

N° d'ordre :29

50376

1986

15

50376

1986

15

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en

SCIENCES DES MATERIAUX

par

Yannnick GUINET

## **APPORT DE LA SPECTROSCOPIE RAMAN A L'ETUDE DES PHASES ORDONNEES ET DESORDONNEES DE CRISTAUX MOLECULAIRES : PHASE I DU FLUOROADAMANTANE ; PHASE II DU CYANOADAMANTANE**



Soutenu le 10 Janvier 1986 devant la Commission d'Examen

Président :	R.	FOURET, Professeur USTL Lille I
Rapporteur :	R.M.	PICK, Professeur Paris VI
Rapporteur :	H.	FONTAINE, Professeur USTL Lille I
Examineur :	J.L.	SAUVAJOL, Chargé de recherche CNRS, USTL Montpellier

*A mes parents,*



*Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Techniques de Lille I dans le Laboratoire de "Dynamique des Cristaux Moléculaires" (UA 801) dirigé par Monsieur Le Professeur R. FOURET.*

*J'adresse mes remerciements à Monsieur Le Professeur R. FOURET qui après m'avoir accueilli dans son Laboratoire, a témoigné un intérêt constant à ce travail. Je le prie de trouver ici l'expression de ma reconnaissance.*

*Monsieur Le Professeur R.M. PICK de l'Université de Paris VI et Monsieur Le Professeur H. FONTAINE ont accepté de juger ce travail. C'est un très grand honneur pour moi et je les en remercie.*

*C'est Monsieur J.L. SAUVAJOL qui m'a initié à la Spectrométrie Raman. Il m'a fait profiter de sa grande expérience et a su me conseiller efficacement dans la conduite de ces mesures. Son aide constante et sa disponibilité ont grandement facilité la réalisation de ce travail. Qu'il accepte à travers ces lignes toute la gratitude que je lui dois.*

*J'adresse également mes plus sincères et amicaux remerciements à Messieurs M. MULLER et D. PREVOST, les créateurs des monocristaux d'excellente qualité que j'ai systématiquement détruits au cours des expériences, et à Monsieur G. ODOU, Ingénieur C.N.R.S. qui a mis au point tout "l'environnement" d'échantillon que j'ai utilisé.*

*Je tiens aussi à remercier tous mes collègues du Laboratoire qui ont participé d'une manière ou d'une autre à l'élaboration de ce travail.*

*Un grand merci à Madame BOERERZ qui a assuré avec beaucoup de gentillesse, de disponibilité et de compétence, la dactylographie et la mise en page de ce mémoire.*

*J'adresse enfin mes vifs remerciements à tous les membres du personnel de l'U.F.R. de Physique et plus particulièrement à Monsieur RAFFAUD qui s'est acquitté avec beaucoup de compétence des nombreux dessins de ce mémoire et à Messieurs FAUQUEMBERGUE et CAREY qui se sont chargés de la reproduction.*



# S O M M A I R E

<u>CHAPITRE I</u> :	INTRODUCTION GENERALE .....	1
<u>CHAPITRE II</u> :	TECHNIQUE EXPERIMENTALE .....	9
<b><u>PARTIE A</u> : ETUDE PAR DIFFUSION RAMAN DE LA LUMIERE DE LA PHASE A DESORDRE ORIENTATIONNEL DU 1.FLUOROADAMANTANE..</b>		<b>23</b>
<u>CHAPITRE III</u> :	CARACTERISATION DE LA PHASE I DU 1.FLUOROADAMANTANE DIAGRAMME DE PHASE STRUCTURE MOUVEMENTS REORIENTATIONNELS .....	25
<u>CHAPITRE IV</u> :	ETUDE PAR DIFFUSION RAMAN DE LA LUMIERE DES MODES INTERNES DE VIBRATION DU 1.FLUOROADAMANTANE.....	33
<u>CHAPITRE V</u> :	ETUDE DES SPECTRES RAMAN DE BASSE FREQUENCE MODES DE LIBRATION ET REORIENTATION ...	73
ANNEXE A .....		101
BIBLIOGRAPHIE .....		103
<b><u>PARTIE B</u> : ETUDE PAR DIFFUSION RAMAN DE LA LUMIERE DE LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE DE LA PHASE STABLE BASSE TEMPERATURE DU 1.CYANOADAMANTANE .....</b>		<b>107</b>
<u>CHAPITRE VI</u> :	CARACTERISATION DE LA PHASE STABLE BASSE TEMPERATURE DU 1.FLUOROADAMANTANE .....	109
<u>CHAPITRE VII</u> :	RESULTATS DE L'ETUDE PAR DIFFUSION RAMAN DE LA LUMIERE DE LA PHASE II DU 1.CYANOADAMANTANE .....	119
<u>CHAPITRE VIII</u> :	MODELE DE LA DYNAMIQUE DES MOUVEMENTS MOLECULAIRES DANS LA PHASE II DU 1.CYANOADAMANTANE .....	163
ANNEXE B .....		215
BIBLIOGRAPHIE .....		221
<u>CHAPITRE IX</u> :	CONCLUSION GENERALE .....	223



CHAPITRE I

INTRODUCTION GÉNÉRALE



L'intérêt de l'étude des adamantanes substitués du type  $1.C_{10}H_{15}X$ , où X est un substituant d'un hydrogène tertiaire, réside dans le fait que pour une même symétrie moléculaire ( $C_{3v}$ ), on "fabrique" en fonction de la taille ou de l'allongement du substituant X et dans des conditions extérieures de pression et de température identiques :

- Des phases désordonnées dans lesquelles les orientations moléculaires sont multiples ; les temps de relaxation relatifs aux mouvements entre ces différentes orientations sont très différents; et dont les domaines d'existence (intervalles de température  $[T_c, T_f]$ ) sont variables.

Certaines phases ainsi obtenues peuvent avoir des propriétés particulières. Il est, par exemple, possible de tremper la phase plastique du 1 cyanoadamantane afin d'obtenir une phase "cristal vitreux" caractérisé par un ordre structural des centres de masses et une vitrification qui n'a rapport qu'avec le gel des orientations moléculaires.

- Des phases semi-ordonnées ou ordonnées.

D'autre part, la possibilité de réaliser des mélanges de ces mêmes adamantanes substitués permet d'étudier l'évolution des paramètres dynamiques (hauteur de barrière, temps de relaxation) en fonction du taux de mélange et peut conduire à la mise en évidence d'états particuliers.

Le Tableau I.1 résume quelques unes des caractéristiques principales de certains adamantanes substitués étudiés par le groupe de chercheurs de notre laboratoire.

Dans l'étude de leurs phases plastiques, l'anisotropie moléculaire des adamantanes substitués, liée à leurs symétries d'ordre trois a pour conséquence de rendre active en diffusion Raman la libration de la molécule autour de ces directions d'équilibre cristallographiques. D'autre part, et comme conséquence de la symétrie  $C_{3v}$  de ces molécules, les études des modes de vibrations internes dans différentes symétries fournissent des données sur les réorientations de l'axe d'ordre trois (modes de symétrie  $A_1$ ) et de réorientation autour de cet axe (modes de symétrie E).



Composé	formule	$T_f$	$T_c$	$\Omega^i$	$g_{H.T.}$	$g_{B.T.}$	$n_1$	$n_2$
1 Cyanoadamantane	$1.C_{10}H_{15}CN$	458 K	283 K	<100>	F m 3 m	C 2/m	6	4
1 Fluoroadamantane	$1.C_{10}H_{15}F$	525 K	221.6 K	<111>	F m 3 m	?	8	1
1 Chloroadamantane	$1.C_{10}H_{15}Cl$	442.5 K	244.2 K	<100>	F m 3 m	$P2_1/C$	6	4
1. Bromoadamantane	$1.C_{10}H_{15}Br$	396.5 K	$T_C^1 = 310.5$ K $T_C^2 = 279.0$ K $T_C^3 = 170$ K	<100>	F m 3 m	$P_{mcn}$ $P2_1/C$ ?	6	4

$T_f$  : Température de fusion

$T_c$  : Température de transition entre phases stables

$\Omega^i$  : Orientation d'équilibre de l'axe  $C_3$  moléculaire dans la phase plastique

$g_{H.T.}$ ,  $g_{B.T.}$  : Groupes d'espaces des phases haute et basse température

$n_1$  : Nombre d'orientations discernables de l'axe  $C_3$  moléculaire

$n_2$  : Nombre d'orientations discernables autour de l'axe  $C_3$ .

TABLEAU I.1

Le travail présenté ici est une contribution à l'étude générale des propriétés dynamiques des adamantanes substitués dans différentes phases cristallines. Celui-ci a porté sur deux exemples distincts dont les études présentaient des motivations que nous allons préciser.

A) L'ETUDE DE LA PHASE PLASTIQUE DU 1 FLUOROADAMANTANE  $C_{10}H_{15}F$

Cette étude a été réalisée dans le but de confirmer par comparaison avec celle déjà effectuée sur le 1 cyanoadamantane, un certain nombre d'idées que nous avons quant à l'apport de la spectroscopie Raman dans la description d'une phase à désordre orientationnel. Le choix du 1 Fluoroadamantane par rapport au 1 cyanoadamantane a été suggéré par la différence existant entre les orientations d'équilibre de l'axe  $C_3$  moléculaire :

<100> pour le 1 cyanoadamantane

<111> pour le 1 Fluoroadamantane

Cette différence devant entraîner, au niveau de la détermination de telle ou telle autre composante du spectre, des changements significatifs.

B) L'ETUDE DE LA PHASE BASSE TEMPERATURE STABLE ET ORDONNEE DU

1 CYANOADAMANTANE  $C_{10}H_{15}CN$

Le cyanoadamantane a été le plus étudié de tous les adamantanes substitués, et cela en raison de la possibilité d'obtenir, par trempe de la phase plastique, une phase de type "cristal vitreux" en dessous du point de transition vitreuse situé à  $T_g = 170$  K. L'intérêt de l'étude de ce type de phase est d'observer un verre dans lequel existe un ordre structural des centres de masses moléculaires, le caractère vitreux n'ayant rapport qu'au gel des orientations moléculaires. Il est apparu que la description correcte de cette phase "cristal vitreux" passait par une connaissance précise des données structurales et dynamiques de la phase basse température stable et ordonnée existant au-dessous de  $T_c = 283$  K. Notre travail à ce sujet a porté sur l'apport de la spectroscopie Raman à l'étude de la dynamique de cette phase.

Après avoir présenté les différentes techniques expérimentales que nous avons utilisées lors de l'étude de ces deux adamantanes substitués (Chapitre II), nous séparerons ce mémoire en deux grandes parties distinctes :

-La partie A sera consacrée à l'étude de la phase plastique du 1 Fluoroadamantane par diffusion raman de la lumière.

Au chapitre III, nous présenterons les résultats précédemment établis par les chercheurs de notre laboratoire.

Les informations présentées dans le chapitre IV permettront d'interpréter les spectres de diffusion Raman de haute fréquence (modes internes) sur la base d'une contribution à l'élargissement des raies observées due aux différents phénomènes liés aux mouvements de vibration et de réorientation.

Une détermination du premier coefficient de la densité de probabilité d'orientation ( $A_4^{11}$ ) pourra être faite à partir des intensités intégrées des raies Raman. Nous définirons également les temps de relaxation caractérisant les différents mouvements réorientationnels et dont les valeurs pourront être comparées à celles obtenues par diffusion neutronique.

Dans le chapitre V, nous nous intéresserons aux spectres de basse fréquence relatifs aux mouvements des molécules rigides. La vérification des hypothèses de départ, l'évolution de la largeur et de l'intensité de la bande de libration, ainsi qu'une discussion sur la "composante centrale" constitueront l'essentiel de ce chapitre.

- La partie B sera relative à l'étude par diffusion Raman de la lumière de la phase basse température stable et ordonnée du 1 cyanoadamantane.

Le chapitre VI sera consacré à la caractérisation de la phase basse température du 1 cyanoadamantane. Nous préciserons en particulier les résultats structuraux et les mouvements réorientationnels relatifs à cette phase.

Les résultats expérimentaux obtenus pour les composés hydrogénés ( $C_{10}H_{15}CN$ ) et deutériés ( $C_{10}D_{15}CN$ ) seront examinés au chapitre VII. Nous attribuerons en particulier la symétrie de chacun des modes de basse fréquence apparaissant dans les spectres raman, et nous étudierons leurs variations en fréquence et en largeur en fonction de la température.

La présence, dans les spectres de basse fréquence, d'une composante quasi-élastique, apparaissant d'autant plus nettement que la température se rapproche de la température de transition de phase constituera l'un des résultats les plus originaux de ce chapitre.

Enfin, un calcul par un modèle dynamique (basé sur les interactions atome - atome et sur les interactions dipolaires) des fréquences des modes externes sera effectué au chapitre VIII. Celui-ci nous permettra en particulier de confirmer la symétrie des modes observés expérimentalement, et précisera le caractère plus librationnel ou plus translationnel de ceux-ci. Une comparaison entre les fréquences expérimentales des modes externes et les fréquences calculées par le modèle nous permettra également de tester la validité de ce dernier.



CHAPITRE II

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE



Après quelques rappels relatifs à la diffusion Raman de la lumière, nous examinerons, dans ce chapitre, le dispositif expérimental utilisé pour l'étude du 1 cyanoadamantane et du fluoradamantane. Nous présenterons ensuite les différentes techniques d'élaboration de ces cristaux ainsi que la méthode permettant leur orientation.

## II.1 - GENERALITES

La diffusion Raman dans les cristaux est une diffusion inélastique des photons faisant intervenir un ou plusieurs phonons optiques. D'un point de vue classique, la diffusion Raman de la lumière est associée à la fluctuation du moment dipolaire. Considérons une onde lumineuse monochromatique incidente de champ électrique  $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_I t - \vec{K}_I \vec{r})$ . Lorsque cette onde se propage dans le cristal, le champ déplace les électrons du motif formant la maille élémentaire et crée ainsi un moment dipolaire induit.

$$\vec{\mu} = \bar{\alpha} \cdot \vec{E} \quad (\text{II.1})$$

où  $\bar{\alpha}$  est le tenseur de polarisabilité de la maille considérée. Sous l'action de l'agitation thermique, les noyaux oscillent autour de leur position d'équilibre et il en résulte une variation de la polarisabilité électronique  $\bar{\alpha}$  au fur et à mesure que la configuration moléculaire change.

Développons en série ce tenseur par rapport à une coordonnée normale

$Q_i$  :

$$\alpha(Q_i) = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \cdot Q_i + \dots \quad (\text{II.2})$$

avec

$$Q_i = Q_{i0} (\cos \Omega t - \vec{q} \vec{r}) \quad (\text{II.3})$$

En reportant cette expression de  $\alpha(Q_i)$  dans (II.1) et en nous limitant au premier ordre, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \vec{\mu} = & \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_I t - \vec{K}_I \vec{r}) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right) \vec{E}_0 Q_{i0} \left[ \cos(\omega_I - \Omega) t - (\vec{K}_I - \vec{q}) \vec{r} \right] \\ & + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right) \vec{E}_0 Q_{i0} \left[ \cos(\omega_I + \Omega) t - (\vec{K}_I + \vec{q}) \vec{r} \right] \end{aligned} \quad (\text{II.4})$$

Le premier terme de l'équation (II.4) rend compte de la diffusion Rayleigh sans changement de fréquence, ni de vecteur d'onde.

Les deux autres termes sont de la forme :

$$\vec{E}_S = \vec{E}_O \cos(\omega_S t - \vec{K}_S \vec{r})$$

avec

$$\omega_S = \omega_I \pm \Omega$$

$$\vec{K}_S = \vec{K}_I \pm \vec{q}$$

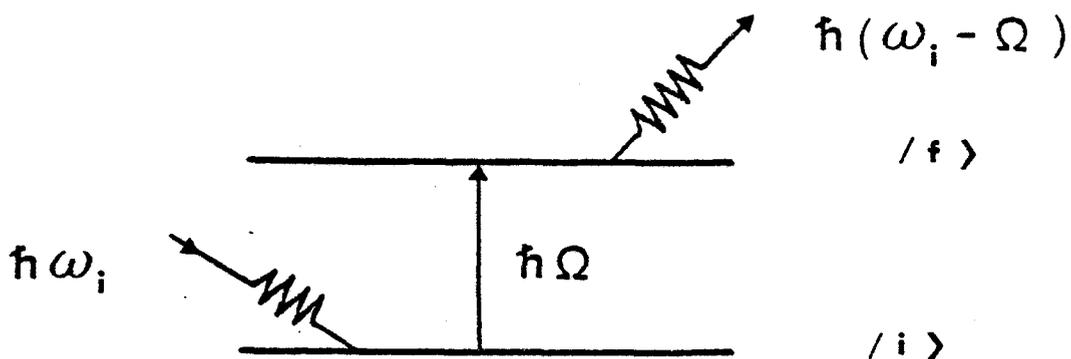
Ces termes sont caractérisés par un changement de fréquence et de vecteur d'onde et correspondent à la diffusion Raman. Lorsque le glissement de fréquence est négatif ( $\omega_S = \omega_I - \Omega$ ) la raie correspondante est appelée raie Stokes, et dans le cas contraire ( $\omega_S = \omega_I + \Omega$ ) raie anti Stokes.

A la vue de l'équation (II.4), on peut remarquer que si la diffusion Rayleigh a lieu dans tous les cas, la diffusion Raman par contre n'a lieu que si  $\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \neq 0$  ; c'est-à-dire si la vibration de la molécule entraîne une variation de la polarisabilité  $\alpha$ .

La théorie classique rend compte de l'existence de raies symétriques par rapport à la raie centrale ; mais la différence d'intensité entre composante Stokes et anti Stokes n'est pas mise en évidence si l'on ne fait pas appel à la théorie quantique.

Dans cette théorie, l'onde lumineuse incidente est remplacée par la notion de photon d'énergie  $\hbar \omega_I$  et de vecteur d'onde  $\vec{K}_I$ . Les modes de vibrations sont remplacés par des phonons d'énergie  $\hbar \Omega$  et de vecteur d'onde  $\vec{q}$ . Dans le processus à un phonon, lorsque la collision photon-molécule se produit, le choc peut être inélastique. La molécule effectue une transition d'un niveau d'énergie à un autre. Deux cas sont envisageables :

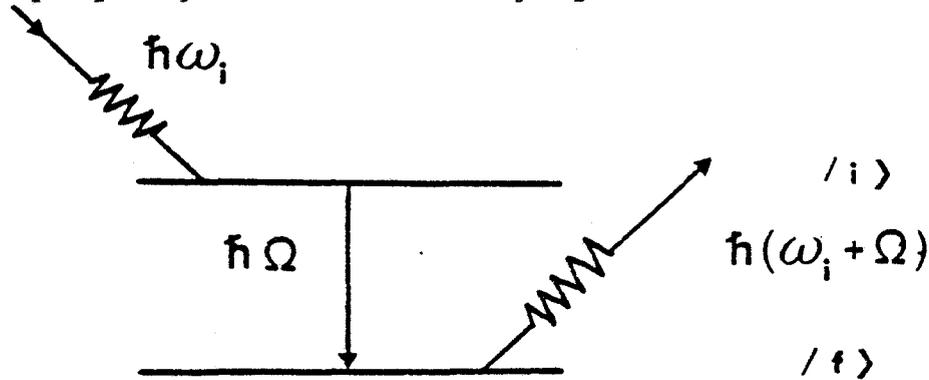
- Il y a passage à un niveau d'énergie plus élevé :



Le photon  $(\omega_S, \vec{K}_S)$  est diffusé avec une énergie inférieure à celle du photon incident. Il y a eu création d'un phonon  $(\Omega, \vec{q})$ . L'intensité de ce processus, appelé diffusion Stokes, est proportionnelle à  $\bar{n}+1 = |1 - \exp(-\frac{\hbar\omega}{kT})|^{-1}$

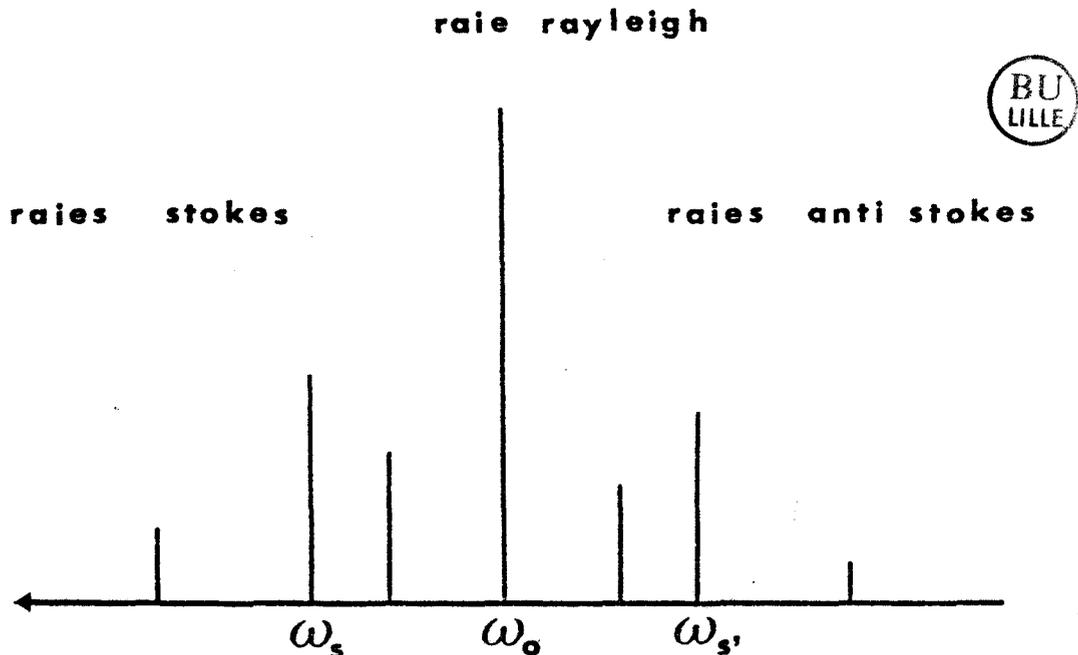
$$\begin{aligned}\omega_S &= \omega_I - \Omega \\ \vec{K}_S &= \vec{K}_I - \vec{q}\end{aligned}$$

- Il y a passage à un niveau d'énergie plus faible



Le photon  $(\omega_{S'}, \vec{K}_{S'})$  est diffusé avec une énergie supérieure à celle du photon incident. Il y a eu annihilation d'un phonon  $(\Omega, \vec{q})$ . L'intensité de ce processus, appelé diffusion anti Stokes, est proportionnelle à  $\bar{n} = |\exp(\frac{\hbar\omega}{kT}) - 1|^{-1}$ .

L'intensité de la raie observée sera évidemment proportionnelle au nombre de molécules dans l'état initial  $|i\rangle$ . D'après la loi de Boltzmann ( $n_I = A e^{-\beta E_I}$ ), le processus avec passage de l'état fondamental à un état excité sera le plus important. La raie Stokes sera donc plus intense que la raie anti Stokes.



Dans l'étude par diffusion Raman des cristaux moléculaires, on distingue trois domaines de fréquences :

- une zone de basse fréquence (0 à  $100 \text{ cm}^{-1}$ ) dans laquelle on détecte les vibrations entre les molécules (ou groupements moléculaires) constituant le cristal. Ces vibrations sont appelées modes externes ou modes de réseau.
- Une zone de haute fréquence (200 à  $3000 \text{ cm}^{-1}$ ) dans laquelle apparaissent les vibrations entre les atomes qui constituent la molécule. Ces vibrations sont appelées modes internes. Les forces intra moléculaires étant peu influencées par l'environnement, les fréquences de ces modes sont donc peu différentes des fréquences de vibrations de la molécule isolée.
- une zone intermédiaire (100 à  $200 \text{ cm}^{-1}$ ) où l'on peut voir les raies dues à la déformation de la molécule, et qui, de ce fait, sont souvent couplées aux modes de réseau.

## II.2 - DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Les expériences de diffusion Raman ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre CODERG T 800 comportant un triple monochromateur à montage symétrique qui permet l'analyse en fréquence de la lumière diffusée. Chaque monochromateur comprend une fente d'entrée, deux miroirs sphériques concaves, un réseau plan de 1800 traits/mm et une fente de sortie. Les trois réseaux sont montés sur le même axe afin d'avoir un montage plus stable. Un système mécanique fait tourner les réseaux dans le plan et assure ainsi le défilement des fréquences. Un schéma optique du spectromètre est représenté Fig.II.1.

La source de lumière incidente employée est un laser à Argon ionisé Spectra Physics utilisé sur sa longueur d'onde 4880 Å. Le faisceau laser est polarisé rectilignement de sorte que la direction de polarisation soit perpendiculaire au plan de diffusion. Une lame demi-onde interposée sur le faisceau incident permet d'obtenir, par rotation de  $45^\circ$  de ses lignes neutres, deux directions de polarisation perpendiculaires.

Sur le faisceau diffusé, un analyseur commutable permet de détecter les composantes de la lumière diffusée parallèlement ou perpendiculairement à la polarisation du faisceau incident. Une lame  $1/4$  d'onde placée derrière cet analyseur permet un éclairage en lumière circulaire des réseaux.

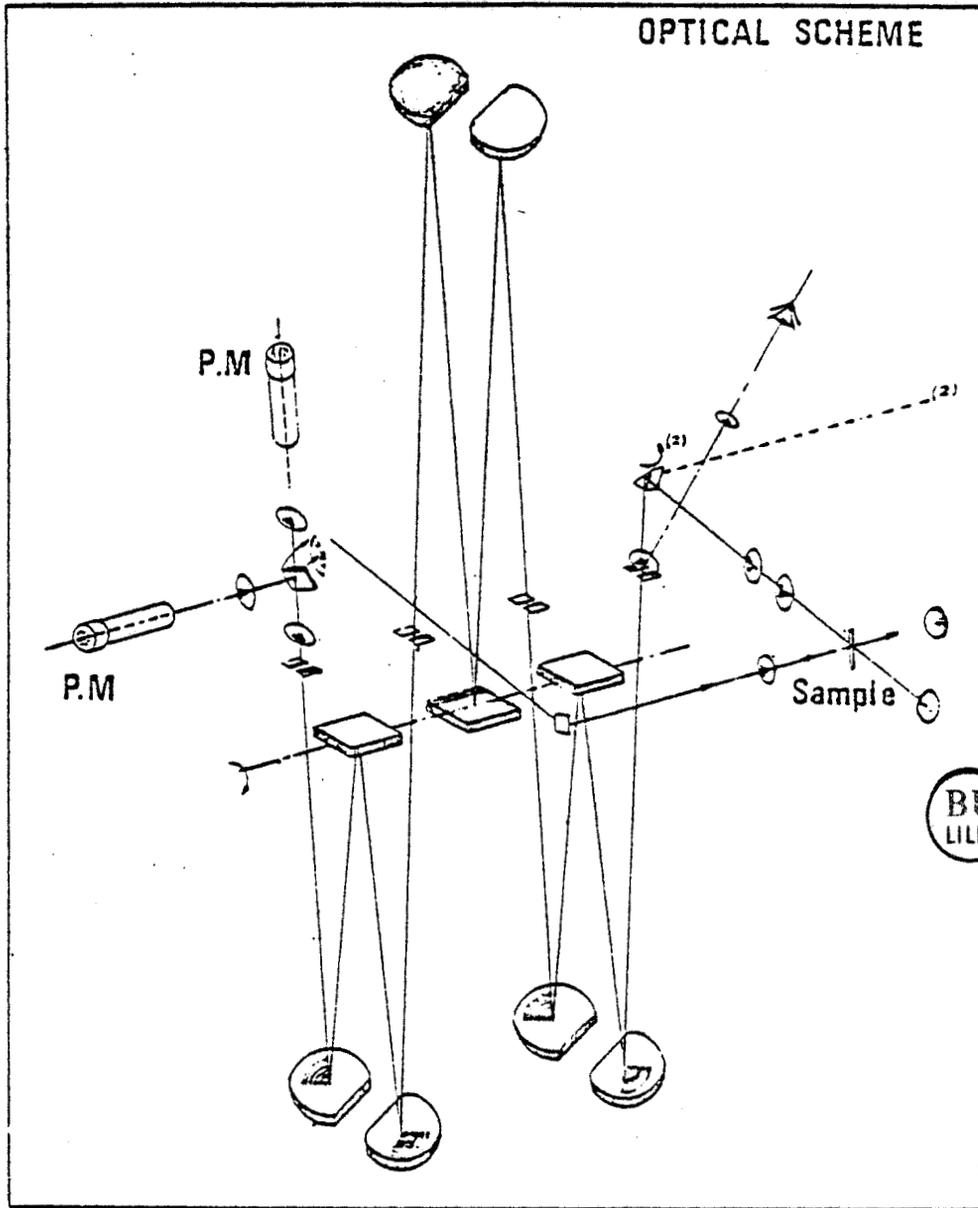


FIGURE II.1 : Schéma optique du spectromètre Raman.

II.2.a - Technique d'enregistrement

La lumière diffusée est détectée par un photomultiplicateur RCA refroidi dans un boîtier à effet Peltier. Deux techniques d'enregistrement peuvent alors être utilisées.

i) Enregistrement conventionnel

Le signal issu du photomultiplicateur est intégré par un circuit R-C et envoyé sur une table  $x(t)$ . La sensibilité obtenue par cette méthode est moyenne, et la puissance incidente du laser doit être assez élevée pour

obtenir un signal correct. Il en résulte pour des échantillons absorbants beaucoup de lumière parasite et une destruction rapide. De plus, l'échauffement du cristal provoqué par la radiation incidente peut perturber les phénomènes étudiés.

#### ii) Enregistrement informatisé

Cette deuxième technique mise au point par M. MORE et J.L. SAUVAJOL consiste à compter les photons issus du photomultiplicateur après discrimination et mise en forme. Le signal est alors envoyé sous forme numérique vers un port d'entrée d'un microordinateur SHARP MZ 80K qui est, en outre, chargé de l'avance pas à pas du moteur couplé aux réseaux du spectromètre. Un logiciel de traitement des données a été implanté sur le microordinateur et permet d'effectuer les opérations classiques de stockage sur disquettes, filtrage numérique, effet de loupe, sommation et soustraction de spectres ... Les spectres obtenus peuvent être visualisés sur écran, copiés sur imprimante ou, transférés sur un mini ordinateur (mini 6) qui permet grâce à des programmes d'affinement de les comparer directement à des profils théoriques (Lorentzien, oscillateur amorti ...).

Dans cette méthode, la possibilité d'accumuler les données et l'utilisation de temps de comptage relativement long permet l'obtention de spectres bien définis tout en utilisant une puissance faible du laser ne détériorant pas les cristaux étudiés.

Un schéma général du montage de diffusion Raman employé est représenté Fig.II.2.

#### II.2.b - Mesures en température

Les expériences réalisées sur la phase basse température du 1-cyanoadamantane, et celles réalisées sur les deux phases solides du Fluoro-adamantane ont nécessité l'emploi de trois appareils différents pour réguler la température de l'échantillon considéré ; chacun de ces appareils étant opérationnel dans un domaine de température limité.

Dans la gamme 110K - 270K, nous avons utilisé une chambre basse température de fabrication Leybold Heraüs.

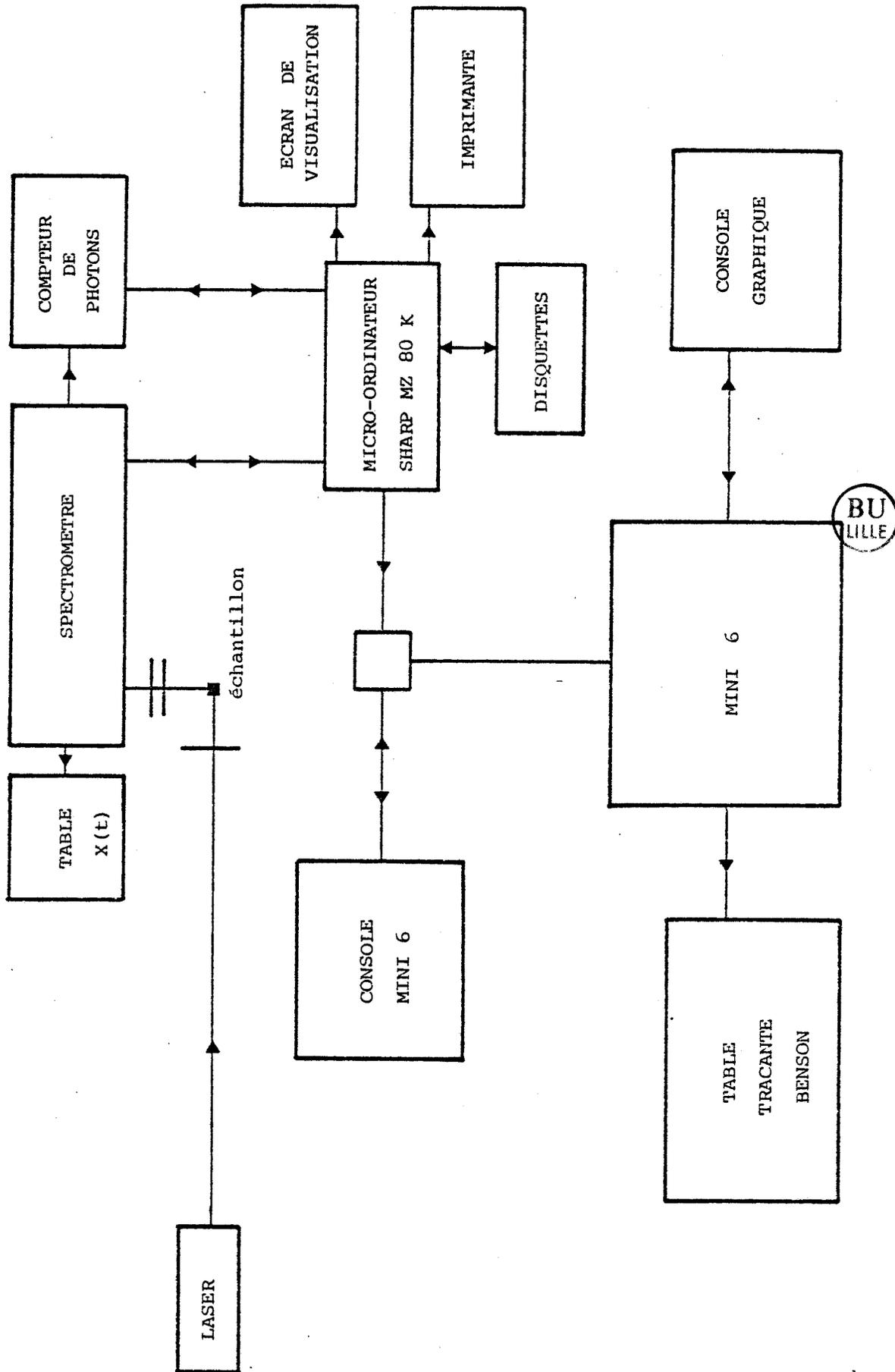


FIGURE II.2 : Gestion des spectres Raman



L'écoulement du flux d'azote a été ajusté de manière à obtenir sur l'échantillon une température régulée avec une précision supérieure au degré. Un schéma de cette chambre basse température est représenté sur la Fig.II.3.

Pour les températures comprises entre 270 et 310K, nous avons utilisé un jet d'air sec à débit constant issu d'une soufflette régulée par frigatron.

Pour les températures supérieures à 310K, un jet d'air circulant autour d'une résistance le mettant en température a été employé. Cette mise en température est contrôlée par un régulateur de tension qui assure le chauffage de la résistance.

Dans les trois cas, les températures sont mesurées par thermocouple à proximité du cristal. Il existe cependant un gradient vertical de température entre la température mesurée par le thermocouple dans le jet gazeux et celle effective du cristal. Ces systèmes de régulation présentent également l'inconvénient de ne pouvoir utiliser que des échantillons dont le volume n'excède pas  $60 \text{ mm}^3$ .

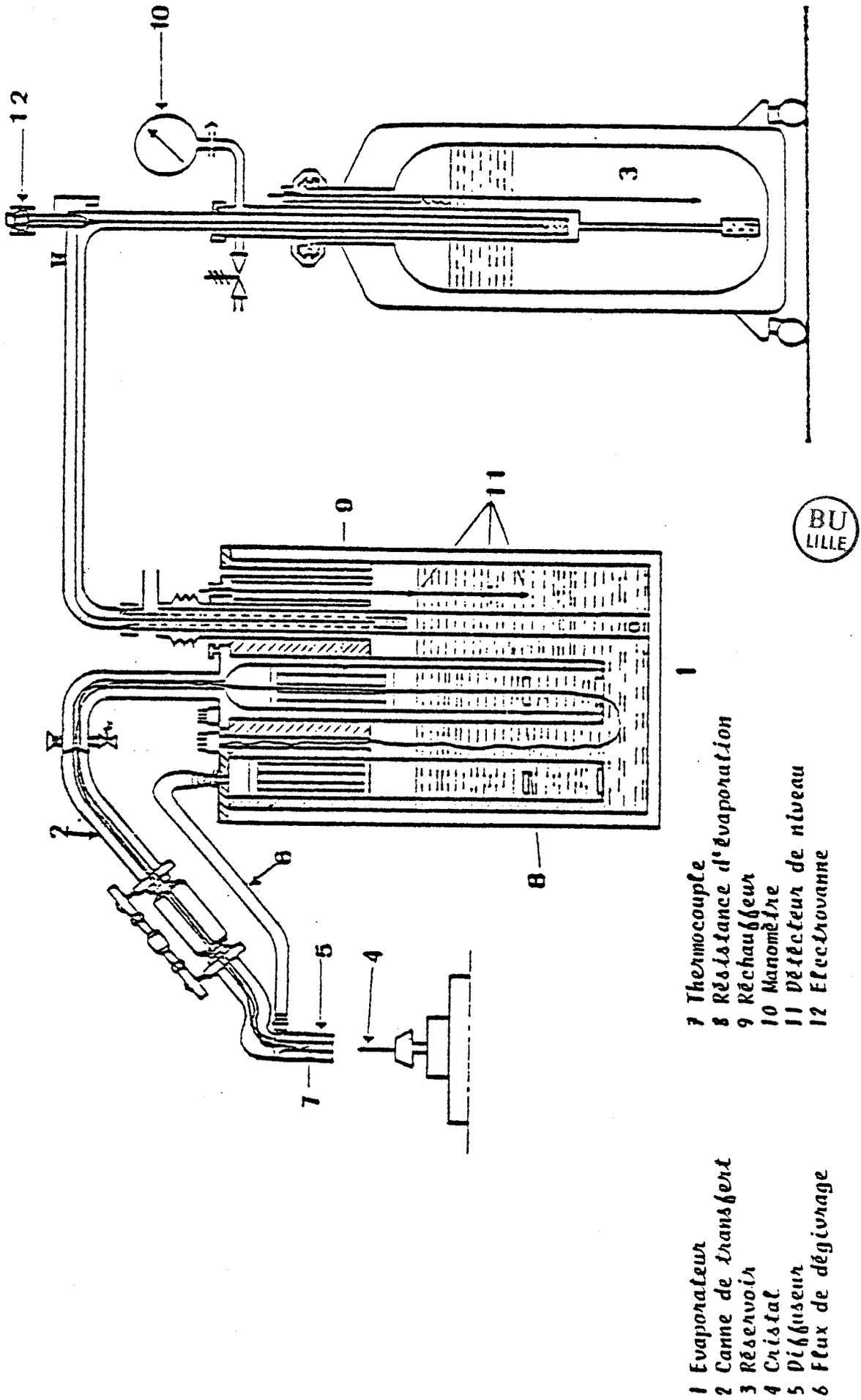
## II.3 - FABRICATION ET ORIENTATION DES CRISTAUX

### II.3.a - Fabrication

- Les échantillons que nous avons utilisés en diffusion Raman ont tous été fabriqués dans le service de cristallogénèse du laboratoire. Dans le cas du 1-cyanoadamantane et du Fluoroadamantane, deux méthodes d'élaboration des monocristaux ont été envisagées.

- La cristallisation en solution obtenue sur un germe aux dépens d'une solution saturée, soit par évaporation du solvant, soit par abaissement de la température.

- La condensation sur un point froid de la vapeur du produit. Il s'agit de la croissance par sublimation qui nécessite une forte pression de vapeur saturante du produit que l'on veut cristalliser. Dans ce cas, les échantillons monocristallins sont obtenus soit en utilisant un bain d'huile régulé (Fig.II.4.a) soit un appareil de croissance de type "Sherwood" (Fig.II.4.b).



- 1 Evaporateur
- 2 Canne de transfert
- 3 Réservoir
- 4 Cristal
- 5 Diffuseur
- 6 Flux de dégivrage

- 7 Thermocouple
- 8 Résistance d'évaporation
- 9 Réchauffeur
- 10 Manomètre
- 11 Détecteur de niveau
- 12 Electrovanne

FIGURE II.3 : Chambre basse température

FIGURE II.4.a : Montage à bain d'huile pour une croissance par sublimation des cristaux

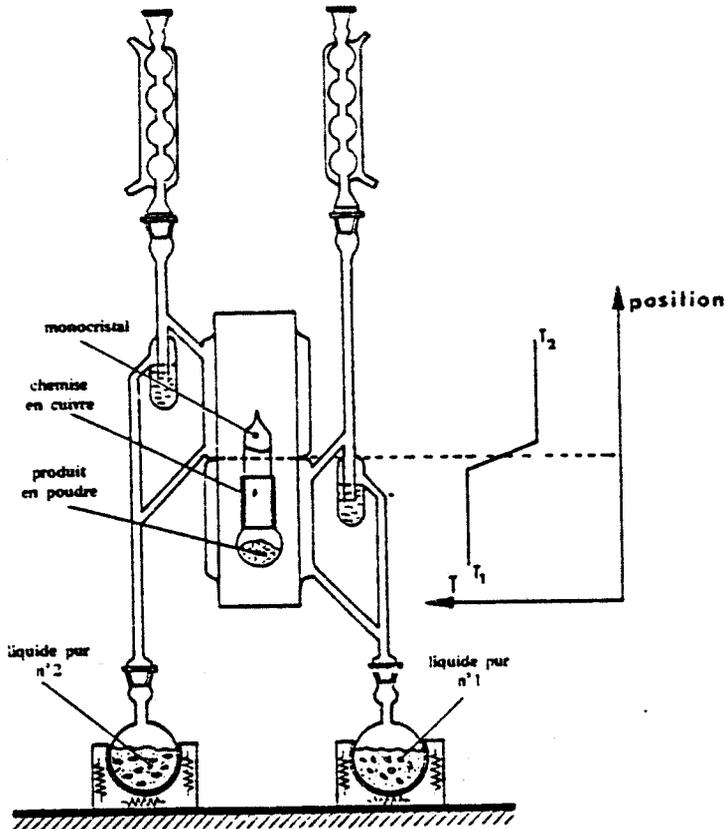
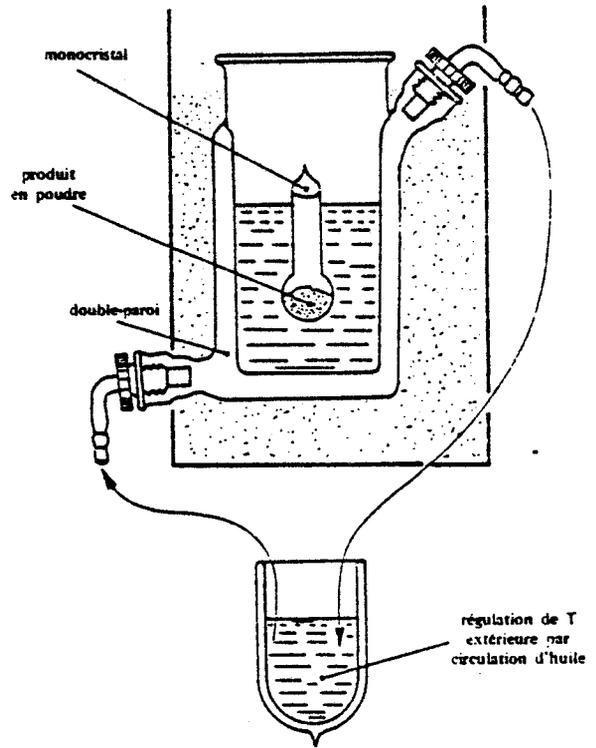


FIGURE II.4.b : Appareil de croissance de type Sherwood

La première méthode a principalement été utilisée pour l'obtention des monocristaux de 1-Cyanoadamantane basse température, alors que les échantillons monocristallins de Fluoroadamantane ont eux été fabriqués dans une sphère de Pyrex en utilisant la méthode de croissance par sublimation. Le volume des monocristaux obtenus est voisin de  $20 \text{ mm}^3$  pour le 1-Cyanoadamantane et de  $40 \text{ mm}^3$  dans le cas du Fluoroadamantane.

### II.3.b - Orientation

Le repérage de la position des divers éléments de symétrie des cristaux étudiés est réalisée par diffraction des rayons X, au moyen de clichés de Lauë. Les taches de Bragg visibles sur le film représentent la diffraction par toute la partie du cristal éclairée par le faisceau incident de rayons X. L'aspect de ces taches, leurs régularités et l'homogénéité de leur noircissement permet d'apprécier la qualité de ces monocristaux.



A

ETUDE PAR DIFFUSION RAMAN DE LA LUMIERE  
DE LA PHASE A DESORDRE ORIENTATIONNEL  
DU 1 FLUOROADAMANTANE



## CHAPITRE III

CARACTERISATION DE LA PHASE I DU 1 FLUOROADAMANTANE

- DIAGRAMME DE PHASE

- STRUCTURE

- MOUVEMENTS RÉORIENTATIONNELS



Dans ce chapitre, nous rappellerons brièvement les résultats précédemment acquis sur le 1 Fluoroadamantane par d'autres chercheurs du laboratoire. Après avoir établi le diagramme de phase, nous préciserons en particulier les données relatives à la phase I du 1 Fluoroadamantane, ces dernières servant de base de départ à l'interprétation des résultats obtenus par diffusion Raman de la lumière.

### III.1 - CONFORMATION MOLECULAIRE

Le 1 Fluoroadamantane ( $C_{10}H_{15}F$ ) est obtenu à partir de l'adamantane ( $C_{10}H_{16}$ ) en substituant un atome de Fluor à un atome d'hydrogène d'un carbone tertiaire. Cette substitution ne déforme pas la "cage adamantane" et le 1 Fluoroadamantane possède la symétrie moléculaire  $C_{3v}$ . Une représentation de la molécule  $C_{10}H_{15}F$  est donnée Figure III.1.

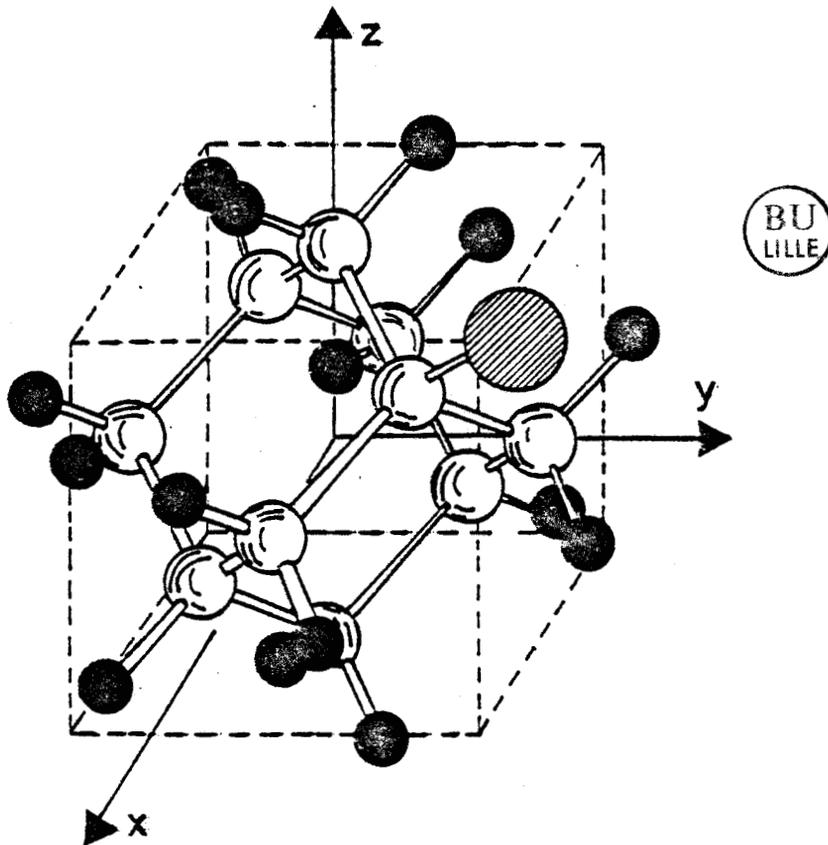


FIGURE III.1 : Molécule de 1-Fluoroadamantane

### III.2 - DIAGRAMME DE PHASE ET DONNEES STRUCTURALES

Le 1 Fluoroadamantane présente la séquence de transitions de phases suivante (Figure III.2) |1| :

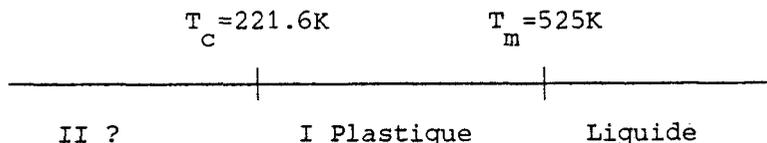


FIGURE III.2

Ce composé subit une transition de phase solide-solide à  $T_c = 221.6$  K et fond à  $T_m = 525$  K.

Un affinement par un modèle de Frenkel des données de diffraction X obtenues à  $T = 293$  K a permis d'établir la structure de la phase I du 1 Fluoroadamantane avec un coefficient de mérite  $R_w$  égal à 8% |2|.

Celle-ci est en moyenne cubique à faces centrées, le groupe spatial est  $F.m\bar{3}m$  et la maille élémentaire de paramètre  $a = 9.535 \text{ \AA}$  (à  $T = 293$  K) contient quatre molécules ( $Z = 4$ ). Le désordre moléculaire est décrit de la façon suivante :

- l'axe trois moléculaire s'aligne le long des directions  $\langle 111 \rangle$  du réseau cubique.
- A une orientation donnée de l'axe  $C_3$  moléculaire correspond une seule position d'équilibre uniaxiale (Figure III.3).

La molécule a donc huit orientations d'équilibre discernables correspondant aux huit orientations du dipole moléculaire. L'amplitude de libration des molécules ( $\langle \theta_l^2 \rangle^{1/2}$ ) est voisine de  $7^\circ$ .

La structure de la phase II du 1 Fluoroadamantane n'est pas encore connue. Le seul résultat qui est pu être établi, est que la structure de cette phase n'est pas cubique.

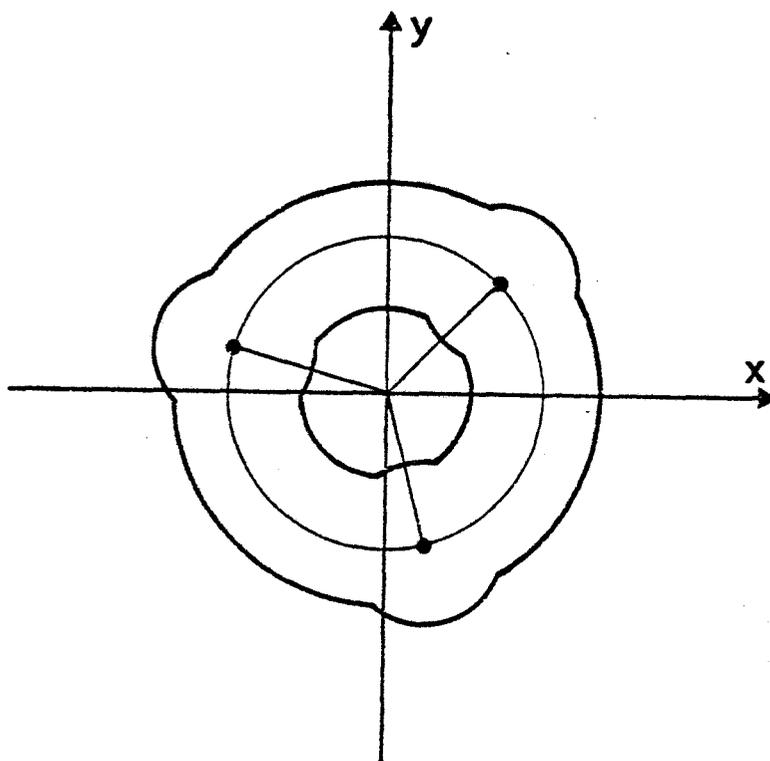


FIGURE III.3 : *Orientation uniaxiale*



III.3 - MOUVEMENTS REORIENTATIONNELS

Les études réalisées par résonance magnétique nucléaire (RMN) [1] et les expériences de relaxation diélectrique [3] ont déterminé la dynamique des deux types de mouvements rotationnels existant dans la phase plastique I :

- Le mouvement de rotation de la molécule autour de son axe de symétrie (s'effectuant par sauts de  $2\pi/3$ )
- Le mouvement de réorientation de l'axe trois moléculaire entre les différentes directions cristallines qui lui sont accessibles (direction  $\langle 111 \rangle$  du cube), ce mouvement s'effectuant par sauts de  $\pi/2$  autour des axes  $\langle 100 \rangle$  du réseau cubique.

L'étude de ces mouvements par diffusion incohérente des neutrons [4] a permis d'établir les courbes de variation avec la température du temps de résidence de la molécule dans une position d'équilibre uniaxiale ( $\tau_{M3}$ ) et du temps de résidence de l'axe moléculaire le long d'une direction  $\langle 111 \rangle$  du cube ( $\tau_{C4}$ ). Ces courbes sont représentées sur la Figure III.4

et montrent que les variations respectives de  $\tau_{M3}$  et  $\tau_{C4}$  dans la phase plastique suivent les lois d'Arrhénius.

$$\tau_{M3} = 5.92 \pm 0.05 \times 10^{-13} \exp\left(\frac{\Delta H_M}{RT}\right)$$

avec  $\Delta H_M = 13.3 \pm 0.1$  KJ/mole  $\neq$  1600 K

et

$$\tau_{C4} = 9.30 \pm 0.10 \times 10^{-15} \exp\left(\frac{\Delta H_C}{RT}\right)$$

avec  $\Delta H_C = 24.4 \pm 0.1$  KJ/mole  $\neq$  2935 K

soit :

$\tau_{C4} = 1.65 \times 10^{-10}$  s et  $\tau_{M3} = 1.22 \times 10^{-10}$  s à  $T = 300$  K

$\tau_{C4} = 5.25 \times 10^{-9}$  s et  $\tau_{M3} = 8.09 \times 10^{-10}$  s à  $T \neq T_C$

$\tau_{C4}(T_C) \neq 32 \times \tau_{C4}$  ( $T = 300$  K)

$\tau_{M3}(T_C) \neq 7 \times \tau_{M3}$  ( $T = 300$  K)

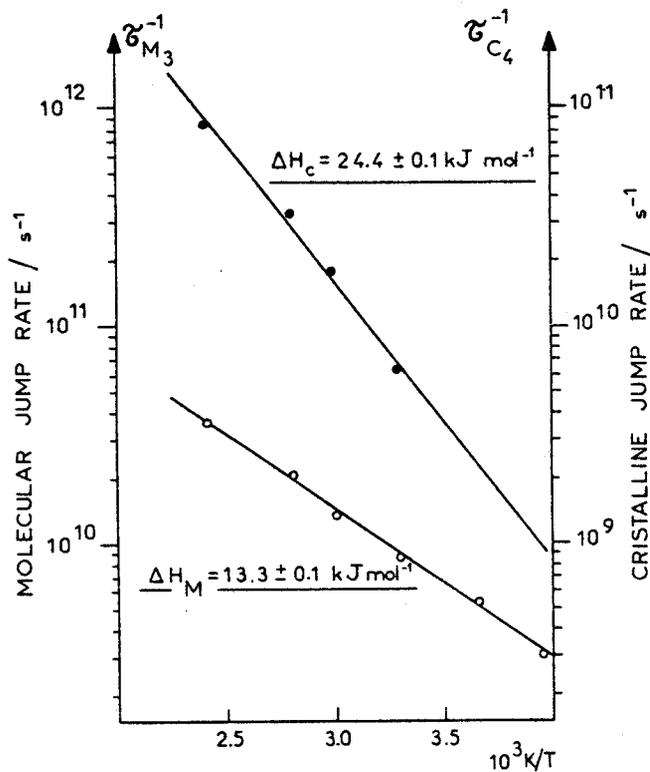


FIGURE III.4 : Evolution avec la température des temps de résidence correspondant au mouvement de rotation uniaxiale (0) et au mouvement de basculement de l'axe 3 moléculaire (●)

La molécule rigide de 1 Fluoroadamantane possédant un moment dipolaire  $\mu = 2.11$  Debye suivant son axe d'ordre trois, les mouvements de réorientation du dipole entre les différentes directions  $\langle 111 \rangle$  du réseau cubique ont également pu être étudiés par relaxation diélectrique [3]. Les mesures effectuées ont permis une détermination directe de la fréquence  $F_C$  de réorientation de ce dipole pour des températures comprises entre 130 K et 395 K. L'évolution de  $F_C$  avec la température est représentée sur la Figure III.5, et peut être décrite par les deux lois d'Arrhénius classiques :

$$F_C = 2.48 \exp\left(-\frac{2069}{T}\right) \text{ TH}_2 \quad \text{si } T > 221.6 \text{ K}$$

et

$$F_C = 2.09 \exp\left(-\frac{3070}{T}\right) \text{ TH}_2 \quad \text{si } 130\text{K} < T < 221.6\text{K}$$

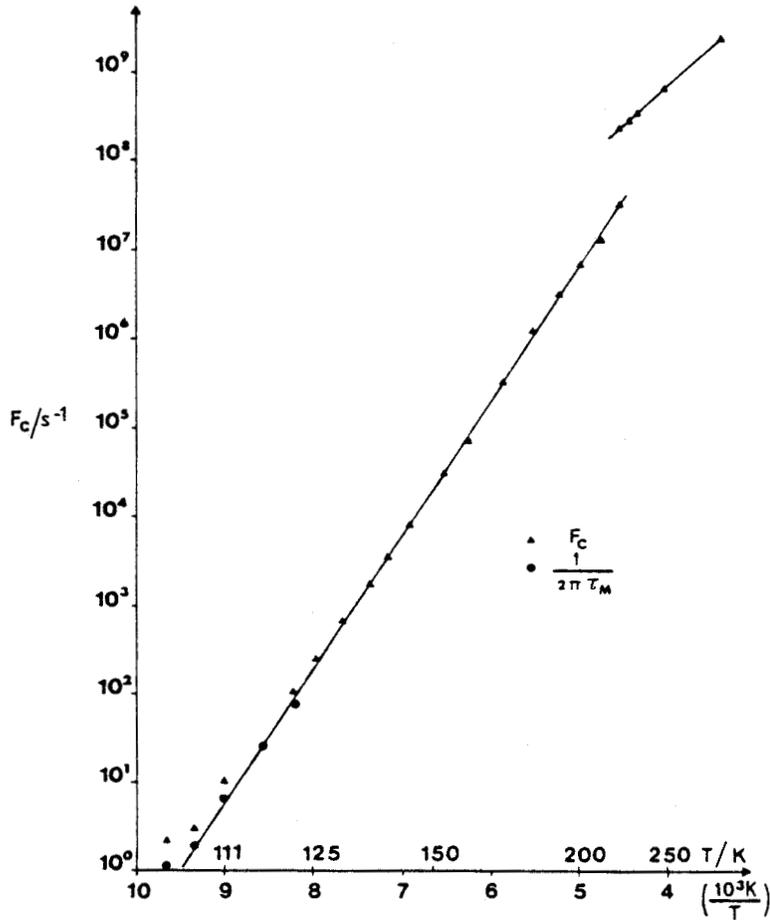


FIGURE III.5 : Fréquence de réorientation ( $\blacktriangle$ ) et valeur de  $|2\pi\tau_M|^{-1}$  ( $\bullet$ ) en fonction de  $10^3/T(K)$ .



CHAPITRE IV

ETUDE PAR DIFFUSION RAMAN DE LA  
LUMIÈRE DES MODES INTERNES DE  
VIBRATION DU 1 FLUOROADAMANTANE



La spectroscopie Raman s'est révélée être un outil bien adapté à l'étude des mouvements de rotations moléculaires (Bailey, 1979) |5|.

Il est en particulier possible d'avoir accès à un certain nombre de paramètres concernant les réorientations moléculaires en analysant les largeurs, les fréquences, et les intensités intégrées des raies de diffusion Raman relatives à certains modes internes. Dans ce chapitre nous allons tout d'abord indiquer les conditions d'accès à ces paramètres ainsi que les hypothèses sur lesquelles s'appuie notre analyse. Nous appliquerons ensuite ces résultats à la phase plastique du Fluoroadamantane et nous comparerons nos données à celles obtenues par d'autres techniques.

#### IV.1 - FONCTION DE DIFFUSION RAMAN RELATIVE AUX MODES INTERNES DE VIBRATION MOLECULAIRE

Le calcul de la fonction de diffusion Raman liée à un mode interne "j" de vibration, dans le cas d'un cristal désordonné, a déjà été déterminé par plusieurs auteurs |6| |7|.

Ce calcul est basé sur trois hypothèses simplificatrices :

- 1) la symétrie des tenseurs de polarisabilité Raman de la molécule isolée n'est pas affecté par l'environnement cristallin. C'est l'hypothèse de Kastler, Rousset |8| qui permet de déterminer dans quelles conditions de détection un mode interne de vibration pourra être observé dans une phase plastique.
- 2) Il n'y a pas de couplage entre les différents modes internes j d'une même molécule, de même qu'entre modes internes de différentes molécules ( $L_1 = L_2$ )
- 3) Il n'y a pas de couplage entre la dynamique des réorientations moléculaires et des vibrations intramoléculaires.

Compte tenu de ces hypothèses, la fonction de diffusion Raman

$I_{\alpha\beta,\gamma\delta}^j(\omega)$  peut alors s'écrire |7|

$$I_{\alpha\beta,\gamma\delta}^j(\omega) = \frac{N}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} \left\langle \left[ \epsilon_{jL}^n(\Omega(0)) \right]_{\alpha\beta} \left[ \epsilon_{jL}^n(\Omega(t)) \right]_{\gamma\delta}^* \right\rangle dt \otimes \phi_j^{\text{vib}}(\omega)$$

(IV.1)

Dans cette expression :

-  $\omega = \omega_F - \omega_I$  ; où  $\omega_F$  représente la fréquence de la lumière diffusée et  $\omega_I$  la fréquence de la lumière incidente

-  $\left[ \epsilon_j^n(\Omega_L(t)) \right]_{\alpha\beta}$  est la composante  $\alpha\beta$  du tenseur Raman de polarisabilité relatif à la  $n^{\text{ième}}$  composante du mode interne de vibration  $j$ , lorsque la molécule possède l'orientation décrite par la donnée des trois angles d'Euler  $\Omega_L$

-  $n$  est un indice tenant compte de la dégénérescence du mode  $j$

-  $\phi_j^{\text{vib}}(\omega)$  est la transformée de Fourier de  $f_j^{\text{vib}}(t)$  où :

$$f_j^{\text{vib}}(t) = \langle Q_j^n(0) \cdot Q_j^{n'}(t) \rangle = \frac{\hbar}{2\omega_j} \left\{ (\bar{n}_j + 1) e^{i\omega_j t} + \bar{n}_j e^{-i\omega_j t} \right\} e^{-\Gamma_j t} \delta_{nn'} \quad (\text{IV.2})$$

Le tenseur  $\epsilon_j^n(\Omega)$  est obtenu à partir du tenseur  $\epsilon_j^{\text{on}}$  de la molécule isolée par la relation :

$$\epsilon_j^n(\Omega) = R(\Omega) \epsilon_j^{\text{on}} R^{-1}(\Omega) \quad (\text{IV.3})$$

où  $R(\Omega)$  est la matrice d'Euler associée à la rotation d'argument  $\Omega$ .

