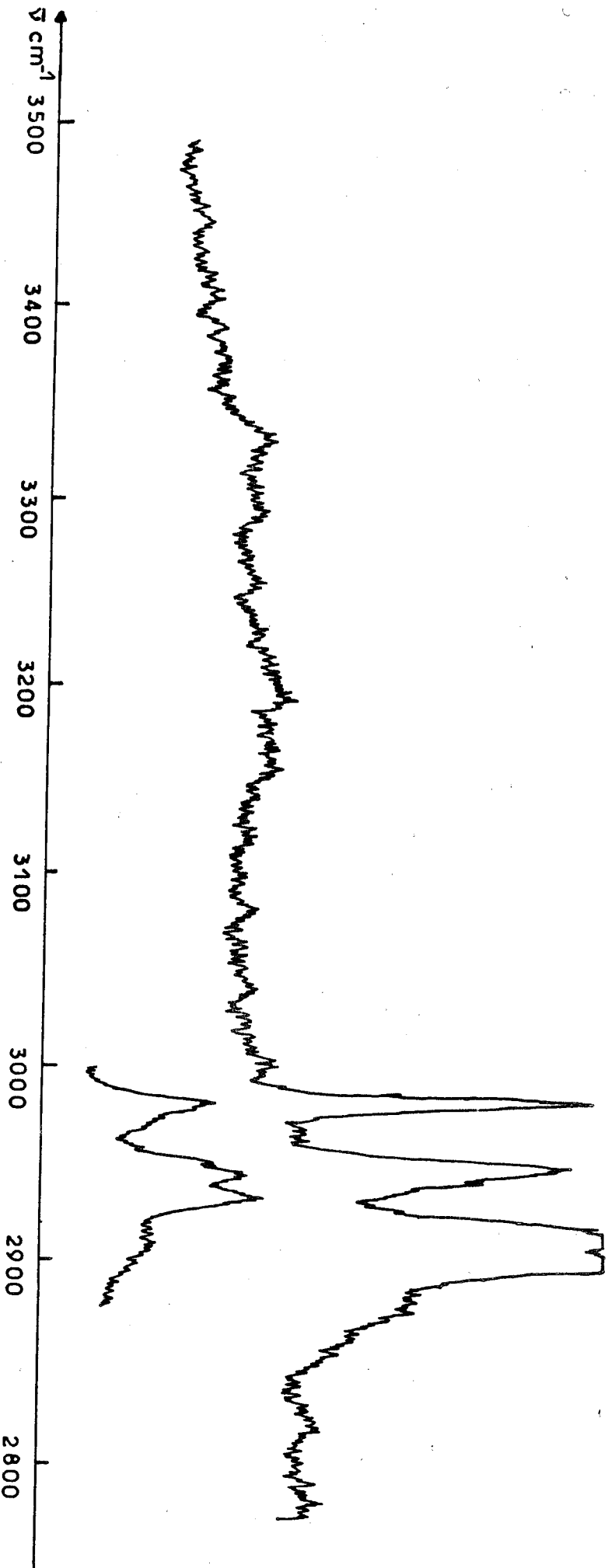


Fig.10c

α -D-GLUCOSE 300°K

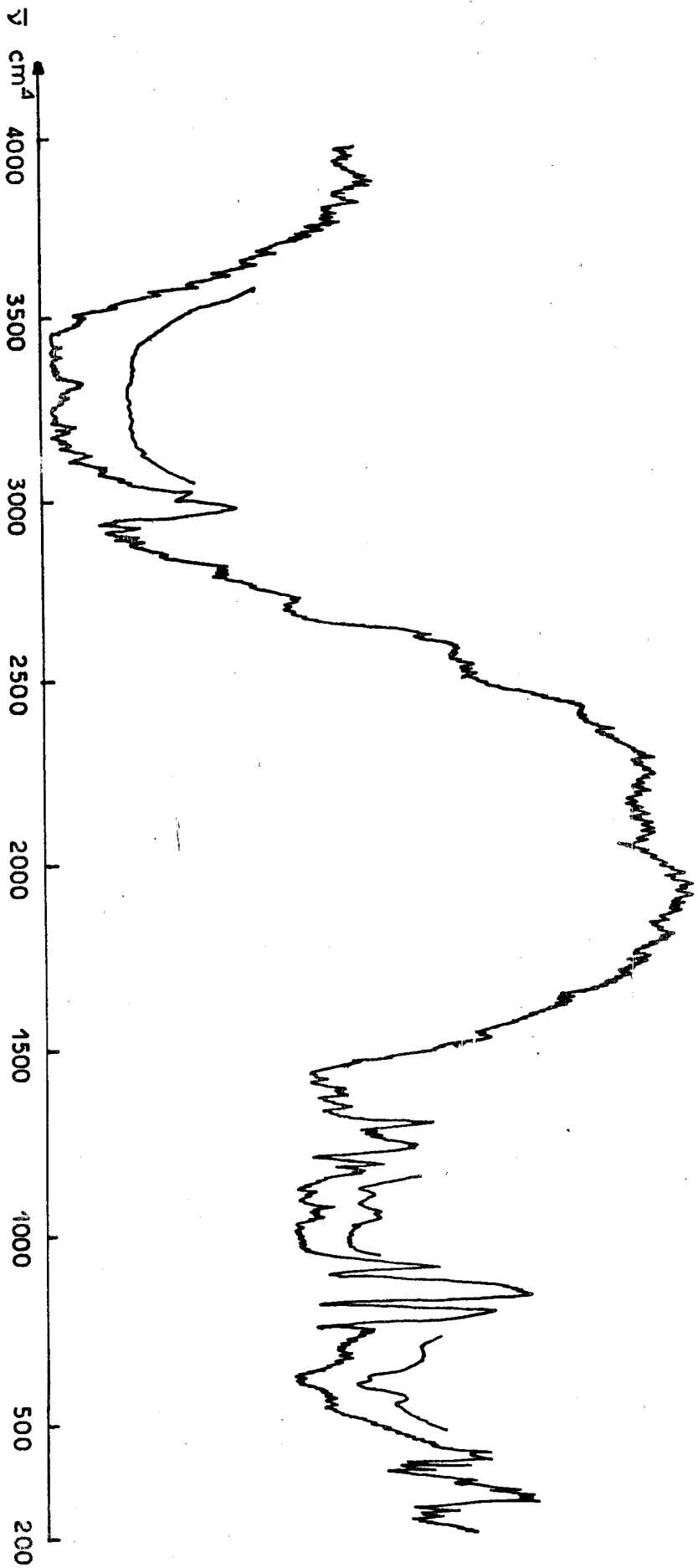


fig. 11



β D GLUCOSE 300°K

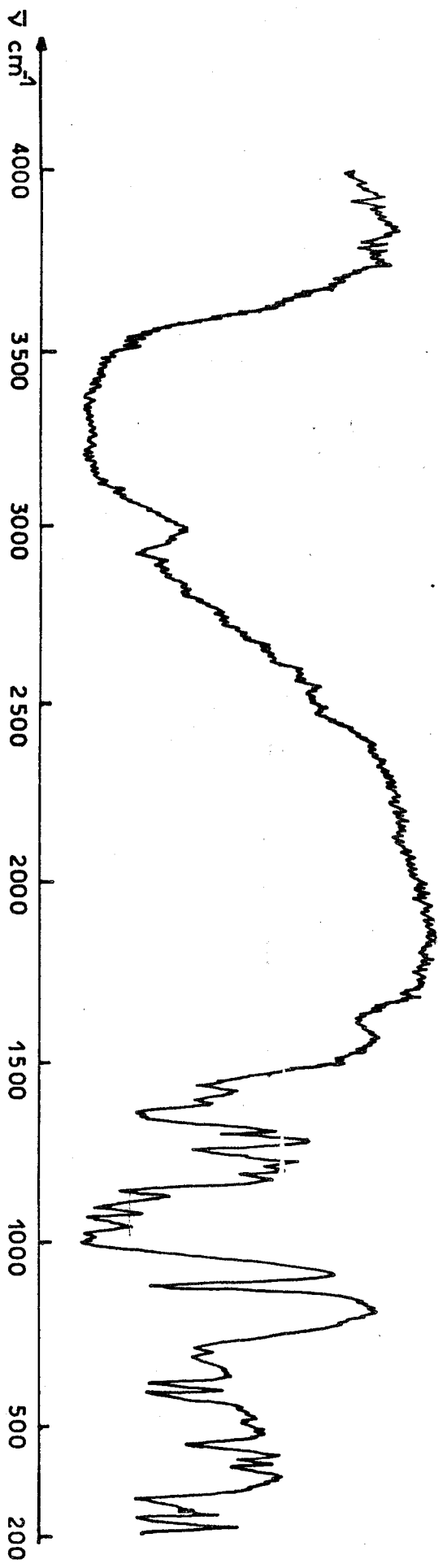


fig. 12

chapitre, se limitent aux nombres d'onde supérieurs à 150 cm^{-1} . Les figures 1 à 4 présentent les enregistrements obtenus pour les formes α et β à température ambiante et à 173° K .

Les spectres obtenus en infra-rouge lointain sont mesurés à température ambiante (fig. 5 et 6). Seule la première publication de Hineno et Yoshinaga rapporte un travail réalisé dans les mêmes conditions (2). Si le spectre du saccharose paraît de bonne qualité, celui du glucose en dessous de 100 cm^{-1} ne permet pas de pointer avec certitude les raies d'absorption. Aussi les références (3, 4, 5, 6) complètent ces résultats en présentant les enregistrements obtenus à la température de l'hélium liquide. Les nombres d'onde que nous reporterons plus loin vérifient et complètent les résultats précédents bien que les conditions expérimentales que nous avons utilisées soient beaucoup plus simples.

IV.1.B. Moyennes et hautes fréquences

Pour le domaine des plus hautes fréquences, nous avons utilisé les spectres mesurés dans les mêmes conditions que ceux présentés précédemment, ceci dans le but de proposer une interprétation globale des résultats expérimentaux. Pour cela, nous avons enregistré en Raman, les spectres entre 200 et 1500 cm^{-1} et 2800 et 3500 cm^{-1} pour les molécules de α et β glucose à température ambiante ainsi qu'à 173° K . En infra-rouge, nous avons exploré le domaine $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$ à température ambiante. L'ensemble de ces résultats est présenté sur les figures 7 à 12, et il paraît intéressant à ce stade de comparer nos mesures à celles déjà signalées dans la bibliographie afin de proposer pour certaines raies caractéristiques une hypothèse d'attribution.

IV.1.C. Discussion et attribution

Les premiers travaux de spectroscopie de vibration sur la molécule de glucose sont dus à Spedding et Stamm (7) qui enregistrèrent dès 1941 le spectre Raman. En 1953, Barker et Coll (8,9) utilisent leur étude en infra-rouge pour améliorer la connaissance structurale des formes α et β . Mais c'est surtout en 1971 avec la thèse de P.D. Vasko (10) qu'apparaît la première tentative d'interprétation du spectre Raman. En effet, une étude expérimentale de dérivés isotopiques permet d'attribuer un certain nombre de raies. Essentiellement, ce sont celles qui correspondent aux mouvements du groupement CH_2OH , ainsi qu'aux déformations angulaires du motif CHOH voisin de l'atome d'oxygène du cycle. Or, nous rappellerons plus tard que ce sont justement ces parties de la molécule qui se différencient entre les deux formes. Cette étude expérimentale conduit à une analyse en coordonnées normales qui est complétée dans une série de publications (11-13).

Sans détailler les propositions de Vasko et Coll (10, 12), nous retiendrons comme éléments importants pour la mise en place du calcul les raies pointées à 1460 (1451), 1279(1267), 1204 (1206), 1004 (1011), 842 (861) cm^{-1} et dues aux mouvements de déformation du groupement latéral CH_2OH de l' α - (ou du β -) glucose.

Pour l' α -glucose, nous attribuerons les nombres d'ondes 1155, 1078, 1055, 842 cm^{-1} aux déformations des angles ayant pour sommet le carbone n° 1 selon la numérotation présentée sur la figure (13) et adoptée au long de cet exposé. Si, pour la forme β , certaines fréquences correspondantes n'ont pas été mises en évidence, il faut néanmoins signaler le résultat essentiel qui

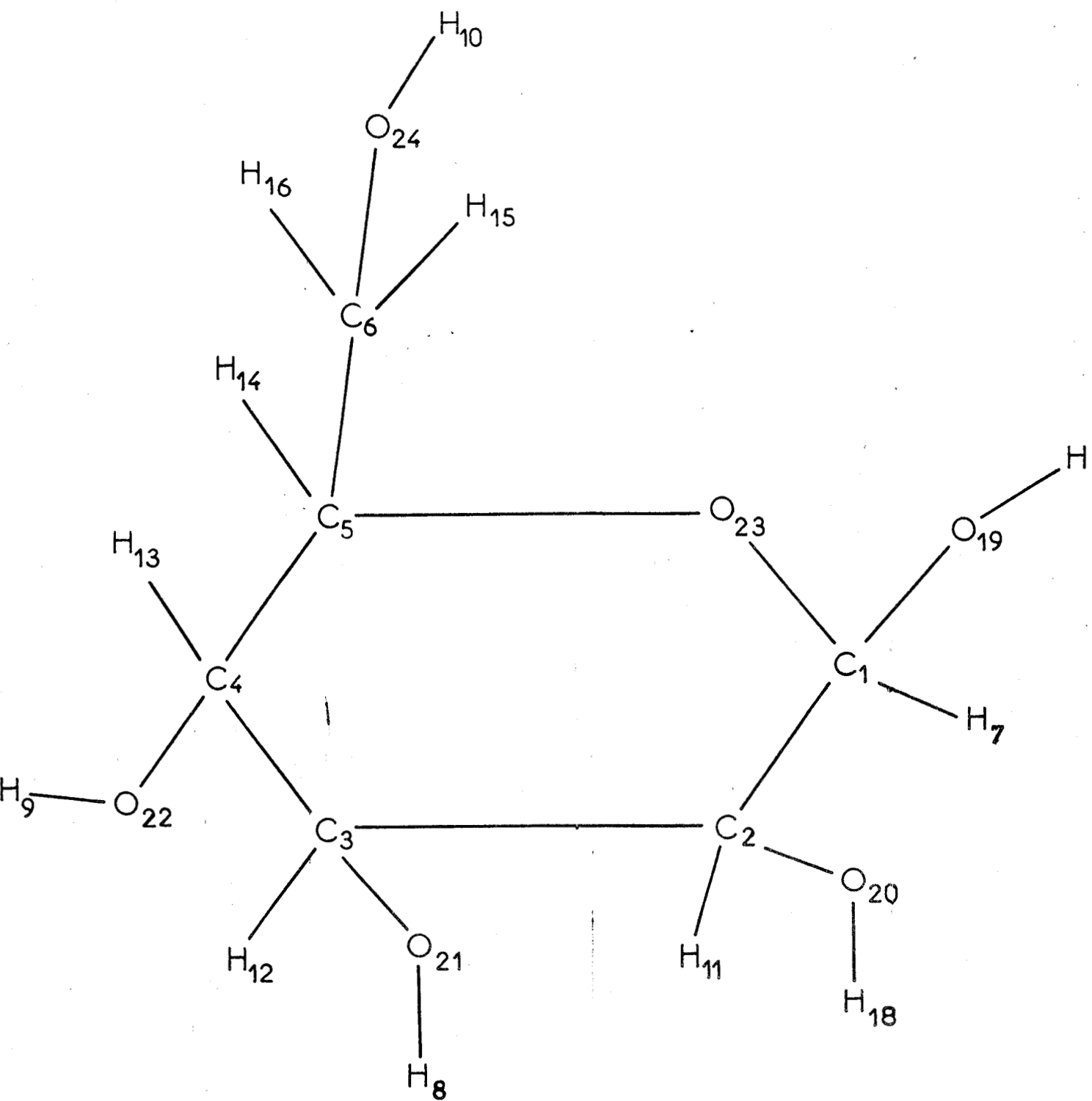


fig.13: Numérotation des atomes utilisée



est le glissement de la raie très intense à 842 cm^{-1} à la nouvelle fréquence 900 cm^{-1} . Ceci constitue l'élément caractéristique de la conformation de la molécule.