Le tenseur  $\epsilon_j^{\text{on}}$  de polarisabilité Raman d'un mode interne  $j$  de la molécule isolée étant un tenseur symétrique de rang 2, il est facile de connaître ces composantes irréductibles sphériques  $(T_j^n)_\ell^m$  (Rose, 1957) |9|

Ces dernières sont données dans le cas le plus général par les expressions :

$$(T_j^n)_0^0 = \left( \frac{1}{4\pi} \right)^{1/2} \left[ (\epsilon_j^{\text{on}})_{xx} + (\epsilon_j^{\text{on}})_{yy} + (\epsilon_j^{\text{on}})_{zz} \right]$$

$$(T_j^n)_2^0 = \left( \frac{5}{16\pi} \right)^{1/2} \left[ 2(\epsilon_j^{\text{on}})_{zz} - (\epsilon_j^{\text{on}})_{xx} - (\epsilon_j^{\text{on}})_{yy} \right]$$

$$(T_j^n)_2^{\pm 1} = \left( \frac{15}{8\pi} \right)^{1/2} \left[ (\epsilon_j^{\text{on}})_{zx} \pm i(\epsilon_j^{\text{on}})_{zy} \right]$$

$$(\mathbb{T}_j^n)_{\pm 2} = \left( \frac{15}{32\pi} \right)^{1/2} \left| \begin{array}{ccc} (\epsilon_j^{on}) & - (\epsilon_j^{on}) & \pm 2i(\epsilon_j^{on}) \\ & xx & xy \\ & & xy \end{array} \right| \quad (IV.4)$$

Sous l'effet d'une rotation, ces composantes se transforment comme les harmoniques sphériques de même indice :

$$R(\Omega) (\mathbb{T}_j^n)_\ell^m R^{-1}(\Omega) = \sum_{m'=-\ell}^{+\ell} (\mathbb{T}_j^n)_\ell^{m'} \cdot D_\ell^{mm'}(\Omega) \quad (IV.5)$$

où  $D_\ell^{mm'}(\Omega)$  représente les composantes  $(mm')$  des matrices de Wigner.

Les six composantes indépendantes du tenseur  $\epsilon_j^{on}$  peuvent être obtenues par inversion des formules précédentes à l'aide des matrices suivantes |10| :

$$(\bar{d})_0^0 = \frac{2}{3}(\pi)^{1/2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\bar{d})_2^0 = \frac{2}{3} \left( \frac{\pi}{5} \right)^{1/2} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}$$

$$(\bar{d})_2^{\pm 1} = \left( \frac{2}{15} \pi \right)^{1/2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & \mp 1 \\ 0 & 0 & i \\ \mp 1 & i & 0 \end{bmatrix} \quad (\bar{d})_2^{\pm 2} = \left( \frac{2}{15} \pi \right)^{1/2} \begin{bmatrix} 1 & \mp i & 0 \\ \mp i & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Le tenseur  $\epsilon_j^{on}$  peut alors être mis sous la forme :

$$\epsilon_j^{on} = (\mathbb{T}_j^n)_0^0 (\bar{d})_0^0 + \sum_{m=-2}^{+2} (\mathbb{T}_j^n)_2^m \cdot (\bar{d})_2^m \quad (IV.6)$$

et à partir des expressions IV.3, IV.5 et IV.6, on obtient :

$$\bar{\epsilon}_j^n(\Omega) = (\mathbb{T}_j^n)_0^0 (\bar{d})_0^0 + \sum_{mm'} (\bar{d})_2^m \cdot (\mathbb{T}_j^n)_2^m \cdot D_2^{mm'}(\Omega) \quad (IV.7)$$

Il est judicieux d'exprimer le tenseur de polarisabilité Raman  $\bar{\epsilon}_j^n(\Omega)$  à l'aide des fonctions "rotateur" afin de faire apparaître explicitement les symétries du site et de la molécule.

Les fonctions de base adaptées à la symétrie du site sont bien connues dans le cas d'un site cubique ; elles portent la dénomination "d'harmoniques cubiques" et sont notées  $K_\rho^\lambda(\theta, \varphi)$  |11|

$\lambda$  représente un indice multiple tel que :

$\lambda = (\Gamma, n, \alpha)$  où  $\Gamma$  est le nom de la représentation irréductible du groupe du site suivant laquelle se transforme la fonction  $K_{\ell}^{\lambda}(\theta, \varphi)$ .

$n$  est une composante de cette représentation. Pour une représentation dégénérée il existe plusieurs composantes  $K_{\ell}^{\lambda}(\theta, \varphi) : (1 \text{ à } n)$ .

$\alpha$  : indique le nombre de fois que la représentation irréductible  $\Gamma$  intervient dans la décomposition de l'espace des rotations  $D_{\ell}$  de dimension  $(2\ell + 1)$ .

Ces fonctions s'expriment par rapport aux harmoniques sphériques comme :

$$K_{\ell}^{\lambda}(\theta, \varphi) = \sum_m S_{\ell}^{\lambda, m} Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) \quad (\text{IV.8})$$

On peut également définir des fonctions adaptées à la symétrie moléculaire par :

$$M_{\ell}^{\lambda'}(\theta', \varphi') = \sum_{m'} M_{\ell}^{\lambda', m'} Y_{\ell}^{m'}(\theta', \varphi') \quad (\text{IV.9})$$

avec  $\lambda' \equiv (\Gamma', n', \alpha')$  où chaque indice a la même définition relativement au groupe de symétrie moléculaire que l'indice  $\lambda$  par rapport au groupe du site.

Les matrices de Wigner sont définies comme étant les opérateurs de rotation agissant sur les harmoniques sphériques. De manière identique, on attribue la dénomination de "fonctions rotateurs" aux opérateurs agissant sur les fonctions adaptées à la symétrie.

Ces derniers sont notés  $U_{\ell}^{\lambda\lambda'}(\Omega)$  et satisfont à la relation :

$$M_{\ell}^{\lambda'}(\theta', \varphi') = \sum_{\lambda} U_{\ell}^{\lambda\lambda'}(\Omega) K_{\ell}^{\lambda}(\theta, \varphi) \quad (\text{IV.10})$$

En utilisant IV.8 et IV.9, les fonctions rotateurs peuvent s'écrire sous une forme directement accessible au calcul :

$$U_{\ell}^{\lambda\lambda'}(\Omega) = \sum_{m, m'} (S_{\ell}^{\lambda, m})^* (M_{\ell}^{\lambda', m'}) D_{\ell}^{mm'}(\Omega) \quad (\text{IV.11})$$

l'inversion de cette dernière formule permet d'écrire :

$$D_{\ell}^{mm'}(\Omega) = \sum_{\lambda, \lambda'} (S_{\ell}^{\lambda, m}) (M_{\ell}^{\lambda', m'})^* U_{\ell}^{\lambda \lambda'}(\Omega) \quad (\text{IV.12})$$

soit :

$$\bar{\varepsilon}_j^n(\Omega) = (T_j^n)_o \circ (\bar{d})_o + \sum_{\lambda \lambda'} \bar{S}_{\lambda} U_{\ell}^{\lambda \lambda'}(\Omega) (m_j^n)_{\lambda'} \quad (\text{IV.13})$$

où :

$$(m_j^n)_{\lambda'} = \sum_{m'=-2}^{+2} (M_2^{\lambda', m'})^* (T_j^n)_{\lambda'}^{m'} \quad (\text{IV.14.a})$$

et

$$\bar{S}_{\lambda} = \sum_{m=-2}^{+2} (S_2^{\lambda, m}) (\bar{d})_2^m \quad (\text{IV.14.b})$$

Les diverses expressions de  $(m_j^n)_{\lambda'}$ , et  $\bar{S}_{\lambda}$  sont données en annexe A pour le cas étudié.

On peut noter que :

- le terme  $(m_j^n)_{\lambda'}$ , traduit la symétrie du mode interne j
- le tenseur  $\bar{S}_{\lambda}$  est lié à la symétrie du site

Il est alors possible de réécrire l'expression de l'intensité de la diffusion Raman en faisant apparaître dans la contribution rotationnelle les symétries du site et du groupe moléculaire :

$$\left[ I_{\alpha\beta, \gamma\delta}^j(\omega) \right]_{\text{rot}} = \frac{4}{9} \pi \left[ (T_j^n)_o \circ \right]^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} \delta_{\lambda'A_1} \delta_{\lambda'A_{1g}} + \sum_{\lambda_1 \lambda_2} \sum_{\lambda'_1 \lambda'_2} (\bar{S}_{\lambda_1})_{\alpha\beta} (\bar{S}_{\lambda_2})_{\gamma\delta}^* \sum_{\lambda'_1 \lambda'_2} (m_j^n)_{\lambda'_1} (m_j^n)_{\lambda'_2}^* F_{LL}^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda'_1 \lambda'_2}(\omega) \quad (\text{IV.15.a})$$

avec :

$$F_{LL}^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda'_1 \lambda'_2}(\omega) = \frac{N}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle U_{\ell=2}^{\lambda_1 \lambda'_1}(\Omega(0)) U_{\ell=2}^{\lambda_2 \lambda'_2*}(\Omega(t)) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (\text{IV.15.b})$$

La fonction  $F^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda'_1 \lambda'_2}(\omega)$  est appelée fonction de diffusion Raman rotationnelle.

Les seuls termes autorisés par la symétrie sont :

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &= \Gamma_2 & \Gamma'_1 &= \Gamma'_2 \\ n_1 &= n_2 & n'_1 &= n'_2 \end{aligned}$$

Nous obtenons finalement :

$$I_{\alpha\beta,\gamma\delta}^j(\omega) = \left[ I_{\alpha\beta,\gamma\delta}^j(\omega) \right]_{\text{rot}} \otimes \phi_j^{\text{vib}}(\omega) \quad (\text{IV.16})$$

L'intensité intégrée de ce type de raie est une quantité intéressante à calculer car elle permet de déterminer certains coefficients de la probabilité d'orientation  $P_0(\Omega)$  caractérisant l'importance de l'anisotropie due à la distribution statistique des orientations moléculaires.

Pour une raie Stokes cette intensité intégrée s'écrit :

$$S_{\alpha\beta,\gamma\delta}^j = N(\bar{n}_j + 1) \sum_n \left\langle \left[ \varepsilon_j^n(\Omega) \right]_{\alpha\beta} \left[ \varepsilon_j^n(\Omega) \right]_{\gamma\delta}^* \right\rangle_{\Omega} \quad (\text{IV.17})$$

où la notation  $\langle A \rangle_{\Omega}$  signifie  $\int A P_0(\Omega) d\Omega$

et la probabilité d'orientation de la molécule  $P_0(\Omega)$  s'écrit :

$$P_0(\Omega) = \frac{1}{8\pi^2} \sum_{\ell, \lambda, \lambda'} (2\ell + 1) A_{\ell}^{\lambda\lambda'} U_{\ell}^{\lambda\lambda'}(\Omega) \quad (\text{IV.18})$$

La probabilité d'orientation  $P_0(\Omega)$  doit être invariante sous l'effet des opérations de symétrie des groupes du site et de la molécule. De ce fait, seuls les rotateurs se transforment suivant la représentation irréductible totalement symétrique du groupe moléculaire ( $\Gamma' = A_1$ ) et du groupe du site ( $\Gamma = A_{1g}$ ) vont apparaître dans le développement de  $P_0(\Omega)$ .

#### IV.2 - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les enregistrements des différents spectres de la phase à désordre orientationnel du 1 Fluoroadamantane ont tous été réalisés sur le montage de diffusion Raman informatisé. Les monocristaux nécessaires à cette étude ont été fabriqués par sublimation dans une ampoule sphérique grâce à l'utilisation d'un bain d'huile régulé.

Les échantillons ainsi obtenus ont été orientés par diffraction des rayons X au moyen de clichés de Laue. Les figures IV.1 montrent l'aspect et la répartition des tâches de Bragg observées pour les différents axes de symétrie du cristal.

Le groupe du site du cristal de 1 Fluoroadamantane étant le groupe  $O_h$ , on peut à partir des données des tenseurs de polarisabilité Raman de ce groupe (Poulet, Mathieu, 1970) | 13 |, calculer les différents spectres accessibles à la mesure pour chaque orientation du cristal et pour les différentes polarisations des faisceaux incidents et diffusés. Ce calcul est réalisé par l'application de la formule habituelle déterminant l'activité d'une raie Raman (Born, 1962) | 12 |

$$I(\omega) = \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \gamma, \delta}} n_\alpha n_\gamma I_{\alpha\beta, \gamma\delta}(\omega) E_\beta E_\delta^* \quad (IV.19)$$

où  $n_\alpha$  est la  $\alpha^{\text{ème}}$  composante du vecteur unitaire repérant la direction d'analyse de la lumière diffusée.

$E_\alpha$  est la  $\alpha^{\text{ème}}$  composante du champ électrique incident

$I_{\alpha\beta, \gamma\delta}$  est un tenseur de rang 4 caractérisant l'efficacité de la diffusion.

Dans notre travail, deux orientations du cristal sur le spectromètre ont été utilisées (Figure IV.2), ce qui nous a permis d'avoir accès aux spectres suivants :

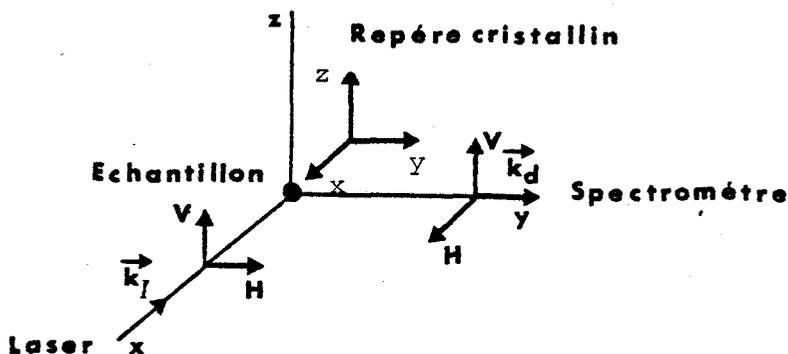
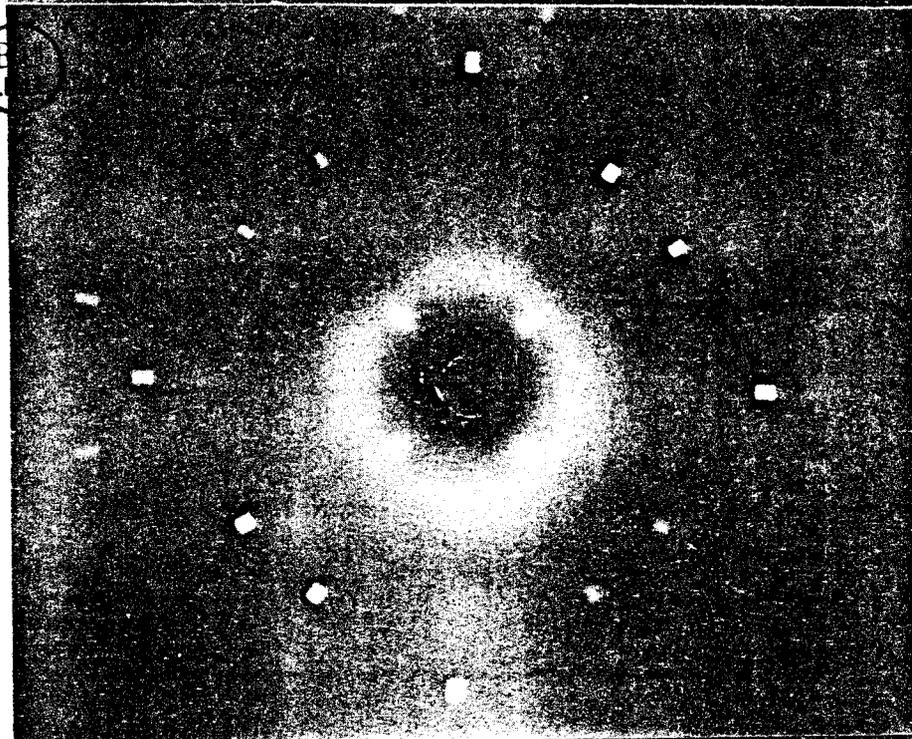


FIGURE IV.2 : Orientation du cristal sur le spectromètre Raman.

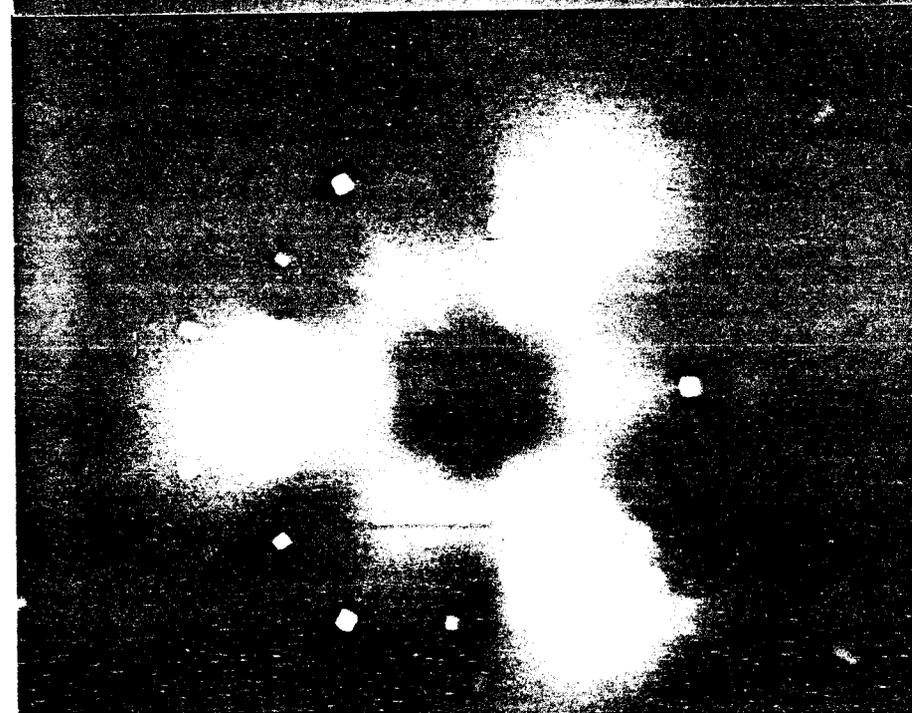
FIGURE IV.1 : Clichés de Laüe d'un monocristal de 1-Fluoroadamantane dans sa phase plastique.



Axe 2



Axe 4



Axe 3

1ère Orientation  $\vec{k}_I // C_2$   $\vec{k}_d // C_2$

X(ZZ)Y	VV	$A_{1g} + 4E_g$
X(ZX)Y	VH	$F_{2g}$
X(YZ)Y	HV	$F_{2g}$
X(YX)Y	HH	$3E_g$
notation de Porto	Polarisation	Symétrie des spectres

2ème Orientation  $\vec{k}_I // C_2$   $\vec{k}_d // C_4$

X'(Z'Z')Y'	VV	$A_{1g} + E_g + F_{2g}$
X'(Z'Y')Y'	VH	$3E_g$
X'(Y'Z')Y'	HV	$F_{2g}$
X'(Y'Z')Y'	HH	$F_{2g}$
notation de Porto	Polarisation	Symétrie des spectres

#### IV.3 - ATTRIBUTION DES RAIES INTERNES

##### IV.3.a - Classement et dénombrement des modes internes

Pour ce calcul, la molécule de Fluoroadamantane sera supposée à l'état libre de manière à mettre en évidence les relations entre le nombre de raies internes et le nombre d'atomes constituant la molécule.

La molécule de Fluoroadamantane est formée de  $m = 26$  atomes, ses  $3m = 78$  degrés de liberté conduisent à  $3m - 6 = 72$  mouvements internes, et, six mouvements de la molécule rigide. Ces derniers se décomposent en trois mouvements de translation et trois mouvements de rotation.

Les caractères  $\chi_T$ ,  $\chi_R$  et  $\chi$  associés respectivement aux modes de translation, aux modes de rotation et à l'ensemble des modes (translation + rotation + vibration) s'obtiennent par l'emploi des formules classiques :

$$\chi = U_R (\pm 1 + 2 \cos \theta_R)$$

$$\chi_T = (\pm 1 + 2 \cos \theta_R)$$

$$\chi_R = (1 \pm 2 \cos \theta_R)$$

où :  $U_R$  représente le nombre d'atomes laissés invariant dans l'opération R du groupe moléculaire  $C_{3v}$  et  $\theta_R$  l'angle caractérisant cette opération.

Le calcul de ces différents caractères est reporté dans le tableau suivant :

$C_{3v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\chi$	78	0	8
$\chi_T$	3	0	1
$\chi_R$	3	0	-1

TABLEAU IV.1

En utilisant la formule de décomposition

$$n^{(i)} = \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(i)}(R) \chi(R) \quad (\text{IV.20})$$

où  $n^{(i)}$  est le nombre de fois qu'une représentation irréductible  $\Gamma^{(i)}$  est contenue dans la représentation  $\Gamma$ .

- g est l'ordre du groupe moléculaire

- R est une opération du même groupe

-  $\chi^{(i)}(R)$  et  $\chi(R)$  désignent respectivement les caractères associés aux opérations R du groupe moléculaire dans les représentations  $\Gamma^{(i)}$  et  $\Gamma$ .

Compte tenu de la table de caractère des représentations irréductibles du groupe  $C_{3v}$  (Tableau IV.2)

$C_{3v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$A_1$	1	1	1
$A_2$	1	1	-1
E	2	-1	0

TABLEAU IV.2

Nous obtenons la décomposition suivante :

Translation :

$$\chi_T \rightarrow \frac{1}{6} (6A_1 + 6E) = A_1 + E \rightarrow (1+2 \text{ mouvements})$$

Rotation

$$\chi_R \rightarrow \frac{1}{6} (6A_2 + 6E) = A_2 + E \rightarrow (1+2 \text{ mouvements})$$

Ensemble des modes

$$\chi \rightarrow \frac{1}{6} (102A_1 + 54A_2 + 156E) = 17A_1 + 9A_2 + 26E$$

Soit pour les modes internes

$$16A_1 + 8A_2 + 24E$$

Les 72 modes internes du Fluoroadamantane se répartissent en 16 modes de symétrie  $A_1$ , 24 modes de symétrie E (ces deux symétrie étant actives aussi bien en diffusion Raman qu'en absorption infrarouge) et 8 modes de symétrie  $A_2$ .

Les tenseurs de polarisabilité Raman correspondant à la symétrie moléculaire du 1 Fluoroadamantane s'écrivent |13|

$$\epsilon_{A_1}^= = \begin{pmatrix} a & \cdot & \cdot \\ \cdot & a & \cdot \\ \cdot & \cdot & b \end{pmatrix}$$

et

$$\epsilon_E^=1 = \begin{pmatrix} c & \cdot & d \\ \cdot & -c & \cdot \\ d & \cdot & \cdot \end{pmatrix} ; \quad \epsilon_E^=2 = \begin{pmatrix} \cdot & -c & \cdot \\ -c & \cdot & d \\ \cdot & d & \cdot \end{pmatrix}$$

avec  $C_3 // O_z$   
 $\sigma_v // O_x$

IV.2.b - Attribution expérimentale des symétries des modes internes

Le calcul des intensités intégrées d'un même mode  $j$  mesurées dans différentes polarisations par application des formules IV.17 et IV.18 va nous permettre de définir expérimentalement la symétrie des modes internes observés par diffusion Raman. Les valeurs obtenues pour les deux orientations du cristal sont résumées dans le Tableau IV.3

Dans le 1 Fluoroadamantane, le développement de la densité de probabilité présente des maximums pour une orientation de l'axe  $C_3$  moléculaire suivant une direction  $\langle 111 \rangle$  du cube, et le coefficient  $A_4^{11}$  est alors négatif (Tableau IV.4)  $|1|$ . On peut donc établir à partir du tableau IV.3 que tous les modes internes pour lesquels :

$$S'_{HH} > S'_{VH}$$

ou sont des raies de symétrie E (IV.21)

$$S_{VH} > S_{HH}$$

Pour les raies Raman ne vérifiant pas cette règle de sélection, on peut constater que pour un mode de symétrie  $A_1$ :

$$\frac{3}{4} S_{VV} = \frac{3}{4} f^2 + S_{HH}$$

alors que pour une raie E

$$\frac{3}{4} S_{VV} = S_{HH}$$

La présence du facteur isotope de diffusion  $f^2$  ( $f = \frac{1}{3} (2a+b)$ ) pour les raies de symétrie  $A_1$  permet de considérer que les modes Raman pour lesquels la condition

$$\frac{3}{4} S_{VV} \gg S_{HH} \tag{IV.22}$$

est vérifiée, sont des raies de symétrie  $A_1$ .

C'est à l'aide de ces deux tests que nous avons attribué la symétrie des différents modes internes visibles en diffusion Raman (Tableau IV.5)

TABLEAU IV.3

Mode	Orientation 1 (*)	Orientation 2 (*)
A <sub>1</sub>	$S_{VV} = f^2 + \frac{4}{5} g^2 (1 + \frac{16}{7} f_4^1) \rightarrow A_{1g} + 4E_g$	$S'_{VV} = f^2 + \frac{4}{5} g^2 (1 - \frac{4}{7} f_4^1) \rightarrow A_{1g} + E_g + F_{2g}$
	$S_{VH} = \frac{3}{5} g^2 (1 - \frac{32}{21} f_4^1) \rightarrow F_{2g}$	$S'_{VH} = \frac{3}{5} g^2 (1 + \frac{16}{7} f_4^1) \rightarrow 3E_g$
	$S_{HH} = \frac{3}{5} g^2 (1 + \frac{16}{7} f_4^1) \rightarrow 3E_g$	$S'_{HH} = \frac{3}{5} g^2 (1 - \frac{32}{21} f_4^1) \rightarrow F_{2g}$
E	$S_{VV} = \frac{8}{15} (c^2 + d^2) + \frac{64}{315} (c^2 - 4d^2) f_4^1 - \frac{32}{315} cd f_4''$	$S'_{VV} = \frac{8}{15} (c^2 + d^2) - \frac{16}{315} (c^2 - 4d^2) f_4^1 + \frac{8}{315} cd f_4''$
	$S_{VH} = \frac{6}{15} (c^2 + d^2) - \frac{32}{315} (c^2 - 4d^2) f_4^1 + \frac{16}{315} cd f_4''$	$S'_{VH} = \frac{6}{15} (c^2 + d^2) + \frac{16}{105} (c^2 - 4d^2) f_4^1 - \frac{8}{105} cd f_4''$
	$S_{HH} = \frac{6}{15} (c^2 + d^2) + \frac{16}{105} (c^2 - 4d^2) f_4^1 - \frac{8}{105} cd f_4''$	$S'_{HH} = \frac{6}{15} (c^2 + d^2) - \frac{32}{315} (c^2 - 4d^2) f_4^1 + \frac{16}{315} cd f_4''$

$$f = \frac{1}{3} (2a+b) \quad ; \quad f_4^1 = \frac{9}{8} (\frac{7}{12})^{1/2} A_{11}$$

$$g = \frac{1}{3} (a-b) \quad ; \quad f_4'' = -\frac{63}{4} (\frac{5}{6})^{1/2} A_{12}$$

\* Orientations 1 et 2 : voir paragraphe IV.2





$\frac{\lambda_1}{A_\lambda}$ <xyz>	$\frac{11}{4}$	$\frac{11}{6}$	$\frac{11}{8}$	$\frac{11}{10}$	$\frac{11}{12}$	$\frac{21}{12}$
<100>	$\frac{\sqrt{21}}{6}$	$\frac{\sqrt{2}}{4}$	$\frac{\sqrt{33}}{8}$	$\frac{\sqrt{65}}{8\sqrt{6}}$	0.6955	0
<110>	$-\frac{\sqrt{21}}{24}$	$-\frac{13\sqrt{2}}{32}$	$\frac{9\sqrt{33}}{128}$	$-\frac{\sqrt{65}}{256\sqrt{6}}$	-0.12837	-0.5862
<111>	$-\frac{\sqrt{21}}{9}$	$\frac{4\sqrt{2}}{9}$	$\frac{\sqrt{33}}{27}$	$-\frac{16\sqrt{65}}{81\sqrt{6}}$	0.05485	-0.4118

TABEAU IV.4 : Valeurs de quelques coefficients  $A_\lambda^{\lambda\lambda'}$  correspondant à diverses orientations de l'axe  $C_3$  moléculaire et calculées dans un modèle de Frenkel.

$\nu(\text{cm}^{-1})$	Symétrie	$\nu(\text{cm}^{-1})$	Symétrie
266	E	1090	?
352	A <sub>1</sub>	1107	E
391	E	1188	E
397	E	1190	E
420	A <sub>1</sub>	1198	E
466	E	1218	E
531	E	1273	E
540.5	A <sub>1</sub>	1292	E
555	?	1303	A <sub>1</sub>
643	E	1325	A <sub>1</sub>
726	A <sub>1</sub>	1348	?
732	A <sub>1</sub>	1428	E
739	A <sub>1</sub>	1442	E
772.5	A <sub>1</sub>	1461	E
815	?	1488	A <sub>1</sub>
905.5	A <sub>1</sub>	2861	E
918	A <sub>1</sub>	2908	A <sub>1</sub>
935	E	2932	A <sub>1</sub>
972	E	2936.5	E
990.5	A <sub>1</sub>	2966	A <sub>1</sub>
1076	?		



TABEAU IV.5 : Attribution des modes internes

Nous pouvons rappeler que dans le modèle de Frenkel les intensités intégrées des raies de symétrie  $A_1$  peuvent s'écrire compte tenu de la valeur du coefficient  $A_4^{11}$  donnée dans le tableau IV.4 :

$$\begin{aligned} S_{VV} &= f^2 \rightarrow A_{1g} + 4E_g & S'_{VV} &= f^2 + g^2 \rightarrow A_{1g} + E_g + E_{2g} \\ S_{VH} &= g^2 \rightarrow F_{2g} & S'_{VH} &= 0 \rightarrow 3E_g \\ S_{HH} &= 0 \rightarrow 3E_g & S'_{HH} &= g^2 \rightarrow F_{2g} \end{aligned}$$

#### IV.4 - CALCUL DU COEFFICIENT $A_4^{11}$

A partir du calcul des intensités intégrées des raies de symétrie  $A_1$  calculées dans différentes polarisations (Tableau VII.3), il est possible de calculer le coefficient  $A_4^{11}$  de la probabilité d'orientation par la mesure du rapport expérimental  $R_{\text{exp}} = S'_{VH}/S'_{HH}$  ou  $R_{\text{exp}} = S_{HH}/S_{VH}$ .

En effet :

$$R_{\text{exp}} = S'_{VH}/S'_{HH} = S_{HH}/S_{VH} = (1 + \frac{16}{7} f_4') / (1 - \frac{32}{21} f_4') \quad (\text{Tableau IV.3})$$

et nous obtenons alors :

$$A_4^{11} = \frac{8}{9} \left(\frac{12}{7}\right)^{1/2} (R_{\text{exp}} - 1) \left(\frac{16}{7} + \frac{32}{21} R_{\text{exp}}\right) \quad (\text{IV.23})$$

La détermination expérimentale de ce coefficient de la probabilité d'orientation nécessite toutefois l'application d'un certain nombre de précautions :

- Les raies de symétrie  $A_1$  étudiées devront être relativement isolées dans le spectre de manière à ce que la mesure de leurs intensités intégrées soit la plus fiable possible.
- Il faudra réduire au maximum les causes de dépolarisation des raies (liées essentiellement à l'orientation des cristaux et aux ouvertures des faisceaux). En fait ; celles-ci ne pourront jamais être réduites à zéro, et nous devons alors effectuer la mesure des raies de symétrie  $A_1$  dont le facteur isotrope  $f^2$  est le plus petit possible, de manière à ce que les restes de polarisation liés à ce terme dans les spectres autres que (VV) soient négligeables par rapport à l'intensité de la raie elle même.

Compte tenu de ces critères, notre choix s'est porté sur la raie  $A_1$  de fréquence  $\nu = 420 \text{ cm}^{-1}$  dont le profil est représenté sur les figures IV.3 pour les polarisations  $HH(F_{2g})$  et  $VH(3E_g)$ .

Les mesures en température des rapports expérimentaux ont été réalisées sur deux échantillons orientés différemment, et les valeurs des coefficients  $A_4^{11}$  correspondants sont reportés dans le Tableau IV.6

T(°K)	223*	233**	238**	248**	254*	264**	295**
$R_{\text{exp}}$	0.155	0.137	0.140	0.120	0.134	0.149	0.136
$f_4'$	-0.335	-9.346	-0.344	-0.357	-0.348	-0.339	-0.346
$A_4^{11}(\pm 0.030)$	-0.390	-0.402	-0.401	-0.415	-0.405	-0.394	-0.403

TABLEAU IV.6

\* Orientation 1 du cristal  
 \*\* Orientation 2 du cristal.

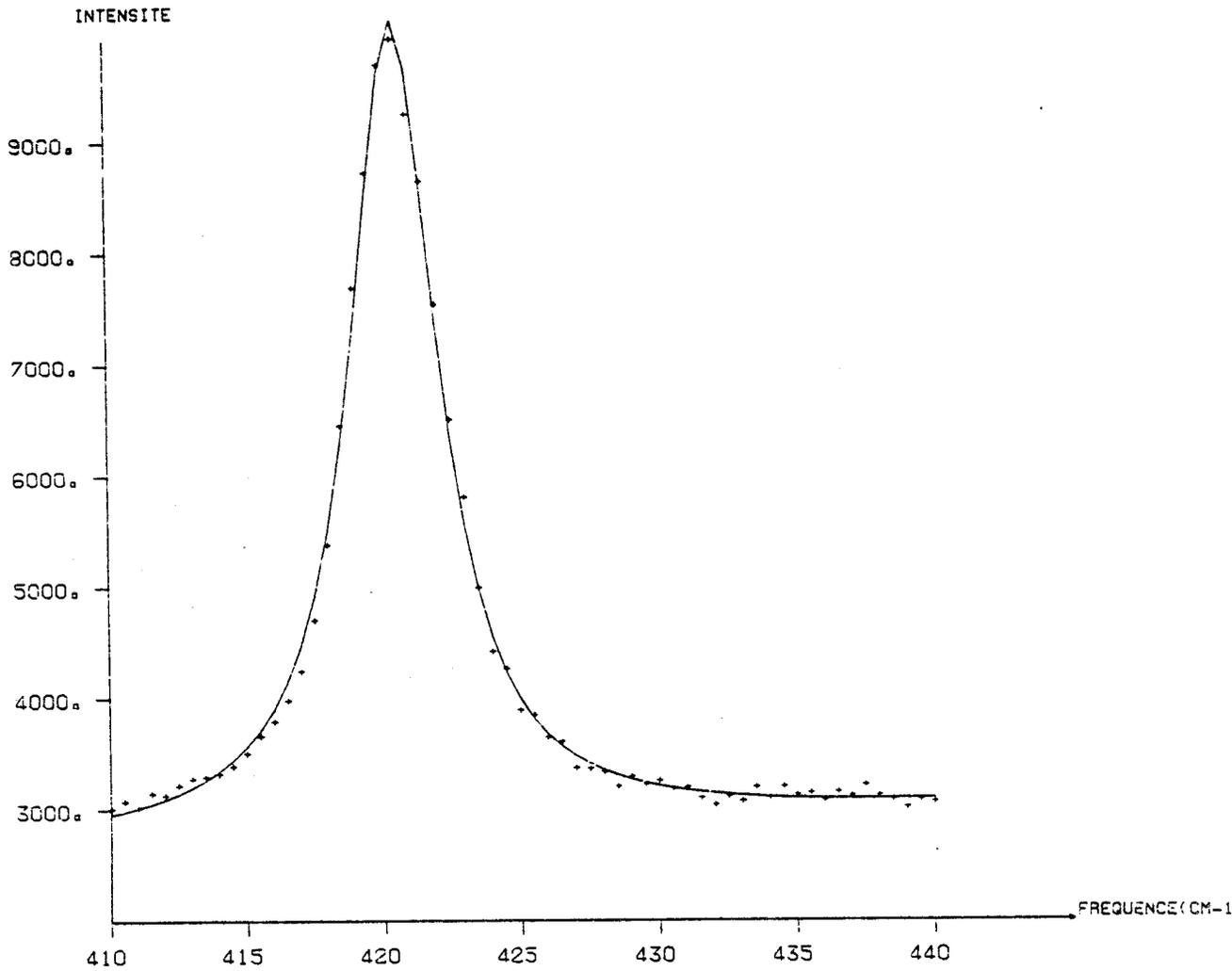
On constate d'une part, que les coefficients  $A_4^{11}$  déterminés sont négatifs, ce qui est en accord avec le fait que l'axe  $C_3$  moléculaire est orienté suivant une direction  $\langle 111 \rangle$  du cube ; et d'autre part, que ceux-ci semblent ne pas varier dans l'intervalle d'étude considérée.

Afin d'établir l'erreur maximale commise sur la détermination expérimentale du coefficient  $A_4^{11}$ , nous avons également porté notre étude sur la raie la plus intense du spectre (raie  $A_1$ ) de fréquence  $\nu = 732 \text{ cm}^{-1}$ . Cette raie est représentée Figure IV.4 dans les quatre polarisations VV, VH, HV et HH pour l'orientation 2 du cristal.

Le calcul du rapport de dépolarisation  $I_\lambda / I_{VV}$  avec  $\lambda = VH, HV, HH$  (Tableau IV.7) montre que c'est sur le spectre de symétrie  $E_g$  que la mesure d'intensité risque d'être la plus entachée d'erreur. Cette erreur peut être estimée à 8.5%; ce qui entraîne une incertitude maximale sur la mesure de  $A_4^{11}$  de l'ordre de  $\Delta A_4^{11} = 0.030$ .

FLADM

T=295 K C2(HH)C4



FLADM

T= 295 K C2(VH)C4

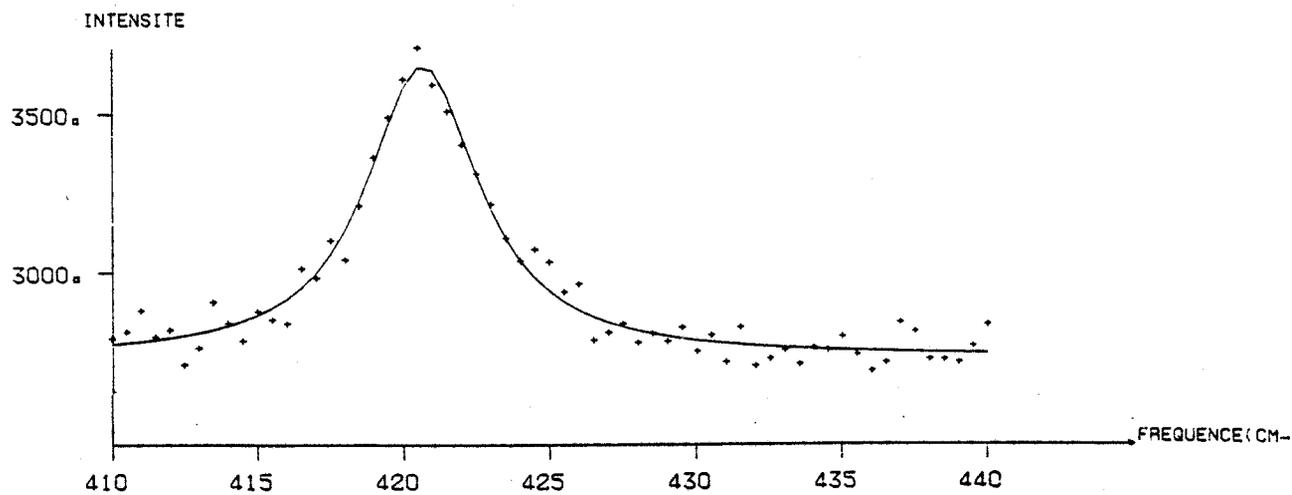
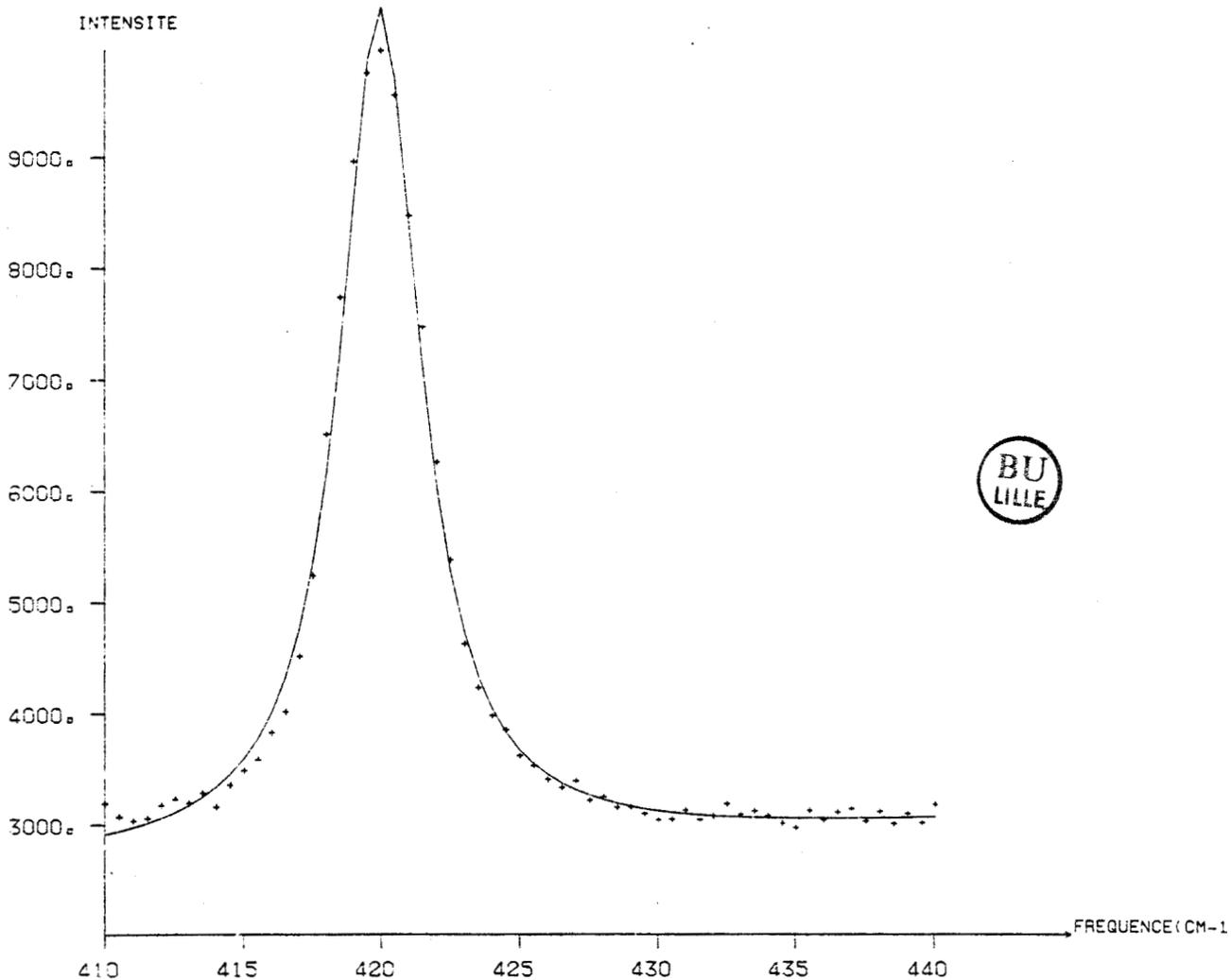


FIGURE IV.3.a : Spectre Raman de la raie de symétrie  $A_1$  à  $\nu \# 420 \text{ cm}^{-1}$  ( $T = 295 \text{ K}$ )

FLADM

T= 238 K C2(HH)C4



FLADM

T= 238 K C2(VH)C4

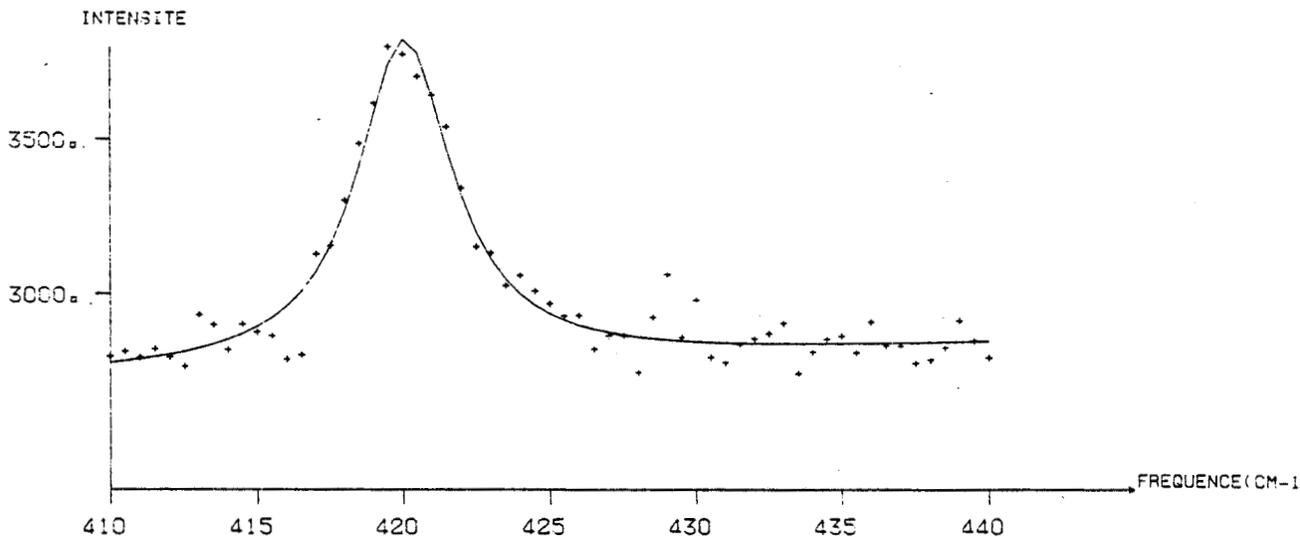


FIGURE IV.3.b : Spectre Raman de la raie de symétrie  $A_1$  à  $\nu \# 420 \text{ cm}^{-1}$  (T = 238 K)

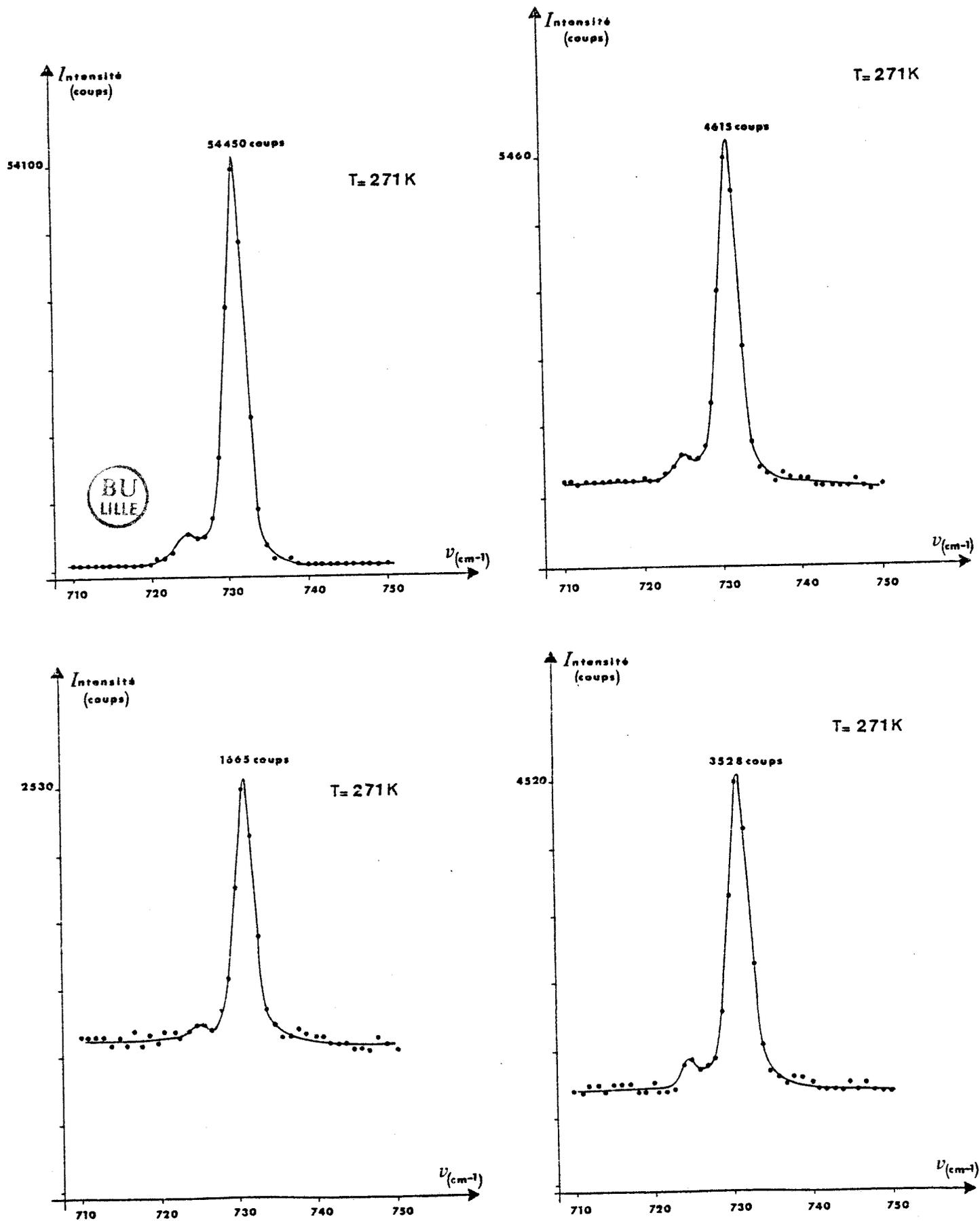


FIGURE IV.4 : Rapport de dépolarisation  $I_{\lambda}/I_{VV}$

L'étude de cette raie nous a également servi de test pour surveiller une éventuelle dégradation du cristal.

$\lambda$	VH	HV	HH
$I_{\lambda}/I_{VV}$	6.5 %	3 %	8.5 %

TABLEAU IV.7 : Rapports de dépolarisation

L'analyse de la structure à l'aide de fonctions adaptées à la symétrie fournit les valeurs suivantes des paramètres  $A_4^{11}$  et  $A_4^{12}$  à deux températures |14| :

$$\begin{array}{lll}
 T = 295 \text{ K} & A_4^{11} = -0.35 \pm 0.03 & A_4^{12} = 0.64 \pm 0.03 \\
 T = 220 \text{ K} & A_4^{11} = -0.44 \pm 0.04 & A_4^{12} = 0.78 \pm 0.04
 \end{array}$$

Compte tenu des intervalles d'erreurs, ces valeurs du coefficient  $A_4^{11}$  sont en accord avec celles déterminées par diffusion Raman (Tableau IV.6) et justifient ainsi la validité des hypothèses du calcul. Il n'a malheureusement pas été possible de comparer les valeurs de  $A_4^{12}$  car les mesures de diffusion Raman ne permettent pas d'avoir accès à ce coefficient. En effet, l'intensité intégrée relative aux modes de symétrie E s'exprime en fonction des coefficients c et d du tenseur de polarisabilité Raman, et aucun rapport simple ne permet d'éliminer ces deux inconnues.

#### IV.5 - LARGEUR DES RAIES DES MODES INTERNES ET TEMPS DE RELAXATION

Du fait de leur tenseur de polarisabilité Raman diagonal, les modes de symétrie  $A_1$  ne prennent en compte que le mouvement de réorientation de l'axe  $c_3$  moléculaire entre les différentes directions  $\langle 111 \rangle$  du cube ; alors que les raies de symétrie E sont sensibles à la fois à la réorientation moléculaire uniaxiale et au mouvement de basculement de l'axe  $C_3$  moléculaire. Il nous a donc paru intéressant de comparer la valeur des largeurs des raies en fonction de la symétrie du spectre Raman et de comparer les temps de résidence ainsi définis à ceux déterminés par diffusion incohérente neutronique.

Nous avons exprimé au paragraphe IV.1 la formule définissant la fonction de diffusion Raman rotationnelle pour un mode interne de symétrie  $j$ . Rappelons son expression pour un spectre de symétrie  $\lambda$  :

$$F_{LL}^{\lambda\lambda'}(t) = \langle U_{\ell=2}^{\lambda\lambda'}(\Omega_1) U_{\ell=2}^{\lambda\lambda'}(\Omega_2) \rangle \quad (\text{IV.24})$$

$$\Omega_1 = \Omega_L(0) \quad ; \quad \Omega_2 = \Omega_L(t)$$

Calculons cette expression dans un modèle de saut où :

$$P(\Omega_1, \Omega_2, t) = P_o(\Omega_1) P_c(\Omega_2/\Omega_1, t) \quad (\text{IV.25})$$

$$\text{avec } P_c(\Omega_2/\Omega_1, t) = \frac{1}{N} \sum_{a,b} \delta(\Omega_1 - \Omega_L^a) P_{a,b}(t) \delta(\Omega_2 - \Omega_L^b)$$

où :  $N$  est le nombre d'orientations d'équilibre de la  $L^{\text{ième}}$  molécule, chacune d'elles étant repérée par la donnée des angles d'Euler  $\Omega_L^a$  ( $\Omega_L^b$ )

$P_{a,b}(t)$  est la probabilité que la molécule occupe la  $b^{\text{ième}}$  orientation au temps  $t$  si elle occupait la  $a^{\text{ième}}$  à  $t = 0$

En portant cette expression dans (IV.24), on obtient immédiatement que :

$$F_{LL}^{\lambda\lambda'}(t) = \frac{1}{N} \sum_{a=1}^N U_{\ell=2}^{\lambda\lambda'}(\Omega_L^a) * U_{\ell=2}^{\lambda\lambda'}(\Omega_L^a(t)) \quad (\text{IV.26.a})$$

$$\text{où } U_{\ell=2}^{\lambda\lambda'}(\Omega_L^a(t)) = \sum_b P_{ab}(t) U_{\ell=2}^{\lambda\lambda'}(\Omega_L^b) \quad (\text{IV.26.b})$$

En appliquant les résultats du formalisme décrit par Rigny (1972) |15| pour le calcul des fonctions de corrélation, on obtient sans difficulté que :

$$F_{LL}^{\lambda\lambda'}(t) = \frac{1}{N} \sum_a \sum_R U_{\ell=2}^{\lambda\lambda'}(\Omega_L^a) * U_{\ell=2}^{\lambda\lambda'}(R \Omega_L^a) P(R, t) \quad (\text{IV.27})$$

où  $R$  sont les rotations du groupe produit  $C \otimes M$ ,  $R = \{C_{\nu} M_{\eta}\}$  ( $C$  étant le groupe des rotations cristallines et  $M$  le groupe des rotations moléculaires)

$$P(R, t) = \sum_{\mu} \frac{\chi_{\mu}^{Ee}}{g} \cdot \chi_{\mu}^{\nu\eta} \cdot e^{-t/\tau_{\mu}}$$

$\mu$  est une représentation irréductible du groupe produit  $C \otimes M$   
 $\nu(\eta)$  désigne la classe du groupe de rotation cristalline C (moléculaire M)  
à laquelle appartient la rotation R

Les probabilités de saut  $1/\tau_\mu$  sont calculées par l'expression :

$$\frac{1}{\tau_\mu} = \sum_{\nu \in C} \frac{1}{\tau_\nu} \left(1 - \frac{\chi_{\mu}^{\nu e}}{\chi_{\mu}^{Ee}}\right) + \sum_{\eta \in M} \frac{1}{\tau_\eta} \left(1 - \frac{\chi_{\mu}^{E\eta}}{\chi_{\mu}^{Ee}}\right) \quad (\text{IV.28})$$

avec  $\chi_{\mu}^{\nu\eta} = \chi_{\mu}^{\nu} \text{ cristal} \cdot \chi_{\mu}^{\eta} \text{ mol.}$

$\chi_{\mu}^{\nu} \text{ cristal}$  est le caractère de la classe  $\nu$  du groupe des rotations cristallines relatif à la représentation irréductible  $\mu_{\text{cristal}}$  du groupe C

$\chi_{\mu}^{\eta} \text{ mol}$  est le caractère de la classe  $\eta$  du groupe des rotations moléculaires relatif à la représentation irréductible  $\mu_{\text{mol}}$  du groupe M.

E et e sont respectivement les opérations identité des groupes C et M.

Afin de pouvoir utiliser le modèle de Rigny, nous avons toutefois eu recours à un artifice de calcul qui consiste à considérer le groupe C comme étant le groupe de toutes les rotations cristallines (groupe 0), mais en affectant une probabilité nulle aux classes de symétrie ne vérifiant pas l'hypothèse de base dans laquelle toutes les rotations d'une même classe ont une probabilité égale de se réaliser.

Les valeurs de  $1/\tau_\mu$ , obtenues à partir de la formule (IV.28) et des tables de caractères des groupes de rotations cristallines (0) et moléculaires ( $C_3$ ), sont reportées dans le Tableau IV.8.

$\mu_C$	$\mu_M$	$1/\tau_\mu$
$A_1 \otimes$	A	$1/\tau_1 = 0$
	E	$1/\tau_2 = 3/\tau_{M_3}$
$A_2 \otimes$	A	$1/\tau_3 = 2/\tau_{C_4}$
	E	$1/\tau_4 = 2/\tau_{C_4} + 3/\tau_{M_3}$
E $\otimes$	A	$1/\tau_5 = 1/\tau_{C_4}$
	E	$1/\tau_6 = 1/\tau_{C_4} + 1/\tau_{M_3}$
$F_1 \otimes$	A	$1/\tau_7 = 2/\tau_{C_4}$
	E	$1/\tau_8 = 2/\tau_{C_4} + 3/\tau_{M_3}$
$F_2 \otimes$	A	$1/\tau_9 = 4/\tau_{C_4}$
	E	$1/\tau_{10} = 4/\tau_{C_4} + 3/\tau_{M_3}$

$M_3$  : Rotation de la molécule autour de son axe d'ordre 3 qui se fait par sauts de  $\pm 120^\circ$

$C_4$  : Rotation de  $90^\circ$  autour des axes  $|100|$  du cristal permettant de passer d'une direction  $\langle 111 \rangle$  du cube à une autre.

BU  
LILLE

TABLEAU IV.8

A l'aide des notations précédentes,  $F_{LL}^{\lambda\lambda'}$  (t) peut s'écrire sous la forme :

$$F_{LL}^{\lambda\lambda'}(t) = \sum_{\mu} \psi_{\mu}^{\lambda\lambda'} e^{-t/\tau_{\mu}} \quad (IV.29)$$

où :

$$\psi_{\mu}^{\lambda\lambda'} = \frac{1}{N} \sum_a \sum_{\nu\eta} \frac{\chi_{\mu}^{Ee} \cdot \chi_{\mu}^{\nu\eta}}{g} \cdot \sum_{C_{\nu}^M \eta} U_{\ell=2}^{\lambda\lambda'}(\Omega_L^a) U_{\ell=2}^{\lambda\lambda'}(C_{\nu}^M \eta(\Omega_L^a)) \quad (IV.30)$$

Le fait que cette dernière expression fasse apparaître explicitement les fonctions "rotateur" adaptées à la symétrie du problème facilite grandement son calcul.

La représentation irréductible  $\mu$  est le produit direct ( $\mu_C \otimes \mu_M$ ) des deux représentations irréductibles  $\mu_C$  et  $\mu_M$  du groupe des rotations cristallines (groupe  $O$ ) et du groupe des rotations moléculaires ( $C_3$ ). De même, pour le 1 Fluoroadamantane, les représentations irréductibles  $\lambda$  et  $\lambda'$  appartiennent respectivement au groupe du site (groupe  $O_h$ ) et au groupe de symétrie moléculaire ( $C_{3v}$ ). On peut alors montrer que les seules contributions possibles sont celles pour lesquelles :

la RI  $\lambda$  est "compatible" avec la RI  $\mu_C$   
 et la RI  $\lambda'$  est "compatible" avec la RI  $\mu_M$

Le terme "compatibilité" ayant la signification suivante : la représentation irréductible  $\lambda(\lambda')$  est compatible avec la représentation irréductible  $\mu_C(\mu_M)$ , si la décomposition de  $\lambda(\lambda')$  suivant les éléments communs des groupes du site (de la molécule) et des rotations cristallines (moléculaires) fait apparaître la représentation irréductible  $\mu_C(\mu_M)$ .

L'observation des différentes tables des groupes montre que :

- pour  $\lambda = E_g$  et  $\lambda' = A_1$  ne peut intervenir dans le développement que la représentation :  $\mu = E \otimes A$
- pour  $\lambda = E_g$  et  $\lambda' = E$  :  $\mu = E \otimes E$
- pour  $\lambda = F_{2g}$  et  $\lambda' = A_1$  :  $\mu = F_2 \otimes A$
- pour  $\lambda = F_{2g}$  et  $\lambda' = E$  :  $\mu = F_2 \otimes E$
- pour  $\lambda = A_{1g}$  et  $\lambda' = A_1$  :  $\mu = A_1 \otimes A$
- pour  $\lambda = A_{1g}$  et  $\lambda' = E$  :  $\mu = A_1 \otimes E$

On constate donc que pour chaque symétrie  $E$  et  $A_1$ , seule une lorentzienne peut intervenir dans l'expression de la diffusion Raman liée aux réorientations moléculaires. Les expressions de  $1/\tau_\mu$  correspondantes sont déterminées à partir du Tableau IV.8 et l'ensemble des résultats

obtenus est résumé dans le tableau IV.9. L'activité du mode, proportionnelle à  $\psi_{\mu}^{\lambda\lambda'}$  est également reportée dans ce tableau. Elle est en accord avec celle déduite du modèle de Frenkel qui est la limite du modèle de saut pour  $\tau_{\mu} \rightarrow \infty$ .

$\lambda$	$\lambda'$	$1/\tau_{\mu}$	$\psi_{\mu}^{\lambda\lambda'}$
$A_{1g}$	$A_1$	$1/\tau_1 = 0$	$\neq 0$
	$E$	$1/\tau_2 + 3/\tau_{M_3}$	$= 0$
$E_g$	$A_1$	$1/\tau_5 = 1/\tau_{C_4}$	$= 0$
	$E$	$1/\tau_6 = 1/\tau_{C_4} + 3/\tau_{M_3}$	$\neq 0$
$F_{2g}$	$A_1$	$1/\tau_9 = 4/3\tau_{C_4}$	$\neq 0$
	$E$	$1/\tau_{10} = 4/3\tau_{C_4} + 3/\tau_{M_3}$	$\neq 0$

TABLEAU IV.9

Les résultats du Tableau IV.8 montrent qu'il est, a priori, possible de déterminer les temps de résidence  $\tau_{C_4}$  et  $\tau_{M_3}$  par diffusion Raman. Dans ce modèle, les raies Raman sont les lorentziennes obtenues par la convolution (IV.5) entre la fonction de diffusion vibrationnelle et la fonction de diffusion réorientationnelle. Pour espérer obtenir une bonne estimation de ces temps de résidence, il faudra donc d'abord s'assurer du profil lorentzien des raies Raman. Les raies  $A_1$  à  $\nu = 420 \text{ cm}^{-1}$  et  $E$  à  $\nu = 643 \text{ cm}^{-1}$  vérifient ce critère et sont de plus bien isolées dans le spectre. Elles feront donc l'objet de notre étude.

IV.5.a - Etude de la raie  $A_1$  à  $\nu = 420 \text{ cm}^{-1}$

Le tenseur de polarisabilité Raman  $\epsilon_{A_1}$  est diagonal |13|

$$\epsilon_{A_1} = \begin{pmatrix} a & \cdot & \cdot \\ \cdot & a & \cdot \\ \cdot & \cdot & b \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} C_3 // O_z \\ \sigma_v // O_x \end{array}$$

Ce mode ne prend donc en compte que le mouvement de basculement de l'axe  $C_3$  moléculaire entre les différentes directions  $\langle 111 \rangle$  du cube.

i) Spectre de symétrie  $A_{1g}$

En utilisant l'orientation 2 du cristal (paragraphe IV.2) nous disposons des spectres de symétrie  $A_{1g} + E_g + F_{2g}$  ( $I'_{VV}$ )  $F_{2g}$  ( $I'_{HH}$ ) et  $3E_g$  ( $I'_{VH}$ )  
Il est donc aisé de déterminer la contribution de la raie  $A_1$  au spectre  $A_{1g}$  par application de la formule :

$$I_{A_{1g}}^{A_1} = I_{VV}^{A_1} - I_{HH}^{A_1} - \frac{1}{3} I_{VH}^{A_1}$$

La valeur de la largeur de raie obtenue dans la symétrie  $A_{1g}$  est alors uniquement due à la fonction de diffusion vibrationnelle (Tableau IV.8) et sera notée  $\Gamma_{A_1}^{vib}$ .

Le lissage de la raie par un profil lorentzien (Figure IV.5) nous a permis la détermination de la valeur de  $\Gamma_{A_1}^{vib}$ , et son évolution avec la température est représentée sur la figure IV.6

ii) Spectre de symétrie  $F_{2g}$

Dans l'hypothèse d'un modèle de sauts, on doit s'attendre à observer dans les spectres de symétrie  $F_{2g}$  et  $E_g$  une bande dont la largeur réorienta-tionnelle est donnée par :

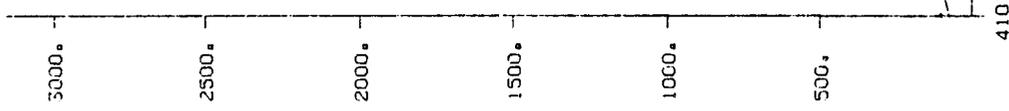
$$\left( \frac{\Gamma_j^{rot}}{2} \right) = \frac{1}{2\pi\tau_\mu}$$

A la vue du Tableau IV.9, on constate que la contribution à l'élargissement de la raie est reliée au temps de résidence  $\tau_{C_4}$  de la molécule suivant les directions  $\langle 111 \rangle$  du cube.

T = 295 K C2(VV-HH-VH/3)

FLADM

INTENSITE



T = 238 K C2(VV-HH-VH/3)

FLADM

INTENSITE

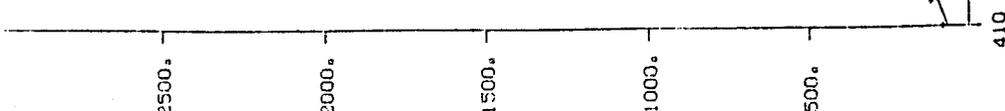


FIGURE IV.5 : Etude de la raie  $A_1 \bar{\nu} \# 420 \text{ cm}^{-1}$  ; spectre de symétrie  $A_{1g}$

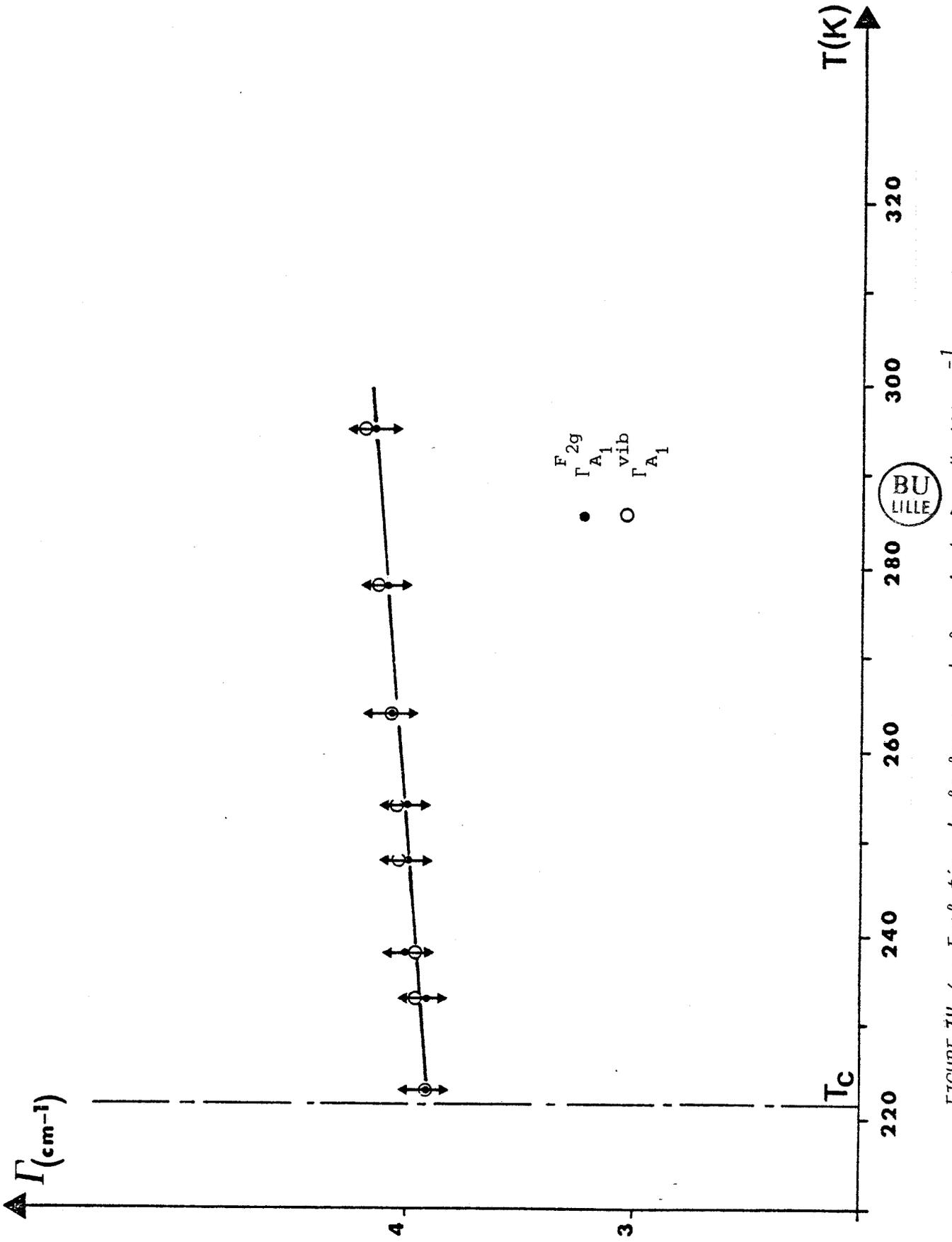


FIGURE IV.6 : Evolution de la largeur de la raie  $A_1$  à  $\nu \# 420 \text{ cm}^{-1}$  avec la température.

Nous avons lissé les spectres obtenus dans la symétrie  $F_{2g}$  à partir d'une lorentzienne (Figure IV.7) et les valeurs de la largeur à mi-hauteur, obtenues par cet ajustement sont reportées sur la figure IV.6.

L'élargissement rotationnel  $\Gamma_j^{\text{rot}}$  est donné par l'expression

$$\Gamma_j^{\text{rot}} = \Gamma_j^\lambda - \Gamma_j^{\text{vib}} \quad (\lambda \text{ traduit dans ce cas le spectre } F_{2g} \text{ et } j \equiv A_1)$$

et d'autre part :

$$\frac{\Gamma_j^{\text{rot}}}{2} = \frac{1}{2\pi\tau_\mu} = \frac{1}{2\pi} \times \frac{4}{3\tau_{C_4}} \quad (\text{Tableau IV.9})$$

A partir de ces deux expressions, il est donc a priori possible de déterminer expérimentalement  $\tau_{C_4}$ . Mais, la courbe représentée Figure IV.6 montre que les largeurs  $\Gamma_{A_1}^{F_{2g}}$  et  $\Gamma_{A_1}^{\text{vib}}$  sont égales aux erreurs expérimentales près. L'élargissement rotationnel n'est donc pas mesurable dans le domaine de température considéré, et la détermination expérimentale de  $\tau_{C_4}$  est alors impossible.

La valeur du temps de résidence  $\tau_{C_4}$  obtenue par diffusion incohérente des neutrons s'écrit [4] :

$$\tau_{C_4} = 9.3 \times 10^{-15} \exp\left(\frac{2960}{T}\right) \text{ s}$$

soit :

$$\tau_{C_4} = 2.12 \times 10^{-10} \text{ s à } T = 295 \text{ K}$$

Compte tenu de cette valeur, l'élargissement rotationnel :

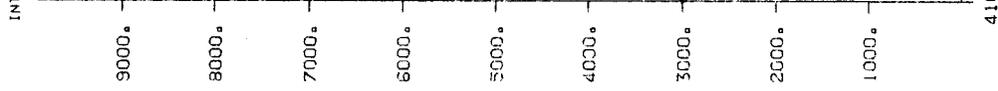
$$\Delta\Gamma = \Gamma_{A_1}^{F_{2g}} - \Gamma_{A_1}^{\text{vib}} \quad \text{doit être de :}$$

$$\Delta\Gamma = \frac{1}{\pi} \times \frac{4}{3\tau_{C_4}} = 0.07 \text{ cm}^{-1} \quad \text{à } T = 295 \text{ K.}$$

T=295 K C2(HH)C4

FLADM

INTENSITE



FREQUENCE (CM⁻¹)

410

415

420

425

430

435

440

T=238 K C2(HH)C4

FLADM

INTENSITE



FREQUENCE (CM⁻¹)

410

415

420

425

430

435

440



FIGURE IV.7 : Etude de la raie  $A_1$  à  $\nu \# 420 \text{ cm}^{-1}$  ; spectre de symétrie  $F_{2g}$

Cette valeur est inobservable compte tenu de la résolution du montage de diffusion Raman dont nous disposons. Il est donc normal que nous ne notions pas de différence entre les largeurs de la raie  $A_1$  mesurées dans le spectre de symétrie  $A_{1g}$  et dans le spectre de symétrie  $F_{2g}$ .

On a toutefois envisagé de pouvoir obtenir une valeur de ce temps de résidence  $\tau_{C_4}$  en chauffant le cristal. Malheureusement, l'enveloppe protégeant ce dernier casse au environ de  $T = 350$  K, et un calcul similaire au précédent montre qu'à cette température l'élargissement rotationnel est  $\Delta\Gamma = 0.32 \text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur est encore relativement faible, et n'a pas pu être décelée expérimentalement.

#### IV.5.b - Etude de la raie E à $\nu = 643 \text{ cm}^{-1}$

Les tenseurs de polarisabilité Raman  $\epsilon_j^n$  s'écrivent :

$$\epsilon_E^1 = \begin{pmatrix} c & . & d \\ . & -c & . \\ d & . & . \end{pmatrix} \quad \epsilon_E^2 = \begin{pmatrix} . & -c & . \\ -c & . & d \\ . & d & . \end{pmatrix}$$

avec  $O_z // C_3$  et  $Ox // \sigma_V$

Ces modes tiennent compte, en plus de la contribution vibrationnelle, de la réorientation uniaxiale de la molécule autour de son axe d'ordre 3, et du mouvement de basculement de cet axe.

Pour ces modes, il est difficile de connaître l'élargissement  $\Gamma_E^{\text{vib}}$  de la vibration, et la détermination du temps de résidence  $\tau_{C_4}$  nécessite de trouver un moyen qui élimine cet effet.

$$\text{Comme } \Gamma_E^\lambda = \Gamma_E^{\text{rot}} + \Gamma_E^{\text{vib}} \quad (\lambda \equiv E_g \text{ ou } \lambda \equiv F_{2g})$$

il est immédiat d'observer que la différence des largeurs des spectres  $F_{2g}$  et  $E_g$  permet d'éliminer l'effet de  $\Gamma_E^{\text{vib}}$ .

A l'aide du Tableau IV.9 on peut établir que :

$$\Gamma_E^{F_{2g}} = \Gamma_E^{E_g} = \frac{1}{\pi} \left( \frac{1}{\tau_{10}} - \frac{1}{\tau_6} \right) = \frac{1}{\pi} \left( \frac{4}{3\tau_{C_4}} + \frac{3}{\tau_{M_3}} - \frac{1}{\tau_{C_4}} + \frac{3}{\tau_{M_3}} \right)$$

$$\Gamma_E^{F_{2g}} - \Gamma_E^{E_g} = \frac{1}{\pi} \left( \frac{1}{3\tau_{C_4}} \right)$$

Le lissage par un profil lorentzien des spectres  $E_g$  et  $F_{2g}$  représentés sur la Figure IV.8, nous a permis, grâce aux valeurs des largeurs déterminées par ces ajustements, de tracer les courbes d'évolution de  $\Gamma_E^{F_{2g}}$  et  $\Gamma_E^{E_g}$  avec la température (Figure IV.9)

Ces deux courbes coïncident, et aucun écart entre  $\Gamma_E^{F_{2g}}$  et  $\Gamma_E^{E_g}$  n'est décelable. Ce résultat ne permet donc pas de chiffrer la valeur de  $\tau_{C_4}$ , et est en accord avec celui obtenu à partir de l'étude de la raie  $A_1$  à  $\nu = 420 \text{ cm}^{-1}$ .

En reprenant la valeur de  $\tau_{C_4}$  déterminée par la diffusion incohérente des neutrons, on constate que  $\Gamma_E^{F_{2g}} - \Gamma_E^{E_g} = 0.02 \text{ cm}^{-1}$  à  $T = 295 \text{ K}$ . Cette valeur très faible de l'écart confirme sa non observation par diffusion Raman.

#### IV.6 - DETERMINATION EXPERIMENTALE DE LA TRANSITION DE PHASE I-II DU

##### 1 FLUOROADAMANTANE

Si l'étude des largeurs des raies internes ne nous a pas permis l'évaluation précise de la valeur des temps de résidence de la molécule de 1 Fluoroadamantane, elle nous a néanmoins servi à confirmer l'existence de la transition de phase à  $T = 221.5 \text{ K}$ .

Les courbes reportées sur les figures IV.10 et IV.11 montrent l'évolution des largeurs des modes  $A_1$  à  $\nu = 420 \text{ cm}^{-1}$  et  $E$  à  $\nu = 973 \text{ cm}^{-1}$  lorsque nous avons diminué la température des échantillons étudiés.

On constate que pour chacun des deux modes, les largeurs, après être restées pratiquement constantes au-dessus de  $T = 230 \text{ K}$ , subissent une variation au voisinage de  $T = 220 \text{ K}$ , puis sont de nouveau constantes en dessous de  $T = 200 \text{ K}$ .

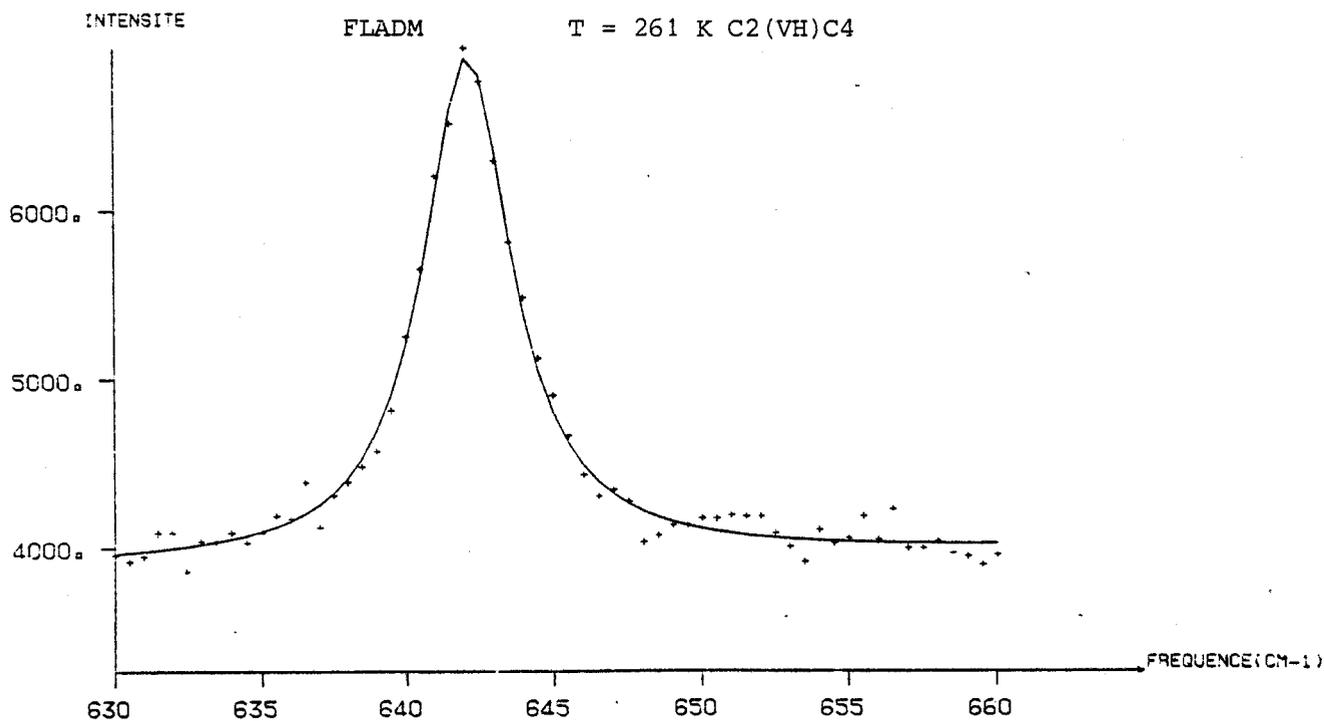
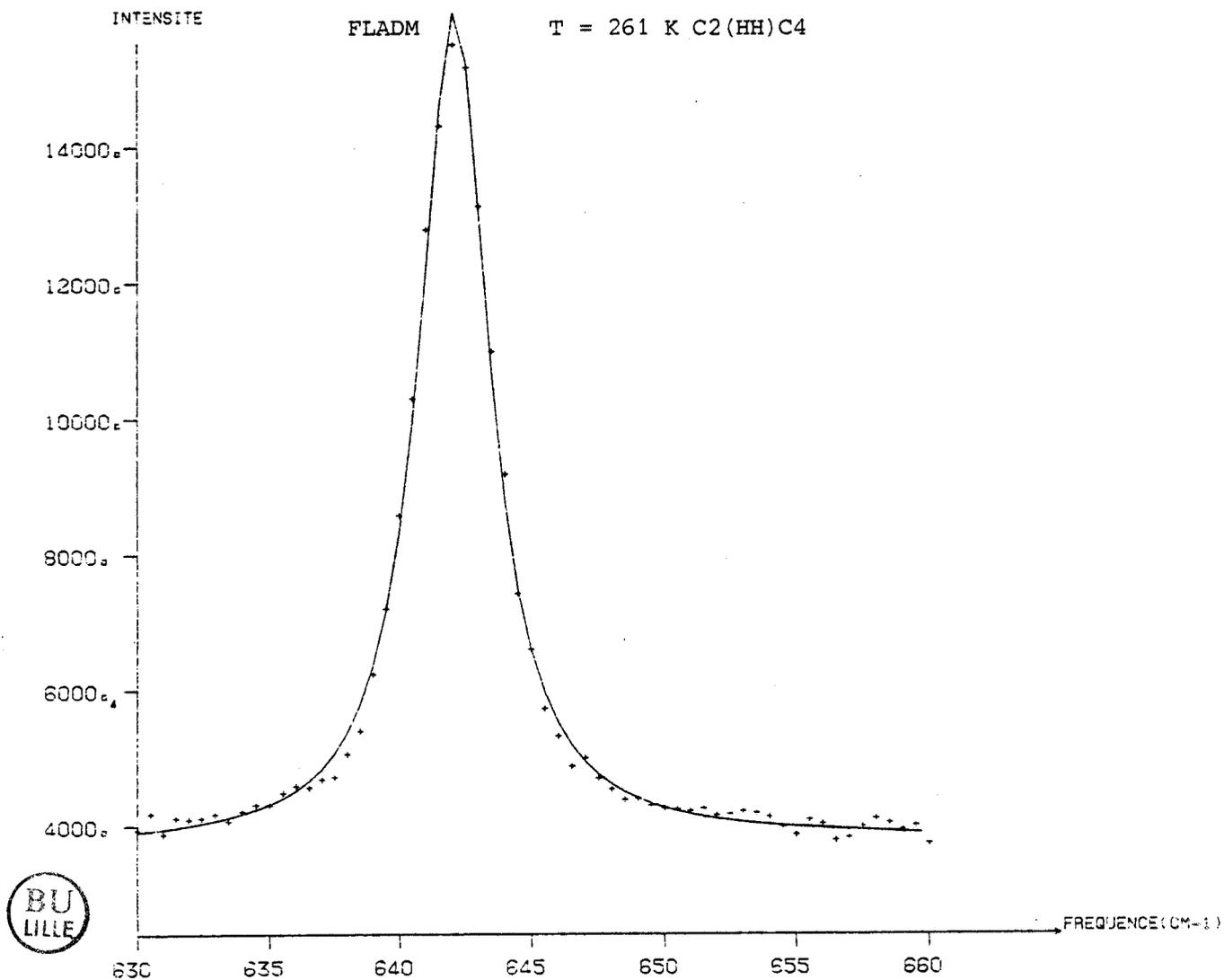


FIGURE IV.8 : Spectre Raman de la raie E à  $\nu \# 643 \text{ cm}^{-1}$ .

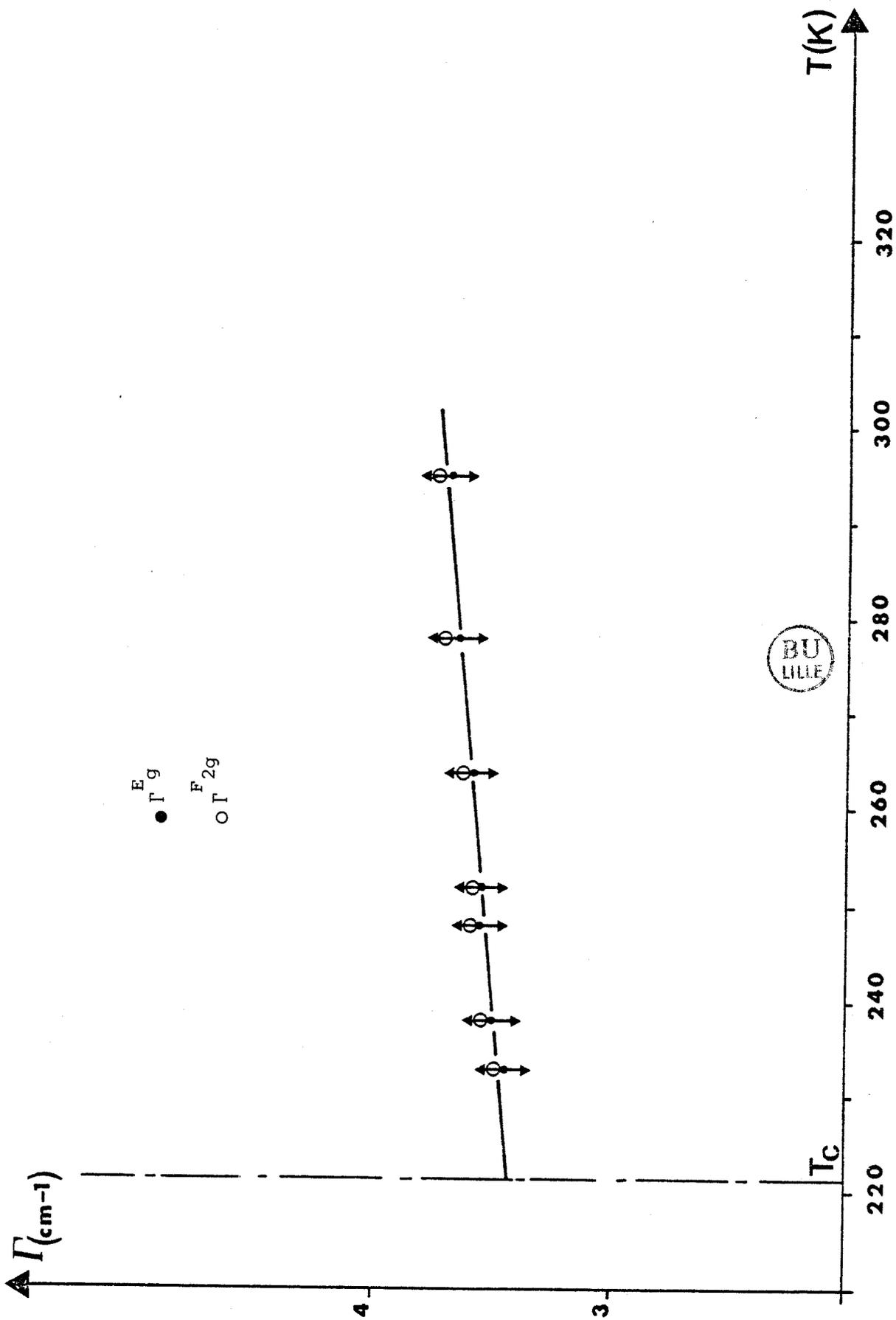


FIGURE IV.9 : Evolution avec la température de la largeur de la raie à  $\nu \# 643 \text{ cm}^{-1}$

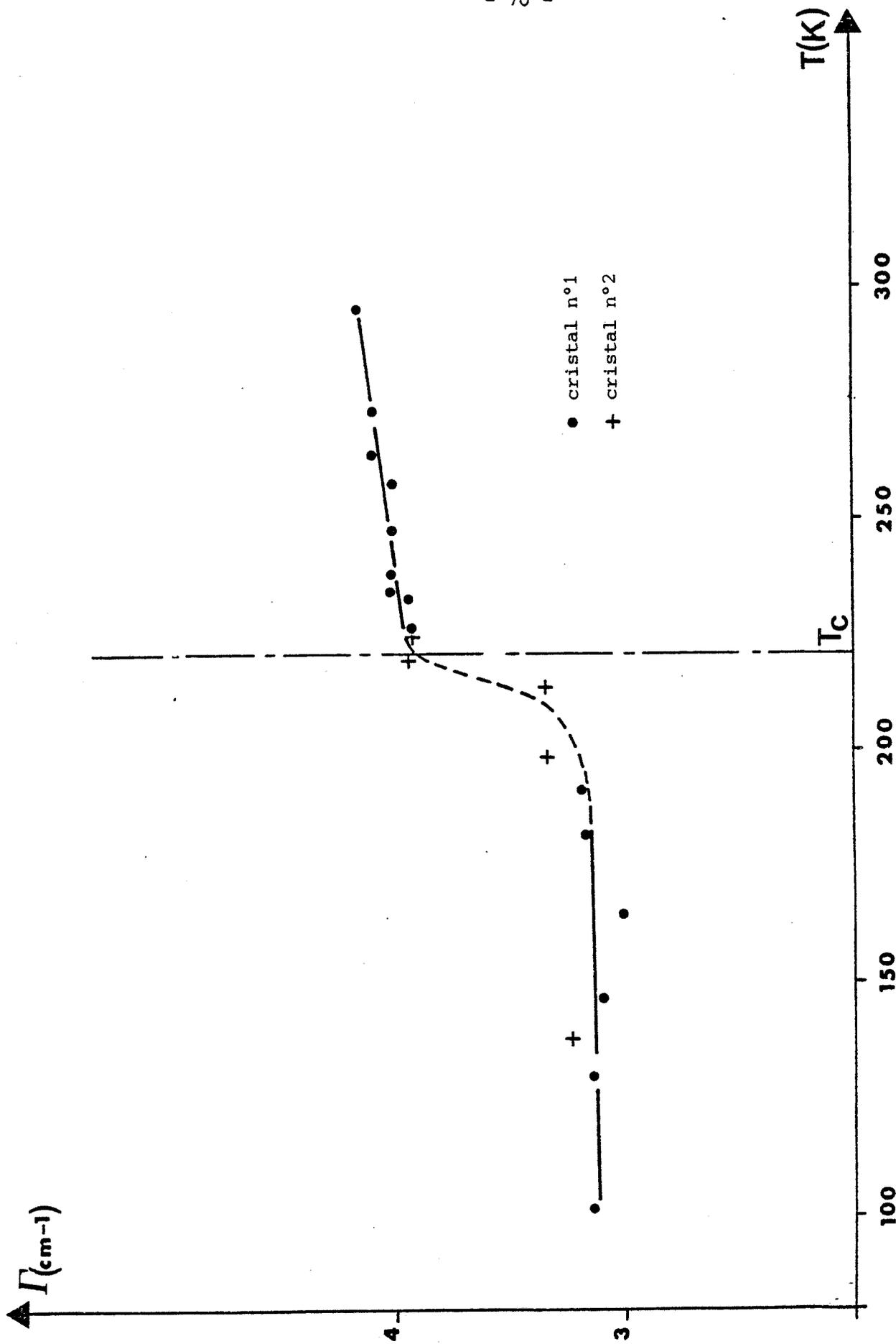


FIGURE IV.10 : Mise en évidence de la transition de phase du 1-Fluoroadamantane par l'étude de la variation avec la température de la largeur de la raie  $A_1$  à  $\nu \# 420 \text{ cm}^{-1}$

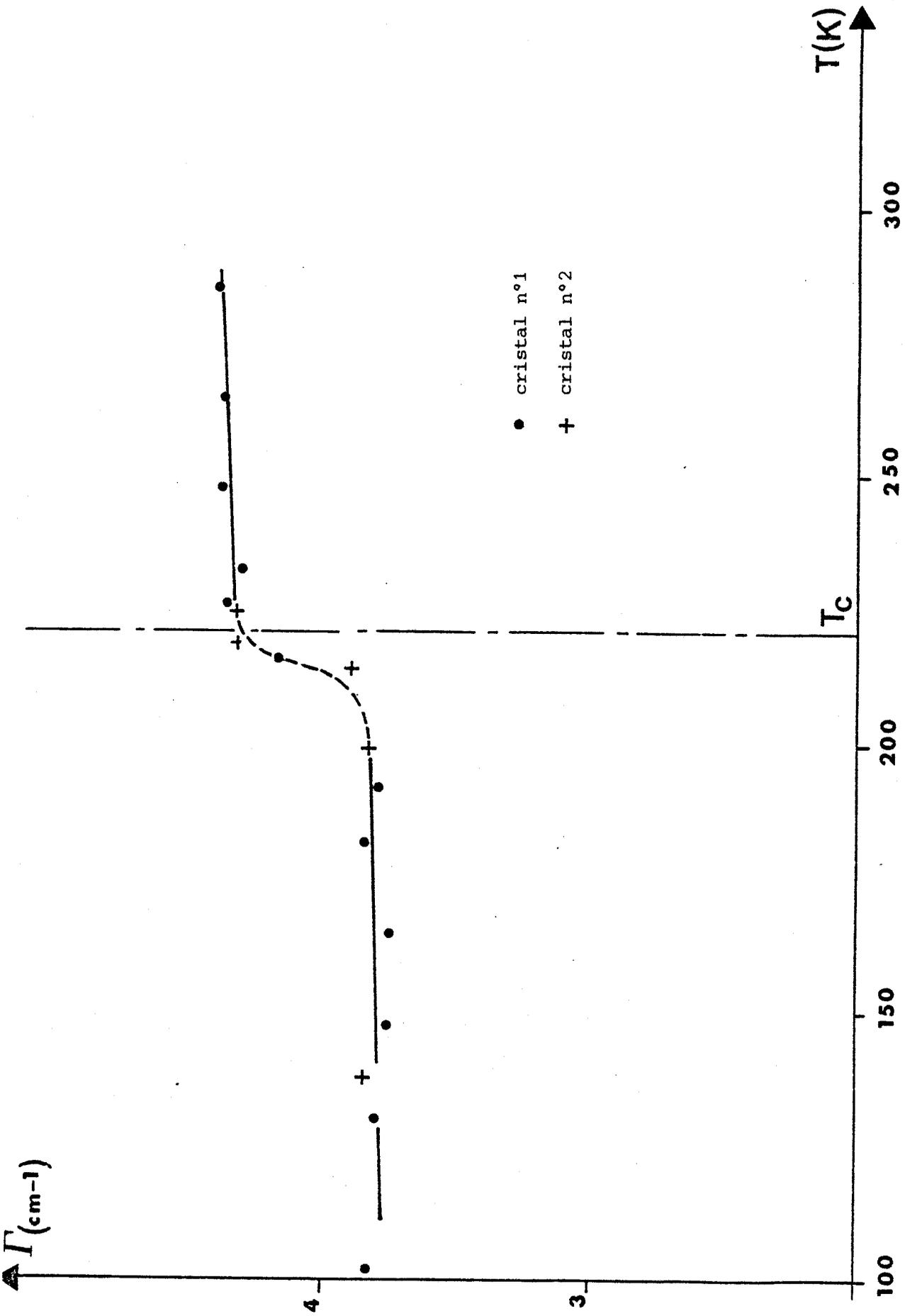


FIGURE IV.11 : Mise en évidence de la transition de phase du 1-Fluoroadamantane par l'étude de la variation avec la température de la largeur de la raie E à  $\nu$  # 973  $\text{cm}^{-1}$ .



La présence de ce saut de largeur des deux modes internes considérés est donc une des signatures Raman de la présence d'une transition de phase. Expérimentalement, celle-ci peut être notée à  $T_t = 220$  K.

On peut également constater que le saut de largeur ne s'effectue pas en quelques degrés, mais que celui-ci s'étale entre 200 et 220 K. Cette augmentation progressive de  $\Gamma$  dans la phase basse température peut être considérée comme la marque de l'existence d'un phénomène pré-transitionnel dans le 1 Fluoroadamantane.

La non connaissance de la structure de la phase basse température du 1 Fluoroadamantane n'a malheureusement pas rendu envisageable une étude plus approfondie des modes internes existant dans cette phase.

CHAPITRE V

ÉTUDE DES SPECTRES RAMAN DE BASSE FRÉQUENCE

- MODES DE LIBRATION ET RÉORIENTATION



La diffusion Raman de basse fréquence, relative à la modification du tenseur diélectrique de la molécule *sous l'effet des rotations*, peut rendre compte de la dynamique des mouvements moléculaires de réorientation et de libration dans une phase à désordre orientationnel. A cette contribution peut s'ajouter celle due à la fluctuation du tenseur diélectrique *sous l'effet des vibrations moléculaires*. Dans ce chapitre, nous définirons tout d'abord le formalisme utilisé pour décrire les spectres basse fréquence de la phase I du 1 Fluoroadamantane. Ce formalisme nous servira ensuite de base à l'interprétation des différents résultats expérimentaux.

V.1 - SPECTRE RAMAN DE BASSE FREQUENCE D'UNE PHASE A DESORDRE ORIENTATIONNEL  
(MOLECULE DE SYMETRIE TERNAIRE)

S'il n'est pas perturbé par l'environnement cristallin, le tenseur de polarisabilité diélectrique  $\bar{\epsilon}_m$  d'une molécule de symétrie ternaire ( $C_{3v}$  pour le 1 Fluoroadamantane) peut s'écrire :

$$\bar{\epsilon}_m = \begin{pmatrix} a & . & . \\ . & a & . \\ . & . & b \end{pmatrix} \quad \text{OZ // } C_3 \quad (\text{V.1})$$

Ce tenseur peut se décomposer en une partie isotrope et une partie anisotrope

$$\bar{\epsilon}_m = \epsilon_m^i \bar{I} + \epsilon_m^a \bar{A} \quad (\text{V.2})$$

où  $\bar{I}$  est la matrice identité et  $\bar{A}$  est la matrice définie par  $\begin{pmatrix} 1 & . & . \\ . & 1 & . \\ . & . & -2 \end{pmatrix}$

$\epsilon_m^i = \frac{1}{3} (2a+b)$  est le coefficient d'isotropie de  $\bar{\epsilon}_m$ .

$\epsilon_m^a = \frac{1}{3} (a-b)$  est le coefficient d'anisotropie de  $\bar{\epsilon}_m$

Le tenseur diélectrique de la molécule possédant l'orientation décrite par les angles d'Euler  $\Omega$ , s'obtient à partir de l'expression :

$$\bar{\epsilon}_m(\Omega) = R^{-1}(\Omega) \bar{\epsilon}_m R(\Omega) \quad (\text{V.3})$$

où  $R(\Omega)$  est la matrice de rotation habituelle d'argument  $\Omega$ .

La fonction de diffusion Raman liée aux mouvements de rotations des molécules s'écrit :

$$I_{\alpha\beta,\gamma\delta}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{(L,L')} \left\langle \left[ \bar{\epsilon}_m(\Omega_L(0)) \right]_{\alpha\beta} \left[ \bar{\epsilon}_m(\Omega_{L'}(t)) \right]_{\gamma\delta}^* \right\rangle \quad (V.4)$$

La sommation sur L et L' traduit les corrélations possibles entre molécules. Le tenseur diélectrique  $\bar{\epsilon}_m$  a la même symétrie que le tenseur de polarisabilité Raman relatif aux modes internes de symétrie  $A_1$  (Chapitre IV). Ainsi, le calcul basé sur le développement en "fonction rotateur" adaptées à la symétrie peut être repris et  $I_{\alpha\beta,\gamma\delta}(\omega)$  peut se mettre sous la forme [15] :

$$I_{\alpha\beta,\gamma\delta}(\omega) = \sum_{(L,L')} \left\{ \left| \epsilon_m^i \right|^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{\lambda A_1 \gamma} \delta(\omega) + \frac{15}{4\pi} \cdot 3 \left| \epsilon_m^a \right|^2 \sum_{\lambda_1 \lambda_2} (\bar{S}_{\lambda_1})_{\alpha\beta} (\bar{S}_{\lambda_2})_{\gamma\delta}^* F_{LL'}^{\lambda_1 \lambda_2}(\omega) \right\} \quad (V.5)$$

$$\text{où } F_{LL'}^{\lambda_1 \lambda_2}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle U_{\ell=2}^{\lambda_1 1}(\Omega_L(0)) U_{\ell=2}^{\lambda_2 1}(\Omega_{L'}(t))^* \rangle$$

Le premier terme de cette expression se rapporte uniquement à la partie isotrope de  $\bar{\epsilon}_m$  qui est insensible à tous les mouvements de rotation, ce qui se traduit expérimentalement par un pic purement élastique.

Le second terme de VIII.5 est lui relatif à la partie anisotrope du tenseur  $\bar{\epsilon}_m$  et de ce fait n'est sensible qu'aux mouvements de basculement de l'axe  $C_3$  moléculaire.

Si le temps de résidence de l'axe  $C_3$  moléculaire le long des directions d'équilibre est suffisamment grand par rapport à la période d'une libration moléculaire, les fonctions  $U_{\ell=2}^{\lambda 1}(\Omega)$  peuvent être développées autour des directions d'équilibre  $\Omega_L^a$  [16]

$$U_{\ell=2}^{\lambda 1}(\Omega_L(t)) = U_{\ell=2}^{\lambda 1}(\Omega_L^a(t)) + \left[ \frac{\partial}{\partial \Omega_L} U_{\ell=2}^{\lambda 1}(\Omega_L) \right]_{\Omega_L = \Omega_L^a} \Delta \Omega_L^a(t) \quad (V.6)$$

où  $\Delta \Omega_L^a(t) = \Omega_L(t) - \Omega_L^a$  exprime la libration moléculaire autour de la direction d'équilibre  $\Omega_L^a$ .

Par ce développement, on fait donc apparaître deux termes dans la fonction de diffusion Raman inélastique :

- Un terme dû uniquement aux réorientations moléculaires entre les diverses directions d'équilibre de l'axe  $C_3$  moléculaire :

$$(F_{LL'}^{\lambda_1 \lambda_2}(\omega))_{\text{réor}} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{(a,b)} \langle U_{\ell=2}^{\lambda_1 1}(\Omega_L^a(0)) U_{\ell=2}^{\lambda_2 1}(\Omega_{L'}^b(t))^* \rangle \quad (V.7)$$

Il se traduit par l'apparition d'une composante quasi-élastique dans le spectre de diffusion Raman.

- Un terme inélastique relatif aux mouvements de libration moléculaire.

$$(F_{LL'}^{\lambda_1 \lambda_2}(\omega))_{\text{lib}} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{(a,b)} \langle (U_{\ell=2}^{\lambda_1 1}(\Omega_L^a))' \cdot (U_{\ell=2}^{\lambda_2 1^*}(\Omega_{L'}^a))' \Delta \Omega_L^a(0) \Delta \Omega_{L'}^{b*}(t) \rangle \quad (V.8)$$

La connaissance des orientations d'équilibre de la molécule de 1 Fluoroadamantane (directions  $\langle 111 \rangle$  du cube) obtenues à partir des données structurales permet d'établir que :

$$U_{\ell=2}^{E 1 g}(\Omega^a) = 0 \quad (U_{\ell=2}^{E 1 g}(\Omega^a))' \neq 0 \quad \Omega^a = \langle 111 \rangle$$

$$U_{\ell=2}^{F 2g 1}(\Omega^a) \neq 0 \quad (U_{\ell=2}^{F 2g 1}(\Omega^a))' \neq 0 \quad (V.9)$$

Dans ce cas, il est immédiat de constater que :

- la bande inélastique liée aux mouvements de *libration* ne peut apparaître *seule* que dans les spectres raman de symétrie  $E_g$ .
- les composantes relatives à la fois aux *réorientations* et aux *librations* peuvent apparaître dans les spectres de symétrie  $F_{2g}$ .

Ces résultats sont résumés dans le Tableau V.1.

$\Omega^a$	$\lambda$	$U_{\rho=2}^{\lambda_1}(\Omega^a)$	$(U_{\rho=2}^{\lambda_1}(\Omega^a))'$	Réorient.	Libration
<111>	$E_g$	= 0	$\neq 0$	Non	Oui
	$F_{2g}$	$\neq 0$	$\neq 0$	Oui	Oui

TABLEAU V.1

Le modèle le plus simple utilisé pour représenter la bande de libration est le modèle d'Einstein ; chaque molécule libre dans un puits de potentiel a une fréquence  $\nu_0$  qui est la même pour toutes les molécules. L'anharmonicité des puits, et les interactions entre les molécules en libration sont prises en compte par un facteur d'amortissement  $\Gamma_0$  [7] [17]

$$I_{\text{Lib}}(\nu) = H_{\text{Lib}} \frac{\Gamma_0 \nu}{(\nu^2 - \nu_0^2) + \Gamma_0^2 \nu^2} \cdot \frac{1}{(1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT}))} \quad (\text{V.9})$$

Si la structure de la bande de libration ne fait pas apparaître de maximum très marqué, on peut extraire la fréquence  $\nu_0$  et la largeur du phénomène à partir d'un spectre Raman Stokes en utilisant les transformations

$$I'(\nu) = \frac{\nu}{1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT})} I^{\text{exp}}(\nu) \quad (\text{V.10})$$

et

$$I''(\nu) = \frac{I^{\text{exp}}(\nu)}{1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT})}$$

où  $I^{\text{exp}}(\nu)$  est le spectre Stokes mesuré dans les polarisations VV, VH, HV ou HH.

La transformation  $I'(\nu)$  a pour effet de réduire l'importance des très basses fréquences et la largeur réelle du phénomène risque donc d'être minimisée par la mesure directe de la largeur à mi hauteur. La valeur de  $\Gamma_0$  peut néanmoins être obtenue par l'emploi de la formule [18]

$$\Gamma_0 = \left[ (\nu_0^2 + 3\nu_m^2)(\nu_0^2 - \nu_m^2) \right]^{1/2} / \nu_m \quad (\text{V.11})$$

où  $\nu_0$  est la fréquence de la libration et correspond au maximum de la transformation  $I'(\nu)$

et  $\nu_m$  est la fréquence correspondant au maximum de  $I''(\nu)$ .

La prise en compte de la présence d'une composante quasi-élastique relative aux mouvements de réorientation moléculaire dans le spectre Raman se fait en introduisant un pic de la forme [7] :

$$I_{\text{réo}}(\nu) = H_c \frac{\nu(\Gamma_c/2)}{\nu^2 + (\Gamma_c/2)^2} \cdot \frac{1}{1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT})} \quad (\text{V.12})$$

L'application des transformations (V.10) à la fonction précédente (V.12) montre que :

- pour une fréquence  $\nu > \Gamma_c$  (Figure V.0.a) la variation de  $I'(\nu)$  est lente et n'introduit qu'un bruit de fond supplémentaire qui n'a que peu de conséquence sur l'étude des librations.

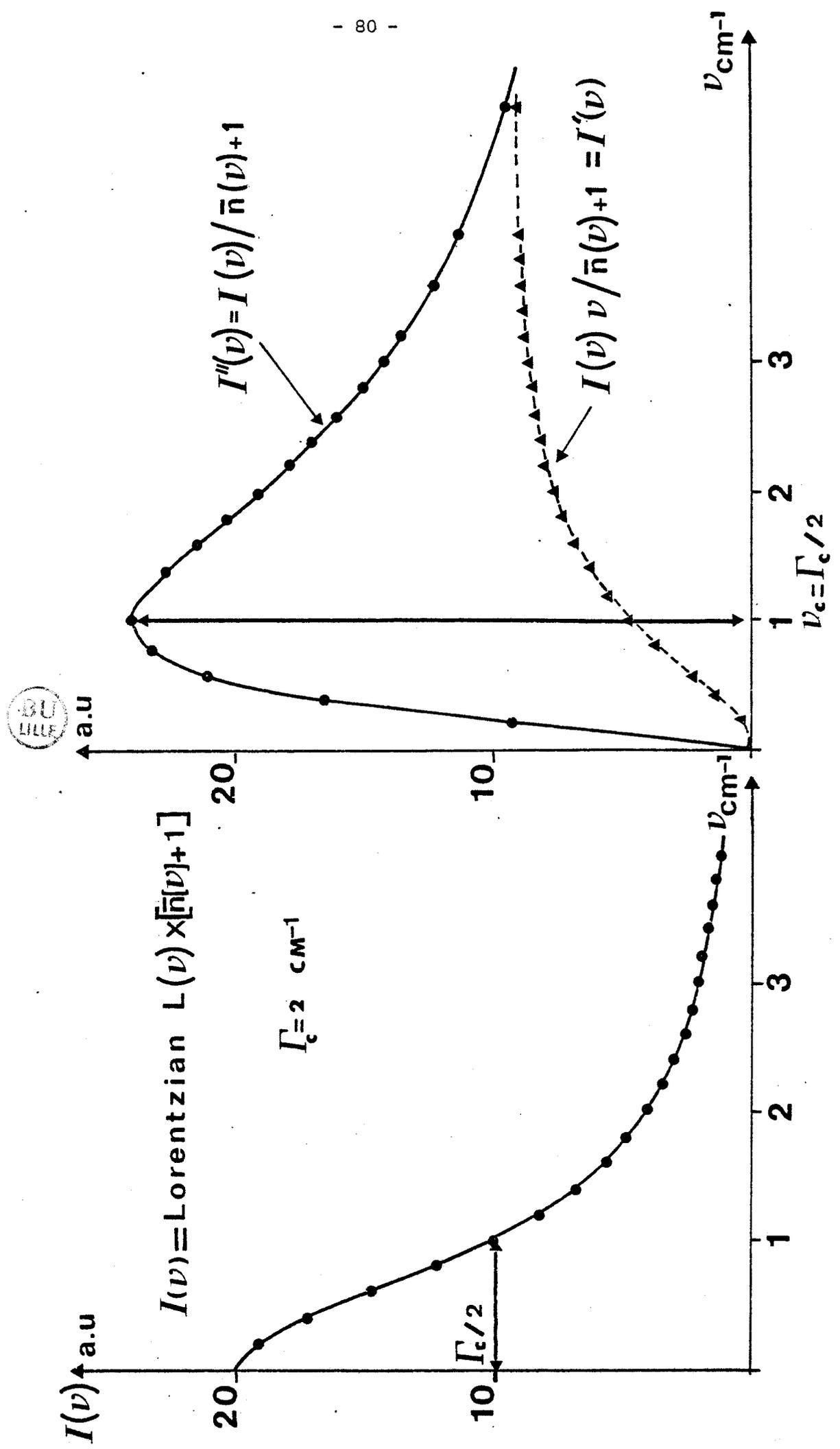
- la transformation  $I''(\nu)$  présente un maximum pour  $\nu_c = \frac{\Gamma_c}{2}$

La transformation  $I''(\nu)$  appliquée au spectre total peut de plus permettre une détermination aisée de  $\Gamma_0$  lorsque le recouvrement du pic élastique et de la bande de libration sont négligeables. La Figure V.0.b montre le profil qu'aurait un spectre caractérisé par les deux contributions réorientationnelle et librationnelle dans le cas où  $\Gamma_0 = 47 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_0 = 45 \text{ cm}^{-1}$  et  $\Gamma_c = 2 \text{ cm}^{-1}$ .

## V.2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION

Les spectres expérimentaux basse fréquence de la phase "plastique" du 1 Fluoroadamantane ont été enregistrés par le montage de diffusion Raman informatisé dans les conditions d'orientations précisées au chapitre IV. Les enregistrements obtenus étant de bonne qualité ont ainsi pu être directement lissés par des fonctions classiques telles que oscillateur amorti ou Lorentzienne.

FIGURE V.0.a : Application des transformations  $I'(v)$  et  $I''(v)$  à une Lorentzienne centrale.



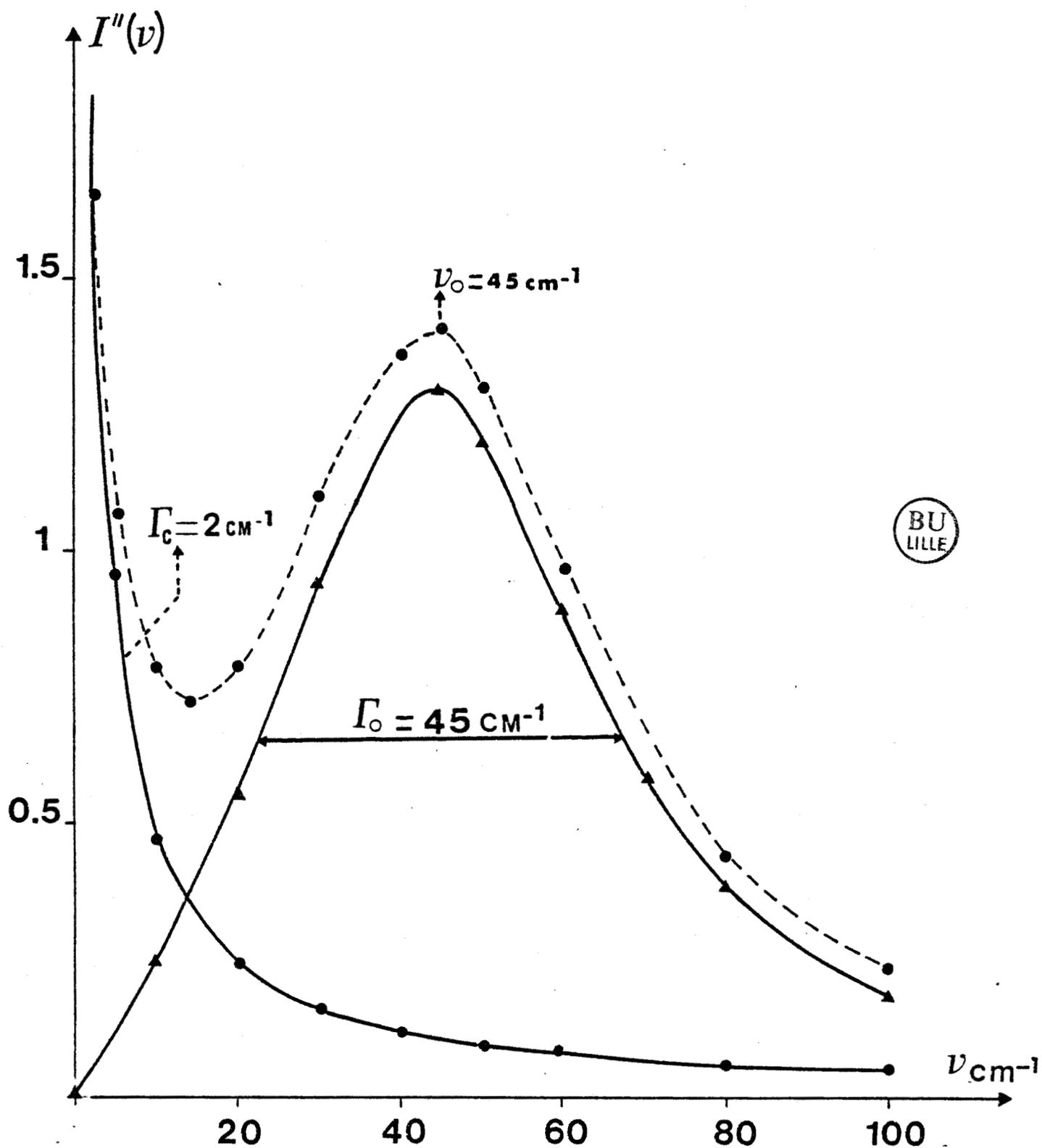


FIGURE V.0.b : Profil obtenu à partir de deux contributions (Lorentzienne + Oscillateur amorti) par la transformation  $I''(\nu)$ .

### V.2.a - Spectre de symétrie $A_{1g}$

Grâce aux orientations 1 et 2 du cristal définies au chapitre IV, nous pouvons avoir accès aux spectres Raman de symétrie :  $A_{1g} + 4E_g(I_{VV})$ ,  $A_{1g} + E_g + F_{2g}(I'_{VV})$ ,  $F_{2g}(I_{VH}, I_{HV}, I'_{HV}, I'_{HH})$  et  $3E_g(I_{HH}, I'_{VH})$ . Après renormalisation de ces derniers par l'invariant  $J = A_{1g} + F_{2g} + 4E_g$ , il est aisé de déduire la contribution  $A_{1g}$  du spectre. On constate alors que dans le domaine accessible à la mesure ( $\nu > 4 \text{ cm}^{-1}$ ) ce spectre est d'intensité nulle (Figures V.1.a et V.1.b), ce qui semble confirmer son caractère purement élastique (1er terme de l'expression V.5).

### V.2.b - Spectre de symétrie $E_g$

Les profils expérimentaux des spectres de symétrie  $E_g$  sont représentés sur la figure V.2 pour différentes températures.

On constate que conformément aux résultats du Tableau V.1 le spectre Raman de symétrie  $E_g$  présente une bande inélastique, reliée aux mouvements de libration des molécules, cette bande étant d'autant mieux définie que la température s'abaisse.

Les courbes de la figure V.2 ont été obtenues en lissant directement la bande de libration par un profil d'oscillateur unique amorti, ce qui a permis une détermination immédiate des valeurs  $\nu_0$  et  $\Gamma_0$ . Dans le lissage, nous avons introduit également une composante centrale de manière à prendre en compte l'intensité de basse fréquence apparaissant dans les spectres. La présence d'une telle composante paraît être contradictoire avec les règles de sélection énoncées précédemment. Toutefois, il faut être conscient que l'établissement de ces dernières suppose :

- i) un désordre d'orientation quasi-statique
- ii) des amplitudes de libration faibles ( $< 3^\circ$ ) pour qu'un développement au 1er ordre soit suffisant.

Les résultats structuraux et les valeurs des temps de relaxation indiquent que ces conditions ne sont pas strictement respectées dans le cas du 1-Fluoroadamantane. En d'autres termes, les spectres  $E_g$  et  $F_{2g}$  auront un caractère mixte libration-réorientation. Mais en accord avec les règles de

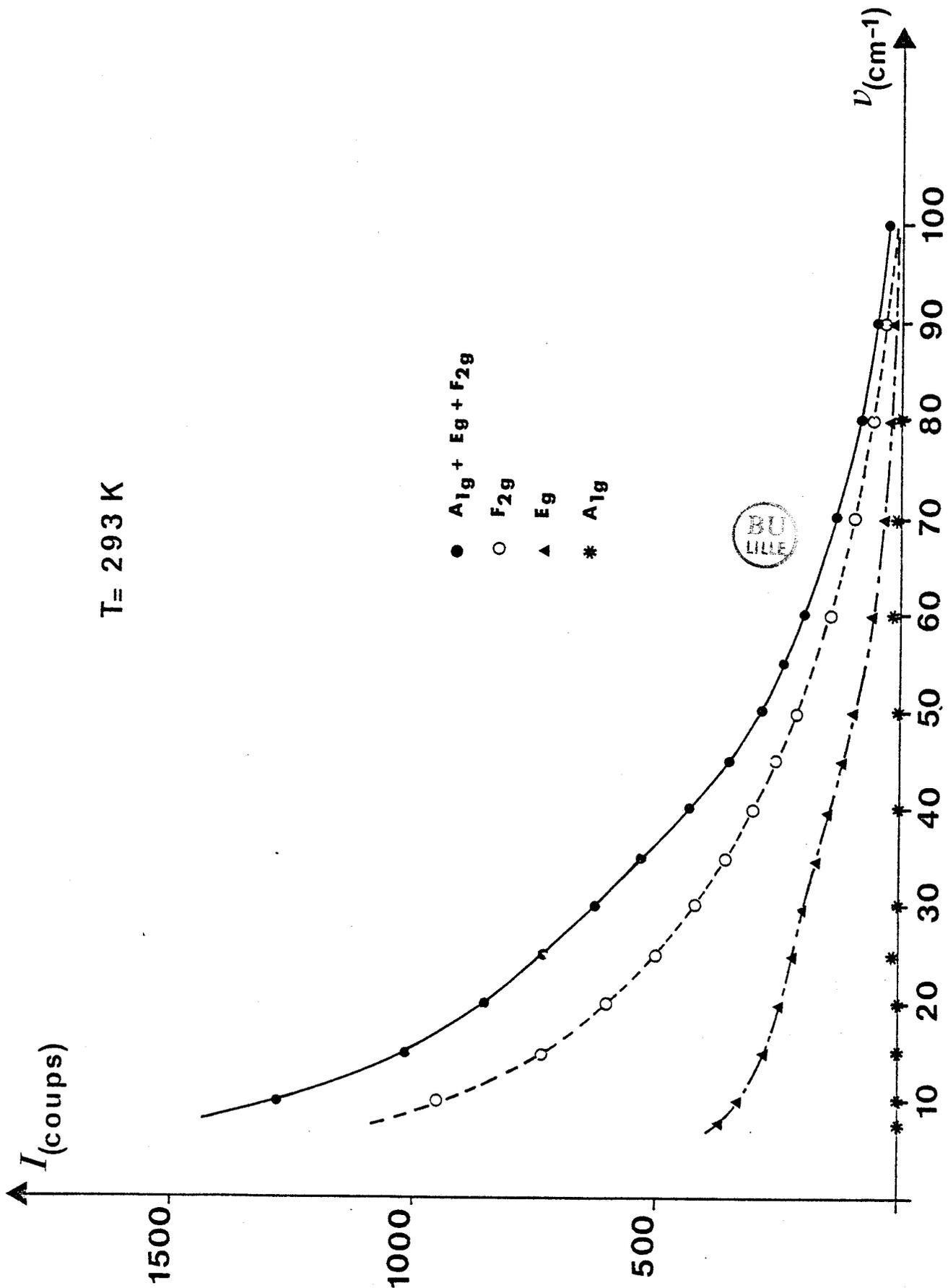


FIGURE V.1.a : Détermination de la contribution  $A_{1g}$  du spectre (T = 293 K)

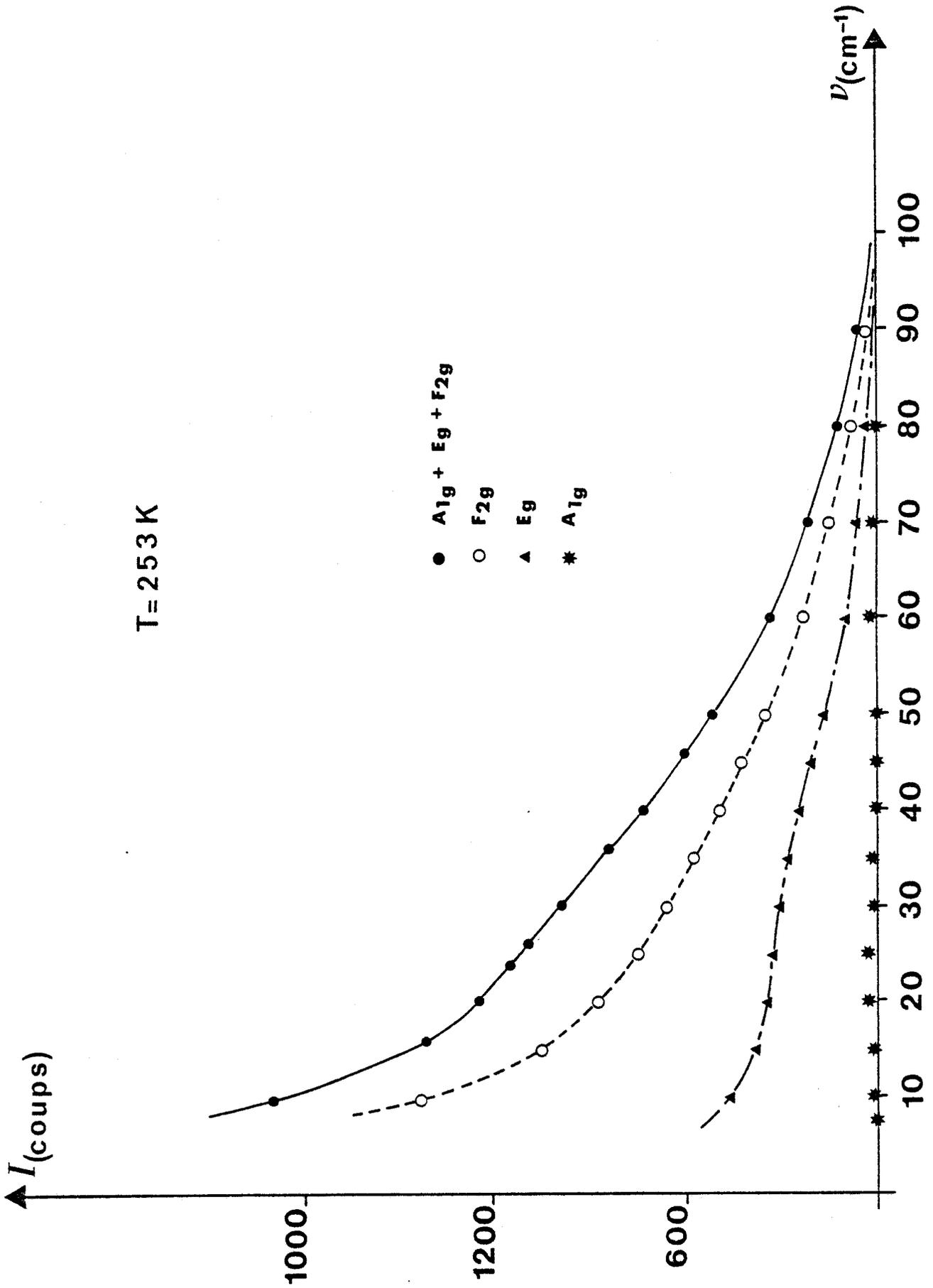


FIGURE V.1.b : Détermination de la contribution A<sub>1g</sub> du spectre (T = 253 K).