Enfin, en accord avec Vasko, nous proposons les nombres d'onde 1347, 1078, 1023, 916 cm^{-1} pour les vibrations de déformation des angles COH, bien que ce soit surtout dans cette partie de l'attribution qu'apparaissent les principales divergences avec le travail plus récent de Wells (14). Ce dernier attribue des déformations COH à des nombres d'onde plus élevés compris entre 1460 et 1350 cm^{-1} . Malheureusement, cette proposition qui n'est pas très argumentée du point de vue expérimental, perturbe beaucoup d'autres vibrations puisque, pour une molécule aussi compliquée que le glucose, les mouvements sont très couplés.

Aussi, ce sont davantage les informations extraites des travaux de Koenig et Coll que nous avons utilisées pour développer l'étude théorique que nous détaillons dans les paragraphes suivants.

Avant de mettre en oeuvre le calcul des fréquences de vibration dans le cristal, ce qui constitue le but de notre travail, il nous a semblé logique d'entreprendre l'étude par étapes moins complexes en envisageant séparément les problèmes intramoléculaire et intermoléculaire en sachant qu'ils nous conduiraient chacun à un résultat approximatif. C'est seulement dans une dernière partie que les deux types de paramètres mis au point séparément seront regroupés pour obtenir le résultat désiré.

IV.2. VIBRATIONS INTRAMOLECULAIRES

Envisageons d'abord les différents stades de la mise en équations du problème qui conduit aux $3N-6$ valeurs calculées des fréquences de vibration de la molécule isolée.

IV.2.A. Coordonnées cartésiennes

En vue de l'étape finale, nous avons utilisé la géométrie dans le cristal établie par diffraction des neutrons par Brown et Levy (15) pour l' α -Glucose ou par diffraction des rayons X par Chu et Jeffrey (16) pour le β -glucose.

Les figures (14,15) donnent 3 projections de la molécule de référence dans le repère cartésien ainsi qu'une vue oblique. On peut ainsi mettre en évidence les différences conformationnelles que nous rappelons brièvement maintenant.

La forme α correspond à un atome d'hydrogène équatorial sur le carbone 1 ce qui peut paraître comme un défaut par rapport à la forme β plus régulière où tous les atomes d'hydrogène sont trans (fig. 16) . La deuxième différence concerne la position du groupement CH_2OH par rapport à l'atome de carbone 5. Comme il est montré sur la figure 17, la conformation GT est préférentielle pour le glucose α , alors que c'est plutôt la forme GG dans le β -glucose (17).

IV.2.B. Coordonnées internes

Pour décrire chacun de ces édifices moléculaires, il faut définir

- * 24 coordonnées de valence
- * 42 coordonnées de déformation angulaire
 - * 6 autour de chaque atome de carbone : 36
 - * 1 pour chaque atome d'oxygène : 6



- α -

PROJECTION YZ

1 DIVISION (Y) = 0,286 Å
1 DIVISION (Z) = 0,171 Å

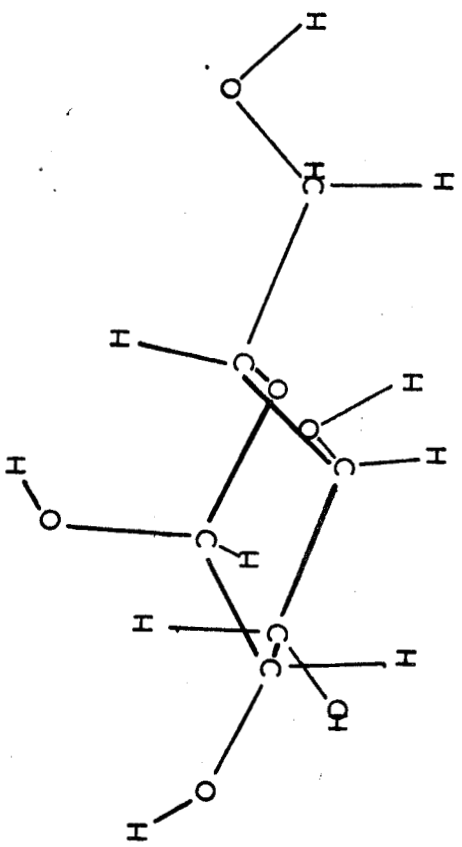
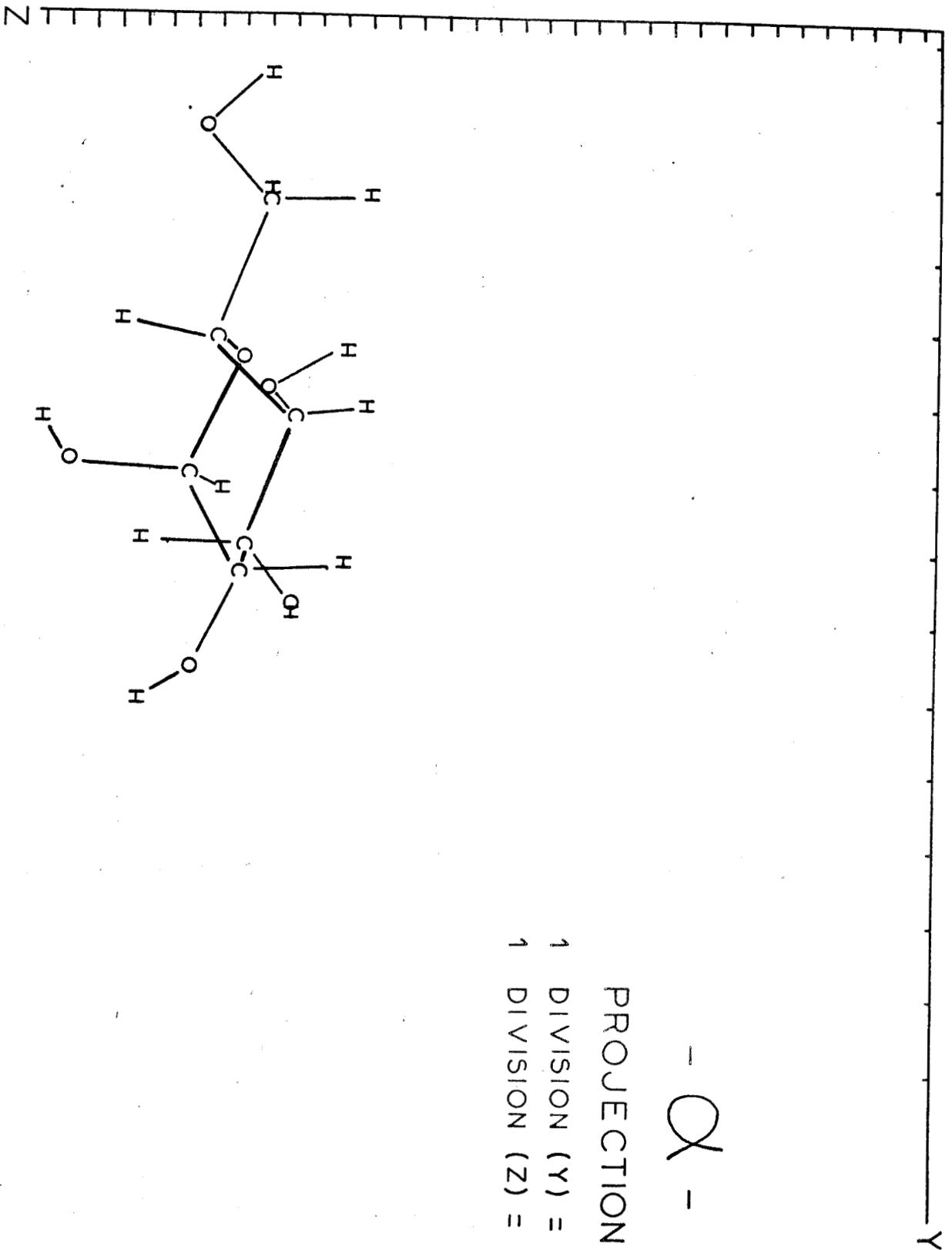


Fig. 14 a



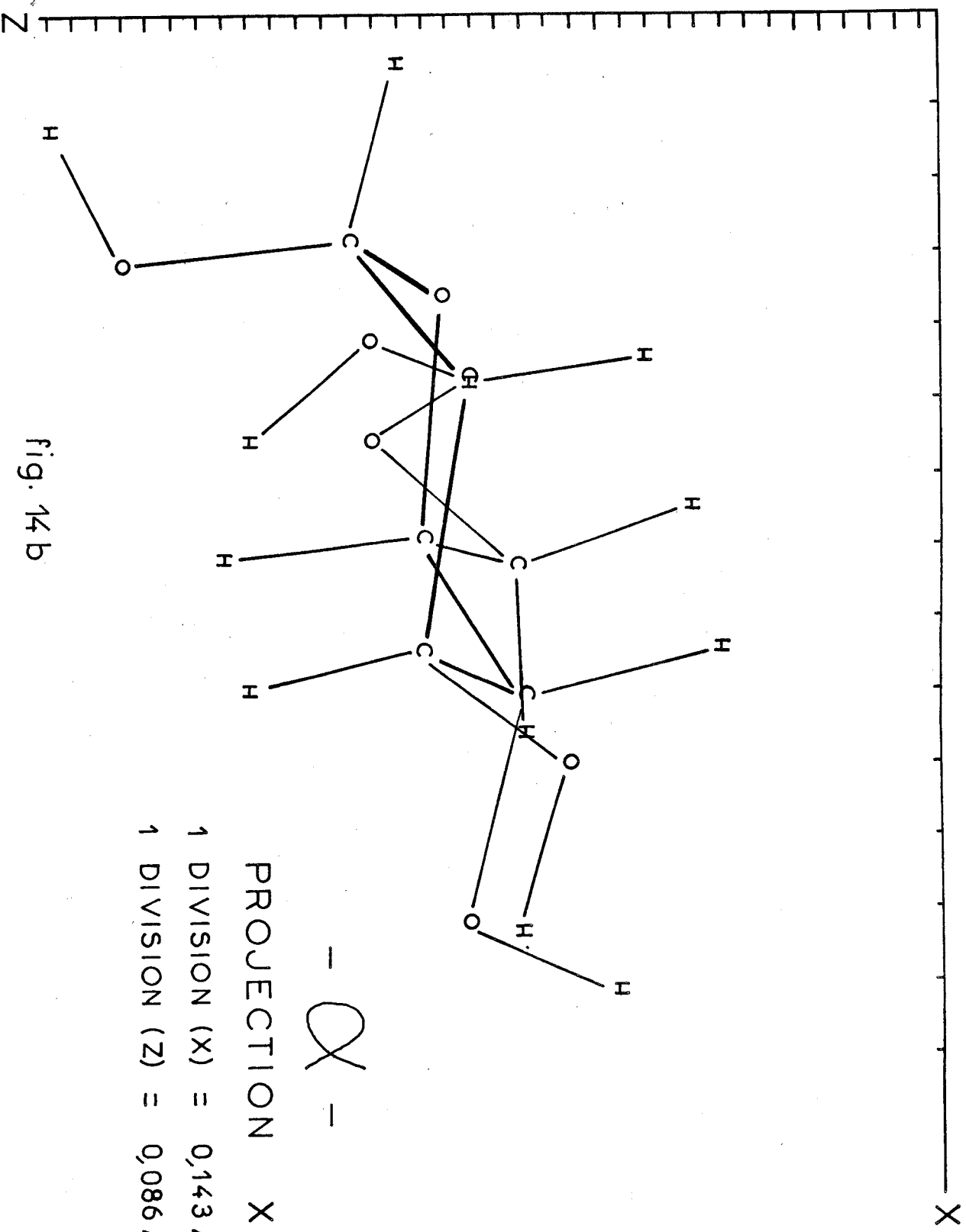
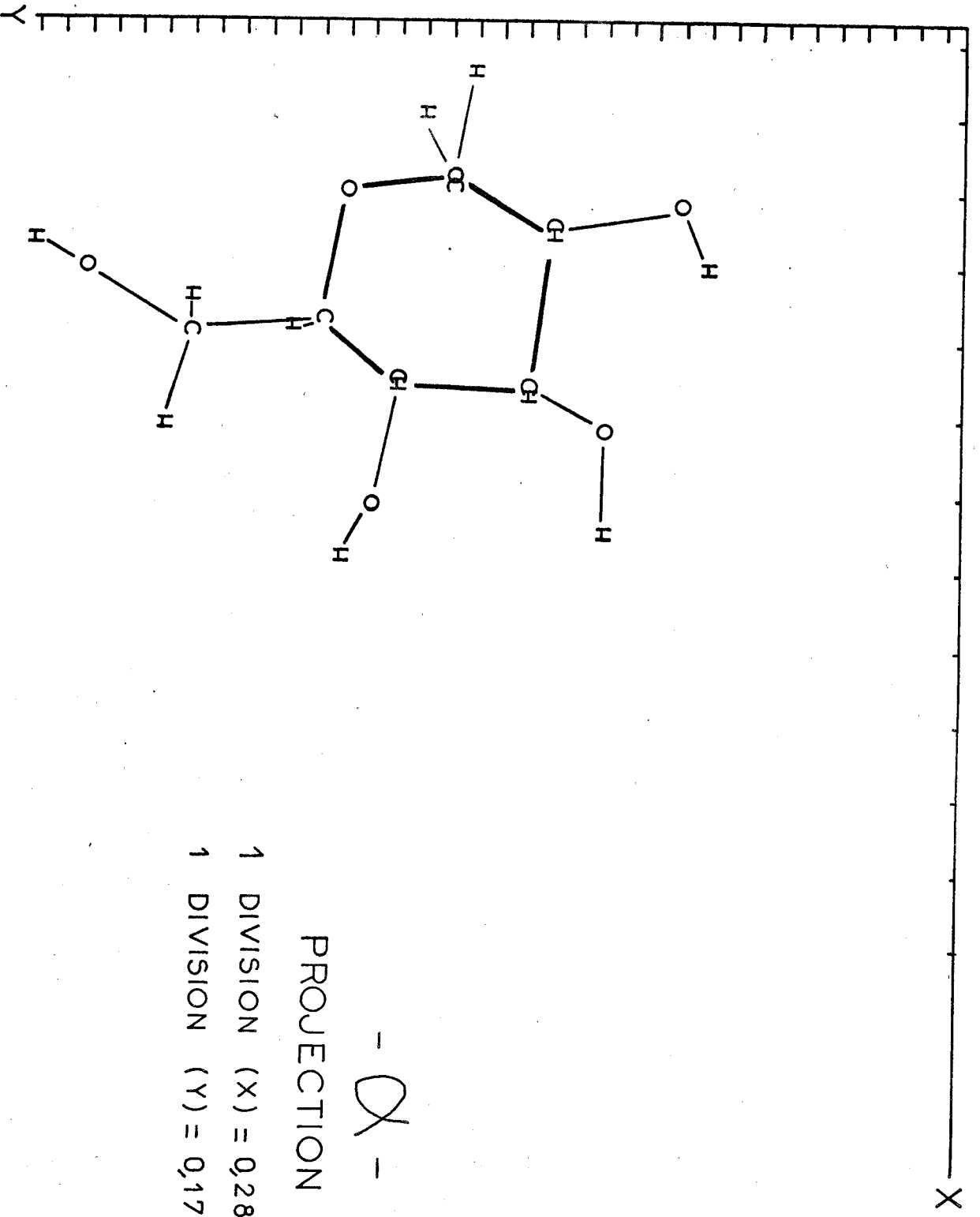