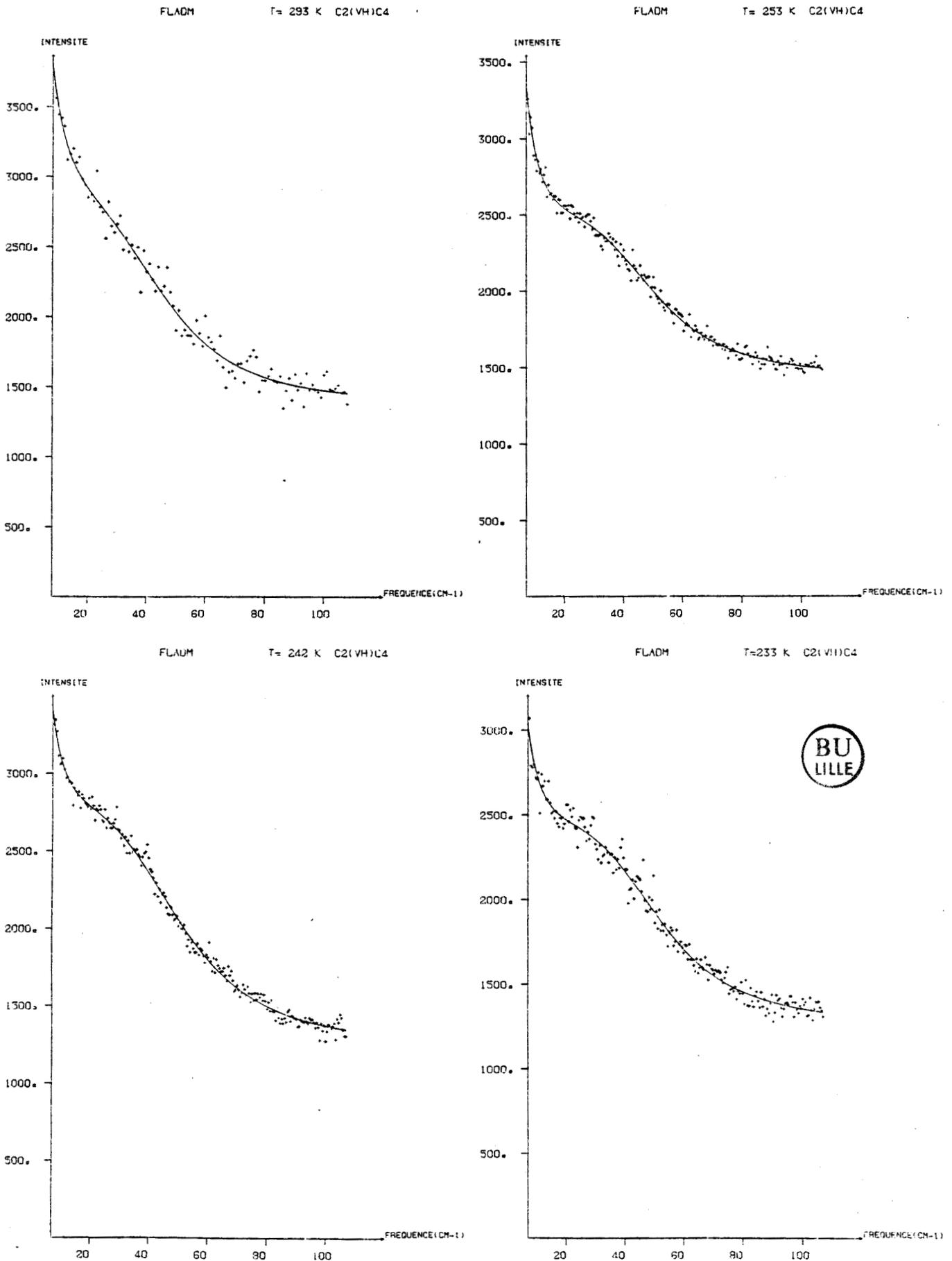


FIGURE V.2. : Evolution des spectres basse fréquence de symétrie  $E_g$  en fonction de la température.

sélection énoncées précédemment le caractère librationnel du spectre sera plus important dans la symétrie  $E_g$  que dans la symétrie  $F_{2g}$ . C'est effectivement ce qu'indiquent nos résultats expérimentaux. En effet, nous avons pu montré que les rapports d'intensité entre les spectres  $E_g$  et  $F_{2g}$  pour la composante centrale et pour la libration sont à toutes températures de :

$$\frac{I_{E_g}^{Lib}}{I_{F_{2g}}^{Lib}} \neq 1.20$$

$$\frac{I_{F_{2g}}^{Réor}}{I_{E_g}^{Réor}} \neq 1.50$$

les variations de fréquence et de largeur de ces deux bandes étant identiques dans les deux spectres  $E_g$  et  $F_{2g}$ .

La fréquence et la largeur de libration ont d'autre part été évaluées grâce aux transformations  $I'(v)$  et  $I''(v)$  des spectres Raman (Figure V.3 et V.4). La fréquence  $\nu_o$  correspond au maximum de  $I'(v)$ , et la valeur de  $\Gamma_o$  est obtenue par l'emploi de la formule V.11.

Les résultats comparés de ces deux méthodes sont représentés dans le Tableau V.2 pour différentes températures d'étude.

T(K)	$\nu_m^T$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_o^T$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_o^L$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Gamma_o^T$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Gamma_o^L$ (cm <sup>-1</sup> )
295	33.0 ± 1.0	46.5 ± 1.0	46.7 ± 2.0	72.6	73.5 ± 3.0
283	34.0 ± 1.0	46.5 ± 1.0	46.9 ± 1.6	71.3	71.0 ± 3.5
271	35.0 ± 1.0	47.0 ± 1.0	47.5 ± 0.9	70.2	69.7 ± 3.0
262	36.0 ± 1.0	47.5 ± 1.0	47.7 ± 1.0	69.3	68.2 ± 2.4
253	36.5 ± 1.0	47.5 ± 1.0	47.8 ± 0.8	68.7	67.0 ± 1.9
242	37.0 ± 1.0	47.5 ± 1.0	48.4 ± 0.8	67.4	64.9 ± 1.8
232	37.5 ± 1.0	48.5 ± 1.0	47.4 ± 0.1	66.6	64.4 ± 1.8
227	38.0 ± 1.0	49.0 ± 1.0	48.4 ± 1.1	66.2	63.9 ± 2.5

TABLEAU V.2

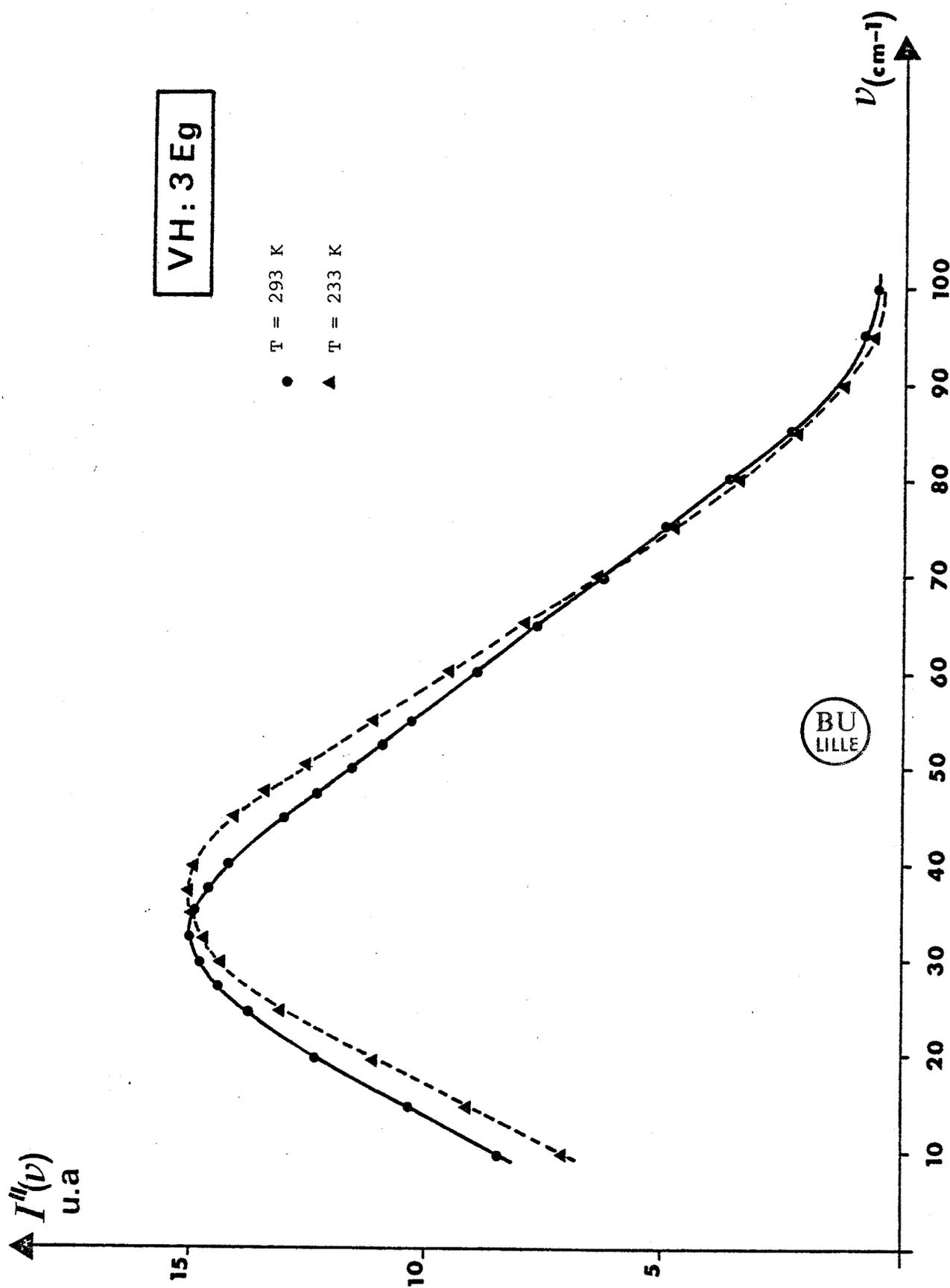


FIGURE V.3 : Transformation  $I''(\nu)$  des spectres de symétrie  $E_g$ .

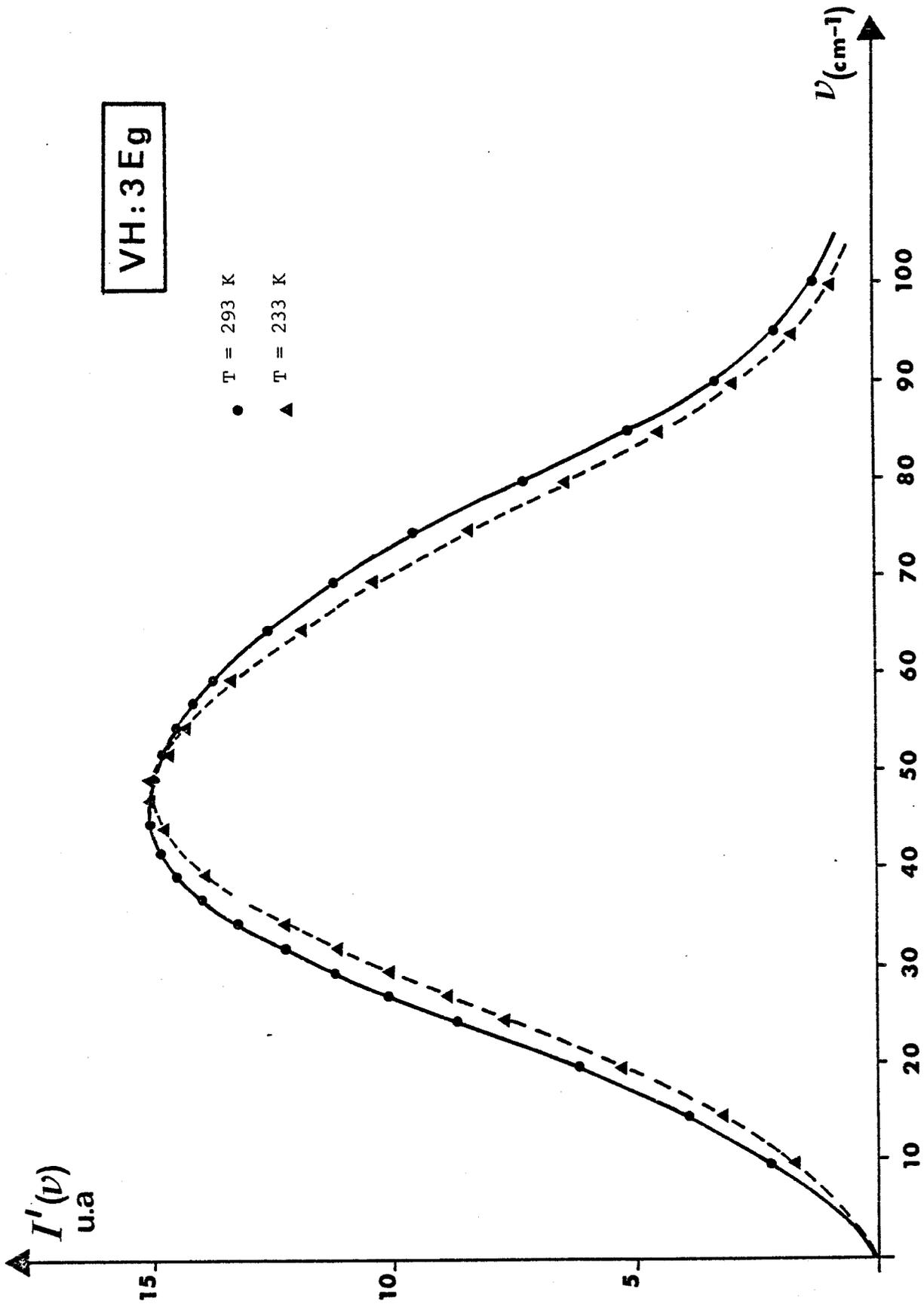


FIGURE V.4 : Transformation  $I'(v)$  des spectres de symétrie Eg.

Les valeurs repérées dans ce tableau par les indices L et T sont issues respectivement du lissage et des transformations  $I'(v)$  et  $I''(v)$ .

Ce tableau montre que l'accord entre les valeurs obtenues par les deux méthodes de détermination est bien réalisé, et confirme ainsi la validité de nos mesures. Les résultats issus des transformations  $I''(v)$  et  $I'(v)$  sont représentés sur la figure V.5 et déterminent les courbes d'évolution de  $v_o$ ,  $v_m$  et  $\Gamma_o$  avec la température.

On constate que la largeur à mi-hauteur ( $\Gamma_o$  de la bande inélastique de libration croît avec la température alors que le maximum  $v_m$  de la partie imaginaire de la susceptibilité dynamique ( $I''(v)$ ) diminue avec T.

Pour le 1.Fluoroadamantane, nous avons un résultat supplémentaire à notre disposition. En effet, la qualité des cristaux utilisés, et le fait que ceux-ci ne se dégradent pas sous l'effet du rayonnement laser incident, nous a permis de définir la variation de l'intensité de la bande de libration avec la température. Nous représentons sur la Figure V.6 deux quantités équivalentes obtenues après renormalisation par rapport à la raie de symétrie  $A_1$  à  $v = 732 \text{ cm}^{-1}$  et qui sont :

- l'intensité de la bande de libration issue du lissage du spectre Raman et représentée par le symbole .
- l'intensité du maximum du spectre renormé  $I'(v)$  représenté par le symbole 0.

On constate que ces deux intensités sont pratiquement constantes dans l'intervalle de température étudié. Ces intensités sont directement proportionnelles au nombre de molécules en libration. Notre résultat expérimental indique que ce nombre est, dans le domaine de sensibilité de l'expérience, quasiment constant avec la température.

Dans le cas des cristaux plastiques où le désordre est pratiquement statique, la largeur de la bande de libration est due à la multiplicité des environnements possibles autour d'une molécule et le spectre observé est l'enveloppe de toutes les fréquences autorisées par ces divers environnements locaux. La fréquence du maximum  $v_o$  de la bande de libration et sa largeur restent alors constantes avec la température. Ces comportements ont en particulier été observés lors de l'étude de la phase plastique du

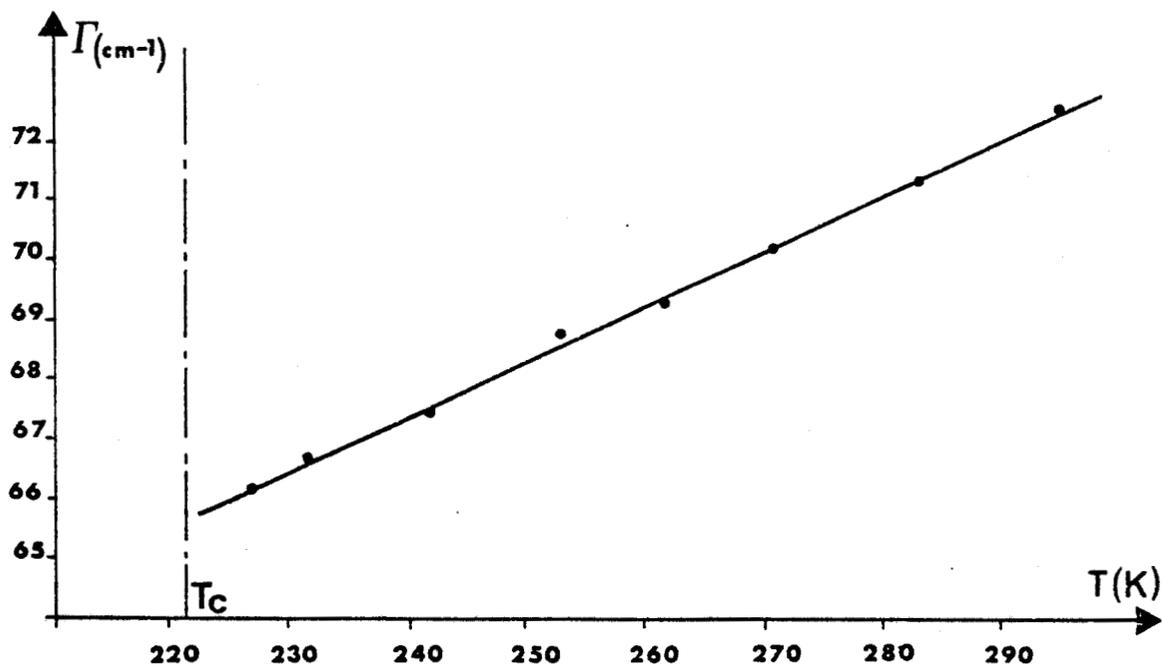
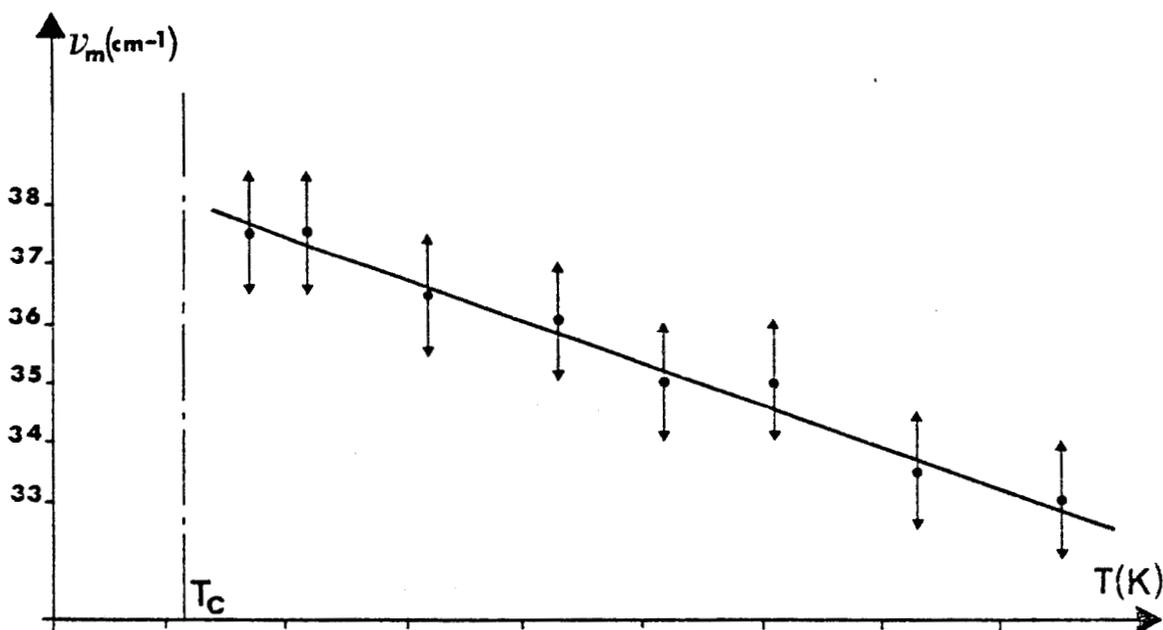
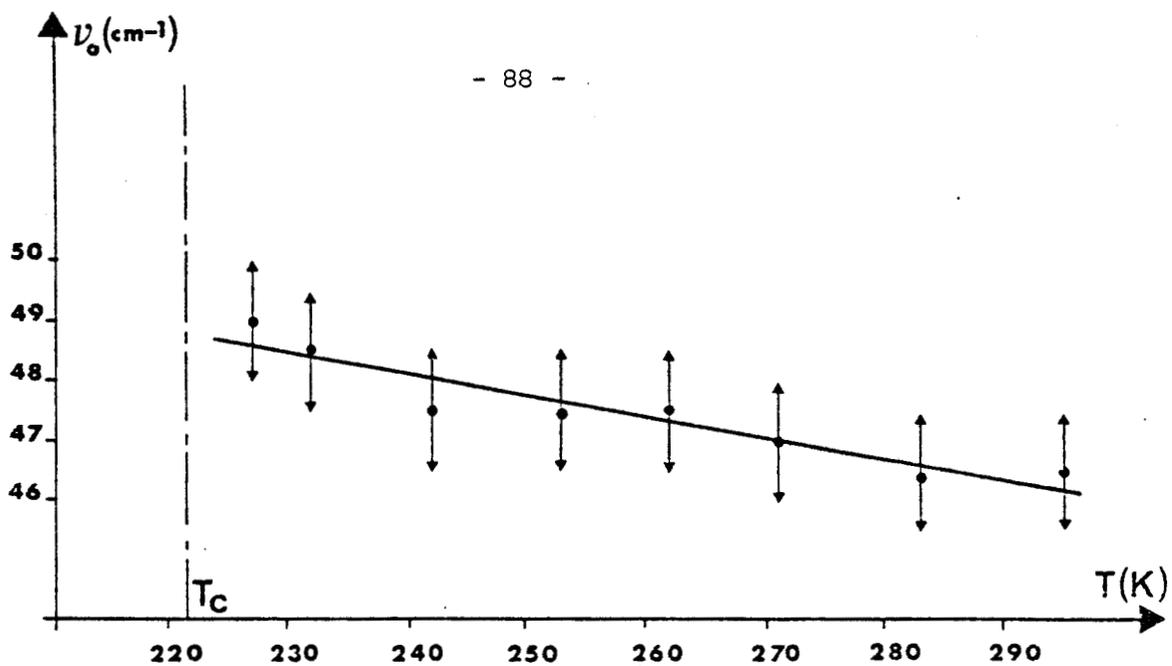


FIGURE V.5 : Evolution de  $\nu_0$ ,  $\nu_m$  et  $\Gamma_0$  avec la température

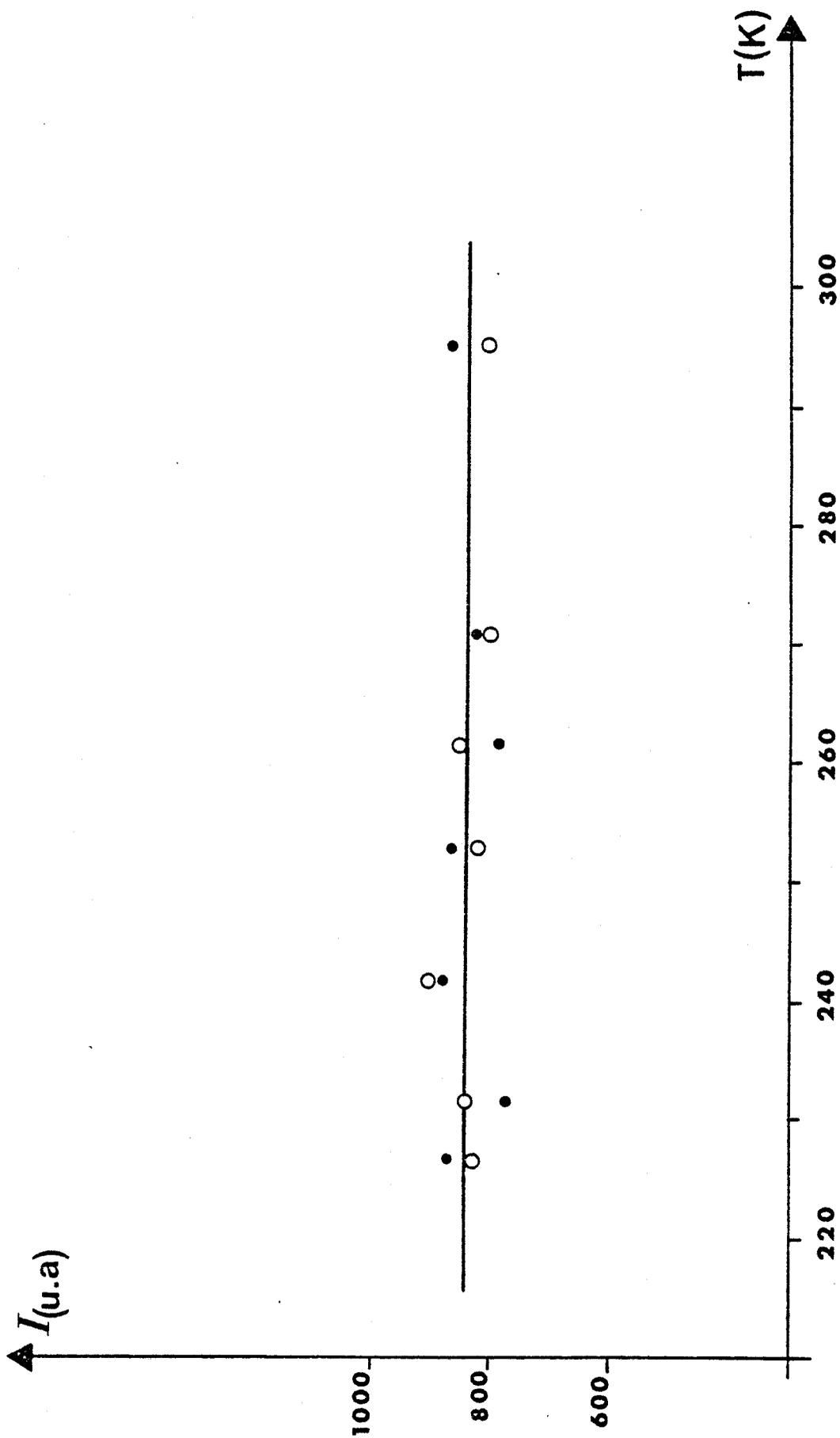


FIGURE V. 6 : Evolution de l'intensité de la bande de libration avec la température.



1 Cyanoadamantane ( $1.C_{10}H_{15}CN$ ) [7]. Dans ce composé, le temps de résidence des axes  $C_3$  moléculaires le long des directions  $\langle 100 \rangle$  du cube est très grand ( $\tau_{C4} \approx 4 \times 10^{-7}$  s à  $T = 295$  K). Les molécules de  $1.C_{10}H_{15}CN$  sont alors fortement localisées et les mesures de diffusion Raman montrent que la largeur et la fréquence de la bande de libration sont dans ce cas indépendantes de la température.

Pour expliquer le comportement de la largeur de la bande de libration du 1-Fluoroadamantane, il semble que l'on doive évoquer d'autres contributions. Une autre contribution qui peut être prise en compte concerne l'effet de l'interaction entre une molécule centrale et des molécules voisines en rotation. Elle consiste à considérer le potentiel instantané auquel est soumise une molécule sous la forme :

$$\phi(t, T) = \phi^0(\{\Omega_L\}) + \Delta\phi(\{\Omega_L(t, T)\})$$

$\{\Omega_L\}$  décrit un jeu de molécules voisines ( $L=1$ , à  $N$ ) en interaction avec une molécule centrale ( $L=0$ ).

$\phi^0(\{\Omega_L\})$  est le potentiel moyen calculé sur la base d'un environnement statique.

$\Delta\phi\{\Omega_L(t, T)\}$  est la partie du potentiel qui décrit la dynamique réorientationnelle du système.

Phénoménologiquement, on doit pouvoir dire que la prise en compte de ce phénomène a deux conséquences :

- i) il influe sur le temps de vie de la libration relative à un environnement local donné puisque ces interactions contribuent à détruire ces environnements.
- ii) il conduit à considérer d'autres composantes dans la distribution des fréquences de libration. Ces dernières correspondent à des sites topologiques à faible temps de vie et doivent contribuer essentiellement à la partie basse fréquence des spectres Raman. Compte tenu de l'encombrement stérique, la probabilité de contribution de ces sites doit augmenter fortement avec la température. A l'opposé cette contribution s'évanouit dans un site où le désordre est quasi-statique.

Ces deux effets peuvent traduire la situation expérimentale que nous avons rencontrée dans la phase plastique du 1-Fluoroadamantane. Un comportement similaire a récemment été mis en évidence lors de l'étude au laboratoire d'une molécule de symétrie ternaire : l'hexaméthyléthane [19] dont le temps de résidence dans son puits de potentiel varie de manière identique à celui du 1-Fluoroadamantane ( $|10^{-10}\text{S}, 10^{-9}\text{S}|$ ) pour le même intervalle de température. Pour l'hexaméthyléthane, les mesures avaient néanmoins pu être réalisées dans un domaine de température plus étendu, et nous avons pu visualiser directement à haute température la contribution effective des molécules en réorientation dans la forme des bandes des modes internes. A haute température, le profil de ces derniers ne pouvait en particulier plus être décrits par une lorentzienne unique, mais par une somme de deux contributions dont l'une pouvait être reliée au mouvement de réorientation des molécules.

A la vue des divers résultats que nous avons obtenus sur différentes phases plastiques, il semble que l'on puisse dégager trois zones de variation de la bande de libration et cela en fonction du temps de résidence  $\tau$  d'une molécule dans son puits de potentiel.

- i)  $\tau > 10^{-7}\text{S}$  : le désordre est quasi-statique et la largeur de bande de libration est pratiquement constante avec la température (cas du 1-Cyanoadamantane).
- ii)  $\tau < 10^{-11}\text{S}$  : la libration apparaît sous la forme d'une composante suramortie et aucune structure inélastique avec un maximum marqué n'apparaît. C'est le cas où le désordre dynamique est prépondérant (cas du Bicyclo-octane).
- iii)  $10^{-11} < \tau < 10^{-8}\text{S}$  : domaine dans lequel l'effet de l'interaction libration réorientation est le plus significatif ; cette interaction ayant pour conséquence expérimentale de faire varier les paramètres  $\nu_o$ ,  $\nu_m$  et  $\Gamma_o$  de la libration avec la température.

#### V.2.c - Spectre de symétrie $F_{2g}$

Dans cette symétrie, on s'attend à observer à la fois le mouvement de réorientation et le mouvement de libration des molécules. Nous avons donc lissé les spectres expérimentaux à l'aide d'un oscillateur amorti (traduisant la libration) et d'une Lorentzienne centrale (traduisant la présence d'une composante quasi élastique).

Les profils obtenus par ces ajustements sont montrés pour différentes températures sur la figure V.7. L'allure de ces courbes est différente de celle obtenue pour les spectres de symétrie  $E_g$ , et la bande librationnelle n'apparaît de manière notable que pour des températures inférieures à 240 K.

Les spectres expérimentaux ont également été traités par les transformations  $I'(v)$  et  $I''(v)$ , et les profils ainsi obtenus sont représentés sur les figures V.8 et V.9.

Les valeurs de la fréquence de libration  $\nu_o$ , obtenue en déterminant le maximum de  $I'(v)$ , et de  $\Gamma_o$ , définie par l'application de l'expression V.11, sont indiquées dans le tableau V.3 pour les différentes températures d'enregistrement.

On constate que les valeurs de  $\nu_o$  obtenues sont semblables à celles déterminées dans le spectre de symétrie  $E_g$ . Par contre, les valeurs de  $\nu_m$  et de  $\Gamma_o$  calculées par la formule V.11 sont différentes de celles définies précédemment.

T(K)	$\nu_m^T$ (cm <sup>-1</sup> )		$\nu_o^T$ (cm <sup>-1</sup> )		$\Gamma_o$ (cm <sup>-1</sup> )
295	29.0	1.0	46.5	1.0	85.7
283	30.0	1.0	47.0	1.0	84.5
262	31.5	1.0	47.0	1.0	79.7
253	32.5	1.0	47.5	1.0	78.5
242	33.0	1.0	47.5	1.0	77.9
232	33.5	1.0	48.0	1.0	77.3
227	34.5	1.0	49.0	1.0	77.9

TABLEAU V.3

Ce phénomène peut être expliqué par la présence de la composante quasi élastique dans les spectres de symétrie  $F_{2g}$ . En effet, cette dernière apporte une contribution à la transformation  $F_{2g}$  qui est surtout sensible

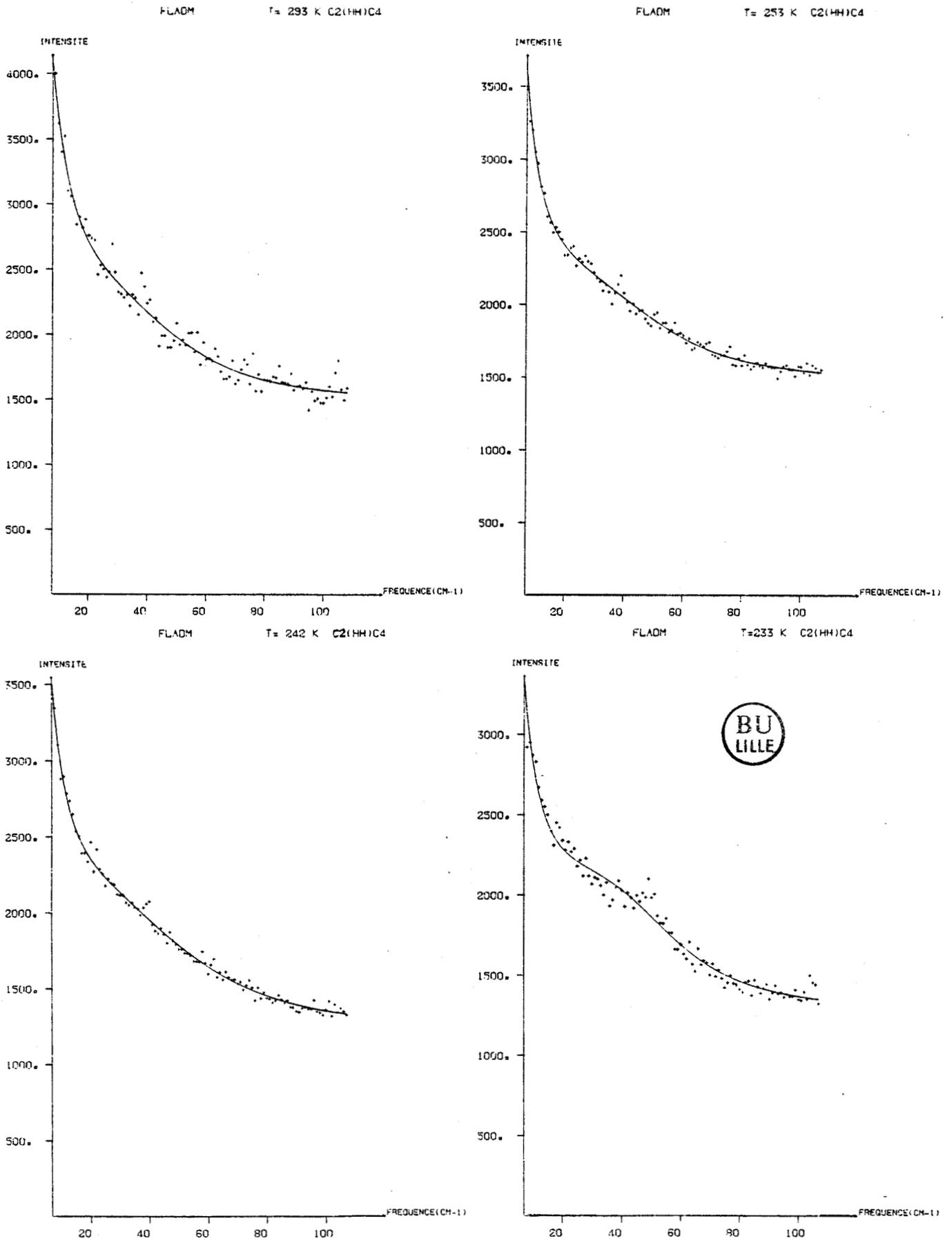


FIGURE V.7 : Evolution des spectres basse fréquence de symétrie  $F_{2g}$  en fonction de la température.

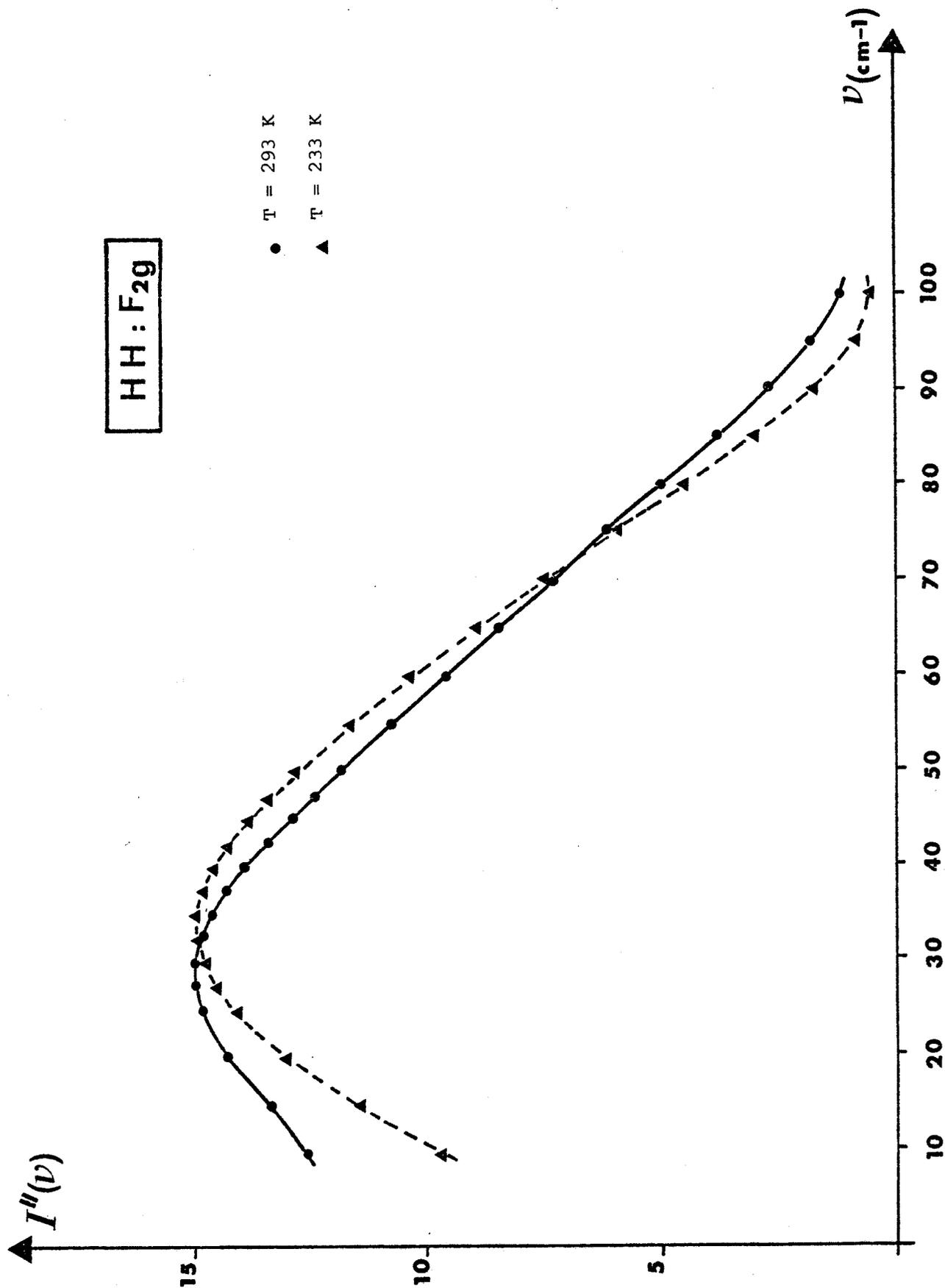


FIGURE V.8 : Transformation  $I''(\nu)$  des spectres de symétrie  $F_{2g}$

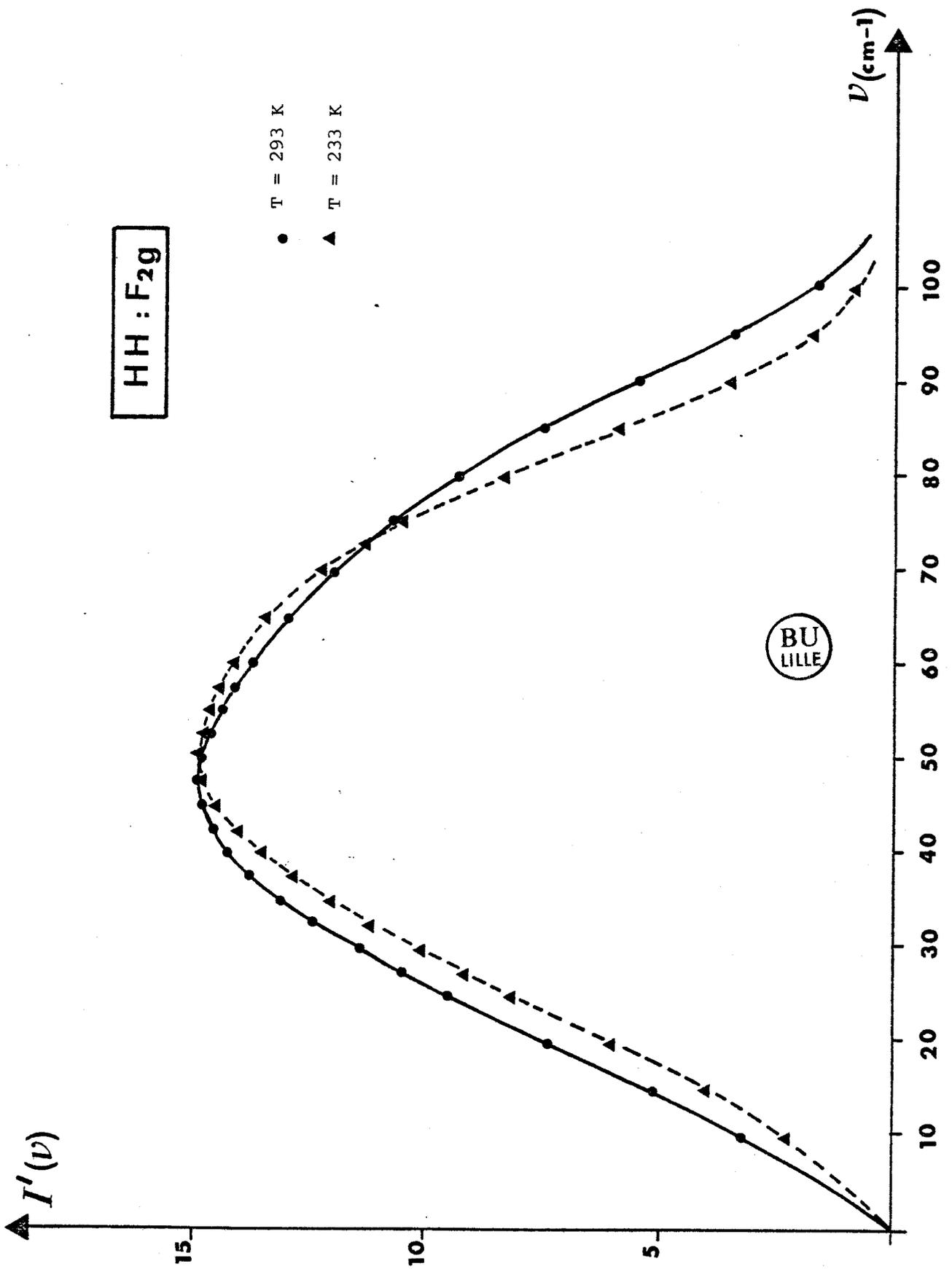


FIGURE V.9 : Transformation  $I'(\nu)$  des spectres de symétrie  $F_{2g}$ .

aux basses fréquences (Figure V.1.b). Si le recouvrement du pic élastique et de la bande de libration n'est pas négligeable, il n'est alors pas anormal que le maximum  $\nu_m$  de  $I''(\nu)$  puisse être déplacé vers les basses fréquences par rapport à la même transformation où seule la libration intervient. Compte tenu de cette diminution de  $\nu_m$ , l'application de la relation V.11 entraîne nécessairement une augmentation de  $\Gamma_o$ , et cette valeur ne correspond alors plus réellement à la largeur de la bande de libration. Par contre, la transformation  $I'(\nu)$  minimise les contributions basse-fréquence et le maximum de la courbe obtenue n'est pas modifié par la contribution apportée par la composante quasi-élastique.

Le profil basse fréquence de la transformation  $I''(\nu)$  est différent de celui tracé pour la symétrie  $E_g$  et traduit bien la présence, dans les spectres expérimentaux, d'une composante supplémentaire. On remarque toutefois (Figure V.7) que le maximum  $\nu_c = \frac{\Gamma_c}{2}$  relatif à cette dernière n'est pas atteint pour des mesures réalisées au-dessus de  $8 \text{ cm}^{-1}$ . La présence de la radiation laser incidente rend délicate le tracé de  $I'(\nu)$  pour des fréquences inférieures à cette valeur, et il est ainsi impossible de connaître  $\nu_c$  et par suite  $\Gamma_c$  grâce à la méthode de transformation de spectre.

Il n'a malheureusement pas non plus été possible de définir sans ambiguïté la largeur de la composante centrale apparaissant dans les spectres de symétrie  $F_{2g}$  en ajustant les enregistrements expérimentaux à l'aide d'un profil de lorentzienne centrale et d'un profil d'oscillatur amorti. Des facteurs de reliabilité comparables ont, en particulier, pu être obtenus pour différentes valeurs fixées de  $\Gamma_c$ .

Bien que le profil expérimental et la transformation  $I''(\nu)$  traduisent la présence effective d'une composante quasi-élastique, celle-ci reste donc trop mal définie pour permettre une détermination précise de sa largeur.

On peut toutefois avoir une idée du temps de relaxation  $\tau' = \frac{1}{2\pi(\Gamma_c/2)}$  relatif à cette composante en remarquant les deux résultats suivants :

-  $\nu_c = \frac{\Gamma_c}{2}$  est inférieure à  $8 \text{ cm}^{-1}$  (Figure V.7) ce qui conduit forcément à  $\tau' > 6 \times 10^{-13} \text{ S}$ .

- une valeur de  $\tau'$  égale à  $10^{-10} \text{ S}$  conduirait à une valeur de  $\Gamma_c$  de l'ordre de  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur n'est pas détectable en diffusion Raman, et ne pourrait donc pas rendre compte de la présence d'une composante quasi-élastique dans les spectres de symétrie  $F_{2g}$ .

On peut donc estimer que le temps de relaxation  $\tau'$  est tel que :

$$10^{-10} \text{ S} > \tau' > 6 \times 10^{-13} \text{ S}$$

Ce temps de relaxation ne correspond donc pas au temps de résidence de la molécule dans son puits de potentiel. De même, le temps de réorientation ne paraît pas pouvoir être invoqué pour deux raisons :

- i) le profil des modes internes peut être décrit par une lorentzienne unique
- ii) la largeur du mode  $A_1$ , qui n'apparaît dans la polarisation  $E_g$  que sous l'effet des molécules en réorientation, est très peu différente de celle relative au même mode observé dans la polarisation  $F_{2g}$ . Ce résultat indique un élargissement dû au mouvement de réorientation négligeable.

L'élargissement expérimental que nous avons observé pourrait être :

- i) en rapport avec le temps de vie d'un environnement moléculaire, c'est-à-dire avec le temps de vie de la libration correspondant à cette situation. La conséquence de cette interprétation est que l'élargissement de la bande inélastique de libration n'est pas proprement liée au temps de vie de la libration, mais à l'effet des élargissements statique et dynamique décrits précédemment.
- ii) en rapport avec la déformation du tenseur de polarisabilité moléculaire au cours des réorientations [20]. Le fort encombrement stérique que l'on rencontre dans cette structure est un argument en faveur de cette interprétation. La déformation maximale a lieu durant le contact entre les molécules, c'est-à-dire pendant une durée plus courte que le temps de réorientation d'un puits de potentiel à un autre. Ce processus peut donc conduire à un élargissement même pour des temps de réorientation (courts) non décelables en diffusion Raman. Un autre argument en faveur de cette interprétation réside

dans la faible dépendance avec la température de cette composante, ce qui est à rapprocher de la valeur constante du nombre de molécules en libration (et donc du nombre de molécules en réorientation) quel que soit la température. Ce processus peut de plus être actif dans la symétrie  $E_g$  et peut donc être détecté expérimentalement dans cette symétrie.

### V.3 - CONCLUSION

Le 1-Fluoroadamantane peut être considéré, avec le 1-Cyanoadamantane, comme l'exemple le plus complet et le plus clair que nous avons rencontré lors de nos études par diffusion Raman de la dynamique des mouvements de libration et de réorientation d'une phase à désordre orientationnel. Cette considération résulte en particulier, du fait que nous avons pu réaliser ce travail sur des échantillons orientés parfaitement monocristallins et qui de plus n'étaient altérés ni en qualité optique, ni en orientation par le rayonnement laser et par les modifications de température. L'étude sur les modes internes a totalement confirmé la description de la structure et de la dynamique monomoléculaire de ce composé dans la gamme de température [ $T_c = 221.6 \text{ K}, 300 \text{ K}$ ].

L'étude du spectre basse fréquence a permis de dégager, en accord avec les arguments de symétrie, une composante de libration dont l'évolution de la largeur avec la température est fonction de la variation du potentiel d'interaction d'une molécule centrale avec ses voisines en réorientation et une composante quasi-élastique dont la largeur est en rapport avec le temps de vie de la libration. Un intérêt général de cette étude était une comparaison des phases plastiques de molécules ternaires de symétries voisines (les adamantanes substitués) possédant des paramètres différents, tels les orientations d'équilibre ou les valeurs des temps de relaxation, et cela afin de confirmer la validité générale des hypothèses d'étude de ces phases.

La comparaison de nos résultats avec ceux obtenus dans l'étude du 1-Cyanoadamantane conforte les idées suivantes (en accord avec l'expérience dans les deux cas présents) :

a) possibilité réelle d'extraire, en travaillant sur des échantillons monocristallins parfaitement orientés, certains coefficients de la probabilité d'orientation  $P_0(\Omega)$  des molécules dans le réseau cristallin.

b) possibilité de confirmer la dynamique des réorientations monomoléculaires par l'étude des profils des modes internes.

c) validité des arguments de symétrie par la mise en évidence, dans l'une ou l'autre symétrie, des modes de libration et de réorientation dans le domaine basse fréquence

d) possibilité d'extraire les différentes contributions susceptibles de participer à l'élargissement de la bande inélastique librationnelle. La mise en évidence de telle ou telle autre composante et son étude avec la température peut de plus donner accès au type de désordre concerné : statique, figé dans un état métastable, vitrifié dans un état non thermodynamiquement stable, dynamique.

Ces diverses constatations confirment donc la puissance de la diffusion Raman comme outil d'étude d'une phase désordonnée.





**ANNEXE A**

Expression des coefficients  $(m_j^n)_{\lambda'} = \sum_{m'=-2}^2 (M_2^{\lambda' m'}) * (T_j^n)^{m'}$

MODE A<sub>1</sub>

$$(m_{A1}^1)_1 = 3 \cdot \left(\frac{5}{4\pi}\right)^{1/2} g$$

MODE E

$$(m_E^1)_2 = 0$$

$$(m_E^2)_2 = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} d$$

$$(m_E^1)_3 = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} d$$

$$(m_E^2)_3 = 0$$

$$(m_E^1)_4 = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} c$$

$$(m_E^2)_4 = 0$$

$$(m_E^1)_5 = 0$$

$$(m_E^2)_5 = - \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} c$$



Matrice  $\bar{S}_\lambda$

avec  $\bar{S}_\lambda = \sum_{m=-2}^2 (S_2^{\lambda, m}) (\bar{d})_2^m$

SYMETRIE A<sub>1g</sub>

$$\bar{S}_0 = \left(\frac{2}{3}\right) (\pi)^{1/2} \begin{pmatrix} 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & 1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \end{pmatrix}$$

SYMETRIE E<sub>g</sub>

$$\bar{S}_1 = \left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right) \left(\frac{\pi}{15}\right)^{1/2} \begin{pmatrix} -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & -1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & 2 \end{pmatrix}$$

$$S_2 = 2 \cdot \left(\frac{\pi}{15}\right)^{1/2} \begin{pmatrix} 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & -1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & 0 \end{pmatrix}$$

SYMETRIE F<sub>2g</sub>

$$S_3 = 2 \left(\frac{\pi}{15}\right)^{1/2} \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 \\ \cdot & -1 & \cdot \end{pmatrix}$$

$$S_4 = 2 \left(\frac{\pi}{15}\right)^{1/2} \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & -1 \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ -1 & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$$

$$S_5 = 2 \left(\frac{\pi}{15}\right)^{1/2} \begin{pmatrix} \cdot & -1 & \cdot \\ -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$$



B I B L I O G R A P H I E      D E      L A      P A R T I E      A

---

- | 1 | : AMOUREUX.J.P. ; 1980 ; Thèse de Doctorat d'Etat ; Université de Lille I
  
- | 2 | : AMOUREUX.J.P. ; BEE.M. ; SAUVAJOL.J.L. ; 1982 ; Acta Cryst. B38 ; 1984-1989.
  
- | 3 | : AMOUREUX.J.P. ; CASTELAIN.M. ; BEE.M. ; BENADDA.M.D. ; MORE.M. Molecular Physics ; 1985 ; Vol.55, N°1 ; 241-251.
  
- | 4 | : BEE.M. ; AMOUREUX.J.P. ; Molecular Physics ; 1983 ; Vol.50, N°4 ; 585-602.
  
- | 5 | : BAILEY.R.T. ; The plastically cristalline state ; Edited by J.SHERWOOD.
  
- | 6 | : YVINEC.M. ; PICK.R.M. ; 1980 ; J.Phys. ; 41 ; 1053-1065.
  
- | 7 | : SAUVAJOL.J.L. ; 1983 ; Thèse de Doctorat d'Etat ; Université de Lille I
  
- | 8 | : KASTLER.A. ; ROUSSET.A. ; 1941 ; Le Journal de Physique et le Radium ; 2 ; 49-57.
  
- | 9 | : ROSE.M.E. ; Elementary theory of angular momentum 1957, John WILEY New-York.
  
- | 10 | : CALLENDER.R. ; PERSHAN.P.S. ; 1970 ; Phys.Rev. ; A2 ; 672.
  
- | 11 | : PRESS.W. ; HULLER.R. ; 1978 ; J.Chem.Phys. ; 68 ; 4465-4467.
  
- | 12 | : BORN.H. ; HUANG.K. ; 1962 ; Dynamical theory of crystal lattices ; Oxford.
  
- | 13 | : POULET.H. ; MATHIEU.J.P. ; 1970 ; Spectres de vibration et de symétrie des cristaux. Gordon and Breach, Paris.

- |14| : AMOUREUX.J.P. ; Communication personnelle.
  
- |15| : RIGNY.P. ; 1972 ; Physica ; 59 ; 707-721.
  
- |16| : SAUVAJOL.J.L. ; BEE.M. ; AMOUREUX.J.P. ; 1982 ; Mol.Phys. ; 46.4 ; 811-826.
  
- |17| : FONTAINE.D. ; PICK.R.M. ; 1979 ; J.Physique 40 ; 1105-1121.
  
- |18| : VANG.C.H. ; WRIGHT.R.B. ; 1971 ; Journal of Chem.Phys. ; 55 ; 7 ; 1617.
  
- |19| : GHARBI.H. ; 1984 ; Thèse de 3ème Cycle ; Université de Lille I.
  
- |20| : DEPONDT.Ph. & DEBEAU.M. ; 1982 ; J.Chem.Phys. 77(1) ; 30-33.





B

ETUDE PAR DIFFUSION RAMAN DE LA LUMIERE  
DE LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE DE LA PHASE STABLE  
BASSE TEMPERATURE DU 1-CYANOADAMANTANE



CHAPITRE VI

CARACTÉRISATION DE LA PHASE STABLE BASSE TEMPÉRATURE  
DU 1 CYANOADAMANTANE

- DIAGRAMME DE PHASE
- STRUCTURE
- MOUVEMENTS RÉORIENTATIONNELS



Nous allons dans ce chapitre rappeler quelques un des résultats déjà connus concernant les propriétés physiques des différentes phases du 1-Cyanoadamantane. Nous insisterons tout particulièrement sur les données de la phase stable basse température (phase II) dans la mesure où celles-ci vont nous servir de base à l'interprétation des expériences de diffusion Raman que nous avons entreprises.

VI.1 - CONFORMATION MOLECULAIRE DU 1 CYANOADAMANTANE

La molécule de 1-Cyanoadamantane  $C_{10}H_{15}CN$  est obtenue à partir de la molécule d'adamantane en remplaçant l'hydrogène d'un des carbones tertiaires par un groupement  $C \equiv N$  et présente la conformation moléculaire suivante (Fig.VI.1). La structure de la cage adamantane étant inchangée par la substitution | 1 |, la symétrie moléculaire du 1-Cyanoadamantane est  $C_{3v}(3m)$ .

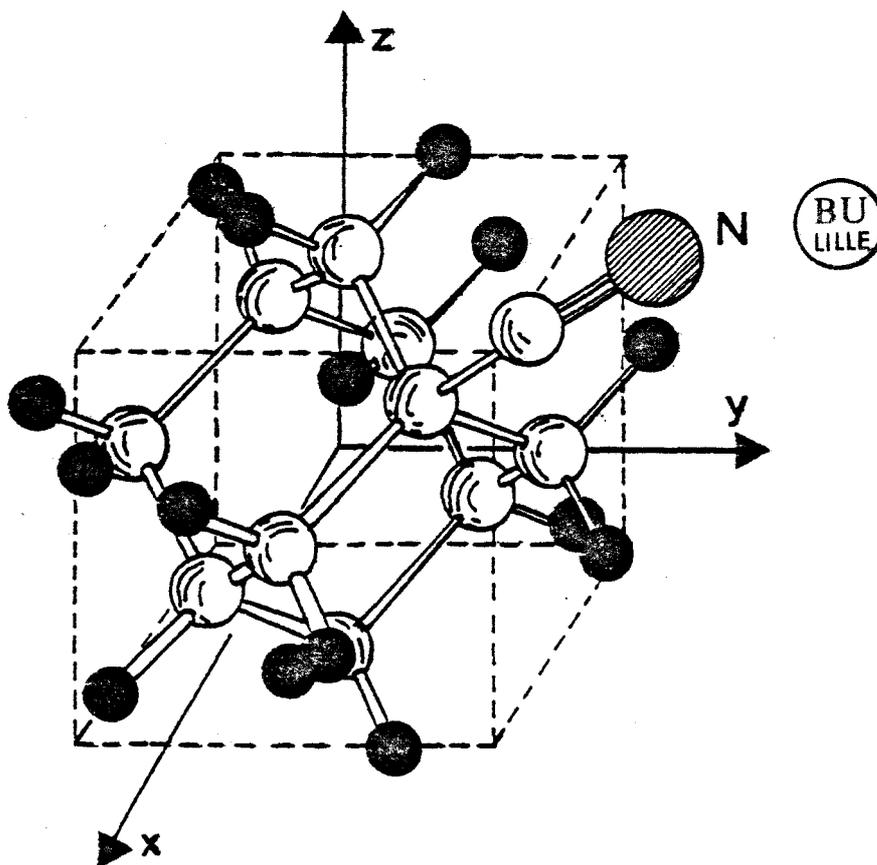


FIGURE VI.1 : Molécule de 1-Cyanoadamantane

VI.2 - DIAGRAMME DE PHASE

L'étude des transitions de phase par analyse thermique différentielle (A.T.D.) du 1-Cyanoadamantane pour différentes conditions de refroidissement et de réchauffement a permis d'établir le diagramme de phase suivant (Fig.VI.2) |2|.

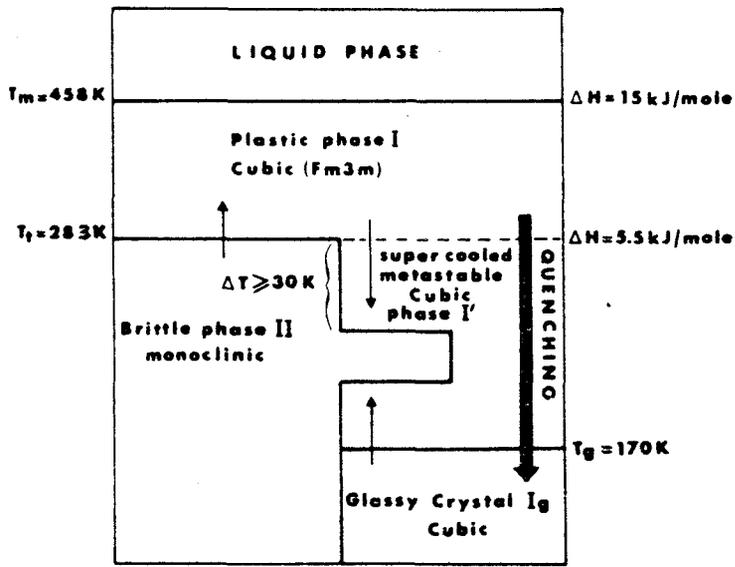


FIGURE VI.2 : *Diagramme de phase du 1-Cyanoadamantane*

- i) Trempe brutale à partir de la phase plastique (phase I), puis réchauffement (40K/min)

Après trempe le composé se trouve dans une phase Ig appelée "phase vitreuse", dans laquelle les orientations des axes  $c_3$  moléculaires sont "gelées".

Sur la courbe d'ATD (Fig.VI.3) enregistrée au réchauffement (40K/min), on remarque :

- une anomalie endothermique à  $T_g$  ( $\neq 170\text{K}$ ) correspondant à la transition de phase vitreuse Ig vers une phase métastable I', accompagnée d'une variation

de chaleur spécifique ( $\Delta C_p = 16.0 \pm 1.3$  J/mole/K). La hauteur du pic dépend du temps de recuit et de la température à laquelle il a été effectué, contrairement aux verres usuels, la température de transition  $T_g$  ne semble dépendre que relativement peu du traitement thermique.

- une transition irréversible exothermique vers 205K ou le cristal passe dans une phase ordonnée (phase II)

- un pic endothermique à  $T_t = 283$ K correspondant à la transition entre la phase II et la phase plastique I ( $\Delta H_t = 5.5 \pm 0.2$  KJ/mole)

- une transition endothermique à  $T_m = 465$ K au passage à la phase liquide ( $\Delta H_m = 15 \pm 3$  KJ/mole).

ii) Refroidissement lent à partir de la phase plastique (I) puis réchauffement

Durant le refroidissement, une proportion  $\delta$ (%) transite vers la phase II avec un retard  $\tau$  (par rapport à  $T_t = 283$ K) pouvant aller jusqu'à 50K suivant la vitesse de refroidissement. Au réchauffement (40K/min), la séquence de transition est identique à celle décrite précédemment si tout le solide n'a pas subi la transformation  $I \rightarrow II$ .

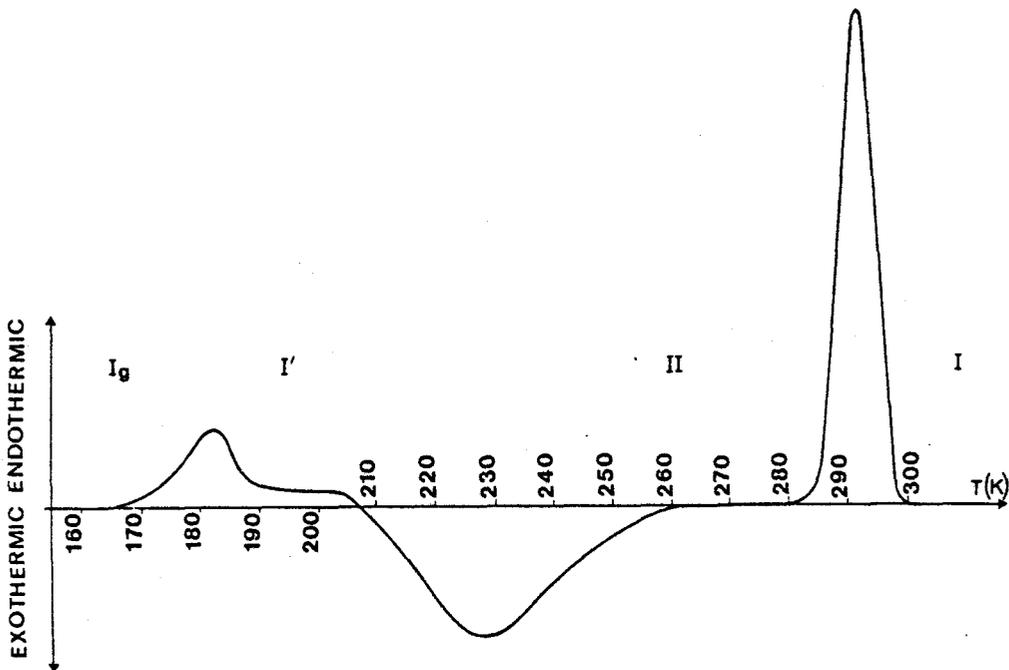


FIGURE VI.3 : Courbe de D.S.C. correspondant à une trempe de 300K à 90K suivie d'un réchauffement à 40K/min.

### VI.3 - RESULTATS STRUCTURAUX RELATIFS A LA PHASE II DU 1 CYANOADAMANTANE

La transition entre les phases I et II à  $T_t = 283\text{K}$  étant du premier ordre, on ne peut obtenir un monocristal de cyanoadamantane dans sa phase basse température qu'en faisant croître celui-ci à une température inférieure à la température de transition. Compte tenu de cette contrainte, l'échantillon utilisé pour la détermination de la structure a été fabriqué à  $T = 253\text{K}$  par évaporation lente d'une solution saturée dans le méthanol. Toutes les opérations de récupération, de tri, et, de fixation du cristal sur une tête goniométrique ont été effectuées dans un congélateur modifié à cet effet, et l'échantillon protégé des chocs thermiques a ensuite été transporté sur le diffractomètre automatique P.W. 1100 du laboratoire.

L'analyse des résultats obtenus par diffraction des rayons X a permis de montrer que le 1-Cyanoadamantane, dans sa phase basse température, appartient au système monoclinique de groupe spatial C.2/m et qu'il y a quatre molécules par maille élémentaire.

La détermination des paramètres de cette maille à  $T = -33^\circ\text{C}$  et  $T = -135^\circ\text{C}$  a donné les valeurs suivantes | 2 | :

<u>T = -33°C</u>		<u>T = -135°C</u>	
a = 11.278(22)	Å	a = 11.041(22)	Å
b = 6.874(13)	Å	b = 6.923(13)	Å
c = 12.092(24)	Å	c = 11.851(24)	Å
$\beta = 101^\circ 37(20)$		$\beta = 98^\circ 44(20)$	

La figure VI.4 montre l'évolution de ces paramètres lorsqu'on remonte la température de  $T = 108\text{K}$  jusqu'à la température de transition de phase.

La résolution de la structure par le programme MULTAN | 3 | et les différents affinements effectués selon les programmes SHELX | 4 | et ORION | 5 | ont permis d'établir les résultats suivants :

Les distances et angles des liaisons intramoléculaires sont conformes aux données trouvées dans la littérature | 6 |, et le centre de masse d'une des molécules de la maille élémentaire a pour coordonnées réduites

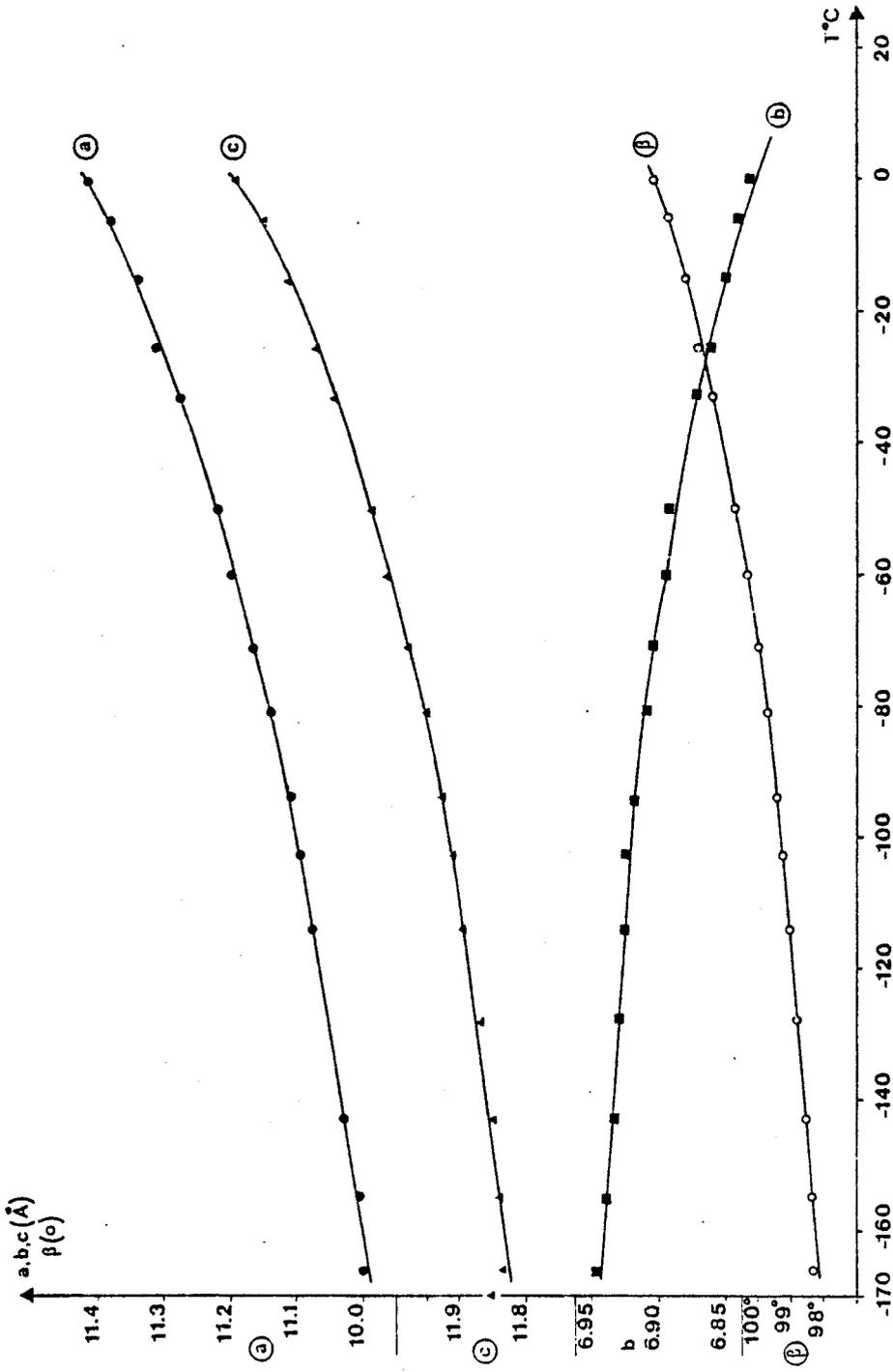


FIGURE VI.4 : Evolution des paramètres de la maille monoclinique avec la température



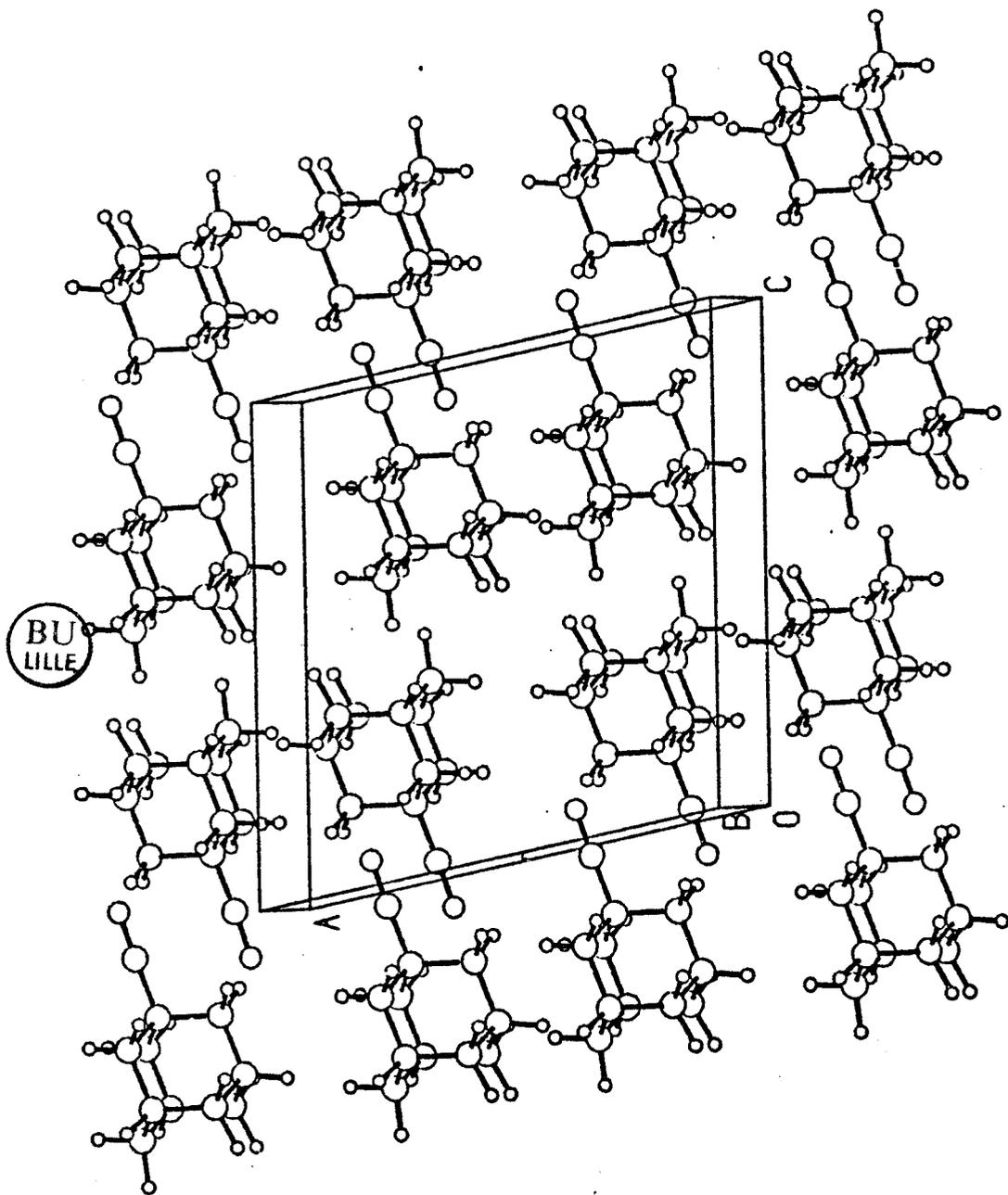


FIGURE VI.5 : Agencement des molécules de 1-Cyanoadamantane dans la maille monoclinique.

$$x/a = 0.2462$$

$$y/b = 0.0$$

$$z/c = 0.2310$$

Les axes d'ordre 3 moléculaires appartiennent tous à des plans parallèles à  $(\vec{a}, \vec{c})$  en  $y = 0$  et  $y = 1/2$  et font un angle de  $98^\circ 8'$  à  $T = -33^\circ\text{C}$  avec l'axe  $\vec{a}$  du réseau (Fig.VI.5)

On peut alors écrire la structure par une succession de plans parallèles définis par la répétition d'un motif composé de deux molécules (se déduisant l'une de l'autre par un centre de symétrie) dont les dipôles sont antiparallèles. Cet arrangement conduit à un ordre "antiferroélectrique".

#### VI.4 - MOUVEMENTS REORIENTATIONNELS

Dans la phase basse température, la molécule de 1-Cyanoadamantane n'occupe qu'une position discernable dans son site. Le mouvement de rotation de cette molécule mis en évidence par les mesures de RMN [2] ne peut donc être qu'uniaxial d'ordre 3 autour de l'axe  $\text{C} - \text{C} \equiv \text{N}$ . Les calculs d'encombrement stérique montrent que la molécule ne peut tourner que moyennant une distorsion locale du réseau (couplage translation-rotation) et une rotation d'ensemble des molécules (rotations engrenées) pouvant être favorisée par le mouvement du "bending" du groupement  $\text{C} \equiv \text{N}$  par rapport à la cage adamantane. Le temps de résidence  $\tau_{m_3}$  de la molécule de 1-Cyanoadamantane dans la phase monoclinique est donc très long, et son évolution avec la température suit la loi d'Arrhénius (Fig.VI.6).

$$\tau_{m_3} = \tau_0 \exp\left(\frac{4962}{T}\right) \text{ S} \quad \text{avec} \quad \tau_0 = 1.6 \times 10^{-15} \text{ S}$$

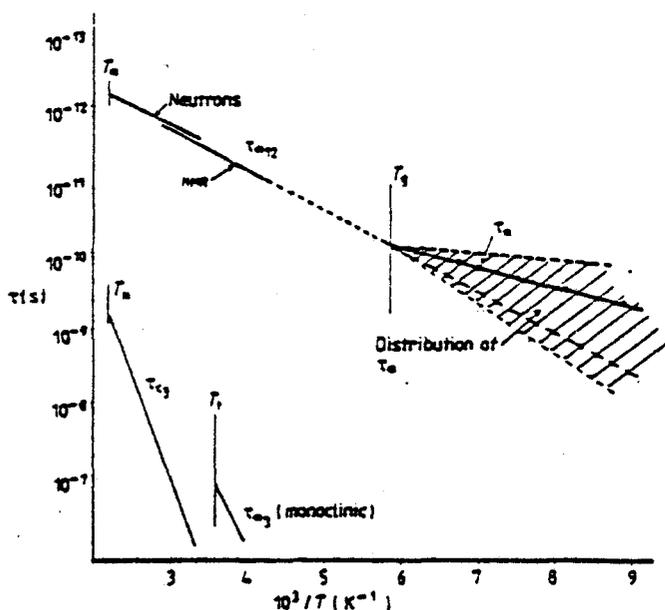


FIGURE VI.6 : Evolution des temps de résidence correspondant aux mouvements de réorientation dans les différentes phases cristallines du 1-Cyanoadamantane.



CHAPITRE VII

RÉSULTATS DE L'ÉTUDE PAR DIFFUSION RAMAN  
DE LA LUMIÈRE DE LA PHASE II  
DU 1 CYANOADAMANTANE



Avant de présenter les résultats expérimentaux relatifs à l'étude par diffusion Raman de la phase basse température du 1-Cyanoadamantane, il est tout d'abord nécessaire de définir les conditions dans lesquelles ont été réalisées les expériences. Nous examinerons en particulier les problèmes liés à la fabrication, au transport, et à la mise en place sur le spectromètre des différents échantillons ; et nous établirons la procédure expérimentale suivie de manière à déterminer la symétrie des modes observés (la fabrication des cristaux à basse température ne permettant pas leur orientation).

## VII.1 - CONDITIONS EXPERIMENTALES

### VII.1.a - Problèmes expérimentaux liés au cristal

Nous avons vu précédemment qu'une étude correcte de la phase basse température du cyanoadamantane ne pouvait être réalisée que sur des cristaux ayant été élaborés et conservés à une température inférieure à  $T_c = 283K$ .

Dans ces conditions, il est difficilement envisageable de tailler les cristaux devant être utilisés en diffusion Raman. Nous avons alors essayé dans un premier temps, de fabriquer ces derniers dans une sphère de Pyrex en utilisant la méthode de croissance par sublimation. Cette solution présentait l'avantage de permettre l'orientation des cristaux, et par suite, d'enregistrer les spectres dans des conditions de polarisation bien définies. Malheureusement, la tension de vapeur saturante s'est avérée insuffisante pour une cristallisation suffisamment rapide de notre produit, et la méthode a été abandonnée.

Les cristaux de cyanoadamantane ont néanmoins pu être obtenus sans difficulté par évaporation lente d'une solution saturée dans le méthanol. Ceux-ci présentaient toutefois la particularité de ne posséder que deux faces naturelles planes situées à  $90^\circ$  l'une de l'autre. Pour obtenir une diffusion Raman correcte, il sera alors nécessaire de placer l'échantillon sur le spectromètre de manière à ce que le faisceau incident entre par la première de ces faces et que le faisceau diffusé sorte par l'autre face.

Le transport du cristal, de son lieu d'élaboration à son lieu d'étude, sans que sa température dépasse la température de transition de phase a également constitué un problème.

Pour réaliser cette opération, on a tout d'abord déposé un vase Dewar dans le congélateur ayant servi à la fabrication des cristaux. L'échantillon choisi pour l'étude a ensuite été fixé sur une tête goniométrique, puis placé dans le vase Dewar dont on a alors obturé l'ouverture par un bloc de mousse. Le cristal ainsi protégé des chocs thermiques a alors pu être sorti du congélateur et transporté sur le spectromètre où une chambre basse température préalablement réglée à 0°C (voir chapitre II) assure la mise en froid du volume diffusant.

VII.1.b - Processus expérimental de détermination de la symétrie des modes observés

L'orientation du cristal est imposée par la forme de ses faces naturelles, mais il est probable que la position de l'axe  $C_2$  du réseau monoclinique par rapport à ces dernières ne soit pas quelconque. Il est donc intéressant de déterminer les différents spectres accessibles à la mesure pour chaque orientation simple de l'axe  $C_2$  par rapport au spectromètre, et pour les différentes polarisations des faisceaux incidents et diffusés. Cette détermination est obtenue par le calcul de l'activité d'une raie Raman définie par l'expression habituelle (Born 1962)

$$I = \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \gamma, \delta}} n_{\alpha} n_{\gamma} I_{\alpha, \beta, \gamma, \delta}(\omega) E_{\beta} E_{\delta}^* \quad (\text{VII.1})$$

où  $n_{\alpha}$  est la  $\alpha^{\text{ème}}$  composante du vecteur unitaire repérant la direction de polarisation de la lumière diffusée.

$E_{\alpha}$  est la  $\alpha^{\text{ème}}$  composante du vecteur champ électrique incident.

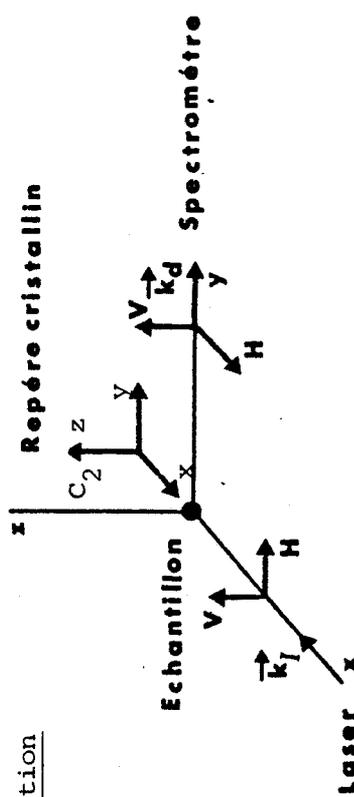
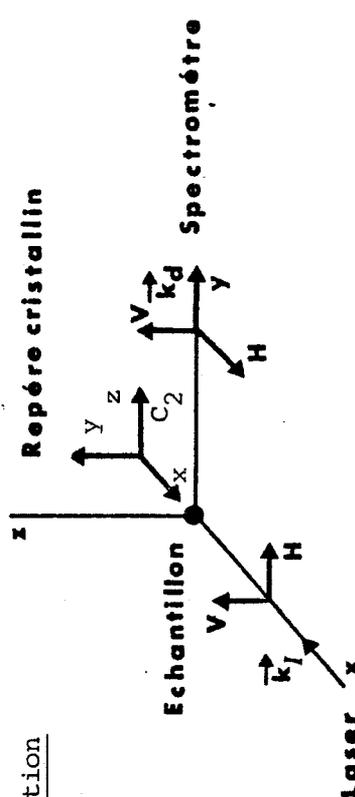
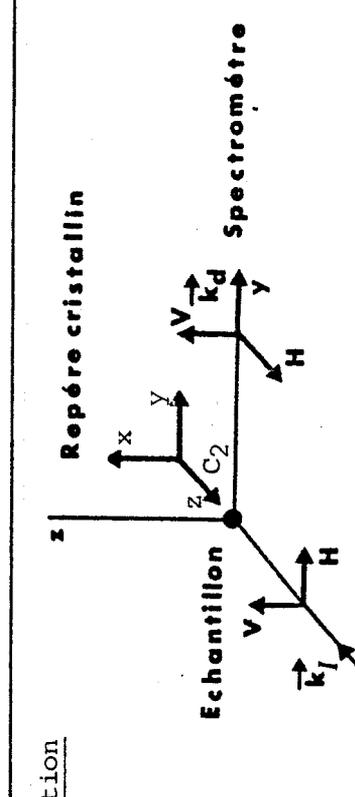
$I_{\alpha, \beta, \gamma, \delta}$  est un tenseur de rang 4 caractérisant l'efficacité de la diffusion.

Les tenseurs de polarisabilité Raman correspondant à la symétrie  $C_{2h}$  s'écrivent (Poulet, Mathieu, 1970) :

$$A_g = \begin{pmatrix} a & d & . \\ d & b & . \\ . & . & c \end{pmatrix} \quad B_g = \begin{pmatrix} . & . & e \\ . & . & f \\ e & f & . \end{pmatrix}$$

avec  $O_z // C_2$ .

TABEAU VII.1.

	Notation de Porto	Polarisations	Spectres accessibles
<p><u>1ère Orientation</u></p> 	<p>x (zz) y</p> <p>x (zx) y</p> <p>x (yz) y</p> <p>x (yx) y</p>	<p>VV</p> <p>VH</p> <p>HV</p> <p>HH</p>	<p>Ag</p> <p>Bg</p> <p>Bg</p> <p>Ag</p>
<p><u>2ème orientation</u></p> 	<p>x (yy) z</p> <p>x (yx) z</p> <p>x (zy) z</p> <p>x (zx) z</p>	<p>VV</p> <p>VH</p> <p>HV</p> <p>HH</p>	<p>Ag</p> <p>Ag</p> <p>Bg</p> <p>Bg</p>
<p><u>3ème orientation</u></p> 	<p>z (xx) y</p> <p>z (xz) y</p> <p>z (yx) y</p> <p>z (yz) y</p>	<p>VV</p> <p>VH</p> <p>HV</p> <p>HH</p>	<p>Ag</p> <p>Bg</p> <p>Ag</p> <p>Bg</p>

BU  
LILLE

Les résultats correspondant aux trois orientations simples de l'axe  $C_2$  sont reportés dans le tableau VII.1. et seront utilisés dans le paragraphe VII.3 pour déterminer la symétrie des modes externes de vibration.

### VII.2 - DENOMBREMENT ET SYMETRIE DES VIBRATIONS EXTERNES

La phase basse température du cyanoadamantane appartient au système monoclinique de groupe spatial  $C.2/m(C_{2h}^3)$  avec quatre molécules par maille élémentaire.

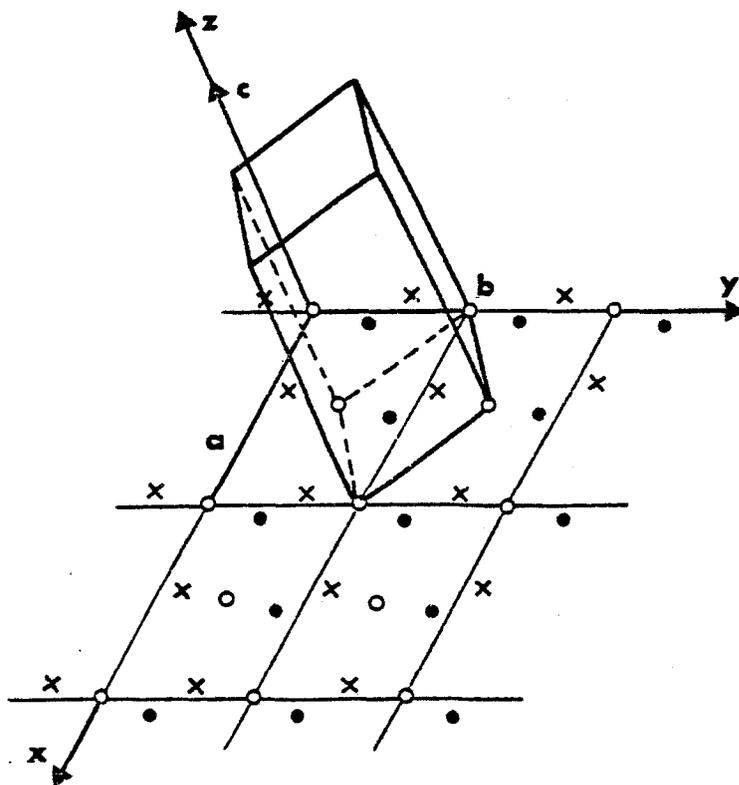


FIGURE VII.1 : Maille primitive

Pour déterminer, grâce à la théorie des groupes, le nombre et la symétrie des modes externes actifs en diffusion Raman, on peut considérer la maille primitive passant par les centres d'inversion (Fig.IV.1) . Dans la maille primitive, il n'y a plus alors que deux molécules par maille. Les caractères des représentations réductibles  $\chi_T$ ,  $\chi_R$  et  $\chi_a$  associés respectivement aux modes externes de translation, aux modes externes de libration et aux modes acoustiques sont déterminés par l'application des formules classiques.

Modes externes de translation

$$\chi_T(R) = (\omega_g - 1)(1 + 2\cos \alpha_R) \text{ pour une rotation d'angle } \alpha_R \quad (\text{VII.2.a})$$

$$\chi_T(R) = (\omega_g - 1)(-1 + 2\cos \alpha_R) \text{ pour une roto-reflexion d'angle } \alpha_R \quad (\text{VII.2.b})$$

où  $\omega_g$  représente le nombre de groupements invariants dans l'opération  $R(E, C_2, I, \text{ ou } \sigma_h)$

Modes externes de libration

$$\chi_R(R) = \omega_g(1 + 2\cos \alpha_R) \text{ pour une rotation d'angle } \alpha_R \quad (\text{VII.3.a})$$

$$\chi_R(R) = \omega_g(1 - 2\cos \alpha_R) \text{ pour une roto-réflexion d'angle } \alpha_R \quad (\text{VII.3.b})$$

Modes acoustiques

$$\chi_a(R) = 1 + 2\cos \alpha_R \text{ pour une rotation d'angle } \alpha_R \quad (\text{VII.4.a})$$

$$\chi_a(R) = -1 + 2\cos \alpha_R \text{ pour une roto-réflexion d'angle } \alpha_R \quad (\text{VII.4.b})$$

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

$C_{2h}$	E	$C_2$	I	$\sigma_h$
$\omega_g$	2	0	0	2
$2\cos \alpha_R$	2	-2	-2	2
$\chi_T$	3	1	3	1
$\chi_R$	6	0	0	-2
$\chi_a$	3	-1	-3	1

On peut alors dénombrer les vibrations externes du cristal et classer ces vibrations par rapport aux représentations irréductibles du groupe ponctuel en utilisant la relation :

$$n^{(i)} = \frac{1}{g} \sum_R (\chi^i(R))^* \chi(R) \quad (\text{VII.5})$$

$g$  : ordre du groupe ponctuel

$R$  : opération du groupe ponctuel isomorphe

$\chi(R)$  : caractère associé à l'opération  $R$  dans la représentation  $\Gamma$  caractérisant les vibrations

$n^{(i)}$  : nombre de fois qu'une représentation irréductible  $\Gamma^{(i)}$  est contenue dans la représentation  $\Gamma$

La table de caractère du groupe  $C_{2h}$  (groupe ponctuel isomorphe au groupe facteur  $\tau(q=0)$  du cristal) présente la forme suivante :

$C_{2h}$	E	$C_2$	I	$\sigma_h$
$A_g$	1	1	1	1
$B_g$	1	-1	1	-1
$A_u$	1	1	-1	-1
$B_u$	1	-1	-1	1

On obtient finalement les décompositions suivantes :

Modes externes de translation

$$\rightarrow \left[ \frac{1}{4} 8A_g + 4B_g + 0A_u + 0B_u \right] = 2A_g + B_g \quad (\text{VII.6})$$

Modes externes de libration

$$\rightarrow \left[ \frac{1}{4} 4A_g + 8B_g + 8A_u + 4B_u \right] = A_g + 2B_g + 2A_u + B_u \quad (\text{VII.7})$$

Modes acoustiques

$$\rightarrow \left[ \frac{1}{4} 0A_g + 0B_g + 4A_u + 8B_u \right] = A_u + 2B_u \quad (\text{VII.8})$$

Soit au total

$$3A_g + 3B_g + 3A_u + 3B_u \quad (\text{VII.9})$$

Seules les représentations  $A_g$  et  $B_g$  sont actives en diffusion Raman. De ce fait, nous ne pourrions observer expérimentalement que six modes externes de vibrations se décomposant en trois modes de symétrie  $A_g$  et trois modes de symétrie  $B_g$ .

Les représentations  $A_g$  et  $B_g$  apparaissant dans la décomposition aussi bien pour les modes de translation que de libration, il est évident que les modes actifs en diffusion Raman appartenant à ces symétries auront un caractère mixte translation-rotation (T,R).

### Symétrie des vecteurs propres

Dans le chapitre suivant, un modèle dynamique (basé sur le calcul des potentiels d'interactions entre molécules voisines) va nous permettre de calculer numériquement les fréquences et les vecteurs propres des douze modes externes de vibration.

Il est donc nécessaire de connaître la symétrie des vecteurs propres associés à chacune des représentations irréductibles ( $A_g, B_g, A_u, B_u$ ) du groupe ponctuel  $C_{2h}$  afin de pouvoir discerner parmi les douze fréquences calculées, celles qui seront visibles en diffusion Raman ( $3A_g + 3B_g$ ) de celles qui seront mesurables en absorption infra rouge ( $3A_u + 3B_u$ ).

Cette détermination nécessite tout d'abord le calcul du projecteur associé à chaque représentation irréductible du groupe  $C_{2h}$ . Le projecteur est défini par :

$$P_{\lambda\mu}^{(k)} = \frac{n}{g} \sum_{R \in G} (D_{\lambda\mu}^{*(k)}(R)) \cdot R \quad (\text{VII.10})$$

où :  $(k)$  caractérise une représentation irréductible du groupe  $G = C_{2h}$ ,  $g$  est l'ordre du groupe  $G$ ,  $D_{\lambda\mu}^{(k)}(R)$  est l'élément  $\lambda\mu$  de la matrice de l'opération  $R$  dans la représentation irréductible  $(k)$ .

Pour les quatre représentations  $A_g, B_g, A_u, B_u$ , ces projecteurs s'écrivent :

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{c}
 P_{A_g} = \frac{1}{4} \\
 \left[ \begin{array}{ccc|ccc}
 2 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & -2 \\
 \hline
 -2 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 2 \\
 \hline
 & & & 0 & 0 & 0 \\
 & & & 0 & 2 & 0 \\
 & & & 0 & 0 & 0 \\
 \hline
 & & & 0 & 0 & 0 \\
 & & & 0 & 2 & 0 \\
 & & & 0 & 0 & 0
 \end{array} \right]
 \end{array} \\
 \\
 \begin{array}{c}
 P_{B_g} = \frac{1}{4} \\
 \left[ \begin{array}{ccc|ccc}
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 2 & 0 & 0 & -2 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 \hline
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & -2 & 0 & 0 & 2 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 \hline
 & & & 2 & 0 & 0 \\
 & & & 0 & 0 & 0 \\
 & & & 0 & 0 & 2 \\
 \hline
 & & & 2 & 0 & 0 \\
 & & & 0 & 0 & 0 \\
 & & & 0 & 0 & 2
 \end{array} \right]
 \end{array} \\
 \\
 \begin{array}{c}
 P_{A_u} = \frac{1}{4} \\
 \left[ \begin{array}{ccc|ccc}
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 2 & 0 & 0 & 2 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 \hline
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 2 & 0 & 0 & 2 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 \hline
 & & & 2 & 0 & 0 \\
 & & & 0 & 0 & 0 \\
 & & & 0 & 0 & 2 \\
 \hline
 & & & -2 & 0 & 0 \\
 & & & 0 & 0 & 0 \\
 & & & 0 & 0 & -2 \\
 \hline
 & & & -2 & 0 & 0 \\
 & & & 0 & 0 & 0 \\
 & & & 0 & 0 & -2
 \end{array} \right]
 \end{array} \\
 \\
 \begin{array}{c}
 P_{B_u} = \frac{1}{2} \\
 \left[ \begin{array}{ccc|ccc}
 2 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 2 \\
 \hline
 2 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 2 \\
 \hline
 & & & 0 & 0 & 0 \\
 & & & 0 & 2 & 0 \\
 & & & 0 & 0 & 0 \\
 \hline
 & & & 0 & 0 & 0 \\
 & & & 0 & -2 & 0 \\
 & & & 0 & 0 & 0
 \end{array} \right]
 \end{array}
 \end{array}$$

L'application de chacun de ces projecteurs sur un vecteur quelconque, dont les six premières composantes sont relatives à des translations, et les six dernières à des librations, nous permet alors de déterminer la symétrie des vecteurs propres associés à chacune des représentations irréductibles.

Pour la représentation  $A_g$ , le vecteur propre s'écrit sous la forme générale :

$$\vec{U}^{A_g} = (x_1, 0, z_1, -x_1, 0, -z_1, 0, y_1, 0, 0, y_1, 0)$$

et peut se décomposer suivant les trois vecteurs indépendants

$$\vec{U}_1^{A_g} = (1, 0, 0, -1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0)$$

$$\vec{U}_2^{A_g} = (0, 0, 1, 0, 0, -1, 0, 0, 0, 0, 0, 0)$$

$$\vec{U}_3^{A_g} = (0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 1, 0)$$

Pour la représentation  $B_g$ , le vecteur propre s'écrit sous la forme générale :

$$\vec{U}^{B_g} = (0, Y_1, 0, 0, -Y_1, 0, X_1, 0, Z_1, X_1, 0, Z_1)$$

pouvant se décomposer suivant les trois vecteurs indépendants :

$$\vec{U}_1^{B_g} = (0, 1, 0, 0, -1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0)$$

$$\vec{U}_2^{B_g} = (0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 1, 0, 0)$$

$$\vec{U}_3^{B_g} = (0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 1)$$

Pour la représentation  $A_u$ , le vecteur propre s'écrit sous la forme générale :

$$\vec{U}^{A_u} = (0, Y_1, 0, 0, Y_1, 0, X_1, 0, Z_1, -X_1, 0, -Z_1)$$

et peut se décomposer suivant les trois vecteurs indépendants :

$$\vec{U}_1^{A_u} = (0, 1, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0)$$

$$\vec{U}_2^{A_u} = (0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, -1, 0, 0)$$

$$\vec{U}_3^{A_u} = (0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, -1)$$

et pour la représentation  $B_u$ , le vecteur propre s'écrit sous la forme générale :

$$\vec{U}^{B_u} = (X_1, 0, Z_1, X_1, 0, Z_1, 0, Y_1, 0, 0, -Y_1, 0)$$

et peut se décomposer suivant les trois vecteurs indépendants :

$$\vec{U}_1^{B_u} = (1, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0)$$

$$\vec{U}_2^{B_u} = (0, 0, 1, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0)$$

$$\vec{U}_3^{B_u} = (0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, -1, 0)$$

### VII.3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'étude par diffusion Raman de la phase basse température du 1-Cyanoadamantane a été découpée en deux domaines d'investigation distincts :

- l'un est relatif aux modes externes de vibration
- l'autre concerne les modes de déformation de la molécule de 1-Cyanoadamantane

Examinons les différents résultats issus de ces expériences.

#### VII.3.a - Dénombrement et symétrie des modes externes de vibration observés expérimentalement

Les spectres basse fréquence ont été réalisés à partir d'un monocristal de 1-Cyanodamantane hydrogéné et avec le système de diffusion Raman classique. L'orientation du cristal est celle décrite au paragraphe VII.1.b. Les deux faces planes et perpendiculaires entre elles sont donc placées de telle sorte que  $\vec{K}_i$  entre par la première de ces faces et  $\vec{K}_d$  sorte par l'autre face.

Dans ces conditions, l'allure des spectres observés à la température  $T = 108K$  est représentée sur la figure VII.2 pour les quatre polarisations VV, VH, HV et HH.

On remarque dans un premier temps, que conformément au calcul par théorie des groupes effectué au paragraphe VII.2, on observe bien six modes de vibrations externes.

Par contre, la détermination de la symétrie de ces modes (numérotés de 1 à 6) n'est pas immédiate. En effet, l'ensemble des six modes apparaît dans chaque polarisation. Il est alors difficile d'appliquer les règles de sélection établies pour une orientation simple de l'axe  $C_2$  (tableau VII.1) car dans ce cas, seuls trois modes ( $3A_g$  ou  $3B_g$ ) doivent être observés dans chacune des quatre polarisations.

On constate néanmoins que les spectres VV et VH d'une part, et les spectres HV et HH d'autre part sont semblables deux à deux. De plus, les modes 1, 3 et 5 n'ont pas un comportement identique à celui des modes 2, 4 et 6

FIGURE VII.2.a : Spectres Raman de basse fréquence du 1-Cyanoadamantane basse température.

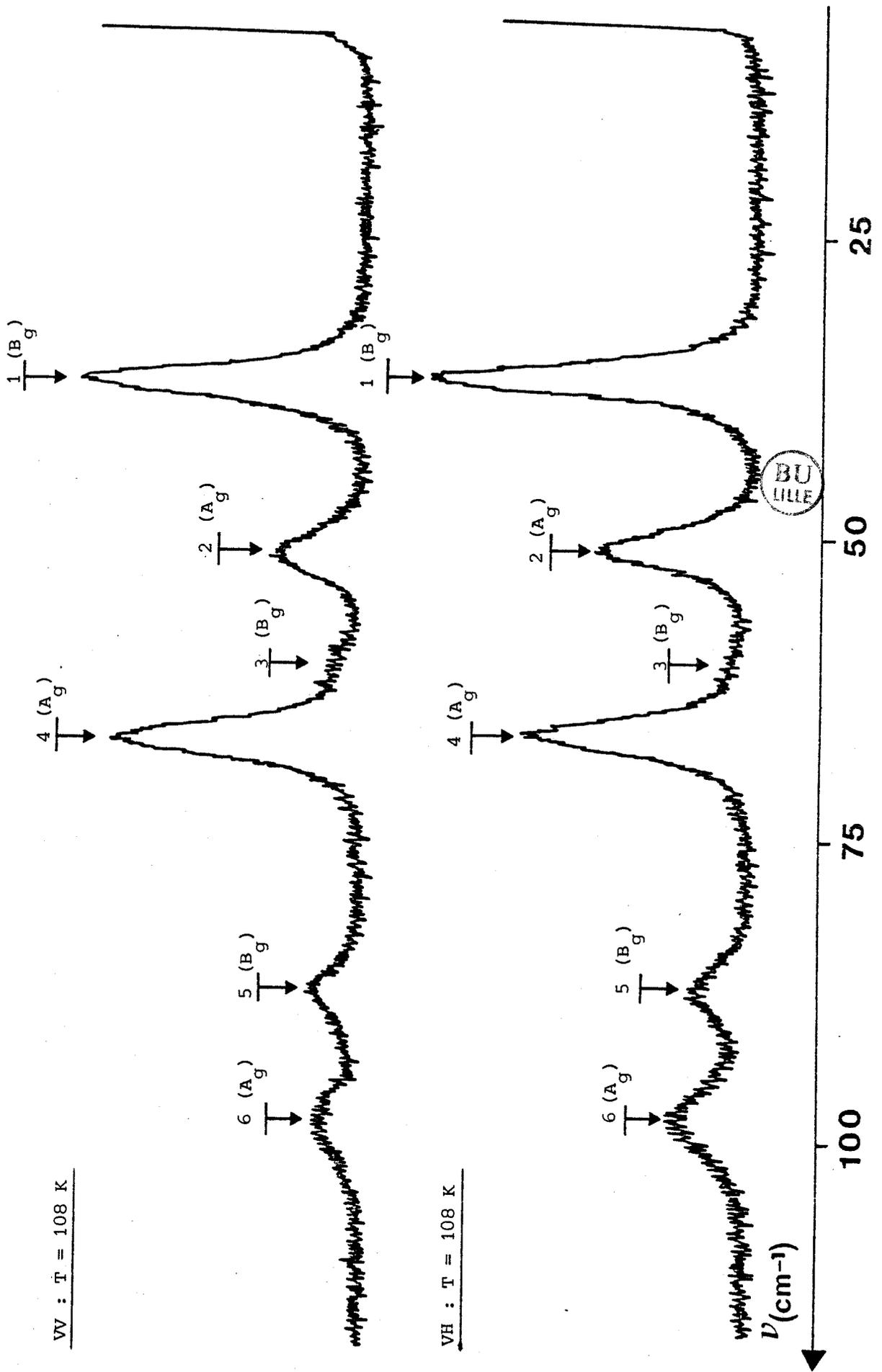
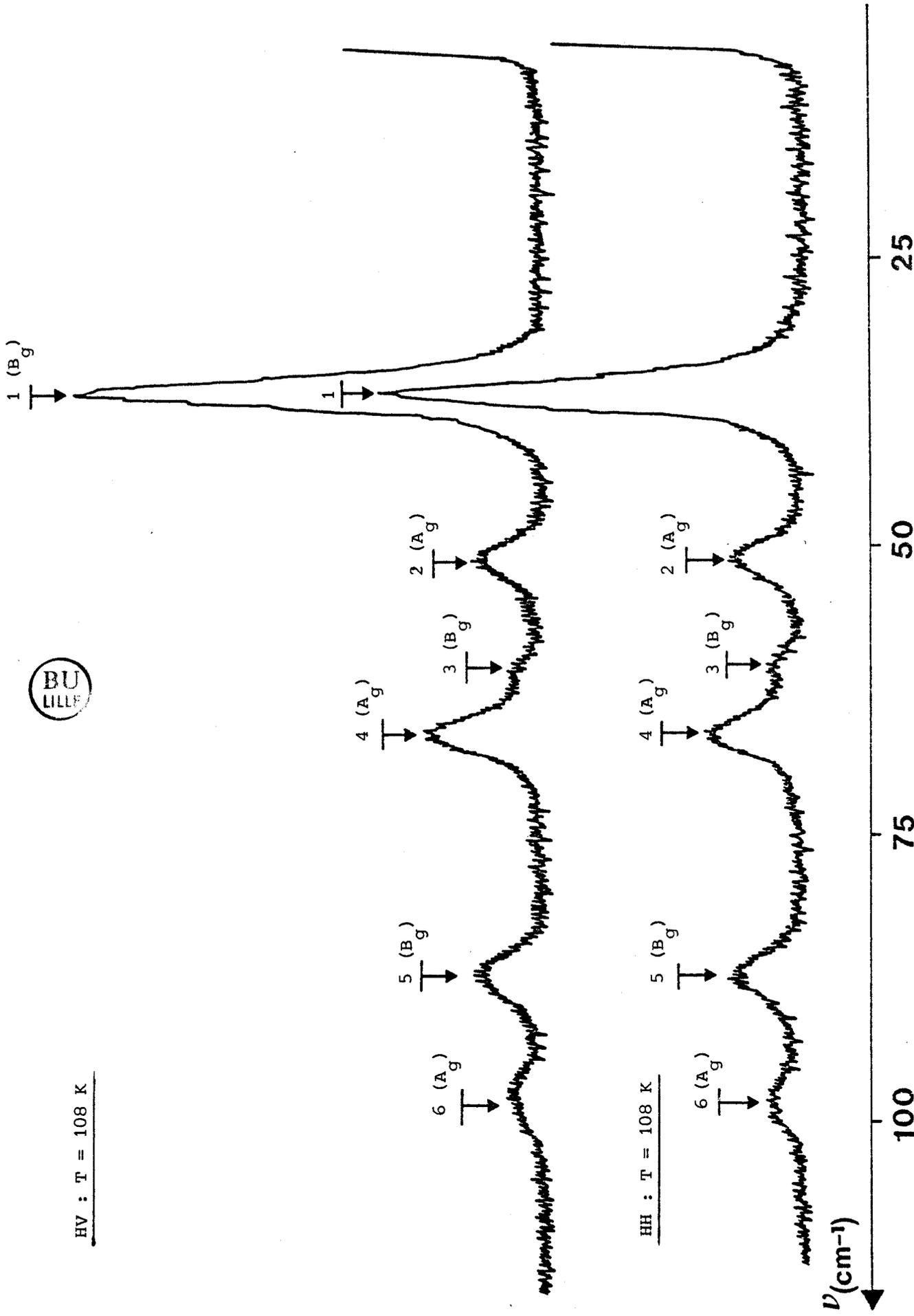


FIGURE VII.2.b : Spectres Raman de basse fréquence du 1-Cyanoadamantane basse température.



HV : T = 108 K

HH : T = 108 K

$D$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

lors des changements de polarisations. Les modes 1, 3 et 5 sont en effet plus intenses dans les polarisations VV et VH que dans les polarisations HV et HH, alors que le phénomène inverse est observé pour les modes 2, 4 et 6.

A partir de ces constatations, et compte tenu de la forme des tenseurs de polarisabilité Raman, nous attribuerons la symétrie  $A_g$  aux trois modes intenses en VV(VH) et dont les intensités diminuent significativement dans les deux autres polarisations (HH et HV). Nous attribuerons la symétrie  $B_g$  aux trois autres modes qui ont un comportement inverse. Nous verrons par la suite que le modèle dynamique confirmera cette attribution.

La mesure à  $T = 108K$  de la fréquence de ces six modes a donné les résultats suivants :

T = 108K	Symétrie	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
mode <u>1</u>	$B_g$	37.5
mode <u>2</u>	$A_g$	51.5
mode <u>3</u>	$B_g$	62.0
mode <u>4</u>	$A_g$	66.5
mode <u>5</u>	$B_g$	87.5
mode <u>6</u>	$A_g$	98.0

TABLEAU VII.2

VII.3.b - Evolution en fonction de la température de la fréquence et de la largeur des raies externes

L'expérience précédente nous ayant permis la détermination des symétries des modes externes de vibration, nous nous sommes alors attachés à définir les variations des largeurs et des fréquences de ces derniers avec la température. Cette étude a été réalisée sur des cristaux de

1-Cyanoadamantane hydrogénés et deutériés de plus grosse taille que ceux précédemment utilisés et en choisissant une configuration expérimentale qui présentait néanmoins l'avantage de pouvoir observer des spectres plus intenses que ceux obtenus dans la première expérience, et de nous placer ainsi dans des conditions de diffusion parasite minimum.

i) Composé hydrogéné

Les enregistrements ont été réalisés sur un monocristal de 1-Cyanoadamantane non orienté grâce au système de diffusion Raman classique. A partir de la température la plus basse qui ait pu être atteinte par la chambre basse température ( $T = 108\text{K}$ ), nous avons progressivement réchauffé l'échantillon étudié jusqu'à ce que celui-ci transite. L'évolution des spectres basse-fréquence obtenus lors de cette remontée en température est représenté sur la Fig.VII.3.

On constate que pour des températures inférieures à  $160\text{K}$ , les six modes externes apparaissent distinctement. Par contre, la variation avec la température de la fréquence des différents modes est telle que pour des valeurs de  $T$  supérieures à  $160\text{K}$ , il devient difficile de discerner ces six modes, et la détermination précise de la fréquence ( $\nu$ ) et de la largeur à mi-hauteur ( $\Gamma$ ) de ces derniers est alors délicate. Ce problème a toutefois pu être résolu en lissant les spectres basse fréquence à l'aide de modèles adaptés (chacun des pics est ajusté avec un modèle d'oscillateur amorti).

Les courbes de variation de  $\nu$  et de  $\Gamma$  avec la température sont représentées sur les figures VII.6.

ii) Composé deutérié

Les enregistrements par le système de diffusion Raman informatisé des spectres basse fréquence relatif au composé deutérié ont été réalisés sur un polycristal (obtenu par refroidissement d'un monocristal de 1-Cyanoadamantane élaboré dans sa phase plastique).

L'évolution de l'allure de ces spectres avec la température est semblable à celle obtenue pour le composé hydrogéné et est représentée sur la Fig.IV.4.

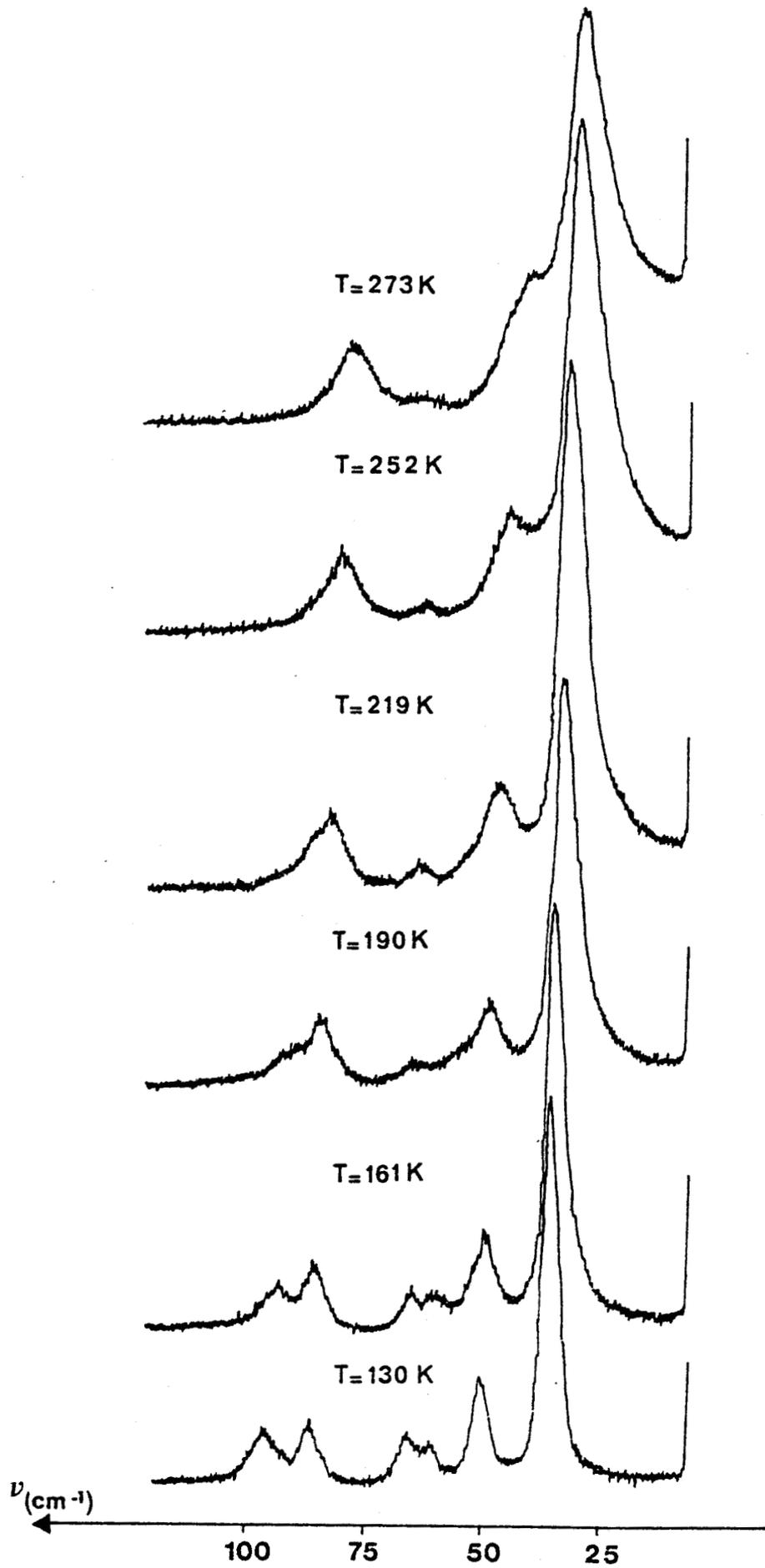


FIGURE VII.3 : Evolution avec la température du profil des spectres Raman de basse fréquence du Cyanoadamantane hydrogéné.

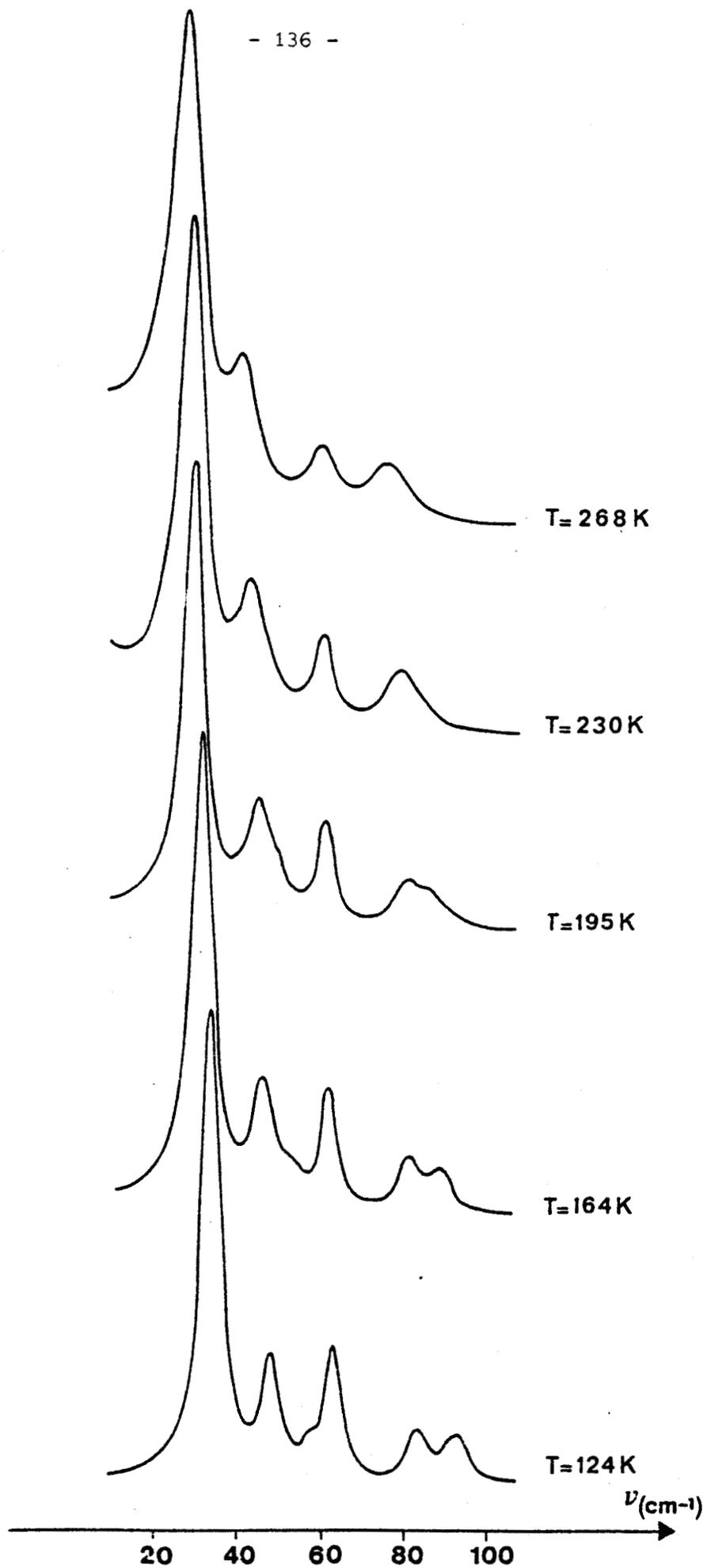


FIGURE VII.4 : Evolution avec la température du profil des spectres Raman de basse fréquence du 1-Cyanoadamantane deutérié.