fig. 14b

PROJECTION XZ
 1 DIVISION (X) = 0,143 Å
 1 DIVISION (Z) = 0,086 Å





- α -

PROJECTION XY

1 DIVISION (X) = 0,286 Å

1 DIVISION (Y) = 0,171 Å

fig. 14 c



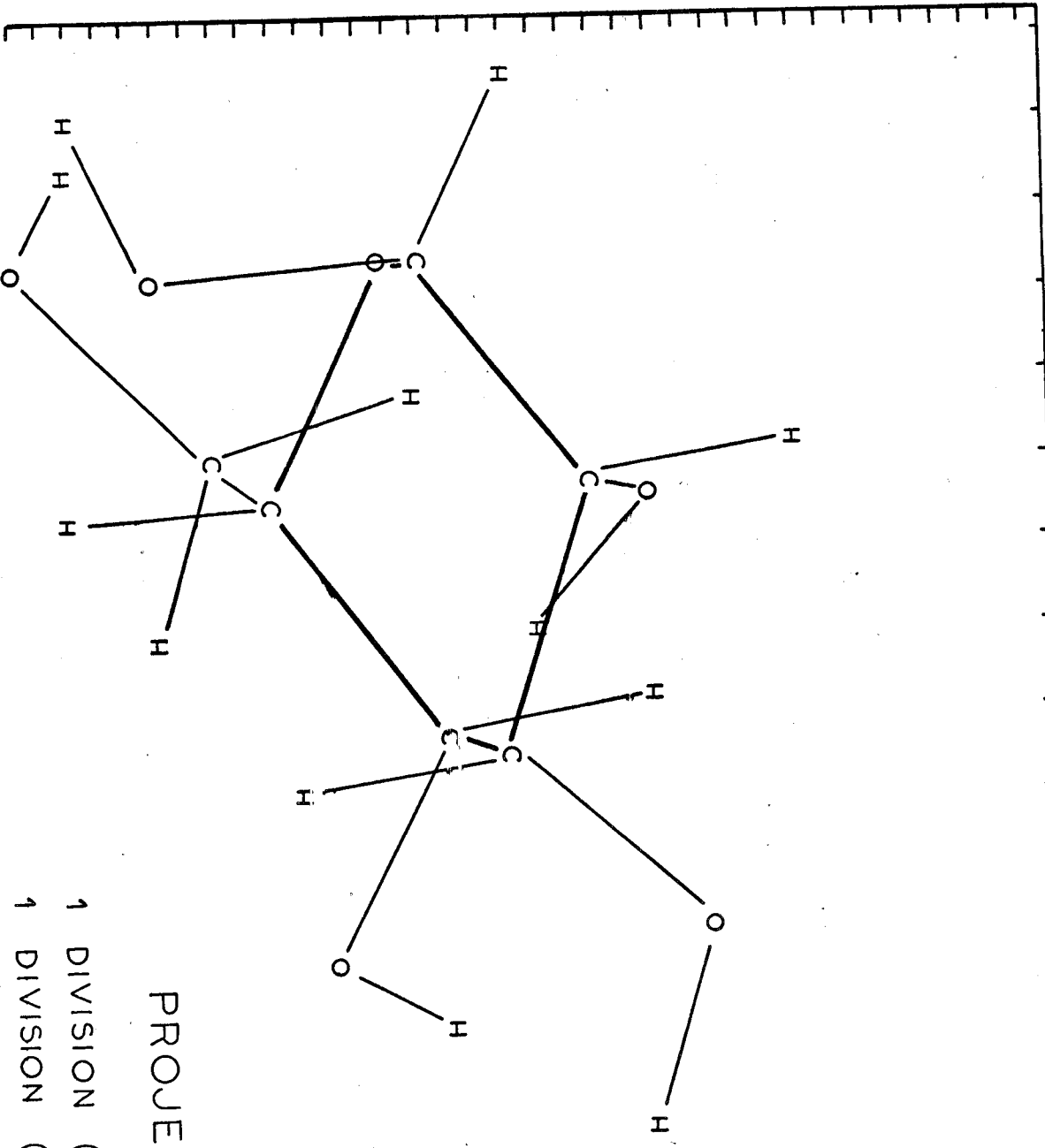


Fig. 14d

- α -

PROJECTION OBLIQUE

- 1 DIVISION (ABSCISSE) = 0,143 Å
- 1 DIVISION (ORDONNEE) = 0,086 Å





- β -

PROJECTION YZ
1 DIVISION (Y) = 0,286 Å
1 DIVISION (Z) = 0,171 Å

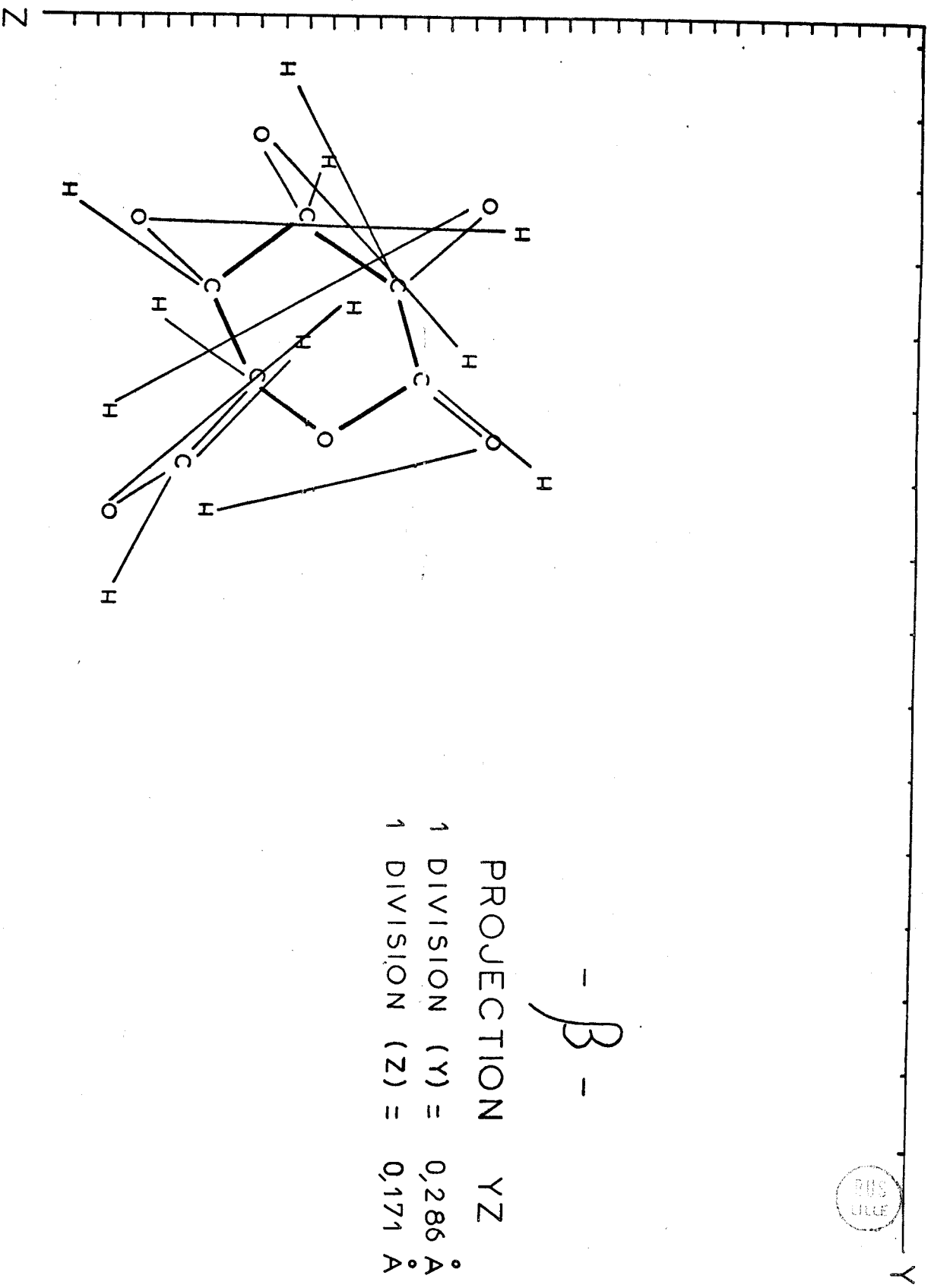
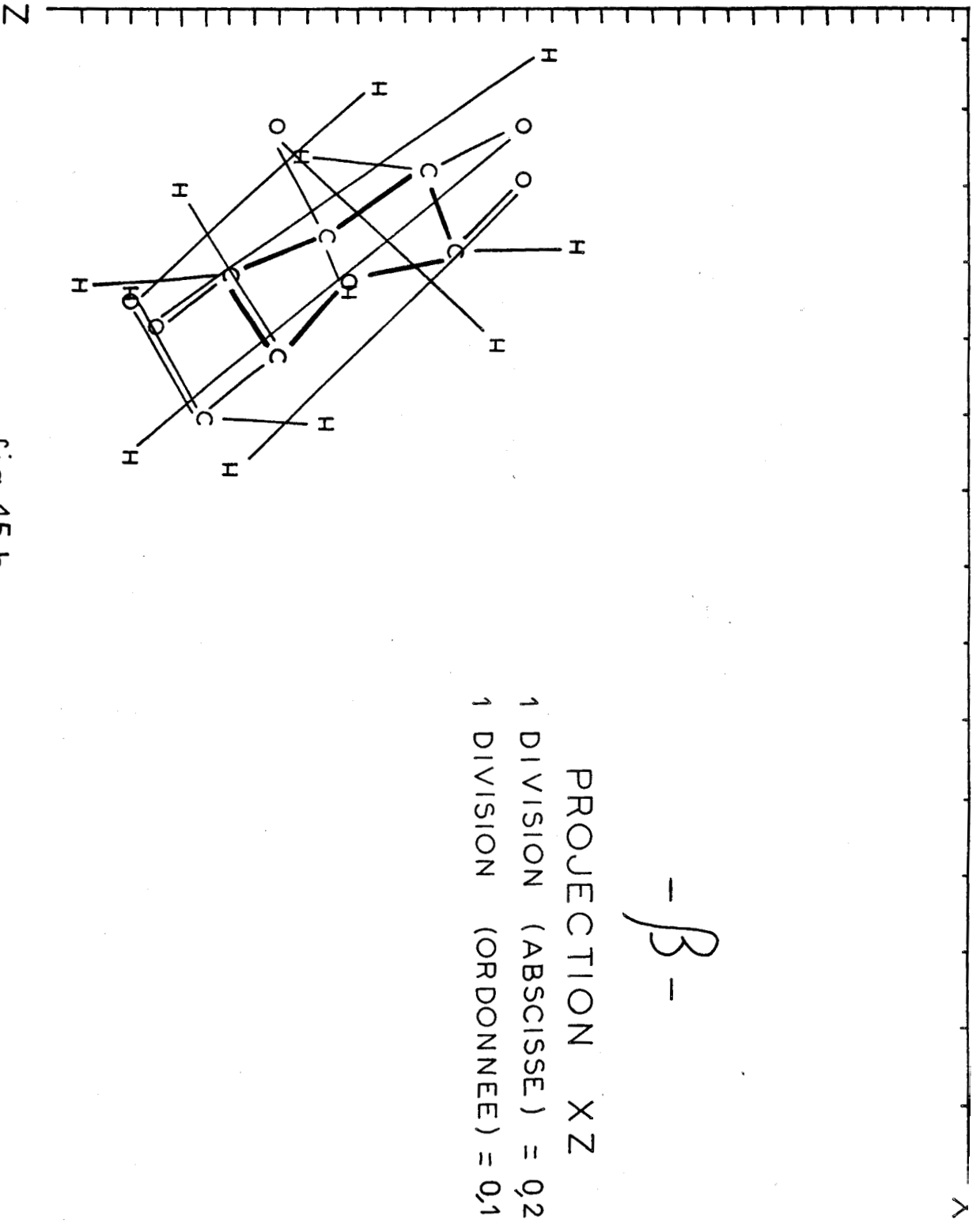