CNAOM D

T=124 K

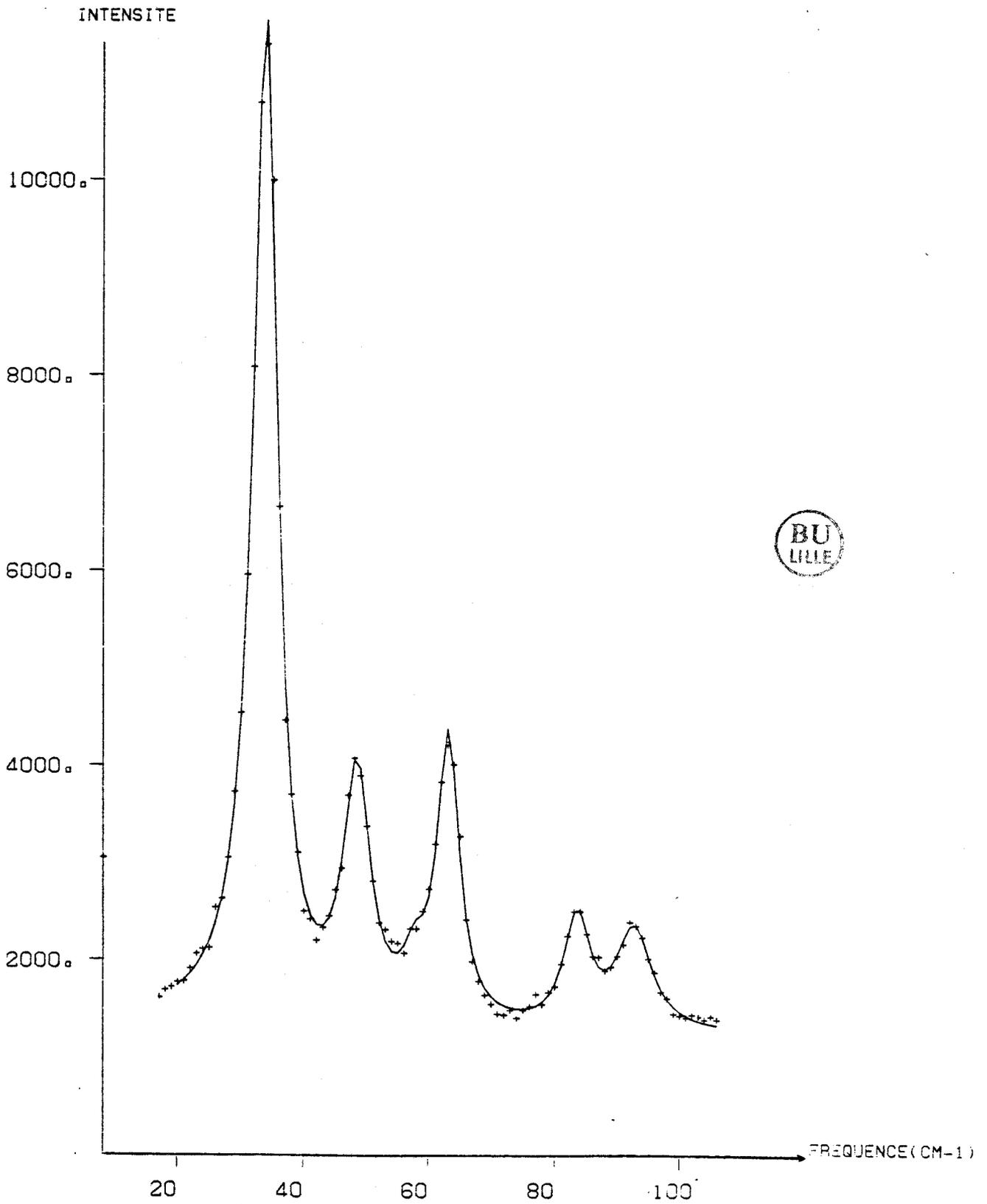


FIGURE VII.5 : Lissage des modes à l'aide d'un profil d'oscillateur amorti

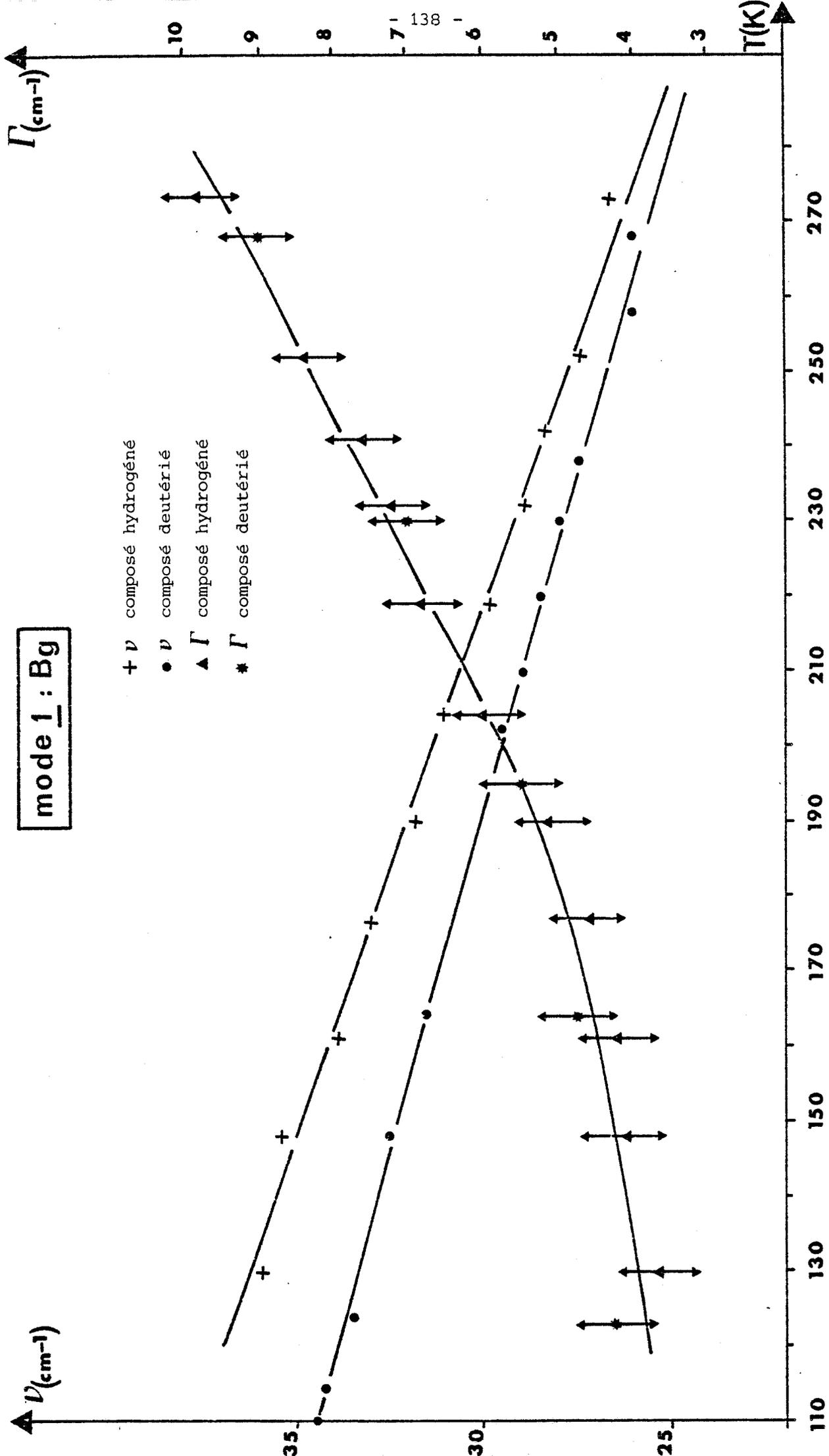


FIGURE VII.6.a : Evolution avec la température des composantes  $\nu^H$ ,  $\nu^D$ ,  $\Gamma^H$ , et  $\Gamma^D$  relatives au mode  $\bar{1}$  ( $B_g$ )

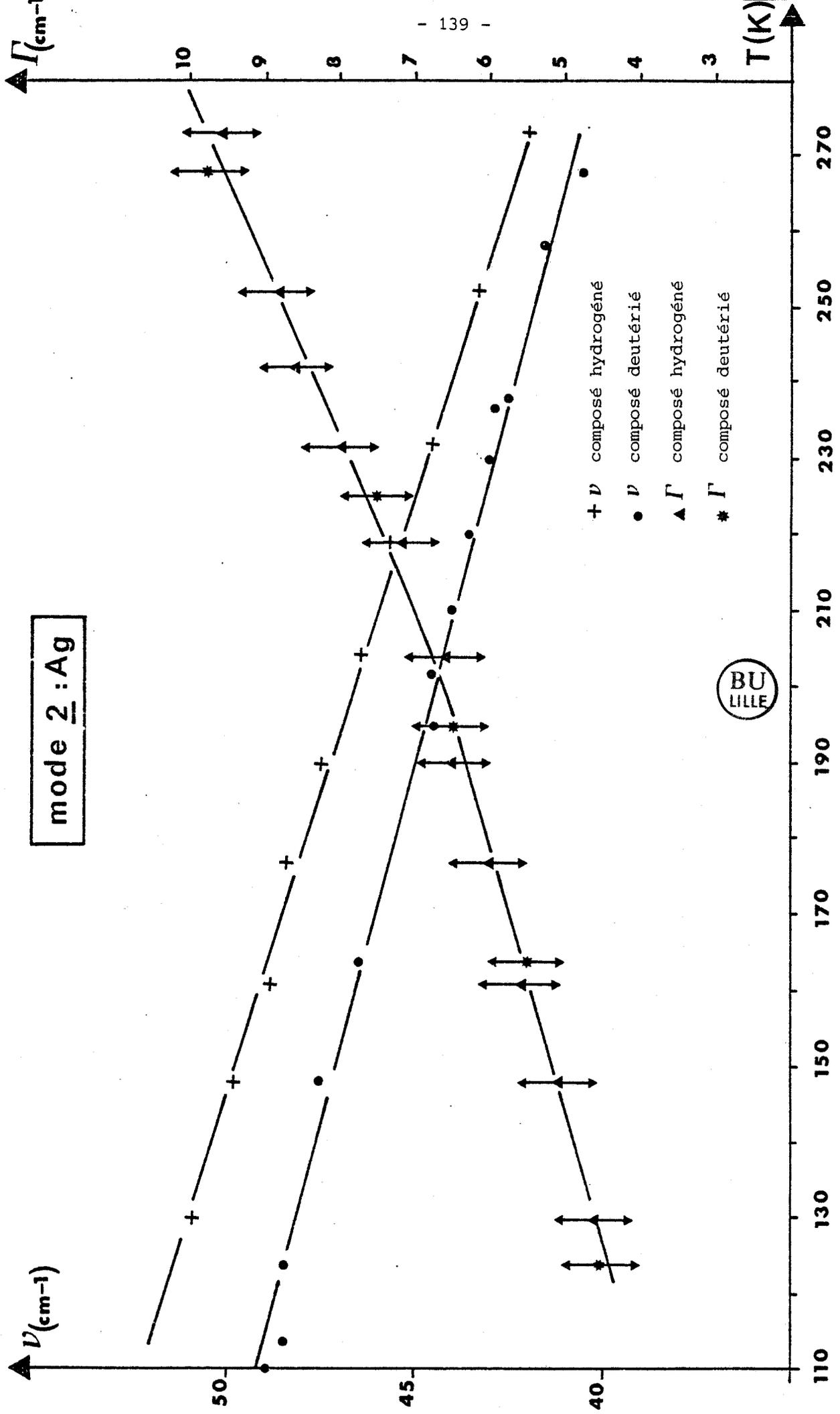
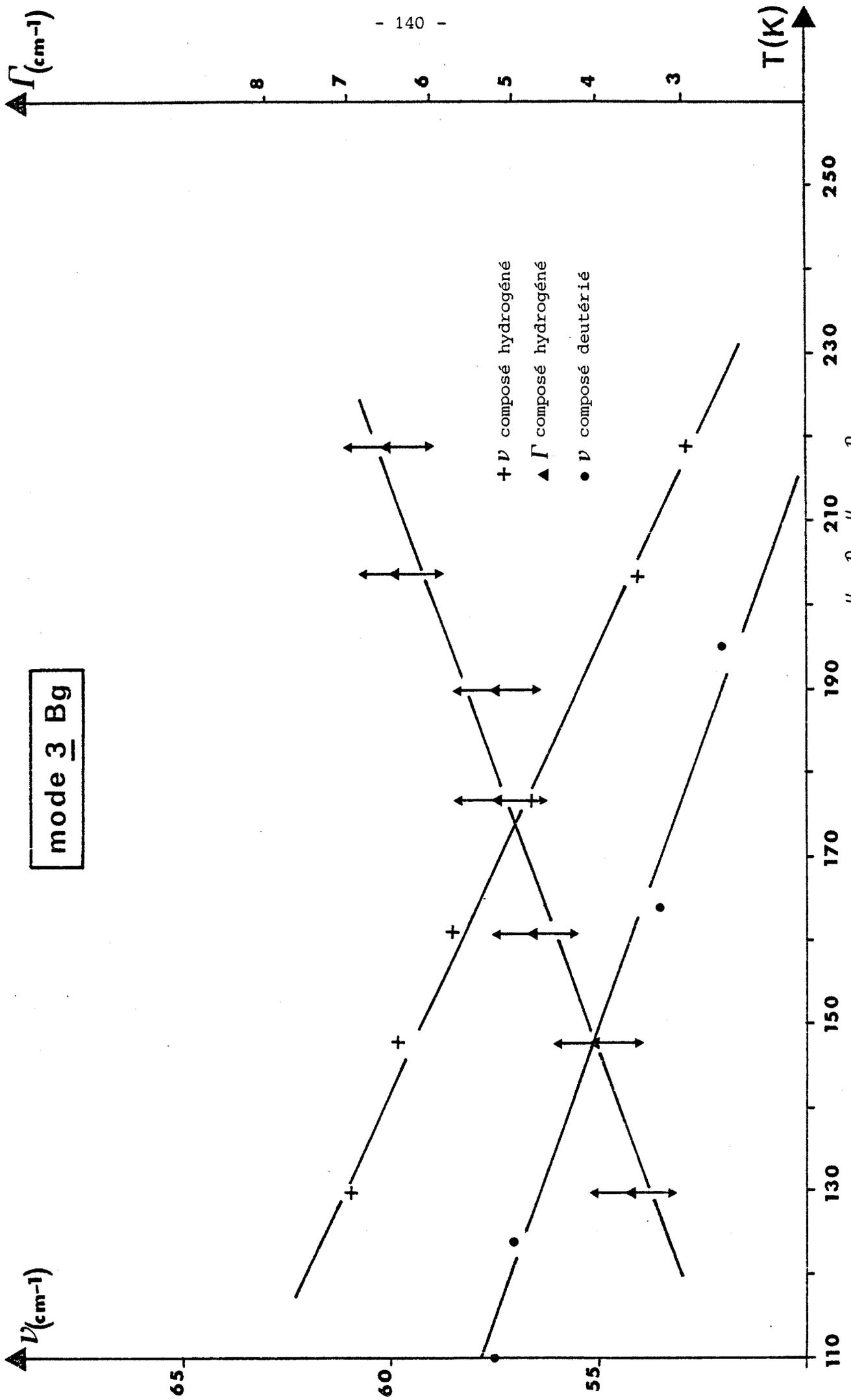


FIGURE VII.6.b : Evolution avec la température des composantes  $\nu^H, \nu^D, \Gamma^H$  et  $\Gamma^D$  relatives au mode 2 ( $A_g$ )



mode 3 Bg

FIGURE VII.6.c : Evolution avec la température des composantes  $\nu^H$ ,  $\nu^D$ ,  $\Gamma^H$ ,  $\Gamma^D$  relatives au mode 3 (B<sub>g</sub>).

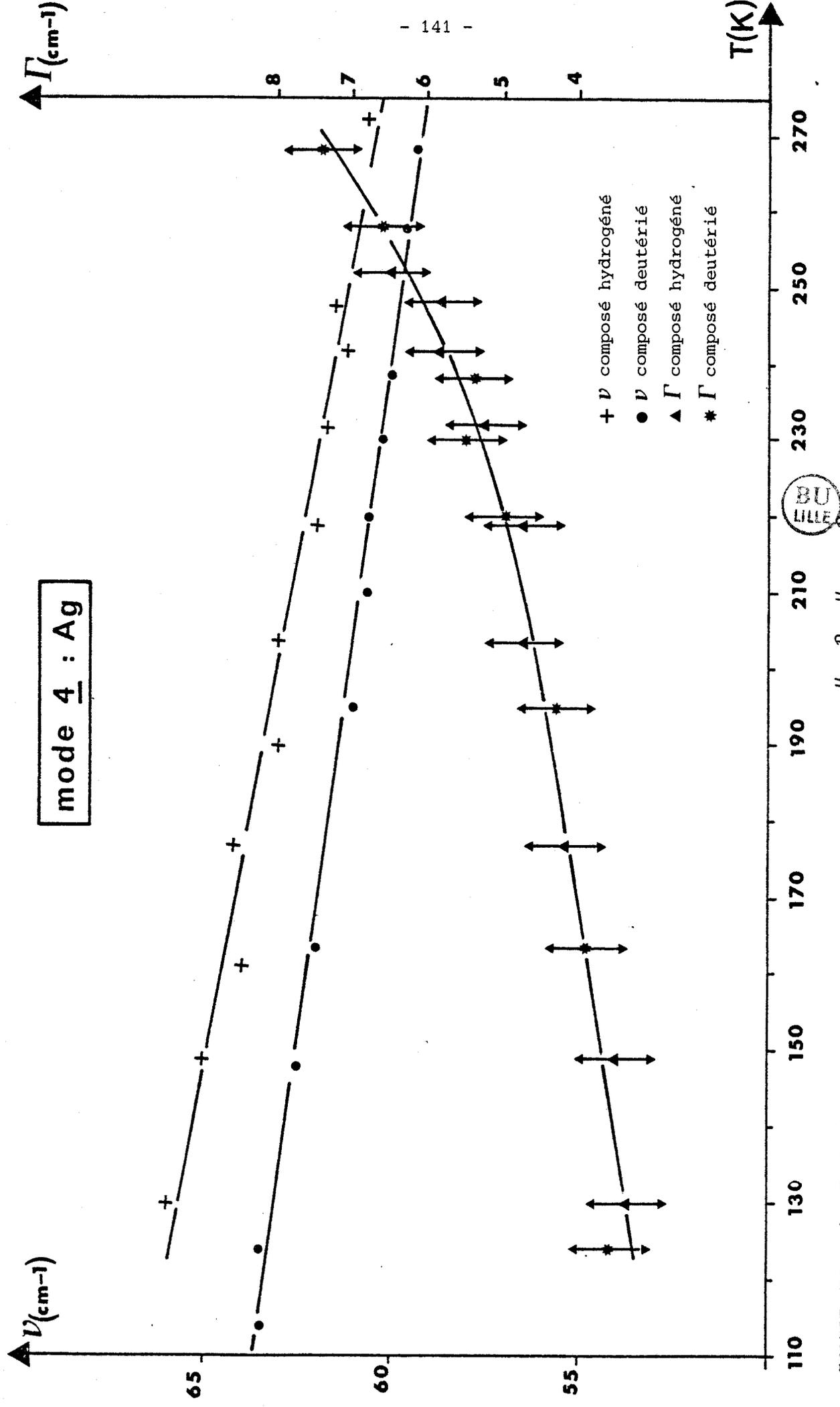


FIGURE VII.6.d : Evolution avec la température des composantes  $\nu^H$ ,  $\nu^D$ ,  $\Gamma^H$ , et  $\Gamma^D$  relatives au mode 4 ( $A_g$ )



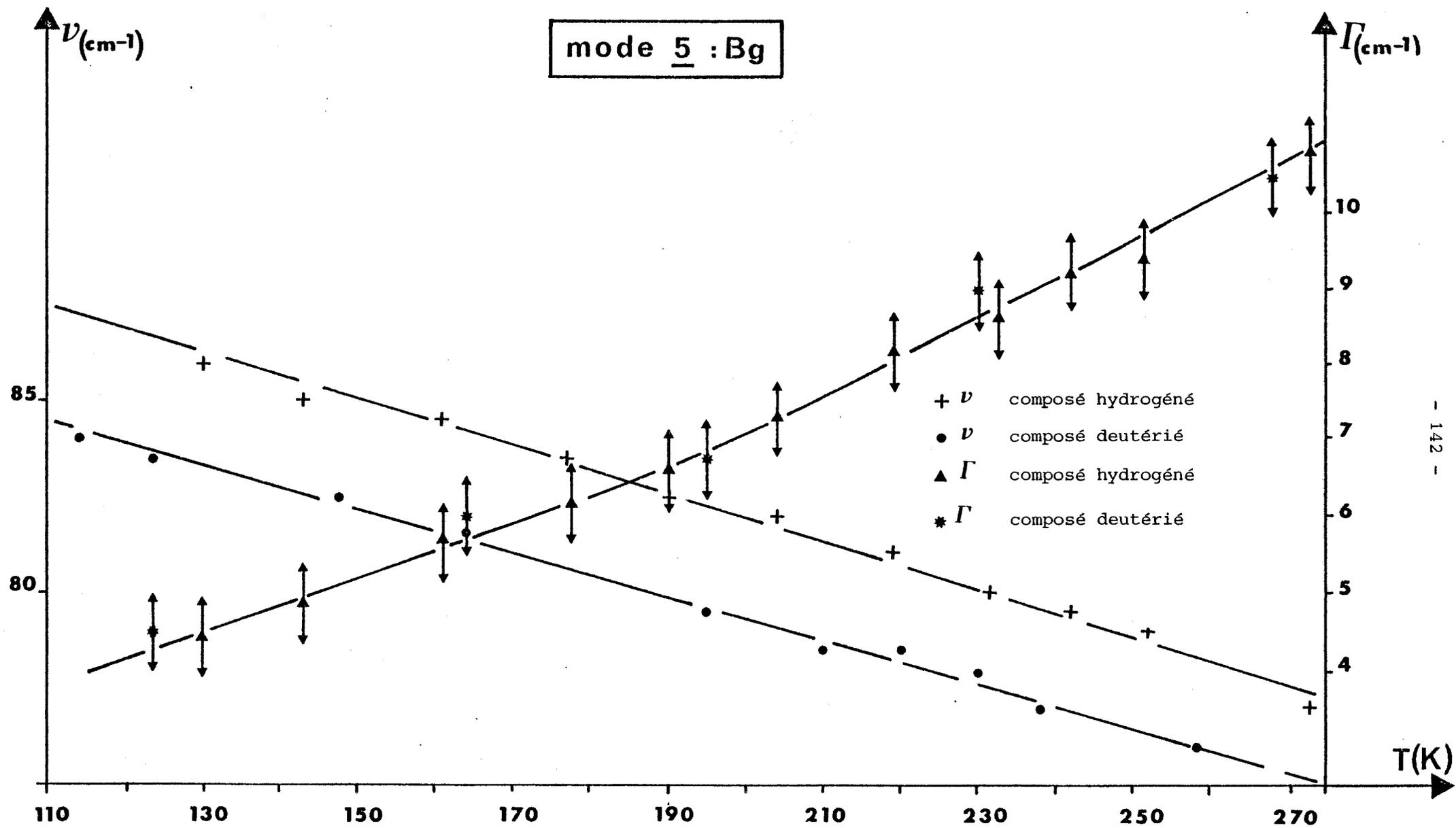


FIGURE VII.6.e : Evolution avec la température des composantes  $\nu^H$ ,  $\nu^D$ ,  $\Gamma^H$ , et  $\Gamma^D$  relatives au mode 5 (B<sub>g</sub>)

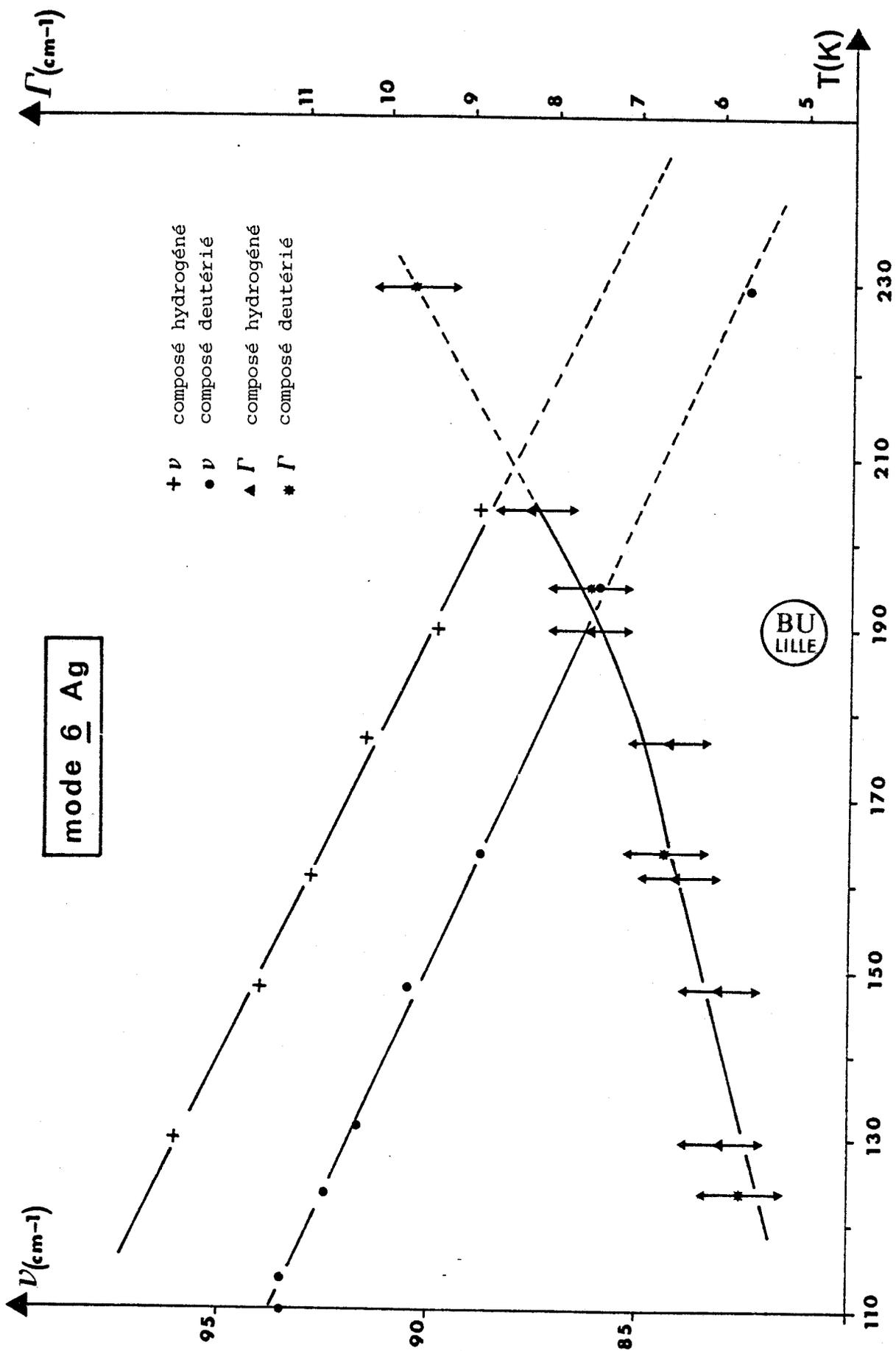


FIGURE VII.6.6 : Evolution avec la température des composantes  $\nu^H$ ,  $\nu^D$ ,  $\Gamma^H$ , et  $\Gamma^D$  relatives au modes 6 (A<sub>g</sub>)

L'échantillon étant polycristallin à la transition le monocristal se casse en une grande quantité de microcristaux), il est alors impossible de déterminer la symétrie de chacun des modes apparaissant dans les spectres, mais l'étude de l'évolution des fréquences et des largeurs de raies avec la température reste réalisable. A chaque température étudiée, il est néanmoins nécessaire, comme pour le produit hydrogéné, de déconvoluer les enregistrements obtenus afin d'extraire la contribution relative à chacun des modes. Un exemple de lissage de spectre par utilisation de profils d'oscillateurs amortis pour chacun des pics est montré sur la figure IV.5, et les courbes définissant la dépendance en température des fréquences et des largeurs de raies des six modes externes visibles en diffusion Raman sont représentées sur la Fig.VII.6.

L'interprétation de ces courbes relatives aux cristaux hydrogénés et deutériés sera effectuée au chapitre VIII à l'aide des théories classiques d'anharmonicité, mais on peut déjà remarquer que pour chacun des modes observés :

- l'évolution de la fréquence est linéairement décroissante avec la température dans l'intervalle de mesures considéré
- les largeurs de raies sont identiques pour les deux composés et augmentent d'autant plus que la température s'accroît.

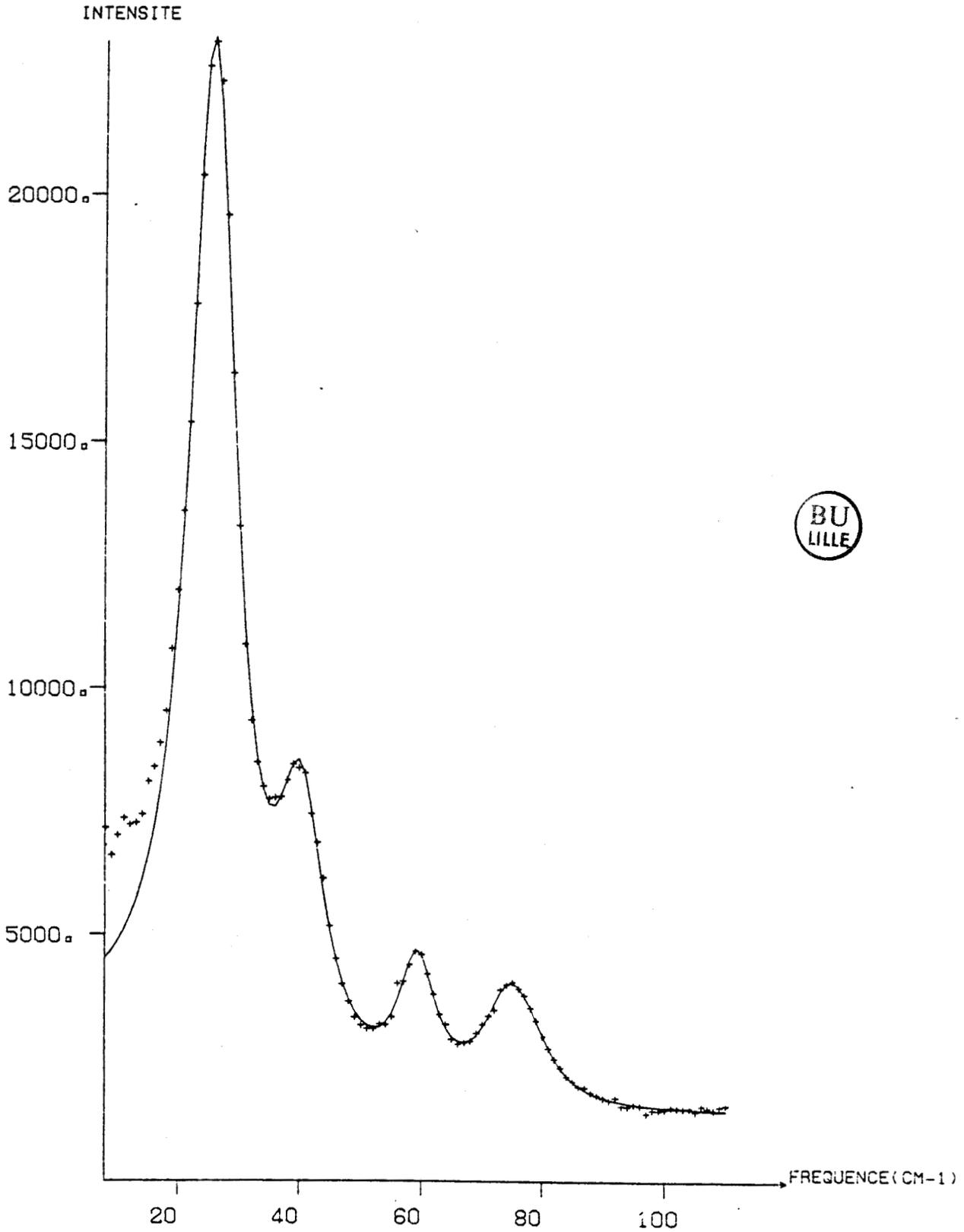
### VII.3.c - Variation en fonction de la température, de l'intensité des spectres au voisinage des très basses fréquences

L'examen des figures VII.3 et VII.4 montre que, lorsque la température s'élève, l'intensité des spectres aux fréquences inférieures à  $20 \text{ cm}^{-1}$  augmente, et que, le mode  $\underline{1}$  ( $B_g$ ) devient dissymétrique vers les basses fréquences.

De ce fait, pour les températures supérieures à 140K, le profil d'oscillateur amorti utilisé comme modèle pour chacun des modes observés ne suffit pas à restituer une allure correcte aux spectres expérimentaux (Fig. VII.7), et nous avons alors été obligé d'ajouter une contribution supplémentaire sous forme d'une composante quasi-élastique afin d'obtenir une meilleure déconvolution (Fig.VII.8).

CNADM D

T=268 K



BU  
LILLE

FIGURE VII.7 : Lissage à l'aide de profils d'oscillateurs amortis

CNADM D

T=268 K

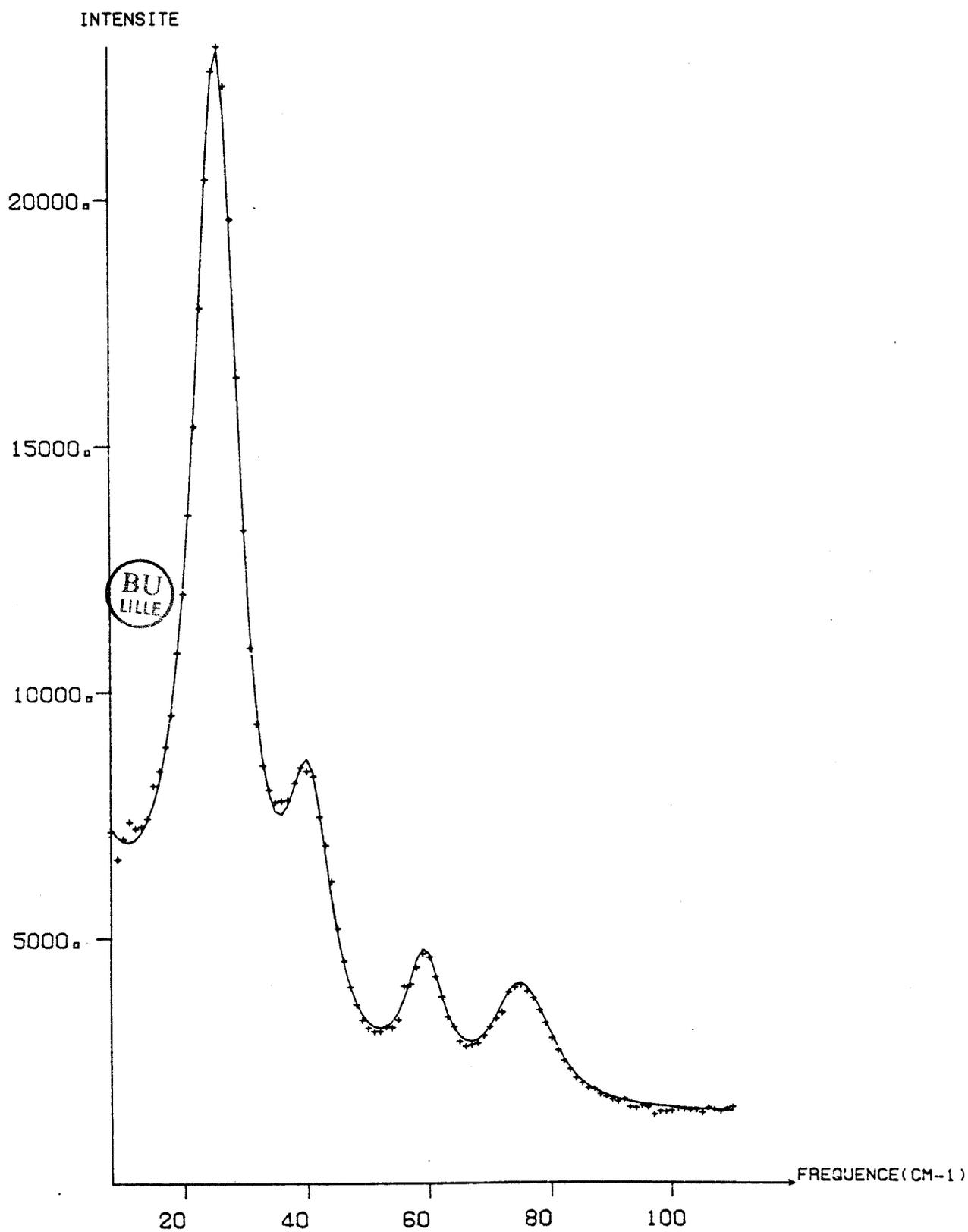


FIGURE VII.8 : Lissage à l'aide d'une composante centrale et d'oscillateurs amortis.

Malheureusement, la présence de la raie Rayleigh ne permet pas une détermination précise des paramètres (intensité au pic et largeur à mi-hauteur) de cette composante quasi-élastique que nous avons lissée avec un modèle de lorentzienne centrale.

Nous avons néanmoins pu étudier celle-ci de manière indirecte en suivant l'évolution avec la température de son intensité (renormée par rapport à la raie d'élongation de la liaison C ≡ N) mesurée à différentes fréquences  $\nu_j$  ( $\nu_1 = 9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 12 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_3 = 15 \text{ cm}^{-1}$ ).

L'évolution de cette intensité  $S(\nu_j, T)$  est représentée Fig.VII.9 dans le cas du 1-Cyanoadamantane deutérié pour les trois valeurs de  $\nu_j$  étudiées.

Considérons l'expression de  $S(\nu_j, T)$  sous la forme :

$$S(\nu_j, T) = A(n(\nu_j)+1) \cdot \frac{h\nu_j}{kT} \cdot \frac{1}{\nu_j^2 + \Gamma^2} \quad (\text{VII.11})$$

avec

$$n(\nu_j+1) = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_j}{kT}\right)}$$

Soit pour  $\nu_1$  et  $\nu_2$  :

$$S_1 = S(\nu_1, T) = A(n(\nu_1)+1) \frac{h\nu_1}{kT} \cdot \frac{1}{\nu_1^2 + \Gamma^2} \quad (\text{VII.12})$$

$$\Gamma^2 = \left[ \frac{A}{S_1} (n(\nu_1)+1) \frac{h\nu_1}{kT} \right] - \nu_1^2 \quad (\text{VII.13})$$

$$S_2 = S(\nu_2, T) = A(n(\nu_2)+1) \frac{h\nu_2}{kT} \cdot \frac{1}{\nu_2^2 + \Gamma^2} \quad (\text{VII.14})$$

$$\Gamma^2 = \left[ \frac{A}{S_2} (n(\nu_2)+1) \frac{h\nu_2}{kT} \right] - \nu_2^2 \quad (\text{VII.15})$$

à toutes températures on a (VII.13) = (VII.15) ; ce qui donne :

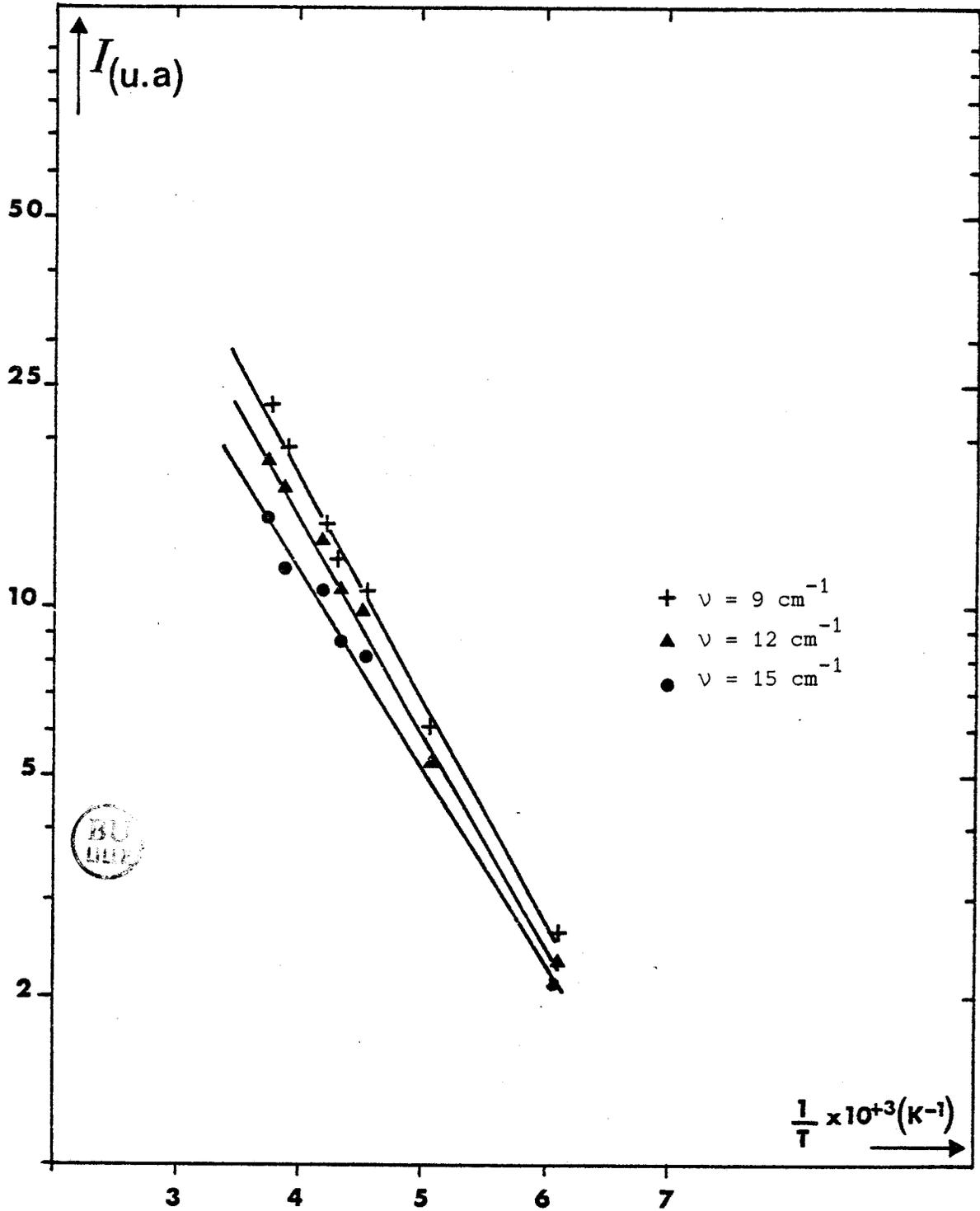


FIGURE VII.9 : Evolution de l'intensité de la composante centrale mesurée à différentes fréquences.

$$A = \frac{v_1^2 - v_2^2}{\frac{(n(v_1)+1)}{S_1} \frac{hv_1}{kT} - \frac{(n(v_2)+1)}{S_2} \frac{hv_2}{kT}} \quad (\text{VII.16})$$

on peut alors définir la variation de A avec la température (Fig.VII.10). Cette loi peut s'écrire expérimentalement comme :

$$A = \alpha T + \gamma \quad \text{avec } \alpha \neq 42 \quad (\text{VII.17})$$

$$\gamma \neq -5740$$

Pour les basses températures l'évaluation de  $S_1(v,T)$  et  $S_2(v,T)$  est très délicate et peut entraîner des erreurs importantes sur la détermination de A. C'est pour cette raison que dans notre étude, nous nous sommes limités aux points les plus significatifs ( $T > 195K$ ).

La connaissance de A pour une température donnée permet alors la détermination de  $\Gamma$  à cette température donnée en utilisant (VII.13) ou (VII.15).

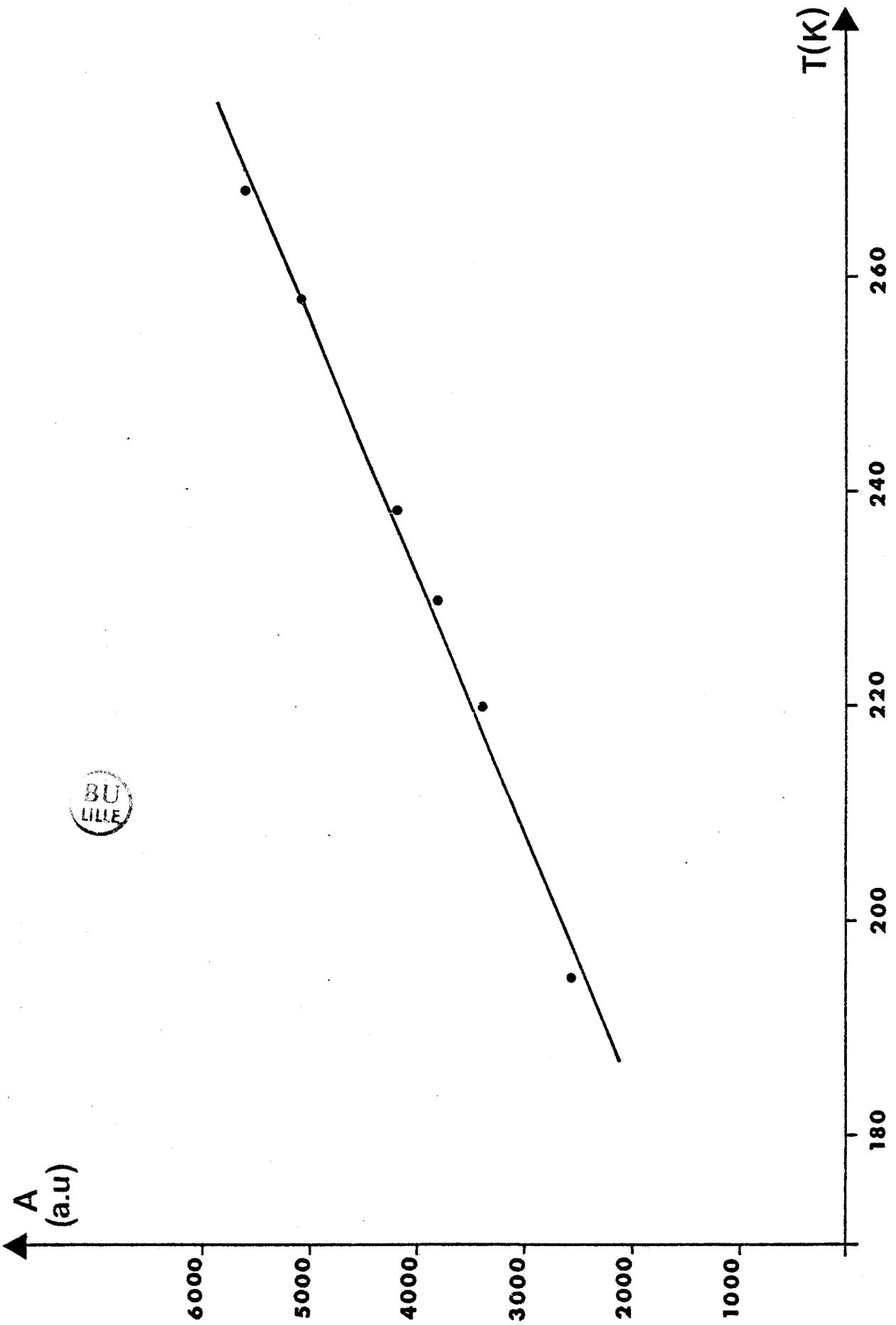
$$\Gamma = \left[ A \frac{n(v_j)+1}{S_j} \frac{hv_j}{kT} - v_j^2 \right]^{1/2} \quad j = 1 \text{ ou } 2 \quad (\text{VII.18})$$

L'évolution de  $\Gamma$  avec la température est reportée sur la figure VII.11. Une étude analogue, faite en utilisant la troisième fréquence  $v_3 = 12 \text{ cm}^{-1}$  (permettant de former les couples  $(v_1, v_3)$  et  $(v_2, v_3)$ ) a donné des résultats comparables quant aux variations de A et de  $\Gamma$  avec la température.

La conjugaison de ces deux variations indique :

- i) que le nombre de "diffuseurs" participant au processus mis en jeu diminue avec la température
- ii) que le temps de relaxation  $\tau$  relatif au mouvement observé diminue avec la température. le comportement de ce temps de relaxation est particulier car il n'est assimilable ni à un temps de résidence, qui lui augmente quand T diminue de manière proportionnelle à  $\exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)$  ; ni à un temps de saut dont la loi de variation est en  $(T)^{-1/2}$ .

Dans la phase basse température du 1-Cyanoadamantane, les mesures de RMN ont montré la persistance d'un mouvement de réorientation uniaxiale de basse fréquence entre deux positions indiscernables. D'autre part, les résultats structuraux indiquent que l'encombrement stérique est important, et cette réorientation n'est alors possible que s'il y a déformation de la cage



BU  
LILLE

FIGURE VII.10 : Evolution du paramètre A avec la température.

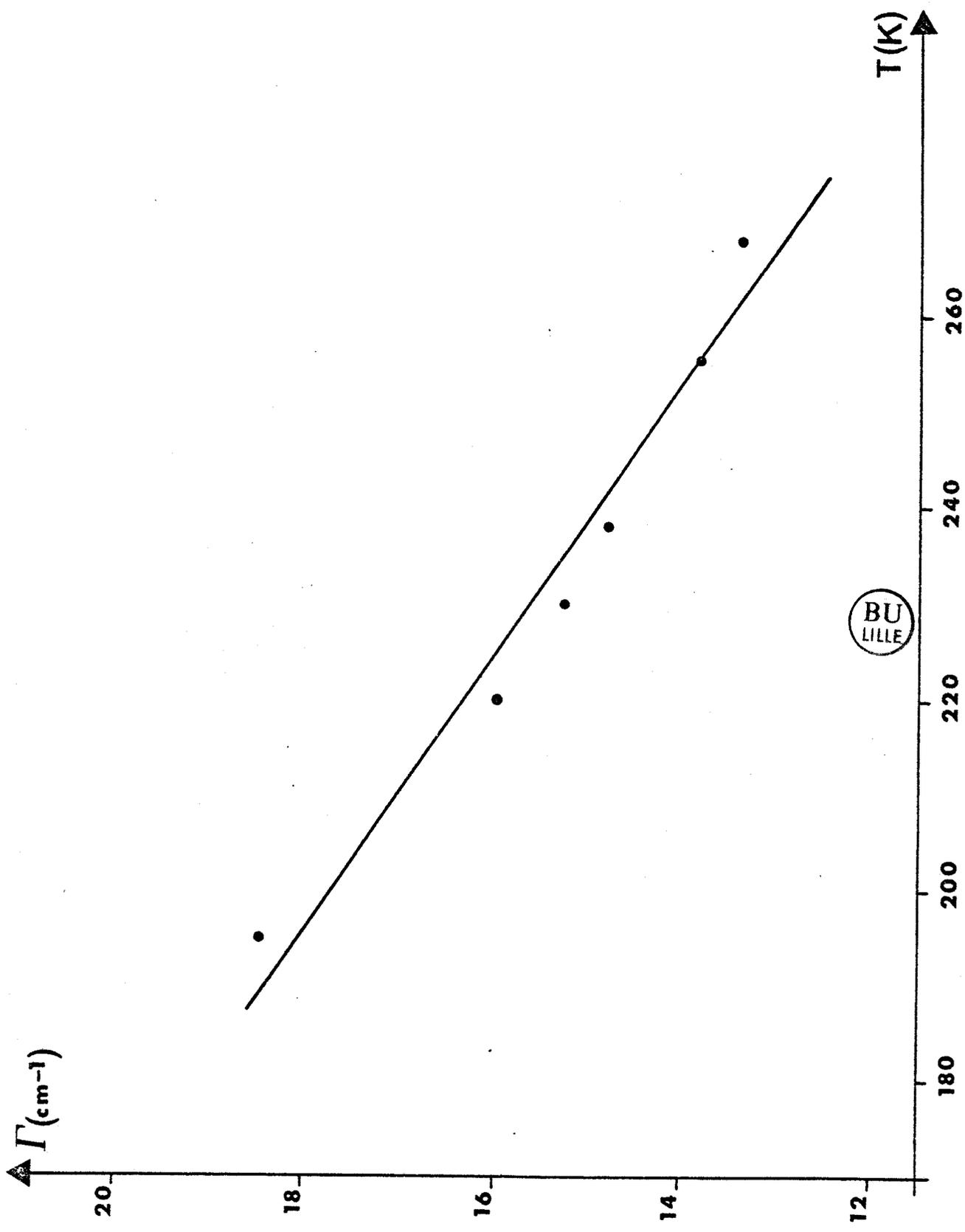


FIGURE VII.11 : Evolution de la largeur de la composante centrale avec la température.

moléculaire. Nous pensons qu'une origine possible de la composante quasi-élastique que nous observons est liée à la déformation et au retour à l'équilibre de la cage moléculaire. Cette interprétation permet en effet d'expliquer les résultats expérimentaux suivants :

i) la diminution de la probabilité d'apparition de ce mouvement (donc de A) avec la température, en liaison avec la décroissance de l'activation de la réorientation avec la température.

ii) le retour à l'équilibre d'autant plus rapide que la température décroît, en relation avec le nombre de molécules en rotation.

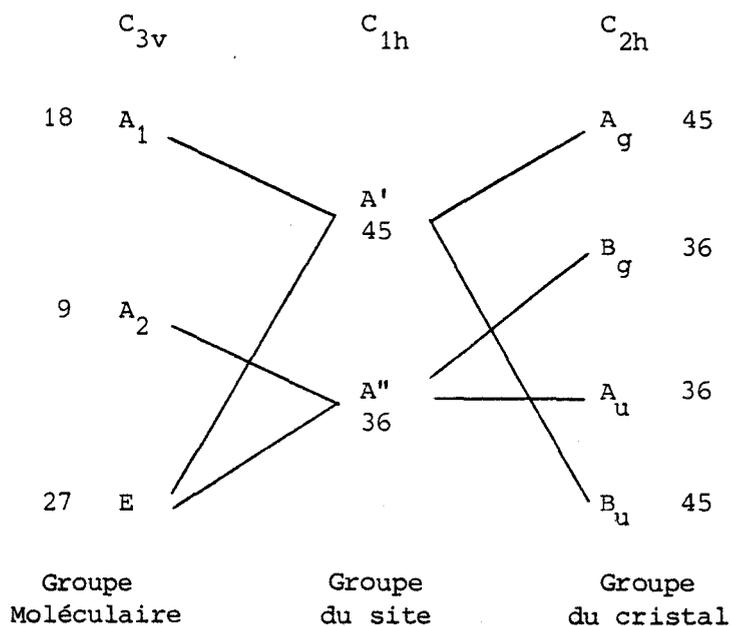
VII.3.d - Etude de la variation avec la température des modes de déformation de la molécule de 1-Cyanoadamantane

La molécule de 1-Cyanoadamantane présente deux raies caractéristiques de vibration du groupement  $C \equiv N$

a) la raie d'élongation du  $C \equiv N$  au voisinage de  $\nu = 2233 \text{ cm}^{-1}$  de symétrie  $A_1$

b) la raie de déformation (bending) du  $C \equiv N$  au voisinage de  $150 \text{ cm}^{-1}$  de symétrie E (Fig.VII.15.a et VII.17.a).

Compte tenu de l'abaissement de la symétrie du site par rapport à la symétrie moléculaire dans la phase basse température, la dégénérescence des raies de symétrie E est levée. Le diagramme de corrélation entre groupe moléculaire, groupe du site, et groupe cristallin est le suivant :



Ce diagramme montre que deux modes de vibrations mettant en jeu les déformations du "bending" des deux molécules de la maille primitive seront actifs en diffusion Raman ( $A_g$  et  $B_g$ ) et deux autres seront actifs en absorption infra rouge ( $A_u$  et  $B_u$ ).

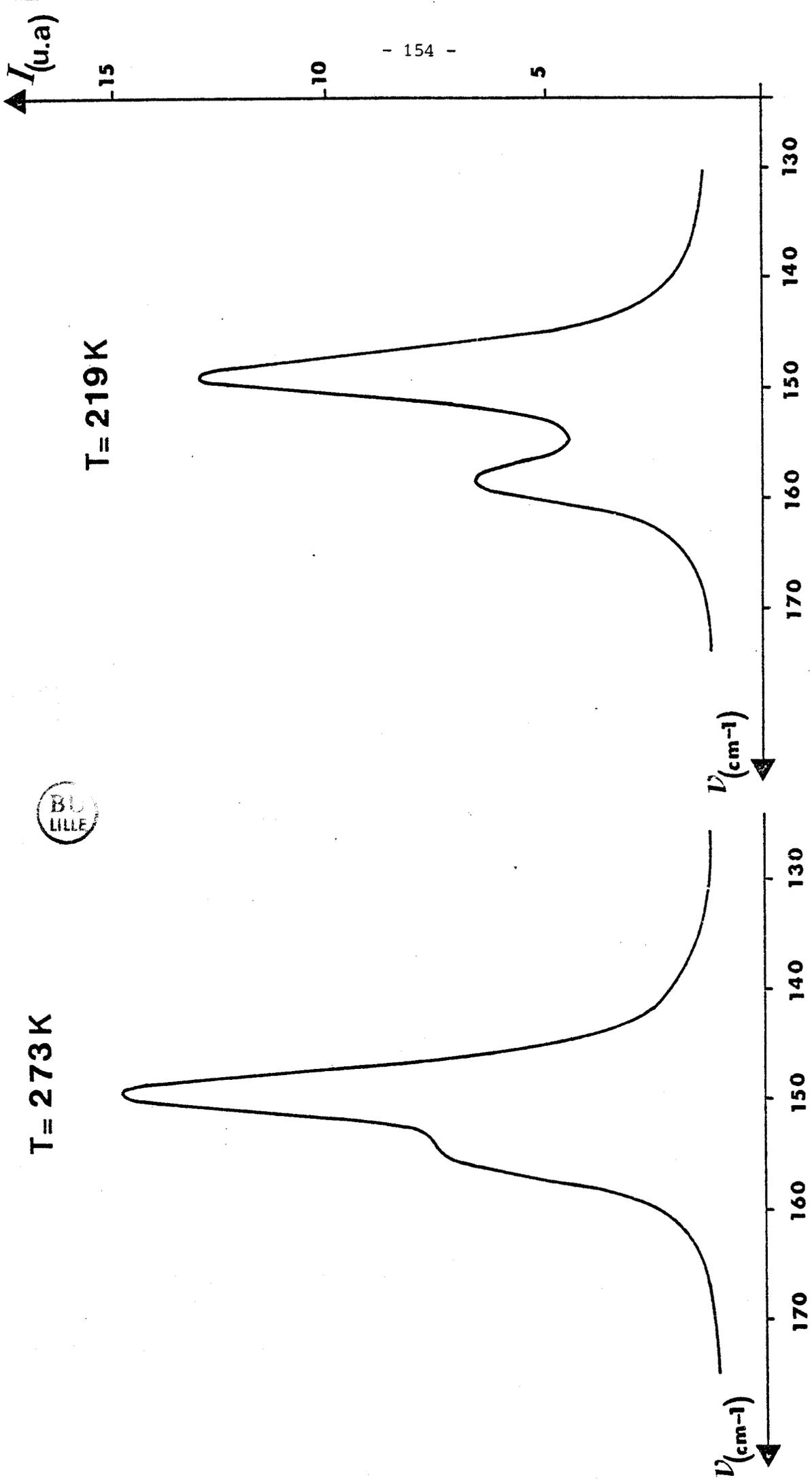
Un des buts de notre travail est d'apporter des renseignements sur la structure et la conformation locale des molécules dans les phases plastique et "cristal vitreux" du 1-Cyanoadamantane. Dans ces deux phases, la symétrie moyenne est  $F.m\bar{3}m$  avec quatre molécules par maille élémentaire. On doit donc trouver dans le spectre Raman, une seule raie de déformation au voisinage de  $150 \text{ cm}^{-1}$ . En fait, si on observe bien une raie unique, celle-ci est large pour un mode interne ( $\Gamma \neq 10 \text{ cm}^{-1}$ ) et dissymétrique vers les hautes fréquences (Fig.VII.15.a et VII.17.a)

Une explication de cette dissymétrie peut être recherchée dans un effet d'élargissement inhomogène lié aux différents environnements locaux d'une molécule, environnements locaux qui reflètent dans plusieurs cas de phase plastique l'ordre de la phase basse température, d'où l'intérêt d'une étude des raies de vibrations associées aux modes de "bending" dans la phase basse température.

Un autre point qui suggère l'étude précise de ces modes est la participation de ce mouvement de déformation au processus de réorientation de la molécule. En effet, dans la phase plastique, ce mode peut, du fait de sa géométrie, se coupler aux réorientations du dipole  $C \equiv N$  ou aux réorientations uniaxiales et favoriser ainsi ces deux types de mouvements (Cette possibilité de couplage pouvant également faciliter la réorientation uniaxiale dans la phase basse température | 2 |).

L'analyse des spectres Raman de la phase II du 1-Cyanoadamantane en fonction de la température montre effectivement la présence de deux pics dans la région de  $150 \text{ cm}^{-1}$ , ces derniers étant de mieux en mieux séparés à mesure que la température décroît (Fig.VII.12).

L'une des fréquences de ce doublet dont chacune des composantes peut être lissée à l'aide d'un profil d'oscillateur amorti (Fig.IV.13) reste constante avec la température, alors que l'autre croît à mesure que T diminue (Fig.VII.14).



BU  
LILLE

FIGURE VII.12.a : Evolution du doublet du "bending" en fonction de la température.

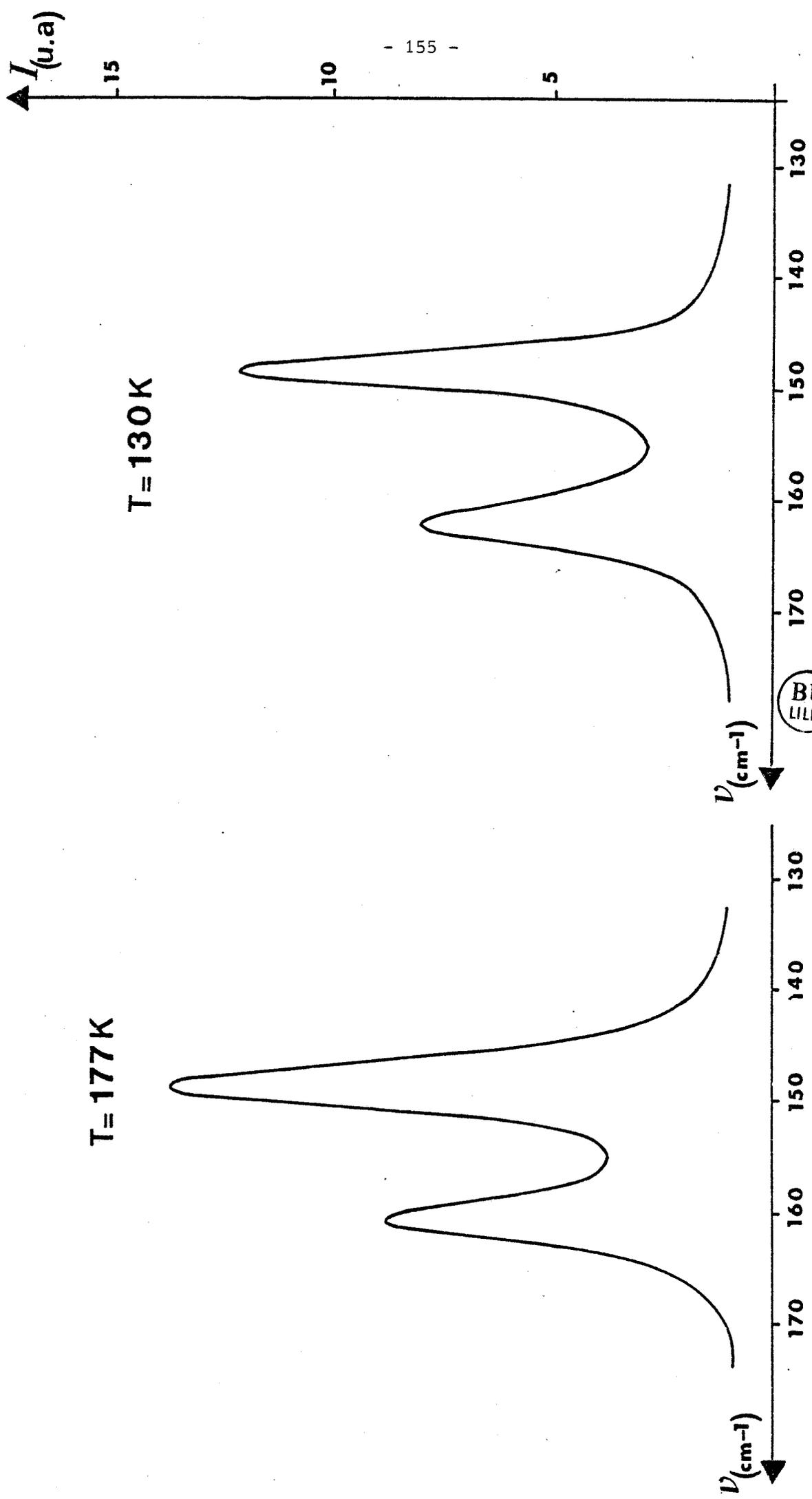


FIGURE VII.12.b : Evolution du doublet du "bending" en fonction de la température.

CN ADN D

T = 258 K

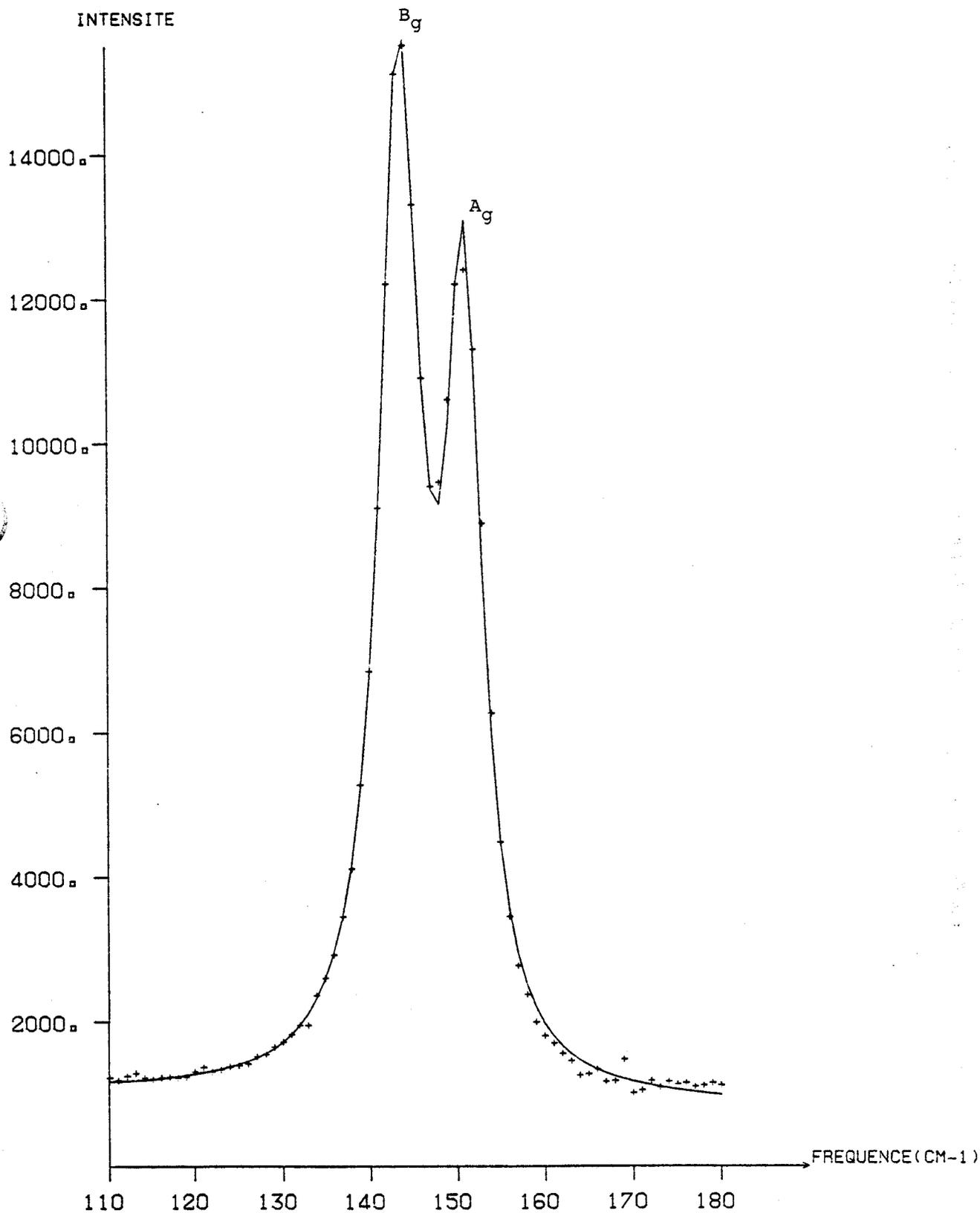
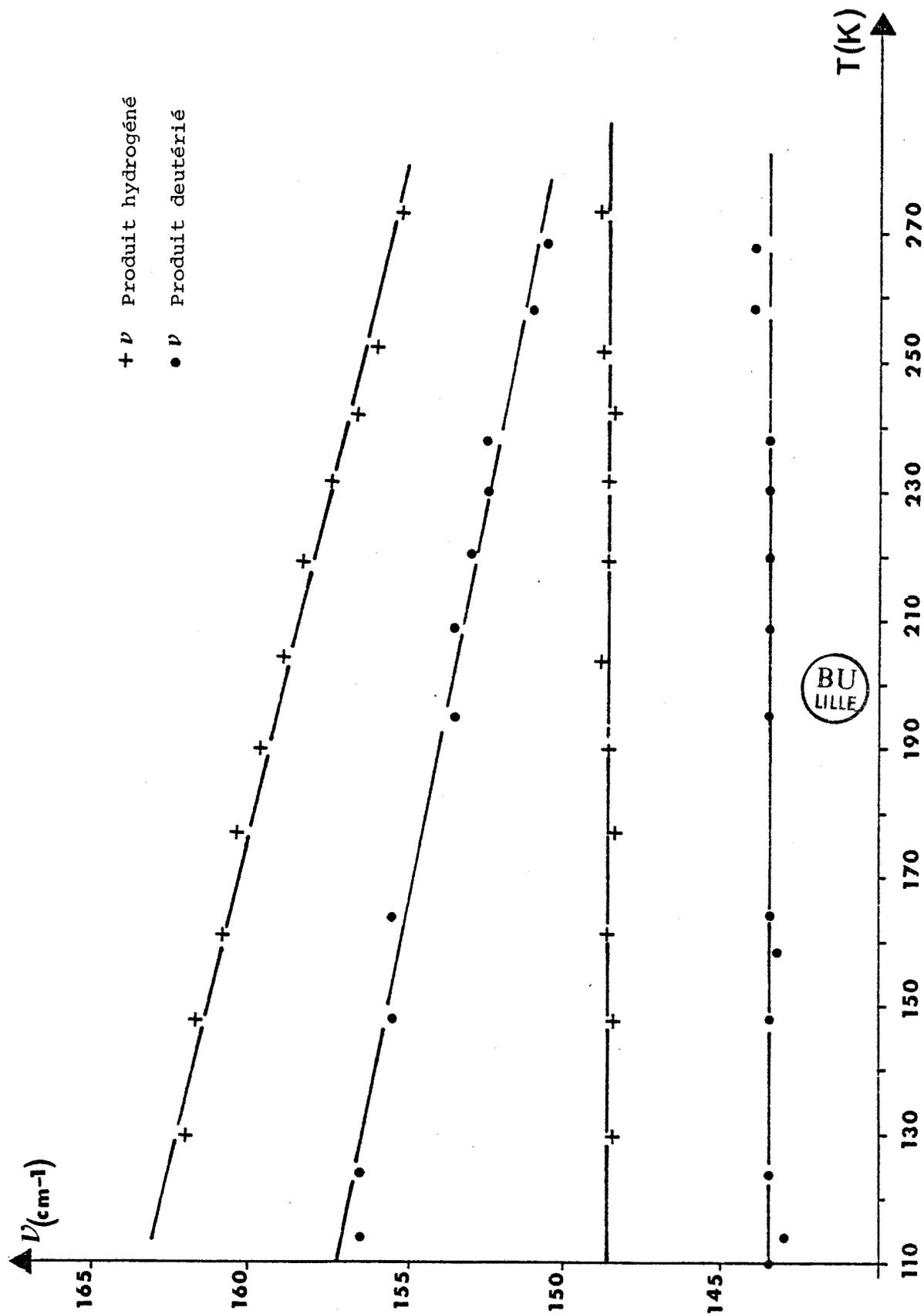


FIGURE VII.13 : Lissage à l'aide de deux oscillateurs amortis.

FIGURE VII.14 : Evolution des fréquences du doublet de "bending" avec la température.



La comparaison des spectres obtenus dans la phase I à  $T = 295\text{K}$  et dans la phase II à  $T = 272\text{K}$  (Fig.VII.15) permet de constater que le profil du spectre de la phase plastique peut être décrit par l'enveloppe des deux modes de la phase monoclinique. Ce fait apporte un argument expérimental important pour étayer l'idée que l'ordre local de la phase plastique du 1-Cyanoadamantane est en fait le reflet de l'ordre de la phase basse température.

Dans la phase "cristal vitreux" étudiée par J.P. ROLLAND | 7 | la raie du "bending" du  $\text{C} \equiv \text{N}$  présente un profil identique à celui de la phase plastique. On note toutefois que la dissymétrie de la raie est plus importante et que sa largeur est constante avec la température (Fig.VII.16).

Ces arguments ne permettent pas de conclure sur l'ordre local de cette phase "cristal vitreux" car le fait que le "splitting" ait augmenté par rapport à la phase plastique laisse penser à un ordre local monoclinique alors que cette hypothèse est infirmée à la fois par la variation constante de la raie de déformation de la liaison  $\text{C} \equiv \text{N}$  avec la température, et par l'impossibilité de lisser le spectre de la phase vitreuse à partir des paramètres déterminés à la même température dans la phase monoclinique (Fig. VII.17).

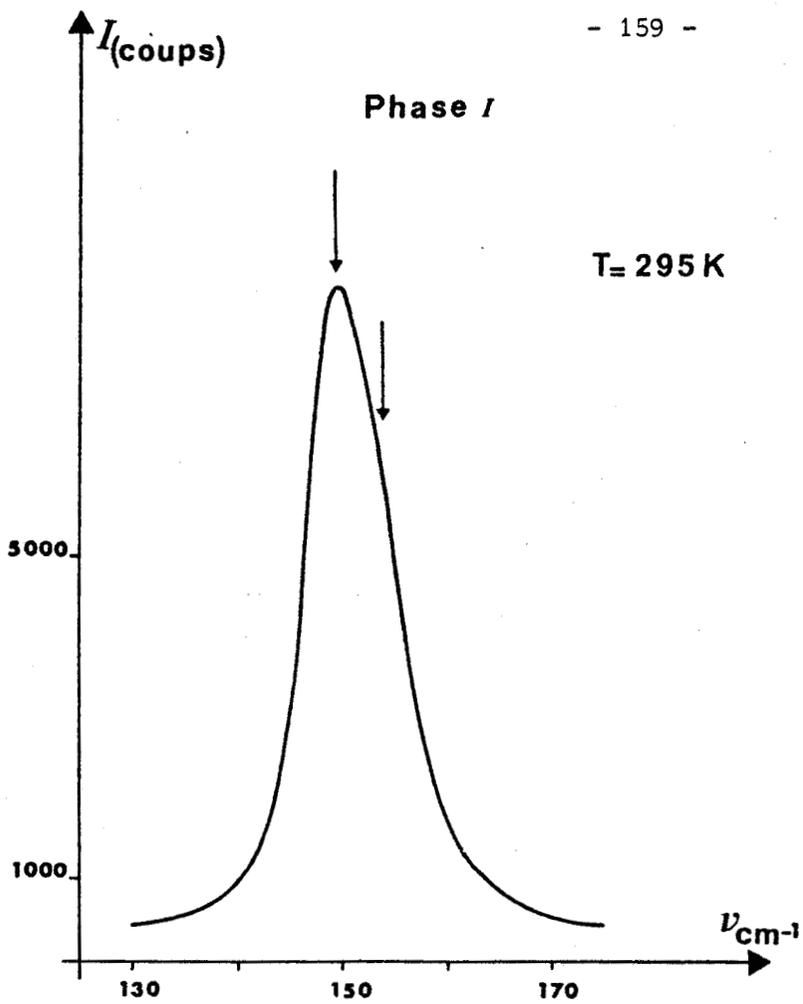


FIGURE VII.15.a : Profil de la raie du "bending" dans la phase plastique

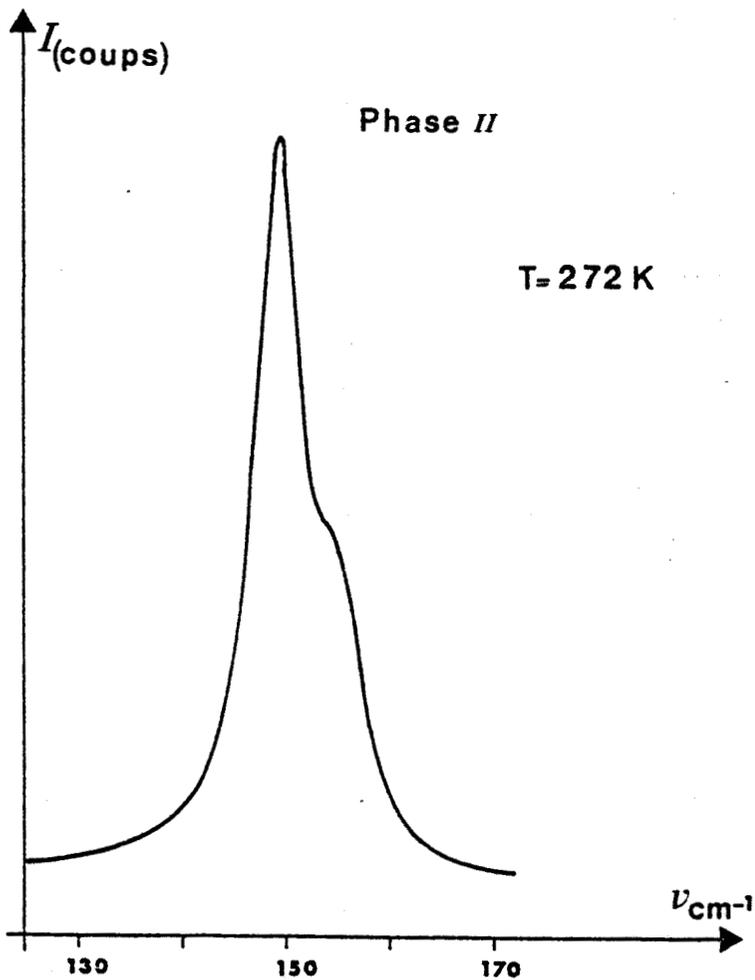


FIGURE VII.15.b : Profil de la raie du "bending" dans la phase monoclinique

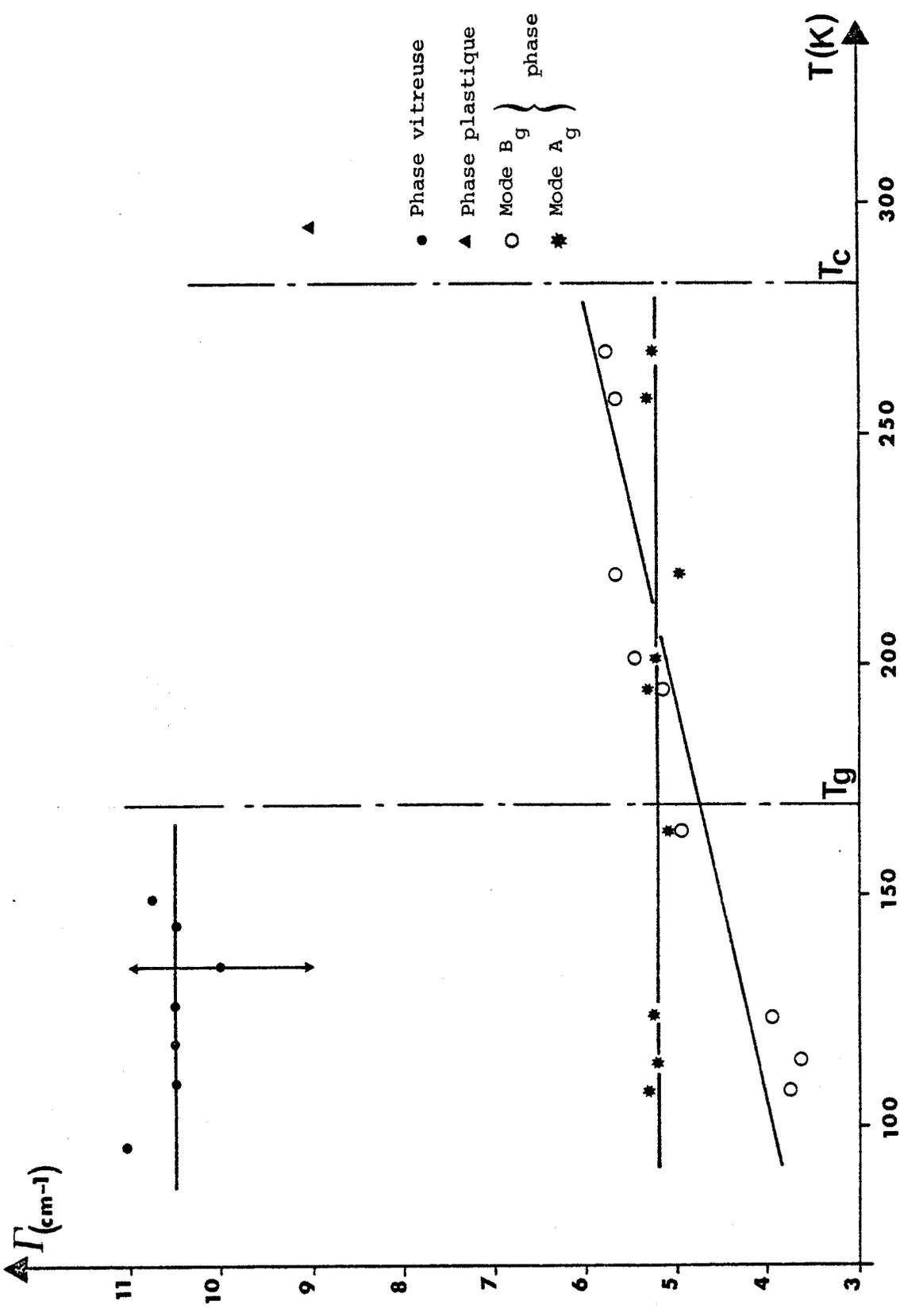


FIGURE VII.16 : Evolution en fonction de la température de la largeur de la raie de "bending" dans la phase vitreuse (●), et des largeurs des deux composantes du "bending" dans la phase monoclinique (○). Le triangle (▲) représente la largeur dans la phase plastique.

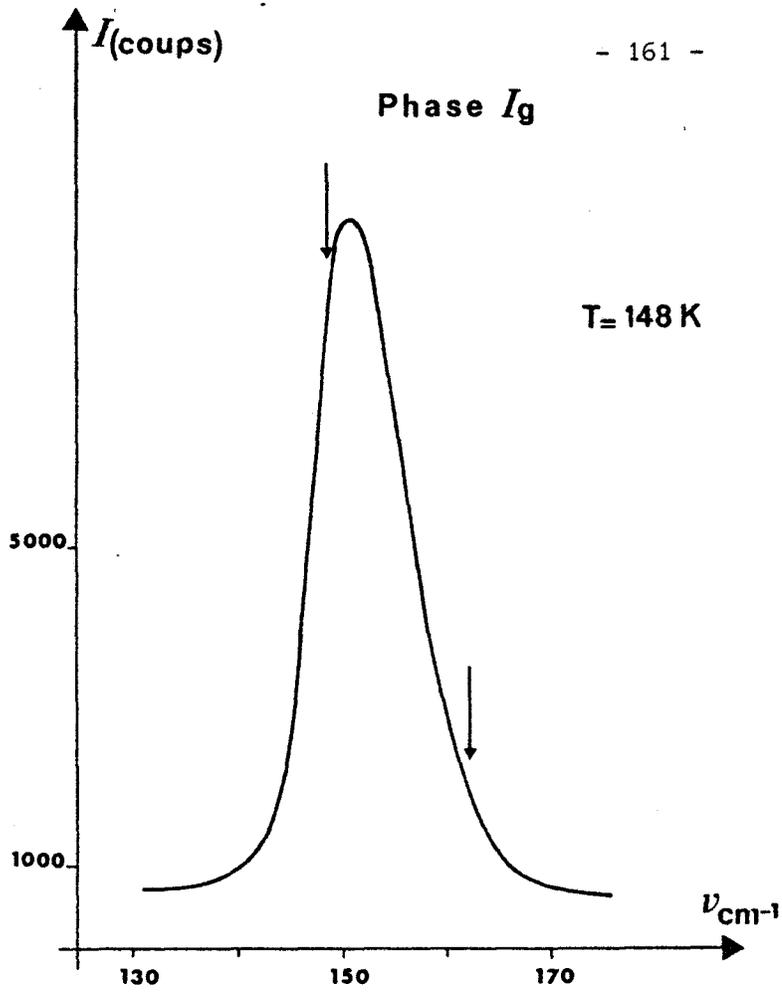


FIGURE 17.a : Profil de la raie de "bending" dans la phase vitreuse.

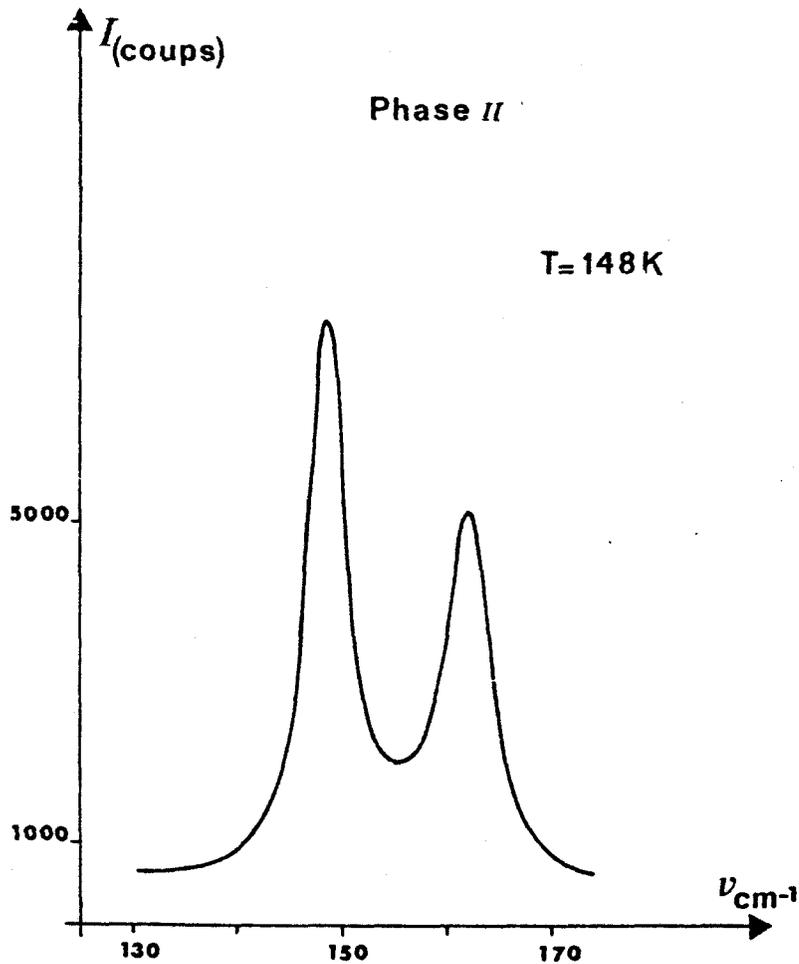
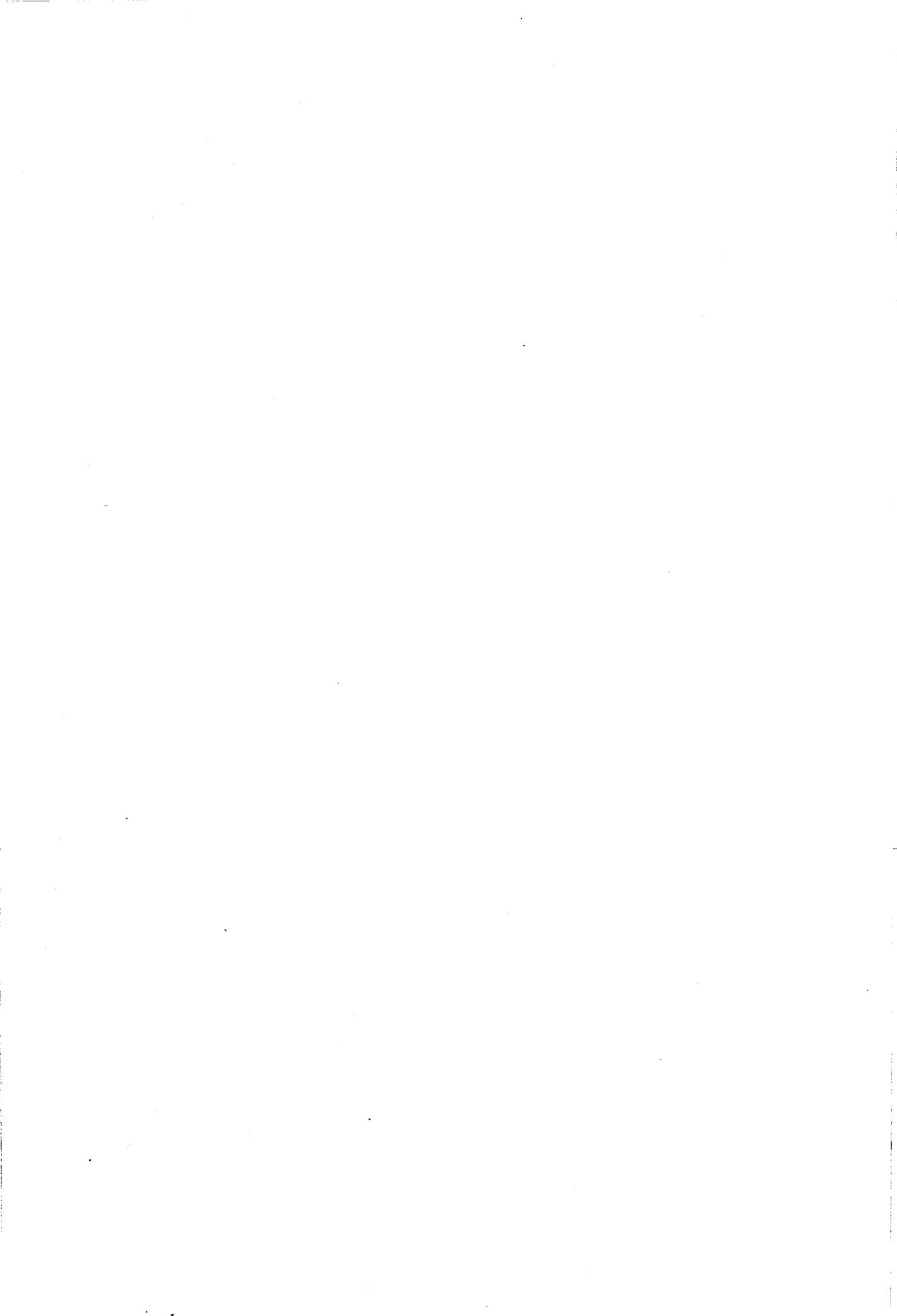


FIGURE VII.17.b : Phase monoclinique à la même température.



CHAPITRE VIII

MODÈLE DE LA DYNAMIQUE DES MOUVEMENTS  
MOLÉCULAIRES DANS LA PHASE II  
DU 1 CYANOADAMANTANE



VIII - MODELE DE LA DYNAMIQUE DES MOUVEMENTS MOLECULAIRES DANS LA PHASE II  
DU 1-CYANOADAMANTANE

Afin d'établir une interprétation théorique des résultats expérimentaux obtenus en diffusion Raman, nous avons été amené à considérer un modèle dynamique adapté au cyanoadamantane basse température.

Mais, avant de passer à l'étude de ce cas particulier, il est néanmoins utile de rappeler les hypothèses de travail et les relations générales relatives à la dynamique des cristaux moléculaires.

VIII.1 - THEORIE DE LA DYNAMIQUE DES CRISTAUX MOLECULAIRES

Cette théorie suppose que les molécules n'effectuent pas de rotation libre et que tous les groupements moléculaires forment des ensembles rigides. Dans ces conditions, chaque molécule aura six degrés de libertés : trois degrés de libertés relatifs à la translation d'ensemble de la molécule et trois degrés de liberté relatifs à la rotation d'ensemble de la molécule (libration). Si la maille élémentaire du cristal contient  $\nu$  molécules, il y aura  $6\nu$  degrés de liberté par maille élémentaire.

Pour écrire les équations du mouvement, il est nécessaire de choisir un système orthogonal d'axes de référence fixe par rapport au cristal. En général, ce choix ne s'effectue pas au hasard, car s'il est possible de prendre comme axes de référence des directions de symétrie du cristal, les calculs sont grandement simplifiés.

Par la suite, les axes de référence seront repérés par les indices 1, 2 et 3.

VIII.1.a - Hamiltonien de vibration et équations du mouvement

La position d'équilibre  $\vec{X}(\ell, K, k)$  de l'atome  $k$  de la molécule  $K$  de la maille  $\ell$  peut être décrite par :

$$\vec{X}(\ell K k) = \vec{X}(\ell) + \vec{X}(K) + \vec{X}(k) \quad (\text{VIII.1})$$

où  $\vec{X}(k)$  est la position d'équilibre de l'atome  $k$  par rapport au centre de gravité de la molécule  $K$ .

$\vec{X}(K)$  est la position d'équilibre du centre de gravité de la molécule  $K$  par rapport à la maille  $\ell$

$\vec{X}(\ell)$  caractérise la position de la maille  $\ell$  par rapport à une maille origine.

Dans l'hypothèse où les relations d'ensemble des molécules sont petites le déplacement  $\vec{u}(\ell, K, k)$  d'un atome  $(\ell, K, k)$  par rapport à sa position d'équilibre  $\vec{X}(\ell, K, k)$  sera caractérisé par :

$$\vec{u}(\ell, K, k) = \vec{u}^t(\ell, K) + \sum_{\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} X_{\gamma}(k) \vec{u}^r(\ell, K) \quad (\text{VIII.2})$$

$\vec{u}^t(\ell, K)$  et  $\vec{u}^r(\ell, K)$  représentent respectivement les déplacements linéaire et angulaire de l'ensemble  $(\ell, K)$  par rapport à la position d'équilibre.

$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$  est le tenseur de Levi-Civita

$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} = 0$  si deux des trois indices sont identiques

$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} = 1$  si les indices  $\alpha\beta\gamma$  forment une permutation paire de 1, 2, 3

$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} = -1$  dans le cas d'une permutation impaire

En considérant les molécules comme indéformables l'énergie cinétique de vibration du cristal est déterminée par :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\ell} \sum_{K=1}^{\nu} \sum_{\alpha=1}^3 m_K \left[ \dot{u}_{\alpha}^t(\ell, K) \right]^2 + \frac{1}{2} \sum_{\ell} \sum_{K=1}^{\nu} \sum_{\alpha, \beta=1}^3 I_{\alpha\beta}(K) \dot{u}_{\alpha}^r(\ell, K) \dot{u}_{\beta}^r(\ell, K); \quad (\text{VIII.3})$$

où :  $m_K$  est la masse de l'ensemble moléculaire  $K$

$I_{\alpha\beta}(K)$  est la composante  $\alpha\beta$  du tenseur des moments d'inertie de la molécule  $K$ .

Les déplacements des atomes par rapport à leur position d'équilibre étant petits, l'énergie potentielle peut alors être écrite sous forme d'un développement en série de Taylor :

$$\phi = \phi_0 + \phi_1 + \phi_2 + \dots$$

$$\begin{aligned}
 \phi = & \phi_0 + \sum_{\ell} \sum_{K=1}^{\nu} \sum_{\alpha=1}^3 \left[ \phi_{\alpha}^t(\ell K) u_{\alpha}^t(\ell K) + \phi_{\alpha}^r(\ell K) u_{\alpha}^r(\ell K) \right] \\
 & + \sum_{\ell \ell'} \sum_{K, K'=1}^{\nu} \sum_{\alpha, \beta=1}^3 \left[ \frac{1}{2} \phi_{\alpha\beta}^{tt}(\ell K, \ell' K') u_{\alpha}^t(\ell K) u_{\beta}^t(\ell' K') + \phi_{\alpha\beta}^{tr}(\ell K, \ell' K') u_{\alpha}^t(\ell K) u_{\beta}^r(\ell' K') \right. \\
 & \left. + \phi_{\alpha\beta}^{rt}(\ell K, \ell' K') u_{\alpha}^r(\ell K) u_{\beta}^t(\ell' K') + \frac{1}{2} \phi_{\alpha\beta}^{rr}(\ell K, \ell' K') u_{\alpha}^r(\ell K) u_{\beta}^r(\ell' K') \right] \\
 & + \text{termes d'ordre supérieur} \tag{VIII.4}
 \end{aligned}$$

Le terme  $\phi_0$  représente l'énergie potentielle lorsque tous les atomes sont en position d'équilibre.

Les coefficients  $\phi_{\alpha}^{tt}(\ell K)$ ,  $\phi_{\alpha}^{tr}(\ell K, \ell' K')$ , ... sont les dérivées premières, secondes, ... de l'énergie potentielle dans la configuration d'équilibre

$$\phi_{\alpha}^i(\ell K) = \left. \frac{\partial \phi}{\partial u_{\alpha}^i(\ell K)} \right|_0 \quad i = r, t \tag{VIII.5.a}$$

$$\phi_{\alpha\beta}^{ii'}(\ell K, \ell' K') = \left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial u_{\alpha}^i(\ell K) \partial u_{\beta}^{i'}(\ell' K')} \right|_0 \quad i, i' = r, t \tag{VIII.5.b}$$

Si le déplacement des atomes est effectivement petit, on peut se limiter à un développement au second ordre et l'on se trouve alors dans l'hypothèse de l'approximation harmonique.

La condition d'équilibre traduite par  $F_{\alpha}^i(\ell K) \Big|_0 = - \frac{\partial \phi}{\partial u_{\alpha}^i(\ell K)} \Big|_0$  fait que les termes du premier ordre  $\phi_{\alpha}^i(\ell K)$  sont tous nuls, et l'énergie potentielle dans l'approximation harmonique est donnée par l'expression :

$$\phi = \phi_0 + \phi_2 \tag{VIII.6.a}$$

l'hamiltonien s'écrit alors :

$$H = T + \phi_0 + \phi_2 \tag{VIII.6.b}$$

Les termes  $\phi_{\alpha\beta}^{ii'}(\ell K, \ell' K')$  sont généralement appelés coefficients de couplage et il est possible de les présenter sous forme d'un tenseur 6 x 6

$$\phi(\ell K, \ell' K') = \begin{pmatrix} \phi^{tt}(\ell K, \ell' K') & \phi^{tr}(\ell K, \ell' K') \\ \phi^{rt}(\ell K, \ell' K') & \phi^{rr}(\ell K, \ell' K') \end{pmatrix} \quad (\text{VIII.7})$$

L'utilisation des équations d'Hamilton nous permet d'obtenir directement deux séries d'équations du mouvement des ensembles moléculaires

$$m_K \ddot{u}_\alpha^t(\ell K) = - \sum_{\ell'} \sum_{K'=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^3 \left[ \phi_{\alpha\beta}^{tt}(\ell K, \ell' K') u_\beta^t(\ell' K') + \phi_{\alpha\beta}^{tr}(\ell K, \ell' K') u_\beta^r(\ell' K') \right] \quad (\text{VIII.8.a})$$

$$\sum_{\beta} I_{\alpha\beta}(K) \ddot{u}_\beta^r(\ell K) = - \sum_{\ell'} \sum_{K'=1}^{\nu} \sum_{\beta=1}^3 \left[ \phi_{\alpha\beta}^{rt}(\ell K, \ell' K') u_\beta^t(\ell' K') + \phi_{\alpha\beta}^{rr}(\ell K, \ell' K') u_\beta^r(\ell' K') \right] \quad (\text{VIII.8.b})$$

La première équation correspond à la force suivant la direction  $\alpha$  pour le site  $(\ell K)$ .

La seconde équation donne la rotation autour de l'axe  $\alpha$  pour le site  $(\ell K)$ .

On remarque immédiatement l'intérêt de pouvoir choisir pour tous les sites un système d'axes correspondant aux axes principaux d'inertie. En effet dans ce cas  $I_{\alpha\beta}(K) = 0$  pour  $\alpha \neq \beta$  et la sommation dans le premier membre de la seconde équation se réduit à un terme.

#### VIII.1.b - Propriétés vérifiées par les coefficients de couplage

Avant de nous intéresser à la résolution des équations du mouvement des ensembles moléculaires, nous allons tout d'abord rappeler quelques propriétés vérifiées par les coefficients de couplage  $\phi_{\alpha\beta}^{ii'}(\ell K, \ell' K')$ .

La connaissance de ces propriétés est importante car ces derniers permettent de réduire le nombre des coefficients de couplage indépendants, et, facilitent ainsi l'étude de la dynamique d'un cristal donné.

**i) Propriétés liées à la définition propre des coefficients de couplage**

L'inversion de l'ordre de dérivation donne :

$$\phi_{\alpha\beta}^{ii'}(\ell K, \ell' K') = \phi_{\beta\alpha}^{i'i}(\ell' K', \ell K) \quad (\text{VIII.9.a})$$

Sous forme tensorielle, cette relation s'écrit :

$$\phi(\ell K, \ell' K') = \overset{\vee}{\phi}(\ell' K', \ell K) \quad (\text{VIII.9.b})$$

où  $\overset{\vee}{\phi}$  est le tenseur conjugué de  $\phi$ .

Les termes de translation-translation vérifient la relation supplémentaire (DEPREZ et FOURET, 1966)

$$\phi_{\alpha\beta}^{tt}(\ell K, \ell' K') = \phi_{\beta\alpha}^{tt}(\ell K, \ell' K') \quad (\text{VIII.10})$$

**ii) Propriétés dues aux éléments de symétrie du cristal**

A cause de la symétrie de translation, le champ de force entre les molécules ( $\ell K$ ) et ( $\ell' K'$ ) est le même que le champ de force entre les molécules ( $\ell + L, K$ ) et ( $\ell' + L, K'$ ) où  $\vec{X}(L)$  représente une translation du réseau. Cette propriété se traduit au niveau des coefficients de couplage par :

$$\phi_{\alpha\beta}^{ii'}(\ell K, \ell' K') = \phi_{\alpha\beta}^{ii'}(\ell + L, K ; \ell' + L, K') \quad (\text{VIII.11})$$

En particulier en choisissant une maille origine  $\ell = 0$

$$\phi_{\alpha\beta}^{ii'}(\ell K, \ell' K') = \phi_{\alpha\beta}^{ii'}(0, K ; \ell' - \ell, K') \quad (\text{VIII.12.a})$$

$$= \phi_{\alpha\beta}^{ii'}(\ell - \ell' ; 0, K') \quad (\text{VIII.12.b})$$

$$= \phi_{\beta\alpha}^{i'i}(0, K' ; \ell - \ell', K) \quad (\text{VIII.12.c})$$

Le cristal possède les opérations de symétrie du groupe d'espace  $S_m = \{S[\vec{V}(S) + \vec{X}(m)]\}$  où  $S$  est une rotation autour de l'origine du groupe ponctuel du cristal,  $\vec{X}(m)$  est un vecteur du réseau direct, et  $\vec{V}(S)$  est une translation fractionnaire du réseau direct associée à  $S$ .

Un déplacement  $\vec{u}^i(\ell K)$  de la molécule ( $\ell K$ ) par rapport à sa position d'équilibre donnera, sous l'effet de l'opération de symétrie  $S_m$ , le déplacement  $\vec{u}^i(L K_1)$  de la molécule ( $L K_1$ ) tel que :

$$\vec{u}^i(L K_1) = C^i(S) \vec{u}^i(\ell K)$$

$$\text{où : } C^i(S) = \begin{cases} 1 & \text{si } i = t \\ \det S & \text{si } i = r \end{cases}$$

Le calcul de l'énergie d'interaction entre deux molécules K et K' des mailles  $\ell$  et  $\ell'$ , auxquelles correspondent respectivement par l'opération de symétrie  $S_m$ , les molécules  $K_1$  et  $K'_1$  des mailles L et L', permet d'obtenir la relation :

$$\phi(L K_1, L' K'_1) = S \phi(\ell K, \ell' K') \tilde{S} \quad (\text{VIII.13})$$

où S est un tenseur 6 x 6 défini par :

$$S = \begin{pmatrix} S & 0 \\ 0 & C^i(S)S \end{pmatrix}$$

iii) Influence de l'invariance de l'énergie potentielle sur les coefficients de couplage

Si le cristal subit une translation d'ensemble infinitésimale  $\epsilon_\alpha$ , chaque site ( $\ell K$ ) subit les déplacements  $\vec{u}^t$  et  $\vec{u}^r$  tels que  $u_\beta^t(\ell K) = \epsilon_\alpha \delta_{\alpha\beta}$ ,  $u_\alpha^r(\ell K) = 0$ . L'invariance de la force s'exerçant sur la molécule K de la maille  $\ell$  permet d'établir avec (VIII.8.a) que :

$$0 = \sum_{\ell'} \sum_{K'} \phi_{\alpha\beta}^{tt}(OK, \ell' K') \epsilon_\alpha \quad (\text{VIII.14.a})$$

$$0 = \sum_{\ell'} \sum_{K'} \phi_{\alpha\beta}^{rt}(OK, \ell' K') \epsilon_\alpha \quad (\text{VIII.14.b})$$

comme la translation  $\epsilon_\alpha$  est quelconque, pour que les relations précédentes soient vérifiées, il faut que :

$$\sum_{\ell'} \sum_{K'} \phi_{\alpha\beta}^{tt}(OK, \ell' K') = 0 \quad (\text{VIII.14.c})$$

$$\sum_{\ell'} \sum_{K'} \phi_{\alpha\beta}^{rt}(OK, \ell' K') = 0 \quad (\text{VIII.14.d})$$

Considérons maintenant une rotation d'ensemble uniforme infinitésimale  $\theta_\alpha$  du cristal par rapport à l'origine. Le déplacement du site ( $\ell K$ ) sera défini par :

$$u_\alpha^t(\ell K) = \sum_{\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \theta_\beta x_\gamma(\ell K) \quad (\text{VIII.15.a})$$

et 
$$u_\alpha^r(\ell K) = \delta_{\alpha\beta} \theta_\beta \quad (\text{VIII.15.b})$$

Supposons par exemple que cette rotation s'effectue autour de l'axe 1 ( $\alpha = 1$ ), l'invariance de la force agissant sur la molécule K de la maille  $\rho$  permet d'obtenir en utilisant (VIII.8.a) la relation :

$$0 = \left\{ \sum_{\ell' K'} \left[ \phi_{\alpha 3}^{tt}(\text{OK}, \ell' K') x_2(\ell' K') - \phi_{\alpha 2}^{tt}(\text{OK}, \ell' K') x_3(\ell' K') + \phi_{\alpha 1}^{tr}(\text{OK}, \ell' K') \right] \right\} \theta_1 \quad (\text{VIII.16})$$

Cette relation doit être vraie quel que soit  $\theta_1$ . Nous obtenons alors en généralisant le résultat précédent :

$$0 = \sum_{\ell' K'} \left[ \phi_{\alpha\delta}^{tt}(\text{OK}, \ell' K') x_\gamma(\ell' K') - \phi_{\alpha\gamma}^{tt}(\text{OK}, \ell' K') x_\delta(\ell' K') + \phi_{\alpha\beta}^{tr}(\text{OK}, \ell' K') \right] \quad (\text{VIII.17})$$

Les indices  $\alpha$  et  $\beta$  peuvent prendre les valeurs 1, 2, 3. Mais, pour une valeur donnée de  $\beta$ , les indices  $(\beta, \gamma, \delta)$  sont nécessairement une permutation cyclique de (1, 2, 3). Un raisonnement similaire nous permet d'obtenir à partir de la seconde équation du mouvement l'expression :

$$0 = \sum_{\ell' K'} \left[ \phi_{\alpha\delta}^{tt}(\text{OK}, \ell' K') x_\gamma(\ell' K') - \phi_{\alpha\gamma}^{rt}(\text{OK}, \ell' K') x_\delta(\ell' K') + \phi_{\alpha\beta}^{rr}(\text{OK}, \ell' K') \right] \quad (\text{VIII.18})$$

Les quatre relations dues à l'invariance de l'énergie potentielle par une translation ou une rotation d'ensemble du cristal sont utilisées pour déterminer les coefficients de couplage singuliers :  $\phi_{\alpha\beta}^{ii'}(\text{OK}, \text{OK})$ .

VIII.1.c - Résolution des équations du mouvement

En tenant compte de la périodicité du réseau et de l'hypothèse harmonique, les solutions des équations du mouvement peuvent être choisies sous la forme :

$$u_{\alpha}^i(\ell K) = U_{\alpha}^i(K, \vec{q}) \exp\{i[\vec{q} \cdot \vec{X}(\ell) - \omega(\vec{q})t]\} \quad (\text{VIII.19})$$

où  $\vec{q}$  est un vecteur du réseau réciproque,  $\omega(\vec{q})$  est une fréquence de vibration caractéristique de  $\vec{q}$ .

Avec cette expression de  $u_{\alpha}^i(\ell K)$  les équations deviennent :

$$\omega^2(\vec{q}) m_K U_{\alpha}^t(K|\vec{q}) = \sum_{K'} \sum_{\beta} \left[ B_{\alpha\beta}^{tt}(\vec{q}, KK') U_{\beta}^t(K'|\vec{q}) + B_{\alpha\beta}^{tr}(\vec{q}, KK') U_{\beta}^r(K'|\vec{q}) \right] \quad (\text{VIII.20.a})$$

$$\omega^2(\vec{q}) \sum_{\beta} I_{\alpha\beta}(K) U_{\beta}^r(K|\vec{q}) = \sum_{K'} \sum_{\beta} \left[ B_{\alpha\beta}^{rt}(\vec{q}, KK') U_{\beta}^t(K'|\vec{q}) + B_{\alpha\beta}^{rr}(\vec{q}, KK') U_{\beta}^r(K'|\vec{q}) \right] \quad (\text{VIII.20.b})$$

où  $B_{\alpha\beta}^{ii'}(\vec{q}, KK')$  est défini par :

$$B_{\alpha\beta}^{ii'}(\vec{q}, KK') = \sum_{\ell'} \phi_{\alpha\beta}^{ii'}(OK, \ell'K') \exp\{i\vec{q} \cdot [\vec{X}(\ell') - \vec{X}(0)]\} \quad (\text{VIII.21})$$

Ces deux équations peuvent s'écrire sous forme matricielle :

$$\omega^2(\vec{q}) m U(\vec{q}) = B(\vec{q}) U(\vec{q}) \quad (\text{VIII.22})$$

où  $B(\vec{q})$  et  $m$  sont des matrices  $6V \times 6V$

$$B(\vec{q}) = \begin{array}{c|c} \begin{array}{cc} B^{tt}(\vec{q}, 11) & \dots \dots B^{tt}(\vec{q}, 1V) \\ \vdots & \vdots \\ B^{tt}(\vec{q}, V1) & \dots \dots B^{tt}(\vec{q}, VV) \end{array} & \begin{array}{cc} B^{tr}(\vec{q}, 11) & \dots \dots B^{tr}(\vec{q}, 1V) \\ \vdots & \vdots \\ B^{tr}(\vec{q}, V1) & \dots \dots B^{tr}(\vec{q}, VV) \end{array} \\ \hline \begin{array}{cc} B^{rt}(\vec{q}, 11) & \dots \dots B^{rt}(\vec{q}, 1V) \\ \vdots & \vdots \\ B^{rt}(\vec{q}, V1) & \dots \dots B^{rt}(\vec{q}, VV) \end{array} & \begin{array}{cc} B^{rr}(\vec{q}, 11) & \dots \dots B^{rr}(\vec{q}, 1V) \\ \vdots & \vdots \\ B^{rr}(\vec{q}, V1) & \dots \dots B^{rr}(\vec{q}, VV) \end{array} \end{array}$$

$B(\vec{q})$  est une matrice hermitique.

On peut également définir la matrice  $m$  par ses éléments  $m_{\alpha\beta}^{ii'}$  (KK')

$$m_{\alpha\beta}^{tt}(KK') = m_K \delta_{\alpha\beta} \delta_{KK'}$$

$$m_{\alpha\beta}^{rr}(KK') = I_{\alpha\beta}(K) \delta_{KK'}$$

$$m_{\alpha\beta}^{tr}(KK') = m_{\alpha\beta}^{rt}(KK') = 0$$

$U(\vec{q})$  est un tenseur colonne  $6V$ . Les trois premières composantes correspondent à des translations et ont pour dimension une longueur ; les 3V dernières composantes correspondent à des librations et sont sans dimension.

La compatibilité du système précédent est donnée par :

$$\det [B(\vec{q}) - \omega^2(\vec{q})m] = 0 \quad (\text{VIII.23})$$

La résolution de cette équation permet alors de calculer les  $6V$  valeurs propres  $\omega^2(\vec{q})$  et les vecteurs propres correspondants  $U(\vec{q}_j)$  dont les composantes sont en général complexes. Les  $6V$  valeurs  $\omega(\vec{q}_j)$  sont les fréquences caractéristiques du vecteur d'onde  $\vec{q}$  et l'évolution de ces fréquences lorsque  $\vec{q}$  se déplace dans la première zone de Brillouin constitue les courbes de dispersion de fréquences.

On peut toutefois éliminer l'inconvénient constitué par le fait que les composantes des vecteurs propres  $U(\vec{q}_j)$  ont des dimensions différentes suivant que l'on considère une translation ou une rotation en posant :

$$V_{\alpha}^t(K, \vec{q}) = U_{\alpha}^t(K, \vec{q}) \times (m_K)^{1/2}$$

$$V_{\alpha}^r(K, \vec{q}) = U_{\alpha}^r(K, \vec{q}) \times (I_{\alpha\alpha}(K))^{1/2}$$

$$D_{\alpha\beta}^{tt \rightarrow}(\vec{q}, KK') = \frac{B_{\alpha\beta}^{tt \rightarrow}(\vec{q}, KK')}{(m_K m_{K'})^{1/2}} \quad ; \quad D_{\alpha\beta}^{tr \rightarrow}(\vec{q}, KK') = \frac{B_{\alpha\beta}^{tr \rightarrow}(\vec{q}, KK')}{(m_K I_{\beta\beta}(K'))^{1/2}}$$

$$D_{\alpha\beta}^{rt \rightarrow}(\vec{q}, KK') = \frac{B_{\alpha\beta}^{rt \rightarrow}(\vec{q}, KK')}{(I_{\alpha\alpha}(K) m_{K'})^{1/2}} \quad ; \quad D_{\alpha\beta}^{rr \rightarrow}(\vec{q}, KK') = \frac{B_{\alpha\beta}^{rr \rightarrow}(\vec{q}, KK')}{(I_{\alpha\alpha}(K) I_{\beta\beta}(K'))^{1/2}}$$

Les équations du mouvement peuvent alors s'écrire :

$$\omega^2(\vec{q}) v_{\alpha}^t(K, \vec{q}) = \sum_{i=t,r} \sum_{K'} \sum_{\beta} D_{\alpha\beta}^{ti}(\vec{q}, KK') v_{\alpha}^i(K', \vec{q}) \quad (\text{VIII.24.a})$$

$$\omega^2(\vec{q}) \sum_{\beta} \frac{I_{\alpha\beta}(K)}{(I_{\alpha\alpha}(K) I_{\beta\beta}(K))^{1/2}} v_{\beta}^r(K, \vec{q}) = \sum_{i=t,r} \sum_{K'} \sum_{\beta} D_{\alpha\beta}^{ri}(\vec{q}, KK') v_{\beta}^i(K', \vec{q}) \quad (\text{VIII.24.b})$$

soit sous forme matricielle

$$\omega^2(\vec{q}) m' v(\vec{q}) = D(\vec{q}) v(\vec{q}) \quad (\text{VIII.25})$$

où  $m'$  représente un tenseur  $6\nu \times 6\nu$  dont les composantes sont sans dimension. Ce tenseur est défini par les relations :

$$m'_{\alpha\beta}{}^{tt}(KK') = \delta_{\alpha\beta} \delta_{KK'}$$

$$m'_{\alpha\beta}{}^{rr}(KK') = \frac{I_{\alpha\beta}(K)}{(I_{\alpha\alpha}(K) I_{\beta\beta}(K'))^{1/2}} \delta_{KK'}$$

$$m'_{\alpha\beta}{}^{tr}(KK') = m'_{\alpha\beta}{}^{rt}(KK') = 0$$

Pour que la relation (VIII.25) soit vérifiée, il faut que :

$$\det(\omega^2(\vec{q}) m' - D(\vec{q})) = 0 \quad (\text{VIII.26})$$

Les valeurs propres  $\omega^2(\vec{q})$  de ce système sont les mêmes que les valeurs propres du tenseur  $B(\vec{q})$ . On remarque qu'une simplification importante a lieu lorsque le système d'axes de référence choisi coïncide avec les axes principaux d'inertie de toutes les molécules, car dans ce cas,  $m'_{\alpha\beta}{}^{rr}(KK') = \delta_{\alpha\beta} \delta_{KK'}$ , et la matrice  $m'$  s'identifie à la matrice unité.

La matrice  $D(\vec{q})$  est appelée matrice de Fourier.

VIII.2 - APPLICATION A LA DYNAMIQUE DU 1 CYANOADAMANTANE BASSE TEMPERATURE

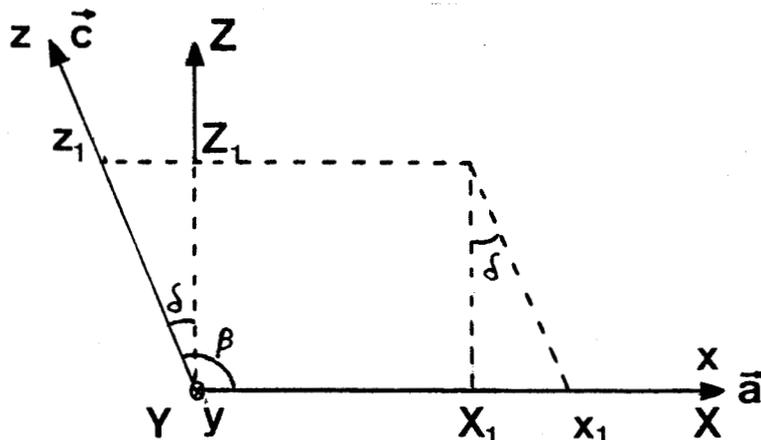
Nous avons vu que le réseau monoclinique de groupe spatial C.2/m avec quatre molécules par maille auquel appartient le 1 Cyanoadamantane basse température peut se décomposer en un réseau primitif ne contenant plus que deux molécules par maille (chapitre VII).

Dans cette maille primitive, nous considèrerons la molécule dont le centre de gravité est déterminé par :  $(x/a = 0.2462 ; y/b = 0 ; z/c = 0.2310)$  comme étant de type I, et la molécule dont le centre de gravité est donné par  $(x/a = -0.2462, y/b = 0, z/c = -0.2310)$  comme étant de type II. Ces deux molécules considérées se déduisent l'une de l'autre par application du centre de symétrie situé en  $(0,0,0)$ . Par convention, toutes les molécules dont la liaison C-C  $\equiv$  N est dirigée vers les z négatifs seront de type I et toutes les molécules dont la liaison C-C  $\equiv$  N est dirigée vers les z positifs seront de type II.

VIII.2.a - Choix des axes de référence

Pour notre étude dynamique nous avons pris l'hypothèse simplificatrice qui consiste à considérer les axes d'ordre 3 moléculaires comme formant un angle de  $90^\circ$  avec l'axe  $\vec{a}$  du réseau. Les axes de référence notés  $(X,Y,Z)$  sont alors pris suivant les axes principaux d'inertie pour les deux molécules de la maille.

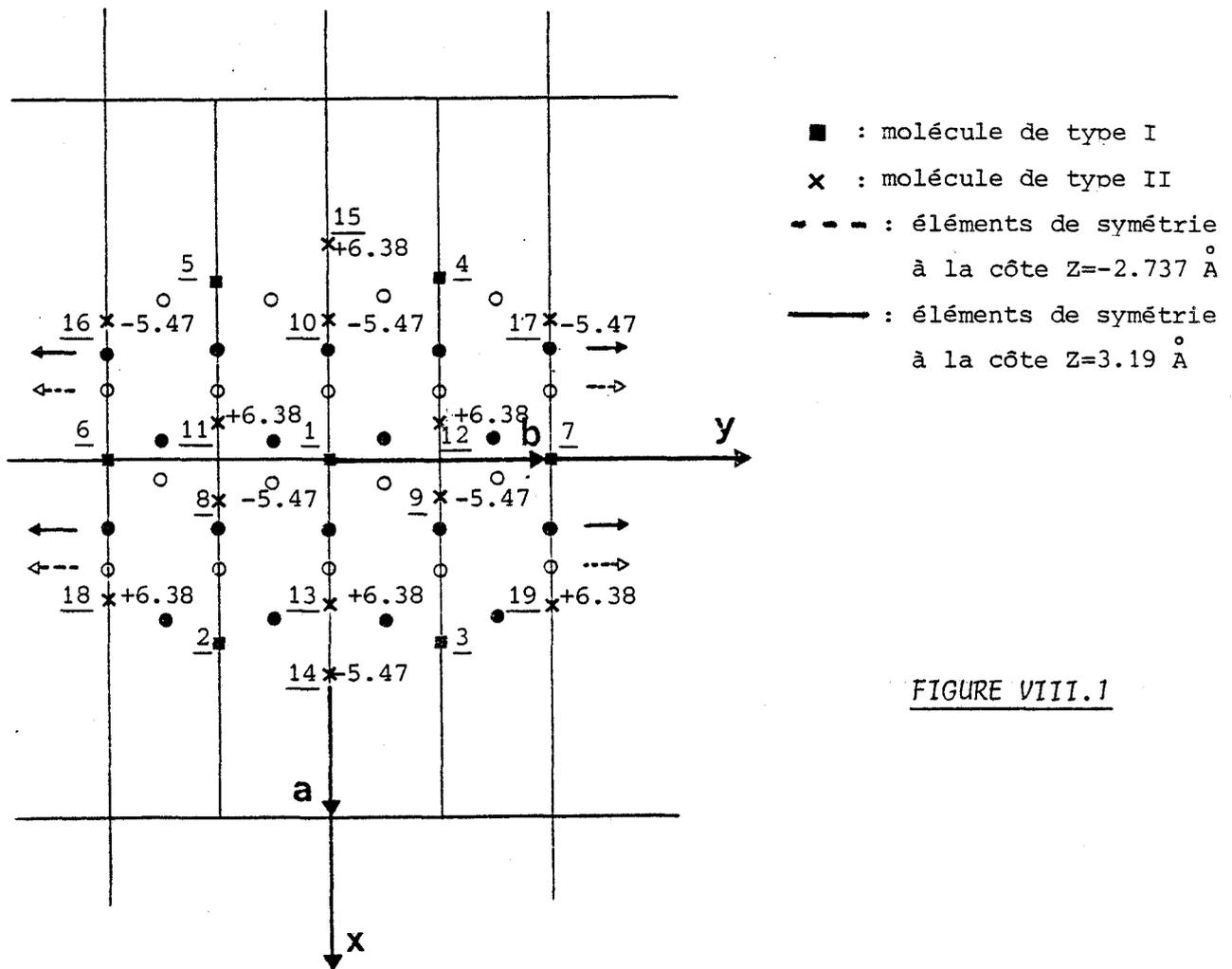
Il est possible de déterminer les coordonnées  $(X_1, Y_1, Z_1)$  d'un atome dans le repère des axes d'inertie (repère orthogonal) à partir de ses coordonnées  $(x_1, y_1, z_1)$  dans le repère monoclinique par les relations :



$$\begin{aligned}
 X_1 &= x_1 - z_1 \sin \delta && \text{avec } \delta = \beta - 90^\circ \\
 Y_1 &= y_1 && \text{à } 33^\circ\text{C} \\
 Z_1 &= z_1 \cos \delta && \delta = 101^\circ 37' - 90^\circ = 11^\circ 37'
 \end{aligned}$$

VIII.2.b - Réduction des coefficients de couplage

Dans un réseau monoclinique, il est difficile de parler de molécule 1ère voisine, 2ème voisine, ..., par rapport à une molécule prise comme origine ; mais il est possible de considérer un certain environnement autour de cette molécule. Dans notre étude dynamique, nous avons considéré arbitrairement que les atomes d'une molécule origine n'interagissent qu'avec les atomes des molécules dont les centres de gravité sont situés à une distance inférieure ou égale à  $10 \text{ \AA}$  du centre de masse de cette molécule origine. Le calcul de ces distances nous a amené à considérer un environnement de dix huit molécules autour d'une molécule donnée. Cet environnement est représenté sur la figure VIII.1 dans le repère (X,Y,Z) pour une molécule de type I prise comme origine.



α) Réduction du coefficient de couplage singulier

Les opérations E et  $\sigma_h$  laissent la molécule origine dans une position indiscernable de sa position de départ, on peut donc appliquer à ces deux opérations la relation :

$$\phi(\lambda K, \lambda' K') = S \phi(\lambda K, \lambda' K') \tilde{S}$$

on obtient alors :

$$\phi_{II}(1,1) = S \phi_{II}(1,1) \tilde{S}$$

Soit après réduction :

$$\phi_{II}(1,1) = \left[ \begin{array}{ccc|ccc} A_1 & \cdot & E_1 & \cdot & d_1 & \cdot \\ \cdot & B_1 & \cdot & f_1 & \cdot & g_1 \\ H_1 & \cdot & C_1 & \cdot & i_1 & \cdot \\ \hline \cdot & d'_1 & \cdot & A'_1 & \cdot & E'_1 \\ f'_1 & \cdot & g'_1 & \cdot & B'_1 & \cdot \\ \cdot & i'_1 & \cdot & H'_1 & \cdot & C'_1 \end{array} \right]$$

$\phi_{II}(1,1)$  vérifie aussi la relation

$$\phi_{II}(1,1) = \phi_{II}(1,1)$$



et on obtient alors \* :

$$\phi_{II}(1,1) = \left[ \begin{array}{ccc|ccc} A_1 & \cdot & E_1 & \cdot & d_1 & \cdot \\ \cdot & B_1 & \cdot & f_1 & \cdot & g_1 \\ E_1 & \cdot & C_1 & \cdot & i_1 & \cdot \\ \hline \cdot & f_1 & \cdot & A'_1 & \cdot & E'_1 \\ d_1 & \cdot & i_1 & \cdot & B'_1 & \cdot \\ \cdot & g_1 & \cdot & E'_1 & \cdot & C'_1 \end{array} \right]$$

\* les points dans ce coefficient de couplage correspondent à des zéros.

**B) Réduction des coefficients de couplage entre quelques molécules de l'environnement et la molécule origine**

Etant donné le nombre élevé de molécules considérées, nous n'explicitons les calculs que pour un nombre limité de coefficients de couplage (les expressions complètes de tous ces coefficients sont regroupées en Annexe B).

On peut passer de la molécule origine 1 à la molécule 8 par application de l'inversion.

L'utilisation de la formule

$$S_i \phi_{I II}(1,8) \overset{\sim}{S}_i = \phi_{II I}(8,1) = \overset{\sim}{\phi}_{I II}(1,8)$$

permet de réduire ce coefficient de couplage à :

$$\phi_{I II}(1,8) = \left[ \begin{array}{ccc|ccc} A_8 & D_8 & E_8 & a_8 & d_8 & e_8 \\ D_8 & B_8 & G_8 & f_8 & b_8 & g_8 \\ E_8 & G_8 & C_8 & h_8 & i_8 & c_8 \\ \hline -a_8 & -f_8 & -h_8 & A'_8 & D'_8 & E'_8 \\ -d_8 & -b_8 & -i_8 & D'_8 & B'_8 & G'_8 \\ -e_8 & -g_8 & -c_8 & E'_8 & G'_8 & C'_8 \end{array} \right]$$

On passe de la molécule 1 à la molécule 6 en appliquant l'opération  $\sigma_y$

$$S_{\sigma_y} \phi_{II}(1,6) \overset{\sim}{S}_{\sigma_y} = \phi_{II}(6,1) = \overset{\sim}{\phi}_{II}(1,6)$$

On obtient alors :

$$\phi_{II}(1,6) = \left[ \begin{array}{ccc|ccc} A_6 & D_6 & E_6 & a_6 & d_6 & e_6 \\ -D_6 & B_6 & G_6 & f_6 & b_6 & g_6 \\ E_6 & -G_6 & C_6 & h_6 & i_6 & c_6 \\ \hline -a_6 & f_6 & -h_6 & A'_6 & D'_6 & E'_6 \\ d_6 & -b_6 & i_6 & -D'_6 & B'_6 & G'_6 \\ -e_6 & g_6 & -c_6 & E'_6 & -G'_6 & C'_6 \end{array} \right]$$

onsidérons maintenant les molécules 1 et 10. On constate que l'on peut passer de la molécule 1 à la molécule 10 par application de l'inversion ou de  $C_{2y}$ .