fig. 15a



-β-

PROJECTION XZ
 1 DIVISION (ABSCISSE) = 0,286 Å
 1 DIVISION (ORDONNÉE) = 0,171 Å

fig. 15 b





-β-

PROJECTION XY

1 DIVISION (X) = 0.286 Å

1 DIVISION (Y) = 0.171 Å

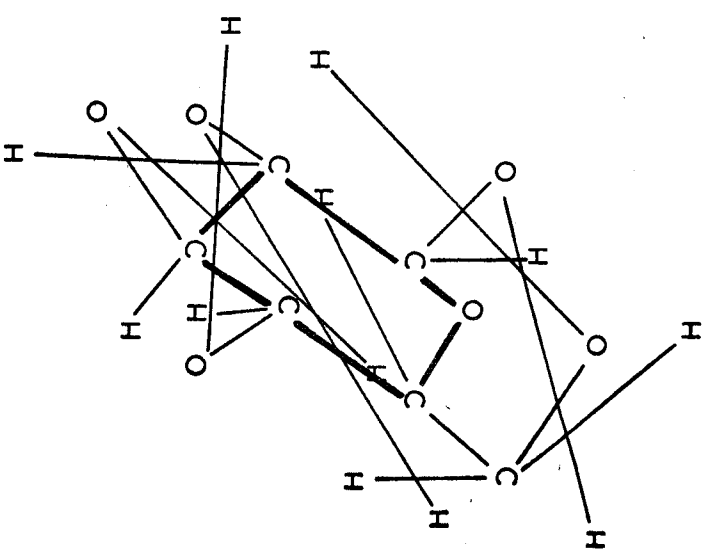
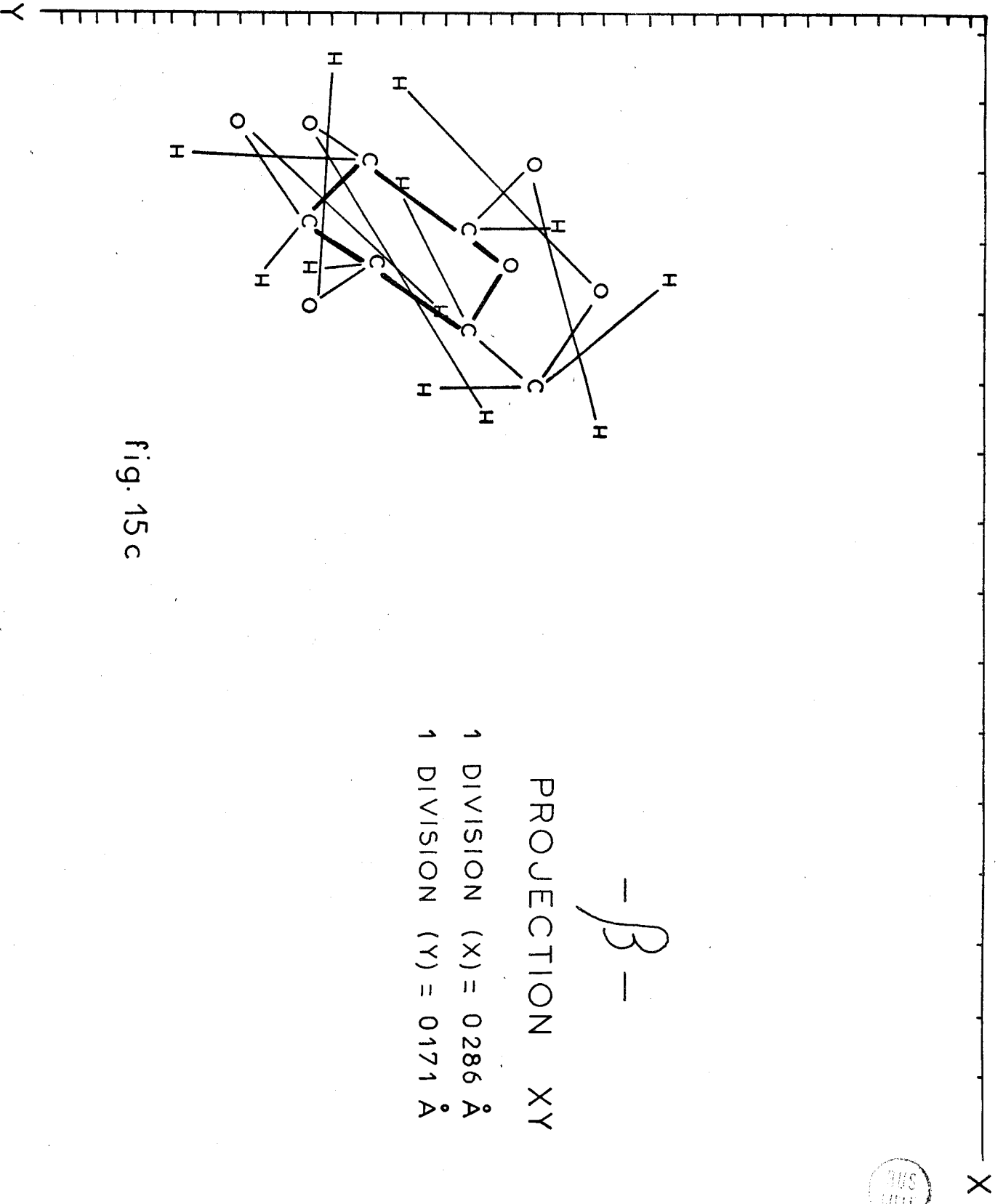
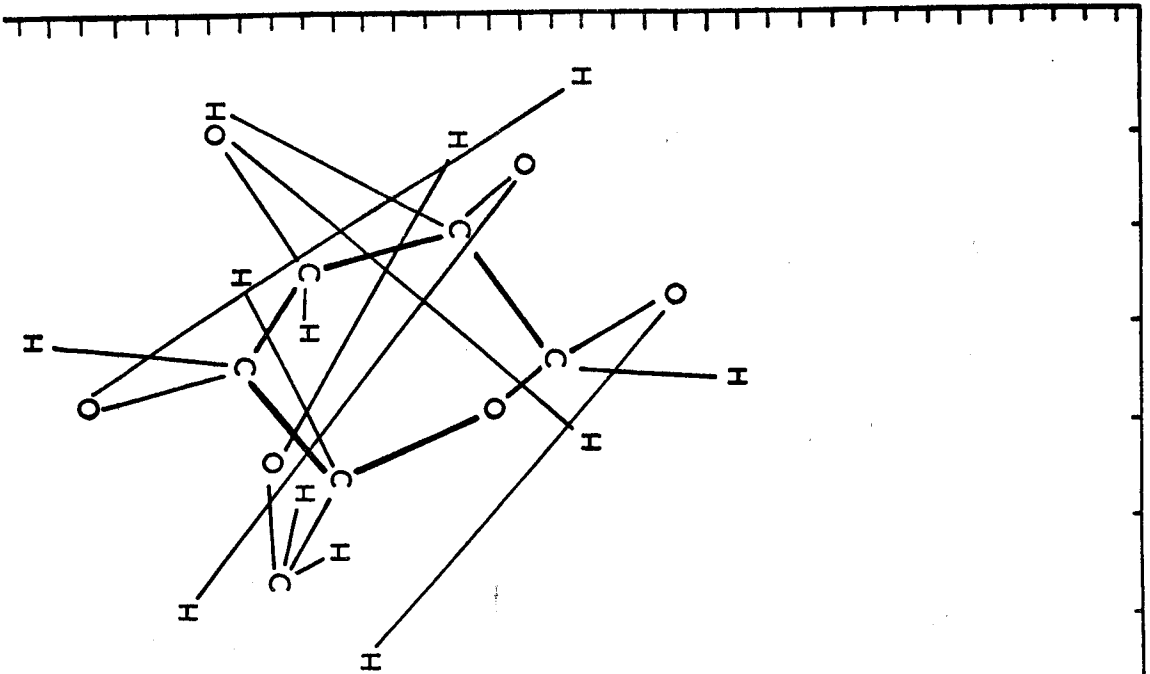


fig. 15c





$-\beta-$

PROJECTION OBLIQUE

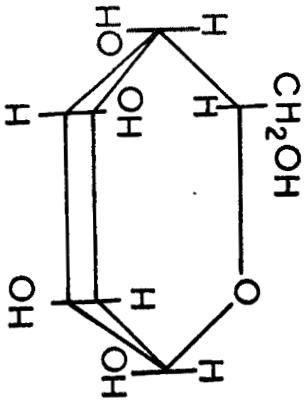
1 DIVISION (ABSCISSE) = 0,286 Å

1 DIVISION (ORDONNEE) = 0,171 Å

fig. 15 d



(1)



(2)

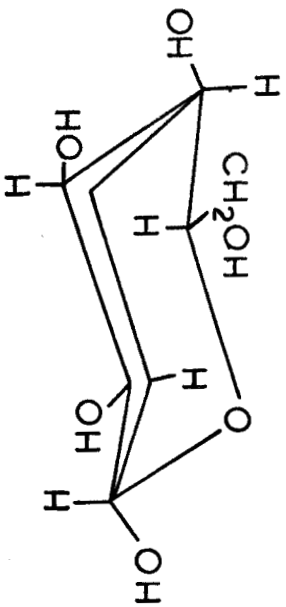
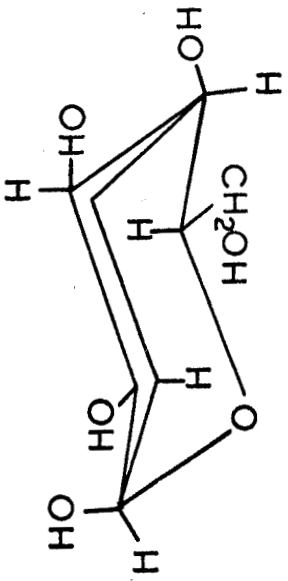
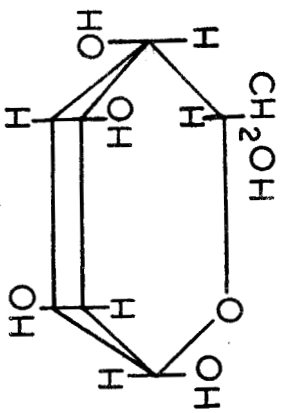
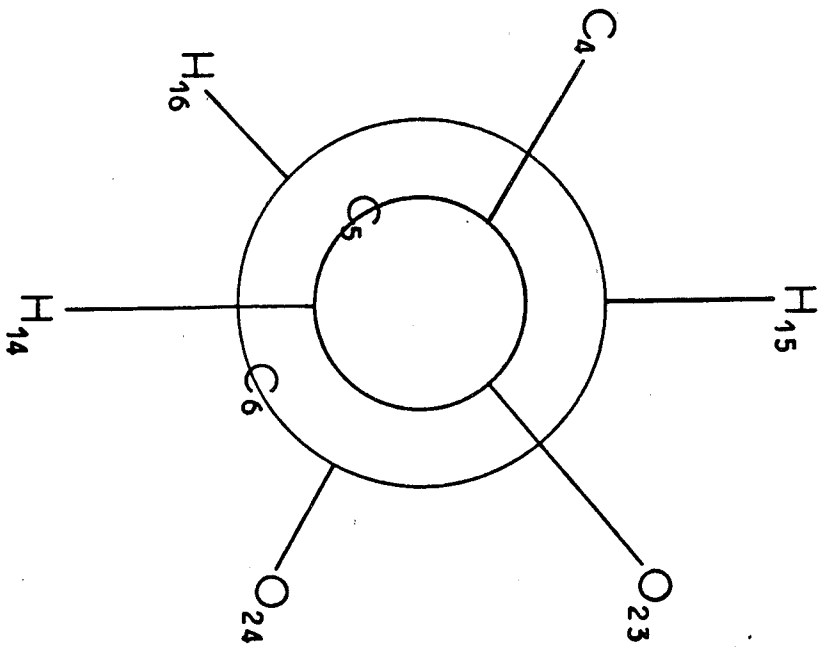


Figure 16 : STRUCTURE

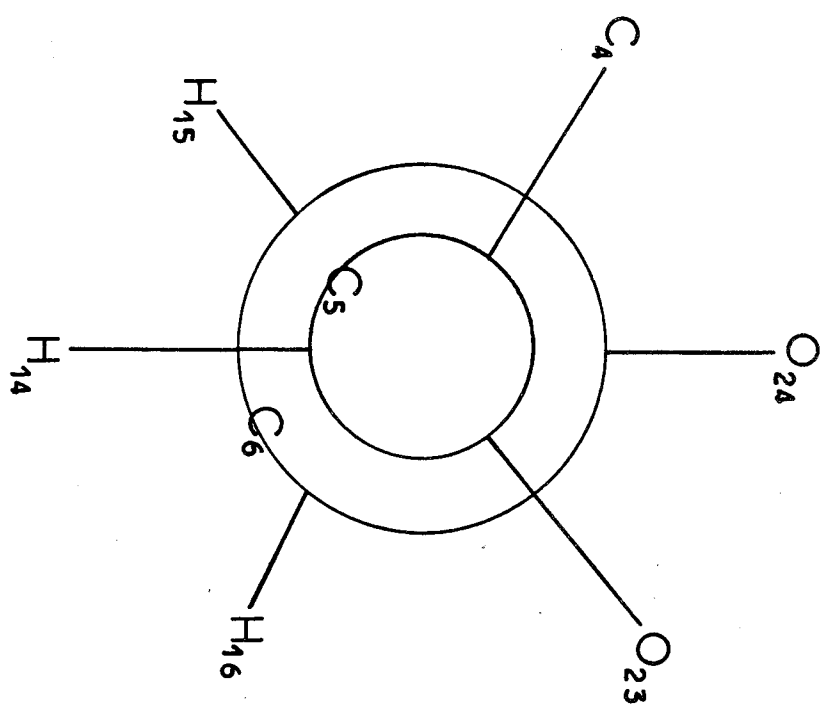
du α -D- GLUCOSE (1)
et β -D- GLUCOSE (2)

α -D-GLUCOSE



GT

β -D-GLUCOSE



GG

Figure 17: Conformation du groupement CH₂OH



- 12 coordonnées de torsion qui se répartissent selon les 6 axes de torsion du cycle, les 5 axes C-O (hors cycle) , l'axe $C_5 - C_6$.

C'est dans cet ensemble de 78 coordonnées qu'est traité le problème dans les travaux antérieurs (10, 14) alors que la molécule ne possède que 66 degrés de liberté.

IV.2.C. Coordonnées de symétrie locale

Les 12 relations de redondance appartiennent aux 2 types :

- 6 redondances "arbre"
- 6 redondances du cycle

Leur détermination permet leur élimination et le choix d'une base de coordonnées de symétrie réduite.

IV.2.C.1. Cas des Redondances "arbre"

Pour chaque atome de carbone de chaque molécule α ou β , nous avons établi la relation numérique de redondance.

Les 6 coefficients des coordonnées de déformation entrant dans l'équation sont différents puisqu'ils sont calculés d'après les coordonnées cartésiennes dans le cristal où la molécule ne présente aucune propriété de symétrie. La résolution de ce problème par le programme "REDUNDANCY" construit en même temps les coordonnées de symétrie locale adaptées à la géométrie du motif en modifiant les coefficients des coordonnées C_{2V} utilisées précédemment pour le cyclohexane. Les coordonnées de cisaillement,

de balancement, de rotation et de torsion qui seront utilisées sont donc orthogonales à la condition de redondance établie pour chaque atome de carbone.

En ce qui concerne la coordonnée de déformation associée aux atomes appartenant au cycle, il a été nécessaire de limiter son expression à la seule déformation de l'angle du cycle. En effet, nous avons montré au chapitre II que, pour passer de la coordonnée b_i de symétrie locale de déformation à la coordonnée α_i de déformation angulaire, il faut tenir compte d'un coefficient $\sqrt{\frac{6}{5}}$ dans le cas le plus symétrique. Or, ici à chaque atome, correspond, une valeur numérique différente dont il n'est pas possible de tenir compte au moment de la détermination des redondances dues au cycle.

IV.2.C.2. Cas des redondances "arbre"

Nous avons montré au chapitre I que les relations de redondance ainsi que les nouvelles coordonnées de symétrie étaient des combinaisons linéaires des coordonnées de l'espace de symétrie redondant. Aussi, est-il nécessaire de définir à priori pour la molécule un système de coordonnées idéales bien que que l'on sache que celles-ci ne sont pas adaptées à la géométrie réelle.

Pour le cycle à 6 atomes, nous avons choisi les 18 coordonnées de symétrie D_{6h} du cycle benzénique (18). Ensuite, comme nous venons de le voir, les déformations angulaires autour des atomes de carbone sont décrites en coordonnées de symétrie locale, ce qui élimine les redondances "arbre". Enfin, les autres mouvements (valence et torsion de substituants, déformation COH) sont considérés en coordonnées internes. C'est donc, dans un ensemble

de 72 coordonnées de symétrie, qu'il faut aborder le problème si on veut exprimer les 6 relations de redondance en considérant toute la molécule. Le programme REDUND réduit la dimension du problème en établissant que seulement 38 coordonnées de symétrie de départ participent aux 6 redondances. Ce sont les 18 coordonnées propres au cycle et les 20 coordonnées de symétrie locale hors cycle affectées aux 5 atomes de carbone du cycle. Malgré cette simplification, le problème demeure très complexe. En effet, quand nous avons construit les 6 relations de redondance et les 32 coordonnées de symétrie réduite, nous avons obtenu des équations très compliquées qui mettent en jeu en même temps les 38 coordonnées initiales. Cela ne constitue pas un obstacle théorique mais la construction de la matrice des contraintes Z , en vue de l'élaboration de la matrice dynamique F , fait appel pour chaque coordonnée à un grand nombre de constantes diagonales et surtout à de très nombreuses constantes d'interaction puisque 38 coordonnées de départ interagissent. Cela conduit dans l'hypothèse choisie pour le champ de forces à plusieurs dizaines de milliers d'éléments qui se sont avérés impossibles à traiter dans les programmes dont nous disposions.

Aussi, le glucose a constitué une excellente application de nos résultats établis au chapitre II où nous avons montré, à propos du cyclohexane, que les 12 coordonnées de symétrie propres au cycle étaient les mêmes qu'elles aient été construites à partir de la molécule complète ou du cycle seulement. Puisqu'il apparaissait difficile, pour des raisons plus techniques que théoriques, de traiter le problème au niveau de toute la molécule, nous l'avons résolu pour le cycle seulement en construisant ses 12 coordonnées de symétrie locale. Les 18 coordonnées de symétrie

D_{6h} sont combinées par le programme REDOND afin d'obtenir 6 relations identiquement nulles et 12 coordonnées de symétrie locale. Il faut signaler que, pour la molécule de glucose α ou β , le résultat n'est pas simple puisque dans chacune des 12 expressions apparaissent en même temps les 18 coordonnées internes avec les coefficients tous différents. Toute propriété de symétrie des relations exprimées dans le groupe D_{6h} a disparu ce qui est en rapport avec l'irrégularité du modèle géométrique proposé.

La dimension du problème a donc été ramenée en 2 étapes de 78 à 66 unités grâce à la définition de coordonnées de symétrie locale pour chaque atome de carbone d'abord, pour le cycle ensuite. C'est dans cet espace que sera résolue l'équation séculaire après avoir défini les contraintes dynamiques du problème.

IV.2.D. Champ de forces de symétrie locale

En raison de l'absence de symétrie du modèle, la construction du champ de forces nécessite quelques approximations. En effet, dans l'absolu, aucun groupement n'étant identique à un autre, il faudrait définir des constantes de force différentes afin de leur attribuer des valeurs numériques différentes ceci pour les constantes diagonales d'une part, mais surtout pour les constantes d'interaction puisqu'à chaque groupement, correspond un environnement original, même si on ne s'intéresse pour l'instant qu'à la fonction potentielle intramoléculaire.

Les approximations effectuées dans le but de réduire le nombre des constantes confondent par exemple les atomes de carbone 2, 3 et 4, en individualisant l'atome 1 (qui est la cause des deux conformères), le carbone 5 (substitué par CH_2OH),

le carbone 6 (pour sa nature hors cycle). Seront également confondues les constantes affectées aux 4 liaisons C-C du cycle, aux 2 liaisons C-O du cycle, aux 5 liaisons C-O hors cycle, aux 5 liaisons O-H, aux 7 liaisons C-H, aux 5 déformations COH, aux 4 torsions d'axe C-C du cycle, aux 2 torsions d'axe C-O du cycle ou aux 5 torsions d'axe C-O hors cycle.

Enfin c'est surtout dans le domaine des constantes d'interactions qu'il a été nécessaire de limiter les définitions. Cela nous conduit quand même à 112 constantes de force qui décrivent, à notre avis, avec un maximum de liberté, les contraintes attachées aux différents mouvements de la molécule ainsi que les interactions entre les différents mouvements d'un groupement, ou de deux groupements voisins.

Pour attribuer des valeurs numériques à ces constantes, nous avons transféré les résultats obtenus en symétrie locale pour le cyclohexane pour les parties hydrocarbonées de la molécule. Ces données ont été complétées d'après les résultats établis par Vasko (10) eux-mêmes dérivés des travaux de Snyder et Zerbi (19) sur les éthers aliphatiques. Ces informations exprimées dans un champ de valence ne sont pas toujours bien adaptées à notre modèle mais leurs valeurs ont été modifiées lors de la mise en place des fréquences calculées pour les raies déjà attribuées du spectre.

IV.2.E. Fréquence des vibrations Intramoléculaires

Nous pensons que la discussion des résultats obtenus dans un tel calcul a priori des fréquences peut se développer selon deux points de vue très différents. D'une part, il peut s'agir d'une comparaison des nombres d'onde calculés et observés pour

pour les raies attribuées expérimentalement. D'autre part, on peut aussi dégager la volonté de faire coïncider un maximum de valeurs numériques. Si le premier aspect paraît significatif du point de vue physique, le second semble moins fondé pour un modèle comme la molécule de glucose où en l'absence de symétrie, les 66 modes apparaissent très couplés.

C'est donc essentiellement vers les fréquences attribuées expérimentalement que sera orientée cette discussion tout au moins dans le domaine intramoléculaire qui ne constitue qu'une étape de notre travail. Nous envisagerons seulement au niveau du résultat final, dans le cristal, la possibilité de proposer une hypothèse d'attribution générale des spectres enregistrés à l'état solide. Dans le domaine des très hautes fréquences, les vibrations de valence OH sont calculées groupées sur 1 cm^{-1} (3385 cm^{-1}). Ce résultat n'est guère satisfaisant puisque les spectres infra-rouge font état de bandes larges et nous pensons que la prise en compte des liaisons hydrogène doit améliorer ce point. Pour les mêmes raisons, les attractions et répulsions entre atomes non liés doivent élargir le domaine des vibrations de valence C-H pour l'instant, calculées entre 2920 et 2892 cm^{-1} .

A 1469 cm^{-1} , nous obtenons le mode de cisaillement du groupement CH_2 (C_6) ce qui est en très bon accord avec les valeurs observées.

Le mouvement de torsion angulaire (tw) semble prédominant dans deux modes 1349 cm^{-1} , ce qui n'est pas annoncé par Vasko, et 1203 cm^{-1} ce qui correspond bien aux raies 1204 cm^{-1} (α) et 1206 cm^{-1} (β) attribuées à ce mouvement.

A $1263-1243 \text{ cm}^{-1}$ (α), $1263-1260 \text{ cm}^{-1}$ (β) sont calculés

des modes complexes de déformation du groupement CH_2OH . Les mouvements de cisaillement, balancement apparaissent très "mixés" aux rotations et torsion. Ils sont mis en correspondance avec les raies à 1279 cm^{-1} (α) ou 1267 cm^{-1} (β).

Le mouvement de rotation est confirmé par le calcul à 992 cm^{-1} (α) et $1014-975\text{ cm}^{-1}$ (β). Il est observé à 1004 cm^{-1} (α) et 1011 cm^{-1} (β).

Enfin, pour ce groupement, le mouvement de balancement est calculé 848 cm^{-1} (α) et 878 cm^{-1} (β), alors que l'observation établit 842 cm^{-1} (α) et 861 cm^{-1} (β).

Mais dans cette région du spectre, il faut interpréter en même temps la raie caractéristique de chaque forme. On obtient bien au même endroit, pour la forme α , un mode caractéristique de l'atome C_1 puisqu'il se décompose en valence C_1O_{19} ainsi qu'en balancement et en rotation des substituants (O_{19} et H_7). Cette description pour l'espèce β n'est retrouvée qu'à des fréquences supérieures 905 cm^{-1} (déformation des angles de sommet C_1), $923, 938\text{ cm}^{-1}$ (élongation $\text{C}_1 - \text{O}_{19}$). Ce résultat, bien qu'obtenu sur les données de la molécule isolée nous paraît logique puisqu'il s'accorde avec l'expérience. Les modes de balancement (C_6) et de déformation C_1 - élongation C_1O_{19} sont couplés dans la raie très intense à 842 cm^{-1} du spectre de l' α -D-glucose. Pour le β -D-glucose, la perturbation conformationnelle au niveau de C_1 déplace les modes de vibration autour de cet atome. Il ne reste alors qu'une raie faible à 862 cm^{-1} (balancement C_6) et la raie intense réapparaît à 902 cm^{-1} . Dans les deux cas, une bande d'intensité moyenne est pointée à 917 cm^{-1} . Elle semble surtout due à l'élongation de la liaison $\text{C}_1 - \text{O}_{19}$ qui apparaît dans les modes calculés

à 938 et 919 cm^{-1} pour l'espèce α , ce qui est sensiblement identique aux résultats déjà signalés pour la forme β (938, 923 cm^{-1}).

Il est important d'ajouter que ces résultats sont obtenus avec les mêmes valeurs numériques pour les constantes de force, ce qui permet de limiter les causes des modifications à la géométrie de l'édifice.

D'ailleurs, cette hypothèse suffit à justifier les différences observées dans d'autres régions du spectre. Ainsi, le mode très intense à 1078 cm^{-1} de l' α -glucose est calculée à 1067 cm^{-1} comme le résultat d'un couplage des déformations autour de C_1 alors que pour le β -glucose, le même mouvement est obtenu à 1054 cm^{-1} . Les deux raies intenses à 1055 cm^{-1} et 1078 cm^{-1} du spectre de l' α -glucose se réduisent donc à une seule pointée à 1052 cm^{-1} pour le β .

Enfin, dans une dernière région (400 - 450 cm^{-1}) où malheureusement nous ne disposons pas d'informations expérimentales, nous calculons des modes très influencés par la rotation des substituants $O_{19} - H_7$ par rapport au plan défini par les trois atomes du cycle $O_{23} - C_1 - C_2$, ce qui se relie bien à la disparition d'une raie très intense (443, 426, 411, 400 cm^{-1} pour α ; 457, 426, 402 cm^{-1} pour β).

Après cette partie de la discussion orientée vers les vibrations autour des atomes C_6 et C_1 , il nous reste à comparer les fréquences calculées à celles attribuées aux modes de déformations COH. Si la limite supérieure (1349 cm^{-1}) correspond bien à la plus grande fréquence attribuée, 1347 cm^{-1} , nous obtenons ensuite de grandes contributions de ce type de mouvement à de nombreux modes calculés vers 1200 cm^{-1} , ce qui ne

concorde pas bien avec les nombres d'onde proposés. Nous pensons que les contraintes créées par les liaisons hydrogène intermoléculaires sont partiellement responsables de ce désaccord.

Nous estimons qu'il serait hasardeux de poursuivre sans aucun support expérimental, la discussion sur les autres modes, d'autant plus qu'à ce stade les résultats ne sont pas définitifs. Néanmoins, un rapide bilan de ce paragraphe permet de retenir que les différences majeures enregistrées trouvent leur justification du seul point de vue structural, essentiellement au niveau de l'inversion des substituants de l'atome de carbone C₁.

IV.3. VIBRATIONS INTERMOLECULAIRES

Dans cette deuxième partie, nous nous proposons de calculer les fréquences des mouvements de translation et de rotation de la molécule dans le cristal dans l'approximation du corps rigide. Après avoir extrait des travaux de cristallographie (15, 16), les informations concernant la structure de la maille, nécessaires à notre problème, nous définirons les deux types d'interactions auxquelles est soumise la molécule afin d'en déduire les nombres d'onde des vibrations intermoléculaires et de proposer une attribution du spectre de basse fréquence.

IV.3.A. Structure cristalline

Les deux composés cristallisent dans le système orthorhombique (groupe spatial D_2^4 , P_1^2 2₁ 2₁) (20). La maille contient 4 molécules et les paramètres sont

α-glucose : a = 10.36 Å , b = 14.84 Å , c = 4.97 Å

β-glucose : a = 9.205 Å , b = 12.64 Å , c = 6.654 Å

La molécule de référence a été présentée sur les figures 14 et 15 et les coordonnées cartésiennes des autres molécules de la maille origine sont déduites de la première par les opérations de symétrie du groupe spatial :

$$X_n = W_{1n} X_1 + T_{1n}$$

En exprimant les coordonnées dans la base des paramètres a, b et c de la maille, les matrices W_{1n} de rotation et T_{1n} de translation sont :

- molécule 1 \longrightarrow molécule 2

$$W_{12} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad T_{12} = \begin{bmatrix} 0.5 \\ 0 \\ 0.5 \end{bmatrix}$$

- molécule 1 \longrightarrow molécule 3

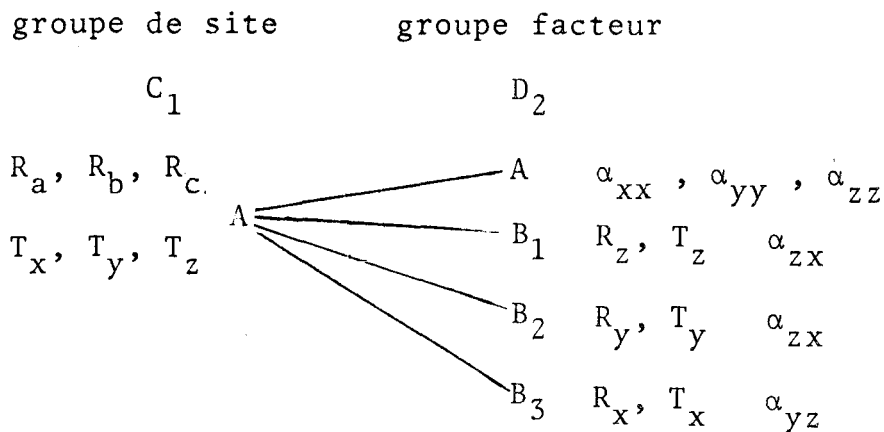
$$W_{13} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad T_{13} = \begin{bmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 0 \end{bmatrix}$$

- molécule 1 \longrightarrow molécule 4

$$W_{14} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad T_{14} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0.5 \\ 0.5 \end{bmatrix}$$

Les 4 molécules de la maille origine étant définies, il convient d'établir les coordonnées des molécules des mailles présentant une face, une arête ou un sommet commun avec la maille origine, cela revient à envisager un volume centré sur la maille origine comptant trois mailles sur chaque côté soit un total de 27 mailles (tab. 1).

Du point de vue dénombrement des modes de vibration du réseau, il faut prévoir que les 3 translations et 3 rotations des 4 molécules de la maille vont se coupler suivant les éléments de symétrie du groupe facteur D_2 selon le diagramme de corrélation suivant :



Leur représentation irréductible sera donc :

$$\Gamma_{\text{Vréseau}} = 6 A + 5 B_1 + 5 B_2 + 5 B_3$$

(R) (IR,R) (IR,R) (IR,R)

Les phases vibrationnelles des molécules 2, 3 et 4 par rapport à la molécule 1 sont telles que :

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)



TABLEAU_1 : définition des 27 mailles prises en compte

* k, l, m sont les coordonnées de l'origine de la maille dans le système (\vec{a}, \vec{b})

- les 4 molécules vibrent en phase pour l'espèce A .
- la molécule 2 est en phase et 3 et 4 en opposition de phase avec la molécule 1 pour l'espèce B₁ .
- les molécules 2 et 3 sont en opposition de phase et 4 est en phase avec 1 pour B₂ .
- les molécules 2 et 4 sont en opposition de phase et 3 en phase avec 1 pour B₃ .

Dans l'édifice cristallin que nous venons de décrire, nous allons maintenant définir les interactions moléculaires qui sont de deux types :

- potentiel d'interaction entre paires d'atomes non liés
- liaisons hydrogène intermoléculaires

IV.3.B. Potentiel Atome - Atome

La forme de potentiel la plus couramment utilisée est la suivante (21)

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

où r est la distance entre les deux atomes en Å ; A, B et C sont des constantes dont l'unité est telle que V soit exprimé en Kcal/mole. Kitaigorodskii (22) et Williams (23) ont présenté une série de paramètres A, B, C pour les paires H...H , H...C et C...C . Dashevskii (24) a déterminé des paramètres mettant en jeu les atomes N, O, C et H . Les fonctions potentielles et les distances maximales et minimales considérées sont les suivantes :

$V_{H...H} = 2654 \exp(-3.74 r) - 27.3 r^{-6}$	$D_{\max} = 3.50 \text{ \AA}$	$D_{\min} = 2.30 \text{ \AA}$
$V_{C...C} = 83630 \exp(-3.60 r) - 568 r^{-6}$	$D_{\max} = 4.50 \text{ \AA}$	$D_{\min} = 3.50 \text{ \AA}$
$V_{C...H} = 8766 \exp(-3.67 r) - 125 r^{-6}$	$D_{\max} = 4 \text{ \AA}$	$D_{\min} = 3 \text{ \AA}$
$V_{O...O} = 96.500 \exp(-4.33 r) - 346 r^{-6}$	$D_{\max} = 5 \text{ \AA}$	$D_{\min} = 3.20 \text{ \AA}$
$V_{O...C} = 63700 \exp(-3.88 r) - 441 r^{-6}$	$D_{\max} = 5 \text{ \AA}$	$D_{\min} = 3.40 \text{ \AA}$
$V_{O...H} = 57500 \exp(-4.72 r) - 122 r^{-6}$	$D_{\max} = 4 \text{ \AA}$	$D_{\min} = 2.90 \text{ \AA}$

Dans ces conditions, nous tenons compte, pour le glucose α , de 40 interactions H...H, 42 C...H, 5 C...C, 61 C...O, 49 O...H, 27 O...O soit 224 interactions entre les atomes de la molécule de référence et les molécules voisines. Alors que, dans le cas du glucose β , 39 interactions H...H, 39 C...H, 9 C...C, 63 C...O, 52 O...H, 32 O...O soit un total de 234, contribuent à l'énergie du réseau. Pour chaque cas, la constante de force utilisée sera la valeur de la dérivée seconde du potentiel à l'équilibre (25, 26).

Il apparaît après avoir présenté la structure cristalline des formes α et β du glucose ainsi que les interactions atome-atome une grande ressemblance entre les 2 composés. Or, nous avons observé sur les spectres de basse fréquence des différences fondamentales. Nous pensons que les liaisons hydrogène que nous détaillons maintenant sont la principale raison de ces observations.

IV.3.C. Liaisons hydrogène intermoléculaires

Avant de détailler la manière dont sont prises en compte les contraintes créées par ce type de liaison, il est nécessaire de définir avec précision les atomes concernés. Les travaux de cristallographie donnent en général quelques renseignements mais

la difficulté consiste à replacer dans leur molécule et dans leur maille par rapport aux atomes d'oxygène de la molécule d'origine, les atomes formant l'autre extrémité de la liaison hydrogène. Ce problème est résolu en calculant les distances entre les paires O...O comprises entre 2, 5 et 3 Å puisque la longueur de liaison hydrogène est toujours de l'ordre de 2,7 Å. Ce travail réalisé sur nos 2 molécules permet d'établir l'existence de liaison entre les atomes :

* α-glucose

O ₁₉	O ₂₃
molécule 1	molécule 2
maille 1	maille 24

O ₂₀	O ₂₄
molécule 1	molécule 4
maille 1	maille 22

O ₂₁	O ₂₀
molécule 3	molécule 1
maille 7	maille 1

O ₂₂	O ₂₂
molécule 1	molécule 2
maille 1	maille 5

O ₂₄	O ₂₁
molécule 4	molécule 1
maille 4	maille 1

- β -glucose

O_{19}	O_{24}
molécule 1	molécule 1
maille 1	maille 10

O_{20}	O_{21}
molécule 1	molécule 2
maille 1	maille 8

O_{20}	O_{24}
molécule 1	molécule 4
maille 1	maille 2

O_{21}	O_{23}
molécule 1	molécule 4
maille 1	maille 2

Ces résultats font état d'une très grande différence entre les 2 formes du glucose. C'est d'ailleurs la première fois que l'on peut faire cette constatation du point de vue intermoléculaire puisque les caractéristiques structurales énoncées jusqu'alors établissaient une parfaite similitude entre les deux composés.

Chaque liaison hydrogène intermoléculaire est décrite par 6 nouvelles coordonnées internes. (fig. 18)

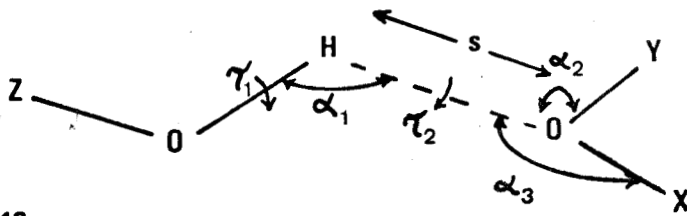


Fig 18

- 1 coordonnée de valence s
- 3 coordonnées de déformation angulaire α
- 2 coordonnées de torsion τ

Le champ de forces intermoléculaire décrivant la liaison hydrogène a pour expression dans la base des 6 coordonnées intermoléculaires définies précédemment :

$$\begin{aligned}
 V = & \frac{1}{2} K_{(O\dots H)} (\Delta r_{O\dots H})^2 \\
 & + \frac{1}{2} H_{(O-H \dots O)} r_{OH} r_{O\dots H} (\Delta \phi_{O-H\dots O})^2 \\
 & + \frac{1}{2} H_{(H\dots O-Y)} r_{H\dots O} r_{O-Y} (\Delta \phi_{H\dots O-Y})^2 \\
 & + \frac{1}{2} H_{(H\dots O-X)} r_{H\dots O} r_{O-X} (\Delta \phi_{H\dots O-X})^2 \\
 & + \frac{1}{2} Y_{(O-H)} (\Delta \zeta_{O-H})^2 + \frac{1}{2} Y_{(H\dots O)} (\Delta \zeta_{H\dots O})^2
 \end{aligned}$$

où r représente les liaisons
 ϕ les angles formés par les liaisons
 ζ les angles diédraux

Les valeurs numériques choisies pour les constantes de force sont :

$$K_{(O\dots H)} = 0.15 \text{ mdyne/\AA}$$

$$H_{(O-H\dots O)} = H_{(H\dots O-Y)} = H_{(H\dots O-X)} = 0.03 \text{ mdyne/\AA}^2$$

Quant aux constantes de torsion Y , leur valeur demeure si faible qu'elles peuvent être considérées comme nulles.

IV.3.D. Fréquences calculées

Sur le tableau II, nous reportons les fréquences calculées en regard des nombres d'onde relevés sur les spectres Raman basse température (fig 3 et 4), ainsi que sur les spectres infra-rouge lointain (fig 5 et 6). L'examen détaillé de ces résultats met en évidence dans le domaine des très basses fréquences un bon accord, malgré l'approximation du corps rigide dans laquelle a été développée cette partie du travail. Ceci confirme l'hypothèse formulée au début de ce chapitre à savoir que les contraintes intermoléculaires sont déterminantes, ce qui justifiera d'en tenir compte lors du calcul des fréquences de vibration de la molécule.

L'attribution proposée dans ce tableau nécessite quelques remarques. D'abord, on observe que les modes intermoléculaires sont très couplés, mais aussi que les composantes selon les espèces de symétrie d'un même mouvement élémentaire peuvent apparaître très séparées en fréquence. Ces deux faits rendraient très compliqués des essais d'attribution expérimentale par mesure des taux de dépolarisation par exemple.

Enfin, malgré leur bonne concordance, il faut être assez prudent dans l'exploitation de ces résultats puisque des fréquences intramoléculaires apparaissent jusqu'à 75 cm^{-1} . Il faut donc attendre un nouveau type de couplage au-delà de ce nombre d'onde. Ce couplage sera détaillé dans le paragraphe suivant.

α-D-GLUCOSE

NOMBRES D'ONDE (cm ⁻¹)		ATTRIBUTION	
OBSERVES		CALCULES	
RAMAN	INFRA ROUGE		
4I		44.9	B2(Rb, Tz, Tx)
49	48,5	48.9	B3(Tz, Ra)
		55	A(Rb)
59	60	62.5	A(Rc, Ty, Tz)
		62.7	B2(Rc, Tx)
		70.6	A(Ty, Ra)
70	70	70.8	B1(Ra, Ty)
		78.7	A(Tx, Tz, Rc)
76.4	77	79.9	B3(Rc, Ty, Rb)
		80.5	B1(Rc, Tx, Rb)
85	88	84.6	B2(Ty, Rc)
92		9I	A(Ra, Tz)
IOI.2	98	IO4	B1(Tx, Ty, Ra, Rb)
II2	II2	IO6.5	B2(Tz, Ra, Rb)
I34		I28.4	A(Tx, Tz)
	I26	I30.3	B2(Tx, Rc, Ra)
I42	I36	I39.4	B1(Tx, Rc, Rb)
I55	I52	I72.6	B3(Ra, Rb)
		I80.9	B2(Ra, Tz)
I84		I85.6	B3(Rb, Ra)
		I94.1	B1(Rb)

x, y, z se rapportent au système de coordonnées cartésiennes du cristal

a, b, c se rapportent aux axes principaux d'inertie

TABLEAU II: NOMBRES D'ONDE CALCULES DANS L'APPROXIMATION DU CORPS RIGIDE



β-D-GLUCOSE

NOMBRES D'ONDE (cm ⁻¹)		ATTRIBUTION	
OBSERVES		CALCULES	
AMAN	INFRA ROUGE		
38		37.5	B3 (Tz)
		41.9	A (Tz)
45		43.6	A (Ty)
		47.2	B2 (Tx, Tz)
53		49.2	B2 (Tx, Tz)
		58.8	A (Tx)
61	59	60.8	B1 (Tx, Ra)
65.6		67.2	B3 (Ty, Rb, Ra, Rc)
76.4	75	75.8	B2 (Ra, Rb)
	83	81.1	B1 (Ra, Rb)
87	88	89.0	B1 (Ty, Rc)
93		90.2	A (Rb, Ra)
		93.0	B3 (Rc, Ra, Ty)
		98.6	B1 (Ty, Rb)
105.2	104	103.8	B2 (Rb, Rc)
		104.6	A (Rc)
116.4	112	114.2	B3 (Ra, Rb)
		120.6	B2 (Ra, Rb, Rc)
132	124	128.4	B3 (Rb, Ty)
158.4		159.2	A (Rb)
169.4		177.3	B1 (Rb)



TABLEAU II : (suite)

IV.4. VIBRATIONS DANS LE CRISTAL

Lorsqu'on associe aux 3N-6 degrés de vibration de la molécule isolée, les 6 mouvements de rotation et de translation dans le cristal, on obtient 72 modes. Compte-tenu du couplage de ceux-ci par rapport aux éléments de symétrie du groupe facteur D_2 , la représentation irréductible des vibrations du cristal de glucose sera donc :

$$\Gamma_V = 72 A + 7I B_1 + 7I B_2 + 7I B_3$$

(R) (IR,R) (IR,R) (IR,R)

les translations d'ensemble optiquement inactives étant d'espèce B_1 , B_2 , B_3 .

Le programme CVOA calcule 285 valeurs numériques de fréquences dont nous nous proposons de discuter maintenant en insistant sur l'apport de la prise en compte des contraintes intermoléculaires. Ce développement est fait en relation avec les tableaux III et IV où sont reportées les hypothèses d'attribution que nous retenons en fin d'exposé.

D'abord, nous envisageons les modes de vibration des atomes engagés dans les liaisons hydrogène. Ce sont essentiellement les modes de valence O-H ainsi que les déformations COH. Contrairement au calcul dans la molécule isolée, les 5 fréquences attribuées aux vibrations OH de l' α -glucose sont calculées entre 3420 et 3357 cm^{-1} [β : 3403 - 3319 cm^{-1}]; ce résultat établit une séparation des modes mieux accordée à l'expérience par rapport à ce que nous avons précédemment obtenu et démontre l'importance des liaisons hydrogène pour ces composés.

NOMBRES D'ONDE OBSERVES (cm ⁻¹)		ATTRIBUTION
RAMAN (173° K)	INFRA-ROUGE	
3415	3500 - 3100	
3405	bande large	valence O - H
3385		
2959		
2946	2947	
2914	2920	valence C - H
2890	2898	
2877	2885	
I460	I460	Cisaillement C ₆
I440	I440	balancement C ₅
I407	I407	cisaillement C ₂ + C ₃
I372	I375	balancement C ₂
I347		déformation COH (C ₄ + C ₁)
I332	I340	déformation COH (C ₁ + C ₄)
I296	I295	déformation COH (C ₂ + C ₆)
I279	I275	déformation C ₆ + déf COH (C ₆)
I226	I222	déformation C ₅ + déf COH (C ₄)
I204	I202	torsion angulaire C ₆
II53		valence cycle +
II33	II45	valence C ₄ - O ₂₂
II23		valence cycle + torsion ang. C ₅
III3		valence C ₂ -O ₂₀ + cisaillement C ₂
II05	II05	valence C - O
I078	I078	déformation C ₁ + valence C - O
I070		valence cycle

TABLEAU III : HYPOTHESE D'ATTRIBUTION DES RAIES OBSERVEES POUR L' α -GLUCOSE

NOMBRES D'ONDE OBSERVES (cm ⁻¹)		ATTRIBUTION
LIQUIDE (173° K)	INFRA-ROUGE	
I055	I045	Déformation C ₁
I023	bande large	Torsion Angulaire C ₄ + valence cycle
I004	995	Rotation C ₆
916	917	Valence C ₁ - O ₁₉
842	840	Valence C ₁ -O ₁₉ + Déformation C ₁ + bal. C ₆
773	775	Déformation cycle
657	645	Déformation C ₅ - C ₆ - O ₂₄
615	618	Déformation cycle + def C ₅ -C ₆ -O ₂₄
580	572	Déformation cycle + def C ₅ -C ₆ -O ₂₄
559		Rotation C ₂
542	549	Balancement + Torsion ang. C ₂
497		Déformation cycle
443	442	Déformation cycle + torsion C - O
426	430	Rotation C ₁ + Déformation cycle
411	412	+ rotation C ₁ - O ₁₉
400	399	Déformation cycle + Rotation C ₁
369	350	Torsion C ₃ -O ₂₁ + C ₂ -O ₂₀
312		Def.Torsion Cycle+Torsion C - O
292	290	Rotation C ₂ + Torsion C ₂ - O ₂₀
277	270	Torsion C ₅ -C ₆ + Rotation C ₁
234	255	Torsion C ₅ -C ₆ + Balancement C ₁
I84		Torsion cycle + R _B
I55	I52	Torsion cycle + R _B + T _X
I42	I36	Torsion cycle + R _B
I34	I26	Torsion cycle
II2	II2	Torsion cycle + T _Y + R _A + R _B

TABLEAU III : (suite)



NOMBRES D'ONDE OBSERVES (cm^{-1})

ATTRIBUTION

RAMAN (173° K)	INFRA-ROUGE	
101.2	98	Torsion $C_5-C_6 + R_A$
92		Torsion $C_5-C_6 + T_x + T_z + R_A + R_C$
85	88	Torsion cycle + R_C
76.4	77	Torsion C-O + R_A
70	70	$T_x + T_y + T_z + R_A + R_B$
59	60	Torsion cycle + Torsion $C_1 + T_z + R_B$
49	48.5	Torsion cycle + $T_z + R_A$
41		Torsion cycle + Torsion C-O + $T_x + R_C$



TABLEAU III : (suite)

Les modes de valence C-H connaissent aussi cette amélioration puisque, sous l'effet des interactions entre atomes non liés, les 7 nombres d'onde calculés évoluent entre 2964 et 2896 cm^{-1} [β : 2943 - 2899 cm^{-1}].

Par contre, la concordance avec les résultats expérimentaux est moins bien atteinte pour les déformations COH. La contribution de plus haute fréquence est calculée à 1345 cm^{-1} [β : 1320 cm^{-1}] et la participation de ce mouvement demeure prépondérante pour les modes calculés vers 1200 cm^{-1} . Par rapport au précédent calcul, l'amélioration porte sur les fréquences annoncées à 1078 et 916 cm^{-1} pour lesquelles nous retrouvons des contributions faibles mais non négligeables à la distribution d'énergie potentielle des modes COH. Cela n'explique pas complètement les conclusions de Vasko, mais nous pensons que les raies observées sont le résultat d'un couplage important et si l'une des composantes est déplacée sous l'effet de la deutération, ceci est déterminant sur l'intensité de la bande.

Après avoir discuté des modes de valence O-H, C-H, déformation COH sensibles aux phénomènes intermoléculaires (avec ceux de basse fréquence dont nous parlerons plus loin), on notera que les autres mouvements semblent moins nettement affectés. Ainsi, le mode très caractéristique de la forme α est calculé à 836 cm^{-1} dans l'espèce A, 836 cm^{-1} pour B_1 , 834 cm^{-1} pour B_2 , 832 cm^{-1} pour B_3 . Cela paraît donc invariant en fréquence comme en description puisque nous retrouvons l'élongation de valence $C_1 - O_{19}$ et les déformations autour de l'atome C_1 . De la même façon, on peut dire que tous les arguments développés pour différencier les molécules de glucose α et β à l'état isolé demeurent valables dans le cristal en tenant

NOMBRES D'ONDE OBSERVES (cm ⁻¹)		ATTRIBUTION
RAMAN (173° K)	INFRA-ROUGE	
3416	3500-3100	
3381	bande large	valence O-H
3339		
2983		
2950	2935	
2913	2910	valence C-H
2901	2898	
2878	2880	
I45I	I45I	cisaillement C ₆
I405	I4I2	cisaillement C ₃
I385		cisaillement + balancement C ₄
I372	I380-1360	balancement C ₁ + Torsion ang. C ₆
I360		cisaillement C ₂
I312	I310	déformation COH (C ₂)
I283		déformation COH (C ₁)
I267	I27I	déformation C ₆
I25I	I257	déformation C ₆ et COH (C ₆)
I226	I226	déformation COH (C ₄ + C ₆)
I206	I205	déformation COH (C ₆) + torsion ang. C ₆
II57	II53	valence cycle + valence C ₄ - O ₂₂
II30		valence cycle + valence C ₂ - O ₂₀
III6		valence C - O
II02	III0	valence cycle
I08I		+ valence C - O
I068	bande large	torsion ang. C ₅ + valence cycle

TABLEAU IV : HYPOTHESE D'ATTRIBUTION DES RAIES OBSERVEES POUR LE β-GLUCOSE



NOMBRES D'ONDE OBSERVES (cm ⁻¹)		ATTRIBUTION
MAN (173° K)	INFRA-ROUGE	
I052		Déformation C ₁
I032		Torsion ang. C ₅ + valence cycle
I011	980	Rotation C ₆
917	916	Valence C ₁ - O ₁₉
902	902	Déformation C ₁ + rotation C ₆
86I		Balancement C ₆ + Val. C - O
717	740	Valence C ₅ - C ₆
677		Déformation C ₅
635	634	Déformation C ₅ - C ₆ - O ₂₄
583	607	Déformation cycle
577		Cisaillement + rotation C ₅
522	530	Rotation C ₄
457	467	Rotation C ₂ + C ₃
427	426	Déformation cycle + torsion C ₃ -O ₂₁ +C ₄ -O ₂₂
402	404	Rotation C ₁ + Def. cycle + torsion C ₁ -O ₁₉
350	32I	Torsion C-O + Rotation C ₄ + Def. cycle
28I		Torsion cycle + torsion C ₅ - C ₆
273	268	Balancement C ₃ + C ₅ + torsion C ₅ - C ₆
247		Déf. C ₂ + def C ₃ + torsion C ₂ - O ₂₀
I85		Torsion cycle
I69.4		Torsion cycle + torsion C ₅ - C ₆
I58.4		Torsion C ₅ -C ₆ + cycle + R _B
I32	I24	Torsion cycle + torsion C - O
II6.4	II2	R _A + R _B + T _y + torsion cycle
I05.2	I04	R _A + R _B + R _C + torsion C - O
93		R _B + torsion C ₅ - C ₆ + T _y

TABLEAU IV : (suite)



NOMBRES D'ONDE OBSERVES (cm ⁻¹)		ATTRIBUTION
RAMAN (173° K)	INFRA-ROUGE	
87	88	Torsion C-O + R _A + R _B + R _C + T _y
	83	Torsion C - O + R _A + R _B
76.4	75	Torsion cycle + C - O + R _B + R _C + T _z
65.6		Torsion cycle + C ₅ - C ₆ + R _C + T _y
61	59	R _C + T _x + torsion cycle + C - O
53		R _A + R _C + T _x + T _y + torsion cycle
45		Torsion cycle + C - O + R _C + T _x
38		Torsion C - O + T _z + R _A



TABLEAU IV : (suite et fin)

compte de quelques glissements dus à l'effet de champ cristallin. La bonne qualité des résultats qui tiennent compte de toutes les contraintes auxquelles est soumise la molécule permet maintenant de détailler les autres modes, c'est-à-dire ceux pour lesquels nous ne disposons d'aucune information expérimentale.

Les déformations angulaires autour des atomes C_2 , C_3 , C_4 , C_5 se répartissent, comme celles de leur homologue C_1 ou C_6 dont nous avons déjà parlé, sur un domaine de fréquences étendu (environ de 1460 à 400 cm^{-1}). Vers 1150 cm^{-1} , apparaissent les modes de valence C-O qu'on retrouve jusqu'à 800 cm^{-1} . Quant aux modes du cycle, il est très difficile de leur attribuer un type de mouvement. En effet, les coordonnées de symétrie locale utilisées pour résoudre le problème des redondances sont très compliquées et mettent en jeu les 3 mouvements de valence, de déformation et de torsion. Pourtant si on dégage pour chacune des 12 coordonnées, la part la plus importante, on retrouve bien sur les tableaux III et IV les vibrations de valence du cycle entre 1150 et 1000 cm^{-1} puis les déformations entre 775 et 400 cm^{-1} , enfin, en dessous de 300 cm^{-1} , les torsions du cycle. Outre les torsions C-O hors cycle et $C_5 - C_6$, apparaissent dans ce domaine les modes de réseau. Nous constatons, comme il avait été annoncé au paragraphe précédent, un important couplage entre les vibrations intra et intermoléculaires. Certains mouvements de torsion contribuent même aux plus basses fréquences calculées alors que, pour la molécule isolée, nous n'avons pas obtenu de résultat inférieur à 75 cm^{-1} . De plus, les modes de torsion intramoléculaire envisagés seuls n'ont pas permis de différencier les deux formes du glucose, mais le résultat du couplage avec les mouvements intermoléculaires confirment les différences déjà

calculées dans l'approximation du corps rigide.

Ainsi, on notera que la raie intense à 70 cm^{-1} du spectre de l' α -glucose est due essentiellement à des modes de réseau. Or, cette bande n'apparaît pas pour la forme β . Inversement, une contribution importante des rotations et secondairement des translations est notée à 53 cm^{-1} pour le β -glucose, cette fréquence n'ayant pas de correspondant sur le spectre de l' α -glucose. De plus, bien qu'il soit difficile de faire apparaître toutes ces informations dans les tableaux III et IV, nous constatons que nos résultats sont en bon accord avec les critères expérimentaux généralement reconnus tels que la forte intensité en diffusion des modes de rotation, tandis que les translations sont favorisées en absorption, mais aussi la grande dépendance des rotations avec la température. Ainsi, la bande large à $105 - 93 \text{ cm}^{-1}$ du spectre β à 173° K est le résultat d'un glissement très important en fréquences d'un massif pointé vers $90-80 \text{ cm}^{-1}$ à température ambiante alors que la distribution d'énergie potentielle décrit ces raies comme des modes de rotation.

En conclusion, les contraintes intermoléculaires dans le cristal permettent d'accorder avec l'expérience certains modes de la molécule mais surtout d'interpréter les spectres de basse fréquence qui sont très caractéristiques de chaque forme. Il ressort de l'étude complète que toutes les différences observées sont essentiellement de deux types :

- dans le domaine des moyennes fréquences, les régions très perturbées s'interprètent bien par la modification de la structure moléculaire au niveau de l'atome C_1 . Le résultat

du calcul dans le cristal ne contribue qu'à améliorer l'accord avec les nombres d'onde observés dans cette zone.

- pour les plus basses fréquences, il est indispensable de prendre en compte toutes les interactions puisque les mouvements de la molécule isolée ne la singularisent pas.

Il est alors constaté que ce sont les modes du réseau qui sont responsables de l'originalité respective des enregistrements obtenus dans cette partie du spectre.

- G. VERGOTEN, G. FLEURY et Y. MOSCHETTO - Advances in Infrared and Raman spectroscopy ; vol 4, Chap. 5 ,
HEYDEN and Sons (1978)
- M. HINENO et H. YOSHINAGA - Bull. Chem. Soc. Japan - 43, 3308, (1970)
- M. HINENO et H. YOSHINAGA - Spectrochim Acta 28 A, 2263, (1972)
- M. HINENO et H. YOSHINAGA - Spectrochim Acta 29 A, 301, (1973)
- M. HINENO et Y. YOSHINAGA - Spectrochim Acta 29 A, 1575, (1973)
- M. HINENO et H. YOSHINAGA - Spectrochim Acta 30 A, 411 , (1974)
- F.H. SPEDDING et R.F. STAMM - J. Chem. Phys. 10, 176, (1942)
- S.A. BARKER, E.J. BOURNE, M. STACEY et D.H. WHIFFEN - Chem. Ind 196, (1953)
- S.A. BARKER, E.J. BOURNE, R. STEPHENS et D.H. WHIFFEN - J.Chem. Soc ,
3468 (1954)
- P.D. VASKO - Ph.D. Thesis (1971) Cleveland OH. - U.S.A.
- P.D. VASKO, J. BLACKWELL et J.L. KOENIG - Carbohyd. Res. 19, 297 (1971)
- P.D. VASKO, J. BLACKWELL et J.L. KOENIG - Carbohyd. Res. 23, 407, (1972)
- J.J. CAEL, J.L. KOENIG et J. BLACKWELL - Carbohyd. Res. 32, 79, (1974)
- H.A. WELLS - Ph.D. Thesis (1977) Appleton. WI. U.S.A
- G.M. BROWN et H.A. LEVY Science 147, 1038 (1965)
- S.S.C. CHU et G.A. JEFFREY - Acta Cryst 1324, 830 (1968)
- M. SUNDARALINGAM - Biopolymers 6, 180, (1968)
- G. VERGOTEN - Thèse 3ème cycle - Lille (1973)
- R.G. SNYDER et G. ZERBI - Spectrochim. Acta 23 A, 391, (1967)
- International Tables for X-Ray Crystallography. KINOCHE PRESS -
Birmingham (1969)
- D.A. DOWS in "Dinamica dei reticoli e forze intermolecolari" p. 115
Academic Press - New-York et London (1975)
- A. KITAIGORODSKII - J. Chimie Phys. 63, 9, (1966)
- D.E. WILLIAMS - J. Chem. Phys. 45, 3770 (1966) - Ibid 47, 4680 (1967)
- B.G. DASHEVSKII - Zh. Struct. Khim 11, 912, (1970)
- T. SHIMANOUCHE, M. TSUBOI et T. MIYAZAWA - J.Chem. Phys. 35, 1597 (1961)
- G. TADDEI, H. BONADEO, M.P. MARZOCCHI, S. CALIFANO - J.Chem.Phys.
58, 966, (1973)

- CONCLUSION -

Nous avons constaté en débutant ce travail que le problème des redondances qui apparaît dans la description de certains édifices moléculaires n'est que rarement traité dans les publications de spectroscopie, ceci en dépit de la solution théorique introduite par Shimanouchi depuis quelques années pour les redondances de type "arbre". Aussi, nous avons rappelé à l'aide d'exemples, que la définition de la symétrie locale apporte une solution tant du point de vue cinématique que dynamique au problème de ce type.

Pour l'ion SO_3Cl^- , la détermination de la relation de redondance conduit au choix d'un système de coordonnées de symétrie locale qui sont cohérentes avec la géométrie de l'édifice. Ceci s'avère très important pour le calcul de la fréquence de déformation symétrique qui se trouve améliorée de 90 cm^{-1} par cette seule correction.

Sur l'exemple du butane, nous montrons que le choix d'un champ de forces de symétrie locale résoud les difficultés inhérentes à l'existence de redondances puisque les valeurs numériques utilisées tiennent compte de la constante de tension interne qui corrige la fonction potentielle.

En ce qui concerne les vibrations de molécules cycliques, les travaux antérieurs ne définissent pas une méthodologie analogue à celle précédemment évoquée. Aussi à de rares exceptions près, la résolution du problème pour ce type de molécules est évitée.

Nous nous sommes intéressés à la molécule de cyclohexane pour laquelle nous établissons les 6 relations de redondance. Cela conduit à 48 coordonnées de symétrie réduites dont 12 ne dépendent que du cycle. Or, dans le cas hypothétique d'un

cycle à 6 atomes de même géométrie que celui de la molécule précédente, nous obtenons les 12 mêmes coordonnées. Nous en déduisons qu'elles sont caractéristiques de la partie cyclique de la molécule et les appelons coordonnées de symétrie locale. Un champ de forces de symétrie locale de dimension $3N-6$ peut alors être défini et les valeurs numériques attribuées aux constantes de force résolvent l'aspect dynamique du problème des redondances. Elles permettent d'établir pour les fréquences calculées un remarquable accord avec les résultats expérimentaux. Afin de concrétiser ces coordonnées caractéristiques du cycle, nous avons décrit, par leurs projections cartésiennes, les 12 mouvements pour lesquels la part de chaque coordonnée est prépondérante.

L'extension de la symétrie locale aux molécules cycliques, apport original de la première partie de ce travail, est appliquée à l'étude spectroscopique d'un hétérocycle minéral : l'hexachlorocyclotriphosphazène. Malgré son petit nombre d'atomes, sa haute symétrie et l'importance des travaux expérimentaux qui lui ont été consacrés, le traitement de cette molécule s'est avéré délicat en raison du trop grand nombre de raies observées par rapport aux modes de vibration dénombrés. Le choix d'une hypothèse d'attribution permet d'obtenir une remarquable concordance avec les nombres d'onde calculés pour les 30 modes normaux. Nous établissons également dans ce chapitre, les coordonnées et constantes de force de symétrie locale du cycle $(PN)_3$ transférables à toute molécule contenant ce motif.

Enfin, les spectres infra-rouge et Raman du glucose dans ses deux formes α et β sont interprétés par un calcul à priori des fréquences de vibration dans le cristal. Déjà, pour la

molécule isolée, les résultats obtenus dans les 2 cas avec le même champ de forces expliquent certaines différences observées et les relie à la structure respective de chaque molécule. La prise en compte des constantes intermoléculaires permet de mieux décrire certains modes notamment ceux concernant les atomes formant les liaisons hydrogène intermoléculaires. Dans le domaine des basses fréquences, un très grand couplage est mis en évidence entre les modes intramoléculaires et ceux dus au réseau ce qui s'accorde bien avec l'aspect caractéristique des spectres originaux enregistrés dans ce domaine. Il nous faut, de plus, signaler que la résolution du problème des redondances pour la molécule de glucose est rendue très compliquée par l'absence de symétrie. Nous avons été obligés de le traiter dans l'espace de symétrie locale et nous pensons qu'une solution aussi rigoureuse n'aurait pu être obtenue si nous n'avions pas précédemment établi ce concept pour les molécules cycliques. Aussi, en réponse à la question formulée en introduction, la suite que nous envisageons pour ce travail est d'apporter notre contribution à l'extension, à des motifs cycliques, des programmes conversationnels de calcul de fréquences. Les coordonnées et les constantes de force de symétrie locale mises au point pour le cyclohexane, le HCTP et le glucose peuvent déjà compléter l'actuelle bibliothèque de données. L'implantation prochaine en Europe du programme MVIB rend cette proposition très réaliste. Alors, nous pourrions calculer les modes de vibration de molécules chaînes formées de ces motifs cycliques élémentaires : polysaccharides, polyphosphazènes...

Enfin, par l'étude préalable et séparée de la symétrie locale du groupement phosphate et du cycle ribose, on peut logiquement envisager d'appliquer cette méthodologie à l'interprétation des spectres infra-rouge et Raman des acides nucléiques.

- ANNEXE TECHNIQUE -

MOYENS DE CALCUL

La présentation des moyens de calcul mis en oeuvre dans ce travail doit être faite suivant deux points de vue :

- les ordinateurs utilisés
- les programmes de calcul

En ce qui concerne les appareils, nous avons surtout utilisé

- un I.B.M. 370-I68 au Centre Régional de Calcul Electronique (CNRS) à ORSAY (CIRCE)
- un IRIS 80 au Centre Inter Universitaire de traitement de l'informatique à l'Université des Sciences et Techniques de Lille (CITI)
- un PDP-11-10 (DIGITAL) à la Faculté de Pharmacie de Lille.

L'emplacement accessible en mémoire centrale sur ces calculateurs va de 20 000 K mots sur l'I.B.M. à 24 K mots sur le PDP.

Aussi une grande part du travail au niveau de notre groupe a été d'adapter de gros programmes opérationnels au CIRCE sur des ordinateurs plus petits mais géographiquement plus accessibles.

Il existe pour l'analyse en coordonnées normales deux grandes familles de programmes de calculs. Ceux écrits à Tokyo par l'équipe du professeur T. Shimanouchi (1) et ceux dus au groupe de J.H. Schachtschneider (2). A ces travaux, il faut ajouter des versions rajeunies d'anciens programmes ainsi que

de nouvelles routines spécialisées notamment celles utilisées pour l'étude des redondances.

I. PROGRAMMES GCCC, BGLZ, LSMB

Ces programmes qui calculent

- les coordonnées cartésiennes (GCCC)
- les matrices B et G puis L_G^O (BGLZ)
- la matrice Z des contraintes (BGLZ) telle que :

$$F = Z \emptyset$$

\emptyset contient les valeurs numériques des constantes de force.

- les fréquences (LSMB)

ont été récemment rendus opérationnels sur l'ordinateur PDP 11 de la Faculté de Pharmacie. En utilisant la procédure d'Overlay ainsi que les transferts sur mémoire morte, nous sommes parvenus à implanter ces programmes avec des dimensions suffisantes pour calculer les fréquences de molécules comptant jusqu'à 30 atomes et présentant une symétrie suffisante pour que les blocs de symétrie ne dépassent pas 30 coordonnées.

Plus récemment, une nouvelle version où les trois programmes sont regroupés sous le nom de NCTB a été mise au point à Tokyo. Elle est actuellement opérationnelle au CIRCE à Orsay ainsi qu'au CITI à Lille.

II. PROGRAMME CALCULANT LA REDONDANCE "ARBRE"

A partir des coordonnées cartésiennes des 5 atomes de

l'arbre, le programme REDUNDANCY écrit par Y. Ogawa (3) calcule la relation de redondance et modifie pour les rendre orthogonale les coordonnées de déformation de symétrie locale.

III. PROGRAMMES CALCULANT LES REDONDANCES DE CYCLE

1. Programme REDUND (4)

Ce programme mis au point à Tokyo s'intègre dans ceux évoqués au paragraphe I. Son principe repose sur la diagonalisation du produit de matrices $B_S * B_S^{\sim}$ ($S = B_S * X$). Au cours de cette opération, les valeurs propres nulles mettent en évidence les redondances. Les vecteurs propres associés à des valeurs "zéro" donnent l'expression des redondances. Nous avons modifié le programme initial afin que les autres vecteurs propres orthogonaux aux redondances soient substitués aux anciennes coordonnées de symétrie pour décrire la base réduite. La mise en oeuvre de ce programme ne demande aucune hypothèse à priori de l'utilisateur sur les redondances.

2. Programme REDOND

Ce programme écrit par V. Tabacik (5) à Montpellier s'intègre comme sous routine au programme GMAT de Schachtschneider. Il détermine les redondances à partir de la matrice B_S également mais ne traite que les lignes et les colonnes choisies par l'utilisateur. Il faut donc préciser les coordonnées de symétrie qui participent à la redondance et les coordonnées

cartésiennes indépendantes à partir desquelles seront déterminées les relations de redondance . La mise en oeuvre de ce programme est plus délicate notamment pour de grosses molécules peu symétriques mais l'expression des résultats est beaucoup plus satisfaisante parce que les coordonnées définies par la matrice U_{nouvelle} sont beaucoup plus simples : elles ne concernent que les coordonnées intervenant dans la redondance.

3. Méthode de travail

Afin d'utiliser au mieux les possibilités de chaque programme, nous proposons d'étudier d'abord les redondances par REDUND afin de déterminer sans hypothèse préalable les coordonnées concernées.

A partir de ce résultat, on utilise REDOND pour construire la nouvelle matrice U la plus simple possible. Pour faciliter cette démarche, nous avons écrit deux programmes :

a. programme MATU

REDUND et REDOND conçus chacun dans l'esprit de l'une des familles de programmes présentent de nombreuses différences mais la plus importante à notre avis est la codification de la matrice U . Celle-ci est renumérotée à partir de la coordonnée 1 pour chaque bloc de symétrie dans la version Tokyo. Au contraire, elle est numérotée en série dans le

programme GMAT, les blocs sont découpés dans une seconde étape. En évitant de fastidieuses corrections de fichier, le programme MATU permet de passer de l'une à l'autre de ces codifications.

Ce programme permet en outre la renumérotation des coordonnées internes.

b. Programme TESTSET

Si REDUND a permis de connaître les coordonnées de symétrie participant à la redondance, il faut encore choisir les coordonnées cartésiennes qui définiront les bases de travail de REDOND.

Le choix de ces coordonnées est souvent délicat et on a intérêt à en tester un grand nombre.

Pour éviter d'allonger le temps de calcul, sur les gros ordinateurs, nous avons mis au point sur l'ordinateur PDP 11 un programme qui teste de très nombreuses combinaisons, ce qui nous permet de proposer la meilleure série de coordonnées cartésiennes au programme REDOND.

4. Retour au système des anciennes coordonnées

La résolution du problème des redondances consiste essentiellement à définir une nouvelle base non redondante dans laquelle est poursuivi le travail. Il nous paraissait intéressant de pouvoir exprimer, après traitement, les grandeurs caractéristiques des modes de vibrations (distribution d'énergie potentielle,

matrice L_S) par rapport à l'ancien système de coordonnées, d'abord dans un but de comparaison aux autres travaux, ensuite parce que les coordonnées définies dans cet ancien système (valence, déformation, torsion) sont plus concrètes que les nouvelles coordonnées (combinaisons de deux ou trois de ces types).

Afin d'arriver à ce résultat, nous avons écrit le programme "PED" qui établit les matrices F_S et L_S dans l'ancien système de coordonnées et en déduit les éléments de PED.

IV. PROGRAMME DE CALCUL DES VIBRATIONS INTRA ET INTERMOLECULAIRES

Le programme CVOA écrit par H. Takeuchi (6) permet le calcul des vibrations intra et intermoléculaires de l'édifice moléculaire replacé dans l'environnement cristallin.

Pour cela la fonction potentielle intramoléculaire est complétée par le potentiel intermoléculaire qui tient compte de toutes les interactions non liantes entre atomes. Les attractions à grande distance et les répulsions à courte distance sont considérées selon le modèle de Buckingham. Les interactions dipolaires et quadripolaires peuvent aussi être prises en compte ainsi que les liaisons hydrogène intermoléculaires qui apparaissent dans le cristal, ceci pour toutes les molécules de la maille et des 26 voisines qui ont une face, une arête ou un sommet commun avec la maille d'origine. Si on considère la fonction intermoléculaire seule, on calcule les nombre d'onde

des vibrations intermoléculaires dans l'approximation du corps rigide. Si on tient compte du potentiel complet, on obtient les nombres d'onde des vibrations de la molécule affectées de l'effet du champ cristallin.

La description théorique (7) ainsi que la mise en oeuvre de ce programme sur l'ordinateur d'Orsay ont été faites par G. Vergoten.

I. SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE

A. Appareillage

Dans l'infra-rouge moyen (de 4000 à 250 cm^{-1}), nous avons utilisé un appareil Perkin-Elmer 621. Dans le domaine des plus basses fréquences (de 300 à 30 cm^{-1}), les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre interférentiel à transformée de Fourier - Fourier Spec 2000 Coderg (8). Cet appareil a été relié à un ordinateur PDP 8/E .

Le programme IRSPEC (9) écrit au laboratoire assure la prise des données de l'interférogramme et calcule la transformée de Fourier simultanée. Le spectre d'absorption est visualisé sur oscilloscope. A la fin de l'enregistrement, le résultat peut subir dans l'ordinateur différents traitements mathématiques : calcul de la transmission, de l'absorbance et être finalement tracé sur un enregistreur xy .

B. Techniques d'échantillonnage

Les échantillons solides sont préparés par pastillage dans le bromure de potassium en infra-rouge moyen, dans une poudre de polyéthylène haute densité basse pression en infra-rouge lointain.

Les liquides sont étudiés dans des cellules en chlorure d'argent ou dans des cuves moulées en polyéthylène dans le domaine des plus basses fréquences.

II. SPECTROSCOPIE RAMAN

Les enregistrements ont été obtenus sur un spectromètre

Raman-laser à triple monochromateur (10) Coderg T 800 . La lumière excitatrice utilisée est la raie à 514, 5 nm d'un laser à argon ionisé Spectra Physics 165-03.

Ce spectromètre peut également être relié à l'ordinateur PDP 8/E et dans cette hypothèse, c'est le programme RASPEC (11) qui commande le défilement des réseaux et assure la prise de données. Cette automatisation permet l'accumulation de spectres pour la détection de bandes de faible intensité ainsi que les traitements mathématiques et la mémorisation d'enregistrements en vue de la constitution d'une banque de données.

Les échantillons peuvent être étudiés à différentes températures grâce à un cryostat et à sa régularisation RC 200 Coderg. Les spectres peuvent être enregistrés à des températures allant de - 196° C à 200° C réglées avec une précision de l'ordre de 0, 1° C .

VISUALISATION DES MODES DE VIBRATION

T. Shimanouchi (12) a défini une nouvelle méthode de description des modes de vibration par projection cartésienne . Cela revient à calculer la matrice L_x telle que

$$X = L_x Q$$

à partir de 2 relations (cf. Chapitre I)

$$R = BX$$

$$R = LQ .$$

B étant une matrice rectangulaire, il faut définir la transformation inverse A telle que $B.A = E$. On aura alors

$$X = A.R$$

Nous savons que

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

donc

$$B M^{-1} \tilde{B} G^{-1} = E ,$$

par suite

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

AT_{IO}

Puisque $R = LQ$ et $X = A.R$

$$\begin{aligned}
X &= A L Q \\
&= \underbrace{M^{-1} \tilde{B} G^{-1} L}_{L_x} Q \\
&= L_x Q
\end{aligned}$$

d'où

$$L_x = M^{-1} \tilde{B} G^{-1} L = M^{-1} \tilde{B} F L \Lambda^{-1}$$

Le mouvement du $i^{\text{ième}}$ atome de la molécule pendant la $a^{\text{ième}}$ vibration normale est donné par

$$x_i^a = x_i^{\circ} + d[L_x]_{x_i}^a \sin 2\pi c \bar{\nu}_a t$$

$$y_i^a = y_i^{\circ} + d[L_x]_{y_i}^a \sin 2\pi c \bar{\nu}_a t$$

$$z_i^a = z_i^{\circ} + d[L_x]_{z_i}^a \sin 2\pi c \bar{\nu}_a t$$

où x_i° , y_i° , z_i° sont les coordonnées de l'atome i au repos, le coefficient d vaut $d = 6,84 \frac{\sqrt{T}}{\bar{\nu}_a}$

si l'unité de longueur est l'angström

si les masses sont mesurées en unité de masse atomique

si l'on admet que l'énergie totale du système vaut kT où T est la température en $^{\circ} K$.

Du point de vue technique, le programme NCTB calcule directement les amplitudes de vibration :

$$\Delta x_i^a = d[L_x] x_i^a$$

$$\Delta y_i^a = d[L_x] y_i^a$$

$$\Delta z_i^a = d[L_x] z_i^a$$

à la température de 300° K .

Un programme écrit au laboratoire pour l'ordinateur graphique 405I Tektronix, calcule les positions atomiques

$$x_i^a = x_i^{\circ} + A \cdot \Delta x_i^a \sin \theta$$

$$y_i^a = y_i^{\circ} + A \cdot \Delta y_i^a \sin \theta$$

$$z_i^a = z_i^{\circ} + A \cdot \Delta z_i^a \sin \theta$$

pour des valeurs de l'angle $\theta = 2\pi c \bar{\nu}_a t$ choisies entre - 90° et 90° par incrément de 10° .

A est un coefficient d'amplification choisi par l'utilisateur. Dans les 19 états vibratoires calculés, la molécule est tracée en projection sur les plans (x, y) , (y, z) et (x, z) et le recouvrement des lignes définit les surfaces de déplacement.

- (1) T. SHIMANOUCI "Computers Programs for Normal Coordinate Treatment for Polyatomic Molécules" - Département of Chemistry. University of Tokyo (1968)
- (2) J.H. SCHACHTSCHNEIDER - Vibrational Analysis of Polyatomic Molécules VI. Shell Development Company - Emeryville U.S.A. (1965)
- (3) Y. OGAWA - Communication privée (1977)
- (4) I. HARADA - Communication privée (1977)
- (5) V. TABACIK - Programme REDOND - Université de Montpellier (1973)
- (6) H. TAKEUSHI - PH D. Thesis - Tokyo (1975)
- (7) G. VERGOTEN - Thèse - Lille (1977)
- (8) J.P. HUVENNE - Thèse 3ème Cycle - Lille (1973)
- (9) M. BONIFACE - J.P. HUVENNE et B. BONIFACE - Digital Computer Users Society. (1974) Maynard. Mass - U.S.A.
- (10) R. DEMOL - Diplôme d'Etudes Supérieures 1974 - Lille
- (11) J.P. HUVENNE - G. VERGOTEN et G. FLEURY - XIII European Congress on molecular Spectroscopy Wroclaw Poland (1977)
- (12) T. SHIMANOUCI - Pure Appl. Chem. 36, 93 (1973)