L'utilisation des deux relations

$$S_i \phi_{I II} (1,10) \overset{\sim}{S}_i = \phi_{II I} (10,1) = \overset{\sim}{\phi}_{I II} (1,10)$$

et

$$S_{C_{2y}} \phi_{I II} (1,10) \overset{\sim}{S}_{C_{2y}} = \phi_{II I} (10,1) = \overset{\sim}{\phi}_{I II} (1,10)$$

permet alors la réduction de ce coefficient de couplage à :

$$\phi_{I II} (1,10) = \left[ \begin{array}{ccc|ccc} A_{10} & \cdot & E_{10} & \cdot & d_{10} & \cdot \\ \cdot & B_{10} & \cdot & f_{10} & \cdot & g_{10} \\ E_{10} & \cdot & C_{10} & \cdot & i_{10} & \cdot \\ \hline \cdot & -f_{10} & \cdot & A'_{10} & \cdot & E'_{10} \\ -d_{10} & \cdot & -i_{10} & \cdot & B'_{10} & \cdot \\ \cdot & -g_{10} & \cdot & E'_{10} & \cdot & C'_{10} \end{array} \right]$$

Il est à noter que le coefficient de couplage  $\phi_{II} (1,2)$  ne se réduit pas. Par contre, il existe des relations qui permettent de déterminer  $\phi_{II} (1,3)$ ,  $\phi_{II} (1,4)$  et  $\phi_{II} (1,5)$  à partir de l'expression de  $\phi_{II} (1,2)$ .

$$\phi_{II} (1,3) = S_{\sigma_y} \phi_{II} (1,2) \overset{\sim}{S}_{\sigma_y}$$

$$\phi_{II} (1,4) = \phi_{II} (2,1) = \overset{\sim}{\phi}_{II} (1,2)$$

$$\phi_{II} (1,5) = \phi_{II} (3,1) = \overset{\sim}{\phi}_{II} (1,3)$$

Les différents éléments de symétrie permettant le passage d'une molécule à une autre ( $E$ ,  $\sigma_y$ ,  $i$  et  $C_{2y}$ ) déterminent de même tous les coefficients de couplage dont l'expression est donnée dans l'annexe B.

Y) Réduction des coefficients de couplage avec la molécule II  
comme origine

L'environnement des dix huit molécules (6 de type II et 12 de type I) autour de la molécule II origine (1') est représenté sur la figure VIII.2 dans le repère (X,Y,Z).

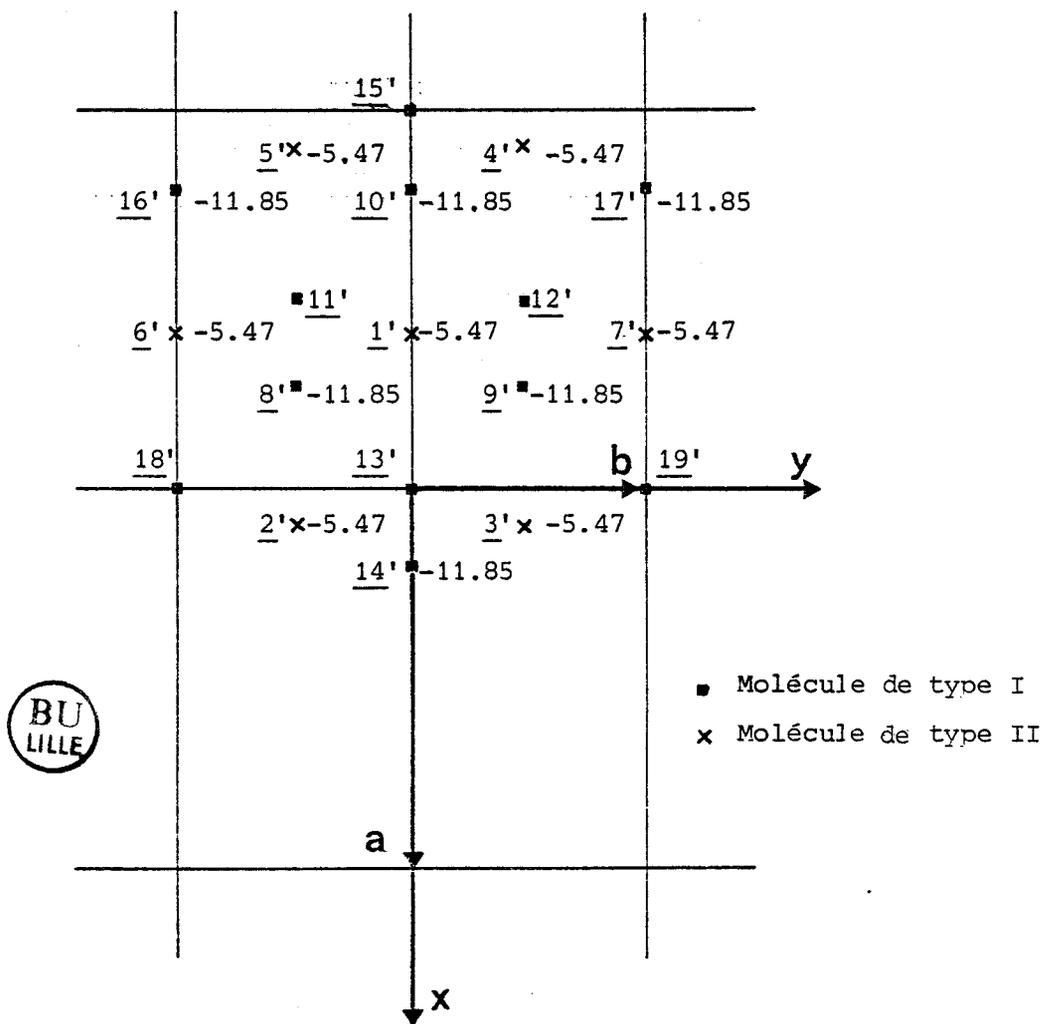


FIGURE VIII.2

δ) Réduction du coefficient de couplage singulier

On passe de la molécule 1 à la molécule 1' par application de l'inversion, et en utilisant la relation

$$\phi_{II II} (1', 1') = S_i \phi_{II} (1, 1) S_i$$

On détermine le coefficient de couplage singulier :

$$\phi_{II II} (1', 1') = \left[ \begin{array}{ccc|ccc} A_1 & \cdot & E_1 & \cdot & -d_1 & \cdot \\ \cdot & B_1 & \cdot & -f_1 & \cdot & -g_1 \\ E_1 & \cdot & C_1 & \cdot & -i_1 & \cdot \\ \hline \cdot & -f_1 & \cdot & A'_1 & \cdot & E'_1 \\ -d_1 & \cdot & -i_1 & \cdot & B'_1 & \cdot \\ \cdot & -g_1 & \cdot & E'_1 & \cdot & C'_1 \end{array} \right]$$

ε) Réduction des coefficients de couplage entre quelques molécules de l'environnement et la molécule 1'

Deux propriétés sont utilisées pour déduire ces coefficients de ceux calculés avec la molécule 1 (de type I) prise comme origine. La première est relative aux interactions entre la molécule 1' de type II et une autre molécule de type II. L'autre concerne les interactions entre 1' et une molécule de type I. Le calcul des coefficients étant identique pour un type d'interaction donné ; nous allons alors exposer les méthodes utilisées sur deux exemples :

i) *Interaction entre la molécule 1' (type II) et la molécule 7' (type II).*

La molécule 1' s'obtient à partir de la molécule 1 par application de l'inversion.

La molécule 7' s'obtient à partir de la molécule 6 par application de la même inversion.

En utilisant la relation :

$$\phi_{IIII} (1', 7') = S_i \phi_{II} (1, 6) \tilde{S}_i$$

On obtient alors :

$$\phi_{II II} (1', 7') = \left[ \begin{array}{ccc|ccc} A_6 & D_6 & E_6 & -a_6 & -d_6 & -e_6 \\ -D_6 & B_6 & G_6 & -f_6 & -b_6 & -g_6 \\ E_6 & -G_6 & C_6 & -h_6 & -i_6 & -c_6 \\ \hline a_6 & -f_6 & h_6 & A'_6 & D'_6 & E'_6 \\ -d_6 & b_6 & -i_6 & -D'_6 & B'_6 & G'_6 \\ e_6 & -g_6 & c_6 & E'_6 & -G'_6 & C'_6 \end{array} \right]$$

ii) Interaction entre la molécule 1' (type II) et la molécule 12' (type I)

On applique dans ce cas une propriété des coefficients de couplage relative à la symétrie de réseau (invariance par une translation) et on obtient la relation :

$$\phi_{II I} (1', 12') = \phi_{II I} (8, 1) = \overset{\sim}{\phi}_{I II} (1, 8)$$

Soit :

$$\phi_{II I} (1', 12') = \left[ \begin{array}{ccc|ccc} A_8 & D_8 & E_8 & -a_8 & -d_8 & -e_8 \\ D_8 & B_8 & G_8 & -f_8 & -b_8 & -g_8 \\ E_8 & G_8 & C_8 & -h_8 & -i_8 & -c_8 \\ \hline a_8 & f_8 & h_8 & A'_8 & D'_8 & E'_8 \\ d_8 & b_8 & i_8 & D'_8 & B'_8 & G'_8 \\ e_8 & g_8 & c_8 & E'_8 & G'_8 & C'_8 \end{array} \right]$$

Les expressions des autres coefficients avec la molécule 1' (type II) comme origine, s'obtiennent de la même manière, et, sont répertoriées dans l'Annexe B.

Dans le cas du cyanoadamantane basse température deux types de potentiels sont à distinguer :

(a) le potentiel à courte portée dont le champ d'interaction se limite aux molécules proches voisines. Les constantes intervenant dans les coefficients de couplage se calculent directement à l'aide des dérivées premières et secondes des potentiels intermoléculaires.

(b) le potentiel à longue portée dont le rayon d'action est plus important. Pour en tenir compte, il serait également possible de calculer les constantes des coefficients de couplage comme pour le potentiel à courte portée, mais il serait alors nécessaire de faire intervenir un très grand nombre de molécules voisines dans ce calcul. Pour obtenir une convergence plus rapide, il est plus judicieux d'utiliser des sommes d'Ewald consistant essentiellement en une sommation dans le réseau direct (comme pour le potentiel à courte portée) et une sommation dans le réseau réciproque.

Nous allons maintenant examiner en détail chacun de ces deux potentiels.

### VIII.2.c - Potentiel à courte portée

Dans notre étude, nous ne nous intéresserons qu'aux vibrations des modes externes, et, la molécule de 1 cyanoadamantane doit être considérée comme rigide. Nous supposerons aussi que le potentiel d'interaction entre deux molécules voisines est du type "Buckingham". Le potentiel  $V$  entre ces deux molécules peut alors s'écrire :

$$V = \sum_{ij} \left[ -A/r_{ij}^6 + B \exp(-Cr_{ij}) \right] \quad (\text{VIII.27})$$

où  $r_{ij}$  représente la distance d'un atome  $i$  de la première molécule à un atome  $j$  de la deuxième molécule.

$A, B, C$  sont des constantes dont les valeurs dépendent de la nature des corps considérés. Dans le cas du 1 cyanoadamantane ( $C_{10}H_{15}CN$ ) chacune de ces constantes pourra prendre 6 valeurs correspondant aux interactions :

N-N, N-C, N-H, C-C, C-H et H-H

Ce potentiel à courte portée étant du type "forces centrales", il est possible d'exprimer les coefficients de couplage d'une façon simple par rapport aux potentiels atome-atome (BORN et HUANG, 1954).

Soit  $\phi \begin{bmatrix} k & k' \\ K & K' \end{bmatrix}$  le potentiel entre les atomes  $k$  et  $k'$  appartenant respectivement aux molécules  $K$  et  $K'$  (\*) ; ce potentiel ne dépend que de la distance  $r$  entre

(\*)  $K$  et  $K'$  indiquent ici des molécules appartenant à une maille quelconque et non plus aux mailles ( $\ell$ ) et ( $\ell'$ ) comme précédemment.

les atomes (kK) et (k'K'). A cause de l'agitation thermique, qui se manifeste dans l'hypothèse des molécules rigides par des translations  $\vec{u}^t$  et des rotations  $\vec{u}^r$  des molécules, le vecteur  $\vec{r}$  peut s'écrire :

$$\vec{r} = \vec{r}_0 + \vec{u}^t(K') + \vec{u}^r(K') \times \vec{X}(k') - \vec{u}^t(K) - \vec{u}^r(K) \times \vec{X}(k) \quad (\text{VIII.28})$$

où  $\vec{r}_0$  est la distance à l'équilibre entre les atomes (K'k') et (K,k)

Le potentiel entre les molécules (K') et (K) est alors :

$$\phi(K K') = \sum_{k,k'} \phi \left[ \begin{matrix} k & k' \\ K & K' \end{matrix} \right]$$

Dans l'hypothèse de l'approximation harmonique on peut effectuer un développement limité au second ordre et

$$\phi(K K') = \sum_{K,K'} \phi \left[ \begin{matrix} k & k' \\ K & K' \end{matrix} \right]_0 + \sum_{K,K'} \phi' \left[ \begin{matrix} k & k' \\ K & K' \end{matrix} \right]_0 \times (\Delta r^2) + \frac{1}{2} \sum_{K,K'} \phi'' \left[ \begin{matrix} k & k' \\ K & K' \end{matrix} \right]_0 \times (\Delta r^2)^2 \quad (\text{VIII.29})$$

$\phi'$  et  $\phi''$  sont les dérivées première et seconde par rapport à  $r^2$  du potentiel interatomique  $\phi \left[ \begin{matrix} k & k' \\ K & K' \end{matrix} \right]$  pris dans sa position d'équilibre

$$\Delta r^2 = [r - r_0]^2 = 2\vec{r}_0 \left[ \vec{u}^t(K') - \vec{u}^t(K) + \vec{u}^r(K') \times \vec{X}(k') - \vec{u}^r(K) \times \vec{X}(k) \right] + \left[ \vec{u}^t(K') - \vec{u}^t(K) + \vec{u}^r(K') \times \vec{X}(k') - \vec{u}^r(K) \times \vec{X}(k) \right]^2$$

Si l'on se limite aux termes du second ordre en  $u^i$  et si l'on se reporte à la définition des coefficients de couplage, ces derniers sont alors définis par :

$$\phi_{\alpha\beta}^{tt}(K,K') = \sum_{k,k'} \frac{\partial^2 \phi \left[ \begin{matrix} k & k' \\ K & K' \end{matrix} \right]}{\partial u_{\alpha}^t(K) \partial u_{\beta}^t(K')} = -2 \sum_{k,k'} S_{\alpha\beta}(Kk, K'k')$$

$$\phi_{\alpha\beta}^{tr}(K,K') = \sum_{k,k'} \frac{\partial^2 \phi \left[ \begin{matrix} k & k' \\ K & K' \end{matrix} \right]}{\partial u_{\alpha}^t(K) \partial u_{\beta}^r(K')} = -2 \sum_{k,k'} \sum_{\gamma,\delta} S_{\alpha\gamma}(Kk, K'k') \epsilon_{\gamma\beta\delta} X_{\delta}(k')$$

$$\phi_{\alpha\beta}^{rt}(K,K') = \sum_{k,k'} \frac{\partial^2 \phi \left[ \begin{matrix} k & k' \\ K & K' \end{matrix} \right]}{\partial u_{\alpha}^r(K) \partial u_{\beta}^t(K')} = 2 \sum_{k,k'} \sum_{\gamma,\delta} \epsilon_{\alpha\gamma\delta} X_{\delta}(k) S_{\gamma\beta}(Kk, K'k')$$

$$\phi_{\alpha\beta}^{rr}(K,K') = \sum_{k,k'} \frac{\partial^2 \phi \left[ \begin{matrix} k & k' \\ K & K' \end{matrix} \right]}{\partial u_{\alpha}^r(K) \partial u_{\beta}^r(K')}$$

$$= 2 \sum_{k,k'} \sum_{\gamma,\delta} \sum_{\eta,\varphi} \epsilon_{\alpha\gamma\delta} X_{\delta}(k) S_{\gamma\eta}(Kk,K'k') \epsilon_{\eta\beta\varphi} X_{\varphi}(k')$$

où  $S_{\alpha\beta}(kK,k'K')$  est défini par :

$$S_{\alpha\beta}(kK,k'K') = \phi' \left[ \begin{matrix} k & k' \\ K & K' \end{matrix} \right] \delta_{\alpha\beta} + 2\phi'' \left[ \begin{matrix} k & k' \\ K & K' \end{matrix} \right] r_{o_{\alpha}}(Kk,K'k') r_{o_{\beta}}(Kk,K'k')$$

Calcul numérique des coefficients de couplage à courte portée

Nous avons vu que le potentiel d'interaction entre deux molécules voisines est du type "Buckingham". Les valeurs A,B,C intervenant dans ce potentiel pour les différentes interactions possibles dans le 1 cyanoadamantane hydrogéné considéré dans sa phase basse température ont été trouvées dans la littérature [ 8 ], et sont reportées dans le tableau VIII.1

interaction	A (JÅ <sup>6</sup> )	B (J)	C (Å <sup>-1</sup> )
N ——— N	350.00	65000.00	3.64
N ——— C	450.00	74000.00	3.62
N ——— H	100.00	6800.00	3.69
C ——— C	568.00	83630.00	3.60
C ——— H	125.00	8766.00	3.67
H ——— H	27.30	2654.00	3.74

TABLEAU VIII.1

Le calcul numérique des coefficients de couplage à courte portée n'a été possible que grâce à l'emploi d'un mini-ordinateur (mini 6). En effet, la molécule de 1 cyanoadamantane se compose de 27 atomes et chaque coefficient de couplage résulte de la sommation de toutes les interactions possibles entre un des atomes d'une molécule considérée et un des atomes de la molécule voisine.

On peut montrer sur quelques exemples que les coefficients de couplage calculés respectent la symétrie prévue par la théorie des groupes

$$\phi_{II}^{tt}(1,6) = \begin{pmatrix} 0.1506 \times 10^{+3} & 0 & 0.1490 \times 10^{+3} \\ 0 & -0.1385 \times 10^{+5} & 0 \\ 0.1490 \times 10^{+3} & 0 & 0.3618 \times 10^{+3} \end{pmatrix} \text{ en J/(mole.A}^2\text{)}$$

$$\phi_{II}^{tr}(1,6) = \begin{pmatrix} 0.5120 \times 10^{+3} & 0.5144 \times 10^{+3} & -0.3015 \times 10^{+4} \\ 0.1264 \times 10^{+5} & 0 & 0.1891 \times 10^{+4} \\ 0.3741 \times 10^{+4} & 0.1523 \times 10^{+3} & -0.5120 \times 10^{+3} \end{pmatrix} \text{ en J/(mole.A)}$$

$$\phi_{II}^{rt}(1,6) = \begin{pmatrix} -0.5120 \times 10^{+3} & 0.1264 \times 10^{+5} & -0.3741 \times 10^{+4} \\ 0.5144 \times 10^{+3} & 0 & 0.1523 \times 10^{+3} \\ 0.3015 \times 10^{+4} & 0.1891 \times 10^{+4} & 0.5120 \times 10^{+3} \end{pmatrix} \text{ en J/(mole.A)}$$

$$\phi_{II}^{rr}(1,6) = \begin{pmatrix} -0.3336 \times 10^{+5} & -0.7166 \times 10^{+3} & 0.7394 \times 10^{+3} \\ 0.7166 \times 10^{+3} & 0.3407 \times 10^{+4} & -0.2471 \times 10^{+4} \\ 0.7394 \times 10^{+3} & 0.2471 \times 10^{+4} & -0.2790 \times 10^{+5} \end{pmatrix} \text{ en J/mole}$$

BU  
LILLE

$$\phi_{I II}^{tt}(1,10) = \begin{pmatrix} -0.5478 \times 10^{+5} & 0 & -0.2326 \times 10^{+5} \\ 0 & -0.5147 \times 10^{+4} & 0 \\ -0.2326 \times 10^{+5} & 0 & -0.1274 \times 10^{+5} \end{pmatrix} \text{ en J/(mole.A}^2\text{)}$$

$$\phi_{I II}^{tr}(1,10) = \begin{pmatrix} 0 & -0.1254 \times 10^{+6} & 0 \\ 0.1568 \times 10^{+5} & 0 & -0.1313 \times 10^{+5} \\ 0 & -0.4418 \times 10^{+5} & 0 \end{pmatrix} \text{ en J/(mole.A)}$$

$$\phi_{I II}^{rt}(1,10) = \begin{pmatrix} 0 & -0.1568 \times 10^{+5} & 0 \\ 0.1254 \times 10^{+6} & 0 & 0.4418 \times 10^{+5} \\ 0 & 0.1313 \times 10^{+5} & 0 \end{pmatrix} \text{ en J/(mole.A)}$$

$$\phi_{I II}^{rr}(1,10) = \begin{pmatrix} 0.5411 \times 10^{+5} & 0 & -0.4709 \times 10^{+5} \\ 0 & 0.2058 \times 10^{+6} & 0 \\ -0.4709 \times 10^{+5} & 0 & 0.4264 \times 10^{+3} \end{pmatrix} \text{ en J/mole}$$

VIII.2.d - Potentiel à longue portée, potentiel dû au moment dipolaire des molécules

Nous avons vu précédemment que la structure de la phase II du cyanoadamantane pouvait être décrite par la répétition d'un motif composé de deux molécules dont les dipôles sont antiparallèles et orientés suivant la direction OZ dans le système d'axes utilisés. Cet arrangement confère au cristal une structure anti-ferroélectrique.

Si à l'équilibre, la molécule ( $\ell K$ ) a un moment dipolaire  $P_0(K)$  ; avec l'agitation thermique, ce dipole sera translaté de  $\vec{u}^t(\ell K)$  et effectuera une rotation  $\vec{u}^r(\ell K)$  autour du centre de gravité. A chaque instant, en un point  $\vec{x}(\ell K)$  tel que  $\vec{x}(\ell K) = \vec{X}(\ell K) + \vec{u}^t(\ell K)$ , les composantes du dipole  $\vec{P}(\ell K)$  s'exprimeront par :

$$P_{\alpha}(\ell K) = \delta_{\alpha 3} P_0(K) + \sum_{\beta} \epsilon_{\alpha\beta 3} u_{\beta}^r(\ell K) P_0(K) \quad (\text{VIII.30})$$

La composante de rotation  $u_3^r(\ell K)$  faisant tourner le dipole sur lui même est sans action sur les composantes de  $\vec{P}(\ell K)$ .

L'énergie d'interaction entre deux dipôles ( $\ell K$ ) et ( $\ell' K'$ ) peut s'écrire :

$$\phi_{MD}(\ell, \ell') = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha\beta} P_{\alpha}(\ell K) P_{\beta}(\ell' K') \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha}(\ell K) \partial x_{\beta}(\ell' K')} \left| \frac{1}{\vec{X}(\ell' K') - \vec{X}(\ell K)} \right|$$

Compte tenu de leur définition et des deux relations précédentes, les coefficients de couplage peuvent être calculés par les relations :

$$\phi_{MD}^{tt}(\ell K, \ell' K') = \frac{P_0(K) P_0(K')}{4\pi\epsilon_0} \frac{\partial^4}{\partial x_{\alpha}(\ell K) \partial x_{\beta}(\ell K) \partial x_{\gamma}(\ell K)} \left| \frac{1}{\vec{X}(\ell' K') - \vec{X}(\ell K)} \right|$$

$$\phi_{MD}^{tr}(\ell K, \ell' K') = \frac{-P_0(K) P_0(K')}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\gamma} \epsilon_{\gamma\beta 3} \frac{\partial^3}{\partial x_{\gamma}(\ell K) \partial x_{\alpha}(\ell K) \partial x_{\beta}(\ell K)} \left| \frac{1}{\vec{X}(\ell' K') - \vec{X}(\ell K)} \right|$$

$$\phi_{MD}^{rt}(\ell K, \ell' K') = \frac{P_0(K) P_0(K')}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\gamma} \epsilon_{\gamma\alpha 3} \frac{\partial^3}{\partial x_{\gamma}(\ell K) \partial x_{\beta}(\ell K) \partial x_{\alpha}(\ell K)} \left| \frac{1}{\vec{X}(\ell' K') - \vec{X}(\ell K)} \right|$$

$$\phi_{MD}^{rr}(\ell K, \ell' K') = \frac{-P_0(K) P_0(K')}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\gamma\delta} \epsilon_{\gamma\alpha 3} \epsilon_{\delta\beta 3} \frac{\partial^2}{\partial x_{\gamma}(\ell K) \partial x_{\delta}(\ell K)} \left| \frac{1}{\vec{X}(\ell' K') - \vec{X}(\ell K)} \right|$$

Comme les coefficients de couplage sont calculés par rapport aux positions d'équilibre des molécules, il est nécessaire de remplacer les  $x$  intervenant dans l'énergie d'interaction par des  $X$ . En examinant les expressions définissant la partie dipolaire des coefficients de couplage, on remarque que ces derniers vérifient les relations suivantes :

$$\phi_{MD}^{tt}(\ell K, \ell' K') = \phi_{MD}^{tt}(\ell K, \ell' K')$$

$$\phi_{MD}^{tr}(\ell K, \ell' K') = -\phi_{MD}^{rt}(\ell K, \ell' K')$$

$$\phi_{MD}^{rr}(\ell K, \ell' K') = -\phi_{MD}^{rr}(\ell K, \ell' K')$$

Les coefficients de couplage singuliers  $\phi_{MD}^{ii'}(\ell K, \ell' K')$  sont déterminés à l'aide des relations d'invariance de l'énergie potentielle, mais, à cause des conditions d'équilibre, les termes singuliers de rotation rotation  $\phi_{MD}^{rr}(\ell K, \ell' K')$  sont nuls.

Remarque

Le fait d'introduire deux potentiels, l'un à courte portée, et l'autre à longue portée, à partir desquels sont calculés deux coefficients de couplage partiel, n'est qu'un artifice facilitant le calcul. De chacun de ces potentiels sont issues deux relations d'invariance partielles déterminant chacune un coefficient de couplage singulier n'ayant aucune réalité physique. Le coefficient de couplage singulier total satisfaisant à la relation d'invariance est alors déterminé par :

$$\phi_{\alpha\beta}^{ii'}(\ell K, \ell' K') = \phi_{CP}^{ii'}(\ell K, \ell' K') + \phi_{MD}^{ii'}(\ell K, \ell' K')$$

Le fait que les coefficients de couplage  $\phi_{MD}^{rr}(\ell K, \ell' K')$  soient en  $r^{-3}$  confirme que ce potentiel soit à longue portée. Pour calculer les termes de la matrice dynamique dus à ce potentiel à longue portée, il est alors nécessaire d'utiliser la méthode d'Ewald (BORN et HUANG, 1954).

D'après leurs définitions, les termes  $D_{\alpha\beta}^{ii'}$  seront de la forme :

$$D_{MD}^{rr}{}_{\alpha\beta}(KK', \vec{q}) = \frac{-P_o(K)P_o(K')e^{-i\vec{q}\cdot\vec{X}(\ell)}}{4\pi\epsilon_o[I_\alpha(K)I_\beta(K')]^{1/2}} \sum_{\gamma\delta} \epsilon_{\gamma\alpha 3}\epsilon_{\gamma\beta 3} \frac{\partial^2}{\partial x_\gamma(\ell K)\partial x_\delta(\ell K)}$$

$$\sum_{\ell'} \frac{e^{i\vec{q}\cdot\vec{X}(\ell')}}{|\vec{X}(\ell'K') - \vec{X}(\ell K)|} \quad (\text{VIII.31})$$

et la difficulté dans l'évaluation de la quantité

$$\sum_{\ell'} \frac{e^{i\vec{q}\cdot\vec{X}(\ell')}}{|\vec{X}(\ell'K') - \vec{X}(\ell K)|} \quad (\text{VIII.32})$$

Pour résoudre ce problème, on fait alors appel à une technique spéciale appelée sommation d'Ewald en posant :

$$\vec{x} = \vec{X}(\ell K) - \vec{X}(K') \quad ; \quad (\vec{X}(\ell'K') - \vec{X}(\ell K) = \vec{X}(\ell') - \vec{x})$$

et en utilisant l'identité :

$$\frac{1}{|\vec{X}(\ell') - \vec{x}|} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-|\vec{X}(\ell') - \vec{x}|^2 \rho^2} d\rho \quad (\text{VIII.33})$$

A l'aide de cette relation on peut écrire (VIII.32) sous la forme :

$$\int_0^\infty \left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\ell'} \exp \{-|\vec{X}(\ell') - \vec{x}|^2 \rho^2 + i\vec{q}[\vec{X}(\ell') - \vec{x}]\} \right\} e^{i\vec{q}\cdot\vec{x}} d\rho \quad (\text{VIII.34})$$

La fonction entre crochets est périodique avec la périodicité du réseau réciproque. Il est donc possible de la développer en série de Fourier et nous obtenons :

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\ell'} \exp \left\{ -|\vec{X}(\ell') - \vec{x}|^2 \rho^2 + i\vec{q}[\vec{X}(\ell') - \vec{x}] \right\} =$$

$$\frac{2\pi}{v} \sum_h \frac{1}{\rho^3} \exp \left\{ -\frac{|\vec{q} + \vec{G}(h)|^2}{4\rho^2} + i\vec{G}(h) \cdot \vec{x} \right\} \quad (\text{VIII.35})$$

où  $V_a$  est le volume de la maille élémentaire,  $\vec{G}(h)$  un noeud du réseau réciproque multiplié par  $2\pi$ , et la sommation sur  $h$  porte sur tous les noeuds du réseau réciproque.

La série de gauche de l'expression précédente converge rapidement pour de grandes valeurs de  $\rho$  tandis que la série de droite converge pour les petites valeurs de  $\rho$ .

On peut de ce fait diviser l'intégrale (VIII.34) en deux parties et l'expression (VIII.32) peut alors s'écrire après intégration

$$\sum_{\ell'} \frac{e^{i\vec{q} \cdot \vec{X}(\ell')}}{|\vec{X}(\ell') - \vec{x}|} = R \sum_{\ell'} H \left[ R |\vec{X}(\ell') - \vec{x}| \right] e^{i\vec{q} \cdot \vec{X}(\ell')} + 4\pi \frac{e^{-\frac{|\vec{q}|^2}{4R^2}}}{V_a |\vec{q}|^2} e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}} + \frac{\pi}{V_a} \frac{1}{R^2} \sum_h B \left[ \frac{|\vec{G}(h) + \vec{q}|^2}{4R^2} \right] e^{i\vec{x} \cdot [\vec{G}(h) + \vec{q}]} \quad (\text{VIII.36})$$

avec

$$H(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{x} \int_x^\infty e^{-t^2} dt \quad \text{et} \quad B(x) = \frac{e^{-x}}{x}$$

Dans cette expression,  $R$  représente une longueur du réseau réciproque qui doit être choisie de manière à ce que les deux séries convergent rapidement. Le premier terme de (VIII.36) correspond à une sommation dans le réseau direct, le second au noeud origine du réseau réciproque et le troisième à une sommation dans le réseau réciproque (le signe " ' " dans la sommation sur  $h$  indique que le noeud origine n'est pas pris en compte).

Pour calculer les éléments de la matrice dynamique lorsque  $K = K'$ , il est nécessaire de retrancher la contribution du dipole origine, ce qui revient à remplacer dans la sommation sur  $\ell'$  (pour le terme  $\ell' = \ell$ ) la fonction  $H$  par  $H_0$  tel que :

$$H_0(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{x} \int_0^x e^{-t^2} dt$$

On obtient alors les éléments de la matrice dynamique dus au potentiel à longue portée en dérivant l'expression précédente et en écrivant  $\vec{x} = \vec{X}(\ell K) - \vec{X}(K')$ . Pour simplifier l'écriture de ces éléments, nous poserons :

$$\begin{aligned} \phi_{\alpha\beta}^{tt}(KK', \vec{q}) &= R^5 \sum_{\ell'} H_{33\alpha\beta} \left[ R |\vec{X}(\ell'K') - \vec{X}(\ell K)| \right] e^{-\vec{q} \cdot [\vec{X}(\ell') - \vec{X}(\ell)]} \\ &+ \frac{4\pi}{V_a} \frac{q_3^2 q_\alpha q_\beta}{|\vec{q}|^2} e^{-\frac{|\vec{q}|^2}{4R^2}} e^{i\vec{q} \cdot [\vec{X}(K) - \vec{X}(K')]} \\ &+ \frac{\pi}{V_a} \frac{1}{R^2} \sum_h \left[ \vec{G}(h) + \vec{q} \right]_{33\alpha\beta} B \left[ \frac{|\vec{G}(h) + \vec{q}|^2}{4R^2} \right] \times \\ &\quad \exp \left\{ i \left[ \vec{X}(K) - \vec{X}(K') \right] \cdot \left[ \vec{G}(h) + \vec{q} \right] \right\} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \phi_{\alpha\beta}^{tr}(KK', \vec{q}) &= R^4 \sum_{\ell'} H_{3\alpha\beta} \left[ R |\vec{X}(\ell'K') - \vec{X}(\ell K)| \right] e^{i\vec{q} \cdot [\vec{X}(\ell') - \vec{X}(\ell)]} \\ &+ \frac{4i\pi}{V_a} \frac{q_3 q_\alpha q_\beta}{|\vec{q}|^2} e^{-\frac{|\vec{q}|^2}{4R^2}} e^{i\vec{q} \cdot [\vec{X}(K) - \vec{X}(K')]} \\ &+ \frac{i\pi}{V_a} \frac{1}{R^2} \sum_h \left[ \vec{G}(h) + \vec{q} \right]_{3\alpha\beta} B \left[ \frac{|\vec{G}(h) + \vec{q}|^2}{4R^2} \right] \times \\ &\quad \exp \left\{ i \left[ \vec{X}(K) - \vec{X}(K') \right] \cdot \left[ \vec{G}(h) + \vec{q} \right] \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \phi_{\alpha\beta}^{rr}(KK', \vec{q}) = & -R^3 \sum_{\ell'} H_{\alpha\beta} \left[ R |\vec{X}(\ell'K') - \vec{X}(\ell K)| \right] e^{i\vec{q} \cdot [\vec{X}(\ell') - \vec{X}(\ell)]} \\ & + \frac{4\pi}{V_a} \frac{q_\alpha q_\beta}{|\vec{q}|^2} e^{-\frac{|\vec{q}|^2}{4R^2}} e^{i\vec{q} \cdot [\vec{X}(K) - \vec{X}(K')]} \\ & + \frac{4\pi}{V_a} \frac{1}{R^2} \sum_h \left[ \vec{G}(h) + \vec{q} \right]_{\alpha\beta} B \left[ \frac{|\vec{G}(h) + \vec{q}|^2}{4R^2} \right] \times \\ & \exp \left\{ i \left[ \vec{X}(K) - \vec{X}(K') \right] \cdot \left[ \vec{G}(h) + \vec{q} \right] \right\} \end{aligned}$$

où la fonction H a été dérivée de façon convenable  $\left[ H_{\alpha\beta} = \frac{\partial H}{\partial [R(X_\alpha(\ell') - X_\beta)] \dots} \right]$   
 et les indices sous  $\left[ \vec{G}(h) + \vec{q} \right]$  indiquent les composantes de ce vecteur à prendre en considération.

Les éléments de la matrice dynamique dus au potentiel à longue portée s'écrivent alors :

$$D_{MD}^{tt}{}_{\alpha\beta}(KK', \vec{q}) = \frac{P_o(K)P_o(K')}{4\pi\epsilon_o(m_K m_{K'})^{1/2}} \phi_{\alpha\beta}^{tt}(KK', \vec{q}) \quad \text{si } K' \neq K$$

$$D_{MD}^{tt}{}_{\alpha\beta}(KK, \vec{q}) = - \sum_{K'} \frac{P_o(K)P_o(K')}{4\pi\epsilon_o m_K} \phi_{\alpha\beta}^{tt}(KK', \vec{0}) + \frac{P_o(K)^2}{4\pi\epsilon_o m_K} \phi_{\alpha\beta}^{tt}(KK', \vec{q})$$

$$D_{MD}^{tr}{}_{\alpha\beta}(KK', \vec{q}) = \sum_{\gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \frac{P_o(K)P_o(K')}{4\pi\epsilon_o (m_K I_\beta(K'))^{1/2}} \phi_{\alpha\gamma}^{tr}(KK', \vec{q}) \quad \text{si } K' \neq K$$

$$\begin{aligned} D_{MD}^{tr}{}_{\alpha\beta}(KK, \vec{q}) = & \sum_{\gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \left\{ - \sum_{K'} \frac{P_o(K)P_o(K')}{4\pi\epsilon_o (m_K I_\beta(K))^{1/2}} \phi_{\alpha\gamma}^{tr}(KK', \vec{0}) \right. \\ & \left. + \frac{P_o(K)^2}{4\pi\epsilon_o (m_K I_\beta(K))^{1/2}} \phi_{\alpha\gamma}^{tr}(KK, \vec{q}) \right\} \end{aligned}$$

$$(m_{K'} I_{\alpha}(K))^{1/2} D_{MD}^{rt}(\alpha\beta)(KK', \vec{q}) = -(m_K I_{\alpha}(K'))^{1/2} D_{MD}^{tr}(\beta\alpha)(KK', \vec{q})$$

$$D_{MD}^{rr}(\alpha\beta)(KK', \vec{q}) = \sum_{\gamma\delta} \varepsilon_{\gamma\alpha 3} \varepsilon_{\delta\beta 3} \frac{P_o(K)P_o(K')}{4\pi\varepsilon_o \left[ I_{\alpha}(K) I_{\beta}(K') \right]^{1/2}} \phi_{\gamma\delta}^{rr}(KK', \vec{q})$$

pour tout K'

Le terme supplémentaire apparaissant dans  $D_{MD}^{tt}$  et  $D_{MD}^{tr}$  correspond au coefficient de couplage singulier ; ce terme n'existe pas dans  $D_{MD}^{rr}$  puisque  $\phi_{MD}^{rr}(\alpha\beta)(OK, OK) = 0$ . Pour les coefficients de couplage rotation rotation, le second terme de  $\phi_{\alpha\beta}^{rr}$  tend vers  $\frac{4\pi}{v_a} \frac{q_{\alpha} q_{\beta}}{|\vec{q}|^2}$  lorsque  $|\vec{q}|$  tend vers zéro. On peut montrer que ce terme correspond à la contribution du champ interne dû aux dipôles permanents des molécules (BORN et HUANG, 1954).

#### VIII.2.e - Matrice dynamique en centre de zone

Notre but principal est de comparer les fréquences des modes de vibrations externes mesurées par diffusion Raman avec les fréquences déterminées par le modèle dynamique. Ces dernières devront donc être calculées en centre de zone ( $\vec{q} = 0$ ) afin que cette comparaison soit possible. La matrice dynamique (D) en centre de zone est définie par :

$$D_{\alpha\beta}^{tt}(O, KK') = \frac{B_{\alpha\beta}^{tt}(O, KK')}{(m_K m_{K'})^{1/2}} \quad ; \quad D_{\alpha\beta}^{tr}(O, KK') = \frac{B_{\alpha\beta}^{tr}(O, KK')}{(m_K I_{\beta\beta}(K'))^{1/2}}$$

$$D_{\alpha\beta}^{rt}(O, KK') = \frac{B_{\alpha\beta}^{rt}(O, KK')}{(I_{\alpha\alpha}(K) m_{K'})^{1/2}} \quad ; \quad D_{\alpha\beta}^{rr}(O, KK') = \frac{B_{\alpha\beta}^{rr}(O, KK')}{(I_{\alpha\alpha}(K) I_{\beta\beta}(K'))^{1/2}}$$

avec

$$B_{\alpha\beta}^{ii'}(O, \kappa\kappa') = \sum_{\ell'} \phi_{\alpha\beta}^{ii'}(OK, \ell'\kappa')$$

En utilisant la réduction des différents coefficients de couplage (dont les expressions complètes sont données en Annexe) et se servant des deux relations :

$$\sum_{\ell'} \sum_{\kappa'} \phi_{\alpha\beta}^{tt}(OK, \ell'\kappa') = 0$$

et

$$\sum_{\ell'} \sum_{\kappa'} \phi_{\alpha\beta}^{rt}(OK, \ell'\kappa') = 0$$

Il est alors possible d'écrire la matrice D sous la forme :



$$D = \begin{bmatrix} D_{11} & \cdot & D_{13} & -D_{11} & \cdot & -D_{13} & \cdot & D_{18} & \cdot & \cdot & D_{18} & \cdot \\ \cdot & D_{22} & \cdot & \cdot & -D_{22} & \cdot & D_{27} & \cdot & D_{29} & D_{27} & \cdot & D_{29} \\ D_{13} & \cdot & D_{33} & -D_{13} & \cdot & -D_{33} & \cdot & D_{38} & \cdot & \cdot & D_{38} & \cdot \\ \hline -D_{11} & \cdot & -D_{13} & D_{11} & \cdot & D_{13} & \cdot & -D_{18} & \cdot & \cdot & -D_{18} & \cdot \\ \cdot & -D_{22} & \cdot & \cdot & D_{22} & \cdot & -D_{27} & \cdot & -D_{29} & -D_{27} & \cdot & -D_{29} \\ -D_{13} & \cdot & -D_{33} & D_{13} & \cdot & D_{33} & \cdot & -D_{38} & \cdot & \cdot & -D_{38} & \cdot \\ \hline \cdot & D_{27} & \cdot & \cdot & -D_{27} & \cdot & D_{77} & \cdot & D_{79} & D_{710} & \cdot & D_{712} \\ D_{18} & \cdot & D_{38} & -D_{18} & \cdot & -D_{38} & \cdot & D_{88} & \cdot & \cdot & D_{811} & \cdot \\ \cdot & D_{29} & \cdot & \cdot & -D_{29} & \cdot & D_{79} & \cdot & D_{99} & D_{712} & \cdot & D_{912} \\ \hline \cdot & D_{27} & \cdot & \cdot & -D_{27} & \cdot & D_{710} & \cdot & D_{712} & D_{77} & \cdot & D_{79} \\ D_{18} & \cdot & D_{38} & -D_{18} & \cdot & -D_{38} & \cdot & D_{811} & \cdot & \cdot & D_{88} & \cdot \\ \cdot & D_{29} & \cdot & \cdot & -D_{29} & \cdot & D_{712} & \cdot & D_{912} & D_{79} & \cdot & D_{99} \end{bmatrix}$$

avec :

$$D_{11} = (A_1 + 4A_2 + 2A_6) / m$$

$$D_{13} = (E_1 + 2E_2 + 2H_2 + 2E_6) / m$$

$$D_{18} = (d_1 + 2d_2 + 2f'_2 + 2d_6) / (m I_Y)^{1/2}$$

$$D_{22} = (B_1 + 4B_2 + 2B_6) / m$$

$$\begin{aligned}
 D_{27} &= (f_1 + 2f_2 + 2d_2' + 2f_6) / (m I_X)^{1/2} \\
 D_{29} &= (g_1 + 2g_2 + 2i_2' + 2g_6) / (m I_Z)^{1/2} \\
 D_{33} &= (C_1 + 4C_2 + 3C_6) / m \\
 D_{38} &= (i_1 + 2i_2 + 2g_2' + 2i_6) / (m I_Y)^{1/2} \\
 D_{77} &= (A_1' + 4A_2' + 2A_6') / I_X \\
 D_{79} &= (E_1' + 2E_2' + 2H_2' + 2E_6') / (I_X I_Z)^{1/2} \\
 D_{710} &= (2A_8' + A_{10}' + 2A_{11}' + A_{13}' + A_{14}' + A_{15}' + 2A_{16}' + 2A_{18}') / I_X \\
 D_{712} &= (2E_8' + E_{10}' + 2E_{11}' + E_{13}' + E_{14}' + E_{15}' + 2E_{16}' + 2E_{18}') / (I_X I_Z)^{1/2} \\
 D_{88} &= (B_1' + 4B_2' + 2B_6') / I_Y \\
 D_{811} &= (2B_8' + B_{10}' + 2B_{11}' + B_{13}' + B_{14}' + B_{15}' + 2B_{16}' + 2B_{18}') / I_Y \\
 D_{99} &= (C_1' + 4C_2' + 2C_6') / I_Z \\
 D_{912} &= (2C_8' + C_{10}' + 2C_{11}' + C_{13}' + C_{14}' + C_{15}' + 2C_{16}' + 2C_{18}') / I_Z
 \end{aligned}$$

Cette matrice est une matrice hermitique, et ses éléments vérifient la relation :

$$D_{\alpha\beta}(\vec{q}) = D_{\beta\alpha}^*(\vec{q})$$

En centre de zone ( $\vec{q} = 0$ ) les éléments  $D_{\alpha\beta}$  de la matrice D sont réels et la relation devient :

$$D_{\alpha\beta}(0) = D_{\beta\alpha}(0)$$

A l'aide des vecteurs propres associés à chacune des représentations irréductibles  $A_g$ ,  $B_g$ ,  $A_u$  et  $B_u$  (paragraphe VII.2), il est possible de diagonaliser la matrice dynamique en blocs irréductibles de dimension 3 x 3 en effectuant le double produit matriciel :

$$\xi^+ D \xi \quad \text{où } \xi \text{ représente la matrice des vecteurs propres.}$$

Cette diagonalisation a été réalisée numériquement et a conduit à la détermination des fréquences des modes de vibrations externes. L'attribution d'une fréquence calculée à une fréquence expérimentale se fait grâce à l'identité

qui doit exister entre la symétrie du vecteur propre calculée par le programme et celle déduite de l'application des projecteurs sur les vecteurs de translation et de librations moléculaires.

### VIII.3 - CALCUL NUMERIQUE DES FREQUENCES EN CENTRE DE ZONE ET DE LEURS VECTEURS PROPRES ASSOCIES

Ce calcul a été effectué en deux étapes. Dans un premier temps, nous avons tenu compte uniquement du potentiel à courte portée, puis nous avons introduit le potentiel dû au moment dipolaire des molécules.

Avant d'examiner les résultats successivement obtenus, nous devons insister sur le point suivant :

En ce qui concerne le calcul numérique des fréquences des modes externes de vibrations, nous ne disposons que des fréquences Raman comme données expérimentales. Compte tenu du nombre de paramètres d'interaction devant être pris en considération pour traduire la dynamique du 1 cyanoadamantane basse température, il est impossible de déterminer par lissage la valeur numérique de ces coefficients et de remonter alors aux valeurs A,B,C du potentiel de "Buckingham". Ainsi, dans tous nos calculs, nous avons été contraints de prendre pour les paramètres A,B,C les valeurs trouvées dans la littérature [8].

#### VIII.3.a - Potentiel à courte portée

Les différentes valeurs calculées des fréquences et des vecteurs propres associés sont reportées dans le tableau VIII.2 pour le 1 cyanoadamantane hydrogéné.

En comparant la forme de ces vecteurs propres à celles déterminées précédemment (Chapitre VII.2) pour les vecteurs propres associés aux représentations irréductibles  $A_g$ ,  $B_g$ ,  $A_u$  et  $B_u$ , on constate que les douze modes externes de vibration se décomposent bien en  $3A_g + 3B_g + 3A_u + 3B_u$  conformément au calcul prévu par la théorie des groupes (Chapitre VII.2).

Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	41.00	0.00	54.00	0.00	81.33	0.00
Vecteur propre associé	1.00000	0.00000	0.23932	1.00000	0.00000	0.00000
	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000
	-0.29776	0.00000	1.00000	0.07008	0.00000	1.00000
	-1.00000	0.00000	-0.23932	1.00000	0.00000	-0.07756
	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	-1.00000	0.00000
	0.29776	0.00000	-1.00000	0.07008	0.00000	1.00000
	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.95575	0.00000
	0.72681	0.00000	0.07542	0.00000	0.00000	0.00000
	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.10383	0.00000
	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.95575	0.00000
	0.72661	0.00000	0.07542	0.00000	0.00000	0.00000
	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.10383	0.00000
	Symétrie	A <sub>g</sub>	A <sub>u</sub>	A <sub>g</sub>	B <sub>u</sub>	B <sub>g</sub>
Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	26.50	91.33	44.00	48.67	47.33	44.00
Vecteur propre associé	0.00000	-0.69903	0.00000	0.00000	0.00077	0.00000
	0.81169	0.00000	-0.01107	0.00096	0.00000	-0.59607
	0.00000	0.09302	0.00000	0.00000	0.00258	0.00000
	0.00000	0.69903	0.00000	0.00000	0.00077	0.00000
	-0.81169	0.00000	-0.01107	0.00096	0.00000	0.59607
	0.00000	-0.09302	0.00000	0.00000	0.00258	0.00000
	-0.96256	0.00000	0.08501	-1.00000	0.00000	0.00000
	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.51101
	1.00000	0.00000	-1.00000	-0.08501	0.00000	0.00000
	-0.96256	0.00000	-0.08501	1.00000	0.00000	1.00000
	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	-1.00000	0.51101
	1.00000	0.00000	1.00000	0.08501	0.00000	0.00000
	Symétrie	B <sub>g</sub>	A <sub>g</sub>	A <sub>u</sub>	A <sub>u</sub>	B <sub>u</sub>

TABLEAU VIII.2 : Ces valeurs ont été calculées dans le repère (X,Y,Z) avec les données de la structure à T = -33°C.



En classant les fréquences des modes actifs en diffusion Raman ( $3A_g + 3B_g$ ) par ordre croissant, on obtient :

$$\begin{aligned} \nu &= 26.50 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \text{mode } B_g \\ \nu &= 41.00 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \text{mode } A_g \\ \nu &= 44.00 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \text{mode } B_g \\ \nu &= 54.00 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \text{mode } A_g \\ \nu &= 81.33 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \text{mode } B_g \\ \nu &= 91.33 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \text{mode } A_g \end{aligned}$$

Ces calculs ont également été effectués pour le produit deutérié, en considérant que les paramètres A, B et C du potentiel de Buckingham sont identiques pour les interactions :

N-H et N-D ; C-H et C-D ; H-H et D-D

En supposant de plus que les paramètres a, b, c et  $\beta$  du réseau monoclinique sont les mêmes pour les deux composés, nous avons obtenu :

$$\begin{aligned} \nu &= 24.63 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \text{mode } B_g \\ \nu &= 39.00 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \text{mode } A_g \\ \nu &= 40.67 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \text{mode } B_g \\ \nu &= 51.67 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \text{mode } A_g \\ \nu &= 77.33 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \text{mode } B_g \\ \nu &= 86.67 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \text{mode } A_g \end{aligned}$$

### VIII.3.b - Potentiel à courte portée et potentiel dû au moment dipolaire des molécules

Nous avons vu au paragraphe VIII.2.d que le coefficient de rotation-rotation dû au moment dipolaire a pour expression :

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha\beta}^{rr}(KK', \vec{q}) &= -R^3 \sum_{\ell'} H_{\alpha\beta} \left[ R \left[ \vec{X}(\ell'K') - \vec{X}(\ell K) \right] \right] e^{i\vec{q} \left[ \vec{X}(\ell') - \vec{X}(\ell) \right]} \\ &+ \frac{4\pi}{V_a} \frac{q_{\alpha} q_{\beta}}{|\vec{q}|^2} e^{-\frac{|\vec{q}|^2}{4R^2}} e^{i\vec{q} \left[ \vec{X}(K) - \vec{X}(K') \right]} \\ &+ \frac{4\pi}{V_a} \frac{1}{R^2} \sum_h \left[ G(h) + \vec{q} \right]_{\alpha\beta} B \left[ \frac{|\vec{G}(h) + \vec{q}|^2}{4R^2} \right] \times \\ &\exp \left\{ i \left[ \vec{X}(K) - \vec{X}(K') \right] \left[ \vec{G}(h) + \vec{q} \right] \right\} \end{aligned}$$

Le second terme de ce coefficient de couplage tend vers  $\frac{4\pi}{V_a} \frac{q_\alpha q_\beta}{|\vec{q}|^2}$  lorsque  $|\vec{q}|$  tend vers zéro et a pour conséquence de faire varier certaines fréquences (celles des modes  $A_u$  et  $B_u$  dans le cas du 1 cyanoadamantane basse température) suivant le chemin suivi pour approcher du centre de zone.

Dans notre travail, nous avons limité le calcul des fréquences en centre de zone des modes externes de vibration à trois directions de hautes symétries du vecteur d'onde  $\vec{q}$   $|q|$

- la direction  $(0, \frac{2\pi}{b}, 0)$
- la direction  $(0, 0, \frac{\pi}{c \sin \beta})$
- la direction  $(\frac{2\pi}{a}, 0, -\frac{2\pi}{a} \frac{c \cos \beta}{c \sin \beta})$



Les résultats obtenus pour le produit hydrogéné sont reportés dans les tableaux VIII.3.

L'attribution de la symétrie des modes externes de vibrations s'effectue par la même méthode que précédemment, et permet de classer les raies actives en diffusion Raman par ordre croissant :

- $\nu = 26.13 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \text{mode } B_g$
- $\nu = 40.67 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \text{mode } A_g$
- $\nu = 44.00 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \text{mode } B_g$
- $\nu = 53.67 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \text{mode } A_g$
- $\nu = 81.33 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \text{mode } B_g$
- $\nu = 91.00 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \text{mode } A_g$

On constate que l'influence du potentiel à longue portée sur le calcul de ces fréquences est faible, car ces dernières sont pratiquement égales aux valeurs obtenues avec le potentiel à courte portée seul.

Les tableaux VIII.3 montrent de plus, que les fréquences des modes de symétrie  $A_g$  et  $B_g$  sont indépendantes de la direction de  $\vec{q}$  choisie pour atteindre le centre de la zone de Brillouin, alors que les fréquences des modes de symétrie  $A_u$  et  $B_u$  varient en fonction de cette direction.

Direction  $(0, \frac{2\pi}{b}, 0)$



Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	40.67	0.00	53.67	0.00	81.33	0.00
Vecteur propre associé	1.00000	0.00000	0.24155	1.00000	0.00000	0.05243
	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000
	-0.30261	0.00000	1.00000	-0.05644	0.00000	1.00000
	-1.00000	0.00000	-0.24155	1.00000	0.00000	0.05243
	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	-1.00000	0.00000
	0.30261	0.00000	-1.00000	-0.05644	0.00000	1.00000
	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.93489	0.00000
	0.73725	0.00000	0.07772	0.00000	0.00000	0.00000
	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.10092	0.00000
	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.93489	0.00000
	0.73725	0.00000	0.07772	0.00000	0.00000	0.00000
	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.10092	0.00000
	Symétrie	A <sub>g</sub>	A <sub>u</sub>	A <sub>g</sub>	B <sub>u</sub>	B <sub>g</sub>
Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	26.13	91.00	44.00	50.33	46.33	44.00
Vecteur propre associé	0.00000	-0.70855	0.00000	0.00000	-0.00080	0.00000
	0.82003	0.00000	0.01102	0.00108	0.00000	-0.57860
	0.00000	0.09459	0.00000	0.00000	-0.00268	0.00000
	0.00000	0.70855	0.00000	0.00000	-0.00080	0.00000
	-0.82003	0.00000	0.01102	0.00108	0.00000	0.57860
	0.00000	-0.09459	0.00000	0.00000	-0.00268	0.00000
	-0.98983	0.00000	-0.06287	-1.00000	0.00000	0.50684
	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	-1.00000	0.00000
	1.00000	0.00000	1.00000	-0.06287	0.00000	1.00000
	-0.98983	0.00000	0.06287	1.00000	0.00000	0.50684
	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000
	1.00000	0.00000	-1.00000	0.06287	0.00000	1.00000
	Symétrie	B <sub>g</sub>	A <sub>g</sub>	A <sub>u</sub>	A <sub>u</sub>	B <sub>u</sub>

TABLEAU VIII.3.a

Direction  $(0, 0, \frac{\pi}{c \sin \beta})$

Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	40.67	0.00	53.67	0.00	81.33	0.00
Vecteur propre associé	1.00000	0.00000	0.24155	1.00000	0.00000	0.05243
	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000
	-0.30261	0.00000	1.00000	-0.05644	0.00000	1.00000
	-1.00000	0.00000	-0.24155	1.00000	0.00000	0.05243
	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	-1.00000	0.00000
	0.30261	0.00000	-1.00000	-0.05644	0.00000	1.00000
	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.94389	0.00000
	0.73725	0.00000	0.07772	0.00000	0.00000	0.00000
	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.10092	0.00000
	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.93489	0.00000
0.73725	0.00000	0.07772	0.00000	0.00000	0.00000	
0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.10092	0.00000	
Symétrie	A <sub>g</sub>	A <sub>u</sub>	A <sub>g</sub>	B <sub>u</sub>	B <sub>g</sub>	B <sub>u</sub>
Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	26.13	91.00	44.00	48.00	46.33	44.00
Vecteur propre associé	0.00000	-0.70855	0.00000	0.00000	-0.00080	0.00000
	0.82003	0.00000	-0.01112	0.00081	0.00000	-0.57860
	0.00000	0.09459	0.00000	0.00000	-0.00268	0.00000
	0.00000	0.70855	0.00000	0.00000	-0.00080	0.00000
	-0.82003	0.00000	-0.01112	0.00081	0.00000	0.57860
	0.00000	-0.09459	0.00000	0.00000	-0.00268	0.00000
	-0.98983	0.00000	0.10513	-1.00000	0.00000	0.50684
	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	-1.00000	0.00000
	1.00000	0.00000	-1.00000	-0.10513	0.00000	1.00000
	-0.98983	0.00000	-0.10513	1.00000	0.00000	0.50684
0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	
1.00000	0.00000	1.00000	0.10513	0.00000	1.00000	
Symétrie	B <sub>g</sub>	A <sub>g</sub>	A <sub>u</sub>	A <sub>u</sub>	B <sub>u</sub>	B <sub>g</sub>



TABLEAU VIII.3.b

Direction  $(\frac{2\pi}{a}, 0, -\frac{2\pi}{a} \frac{\cos\beta}{\sin\beta})$

BU  
LILLE

Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	40.67	0.00	53.67	0.00	81.33	0.00
Vecteur propre associé	1.00000	0.00000	0.24155	1.00000	0.00000	0.05243
	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000
	-0.30261	0.00000	1.00000	-0.05605	0.00000	1.00000
	-1.00000	0.00000	-0.24155	1.00000	0.00000	0.05243
	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	-1.00000	0.00000
	0.30261	0.00000	-1.00000	-0.05605	0.00000	1.00000
	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.93489	0.00000
	0.73725	0.00000	0.07772	0.00000	0.00000	0.00000
	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.10092	0.00000
	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.93489	0.00000
0.73725	0.00000	0.07772	0.00000	0.00000	0.00000	
0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.10092	0.00000	
Symétrie	A <sub>g</sub>	A <sub>u</sub>	A <sub>g</sub>	A <sub>u</sub>	B <sub>g</sub>	B <sub>u</sub>
Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	26.13	91.00	44.00	48.00	49.00	44.00
Vecteur propre associé	0.00000	-0.70855	0.00000	0.00000	-0.00072	0.00000
	0.82003	0.00000	-0.01112	0.00081	0.00000	-0.57860
	0.00000	0.09459	0.00000	0.00000	-0.00242	0.00000
	0.00000	0.70855	0.00000	0.00000	-0.00072	0.00000
	-0.82003	0.00000	-0.01112	0.00081	0.00000	0.57860
	0.00000	-0.09459	0.00000	0.00000	-0.00242	0.00000
	-0.98983	0.00000	0.10513	-1.00000	0.00000	0.50684
	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	-1.00000	0.00000
	1.00000	0.00000	-1.00000	-0.10513	0.00000	1.00000
	-0.98983	0.00000	-0.10513	1.00000	0.00000	0.50684
0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	
1.00000	0.00000	1.00000	0.10513	0.00000	1.00000	
Symétrie	B <sub>g</sub>	A <sub>g</sub>	A <sub>u</sub>	A <sub>u</sub>	B <sub>u</sub>	B <sub>g</sub>

TABLEAU VIII.3.c

Un calcul similaire effectué pour le 1 cyanoadamantane deutérié a donné les valeurs de fréquences suivantes pour les modes de symétrie  $A_g$  et  $B_g$  :

$\nu = 24.27 \text{ cm}^{-1}$	$\rightarrow$	mode $B_g$
$\nu = 38.67 \text{ cm}^{-1}$	$\rightarrow$	mode $A_g$
$\nu = 40.67 \text{ cm}^{-1}$	$\rightarrow$	mode $B_g$
$\nu = 51.33 \text{ cm}^{-1}$	$\rightarrow$	mode $A_g$
$\nu = 77.33 \text{ cm}^{-1}$	$\rightarrow$	mode $B_g$
$\nu = 86.33 \text{ cm}^{-1}$	$\rightarrow$	mode $A_g$

### VIII.3.c - Etude comparative des fréquences relatives aux produits hydrogénés et deutériés

Il est possible de déterminer expérimentalement le caractère plus translationnel ou plus librationnel des modes externes de vibration, en étudiant le rapport des fréquences de ces modes pour les composés hydrogéné et deutérié.

En effet les modes purs de translation doivent avoir une fréquence qui suit la loi :

$$\nu = (k/m)^{1/2}$$

où  $k$  est une constante et  $m$  est la masse de la molécule de 1 cyanoadamantane.

Si  $\nu_H$  et  $\nu_D$  sont les fréquences respectives d'un mode de translation pour les produits hydrogénés et deutériés, celles-ci doivent alors vérifier la relation :

$$(\nu_H/\nu_D) = (m_D/m_H)^{1/2}$$

soit numériquement dans notre cas :

$$(\nu_H/\nu_D) = 1.045$$

De même, les modes purs de libration autour d'un axe  $\alpha$  doivent avoir une fréquence qui suit la loi :

$$\nu = (k/I_\alpha)^{1/2} \quad \alpha = X, Y, Z$$

où k est une constante et I le moment d'inertie de la molécule de 1 cyano-adamantane autour de l'axe .

Pour les produits hydrogénés et deutériés, les fréquences des modes externes de libration pure doivent vérifier l'égalité :

$$\left(\frac{\nu_H}{\nu_D}\right) = \left(\frac{I_\alpha^D}{I_\alpha^H}\right)^{1/2}$$

soit dans notre cas :

$$\left(\frac{\nu_H}{\nu_D}\right) = 1.119 \quad \text{pour } \alpha = X \text{ ou } Y$$

et

$$\left(\frac{\nu_H}{\nu_D}\right) = 1.236 \quad \text{pour } \alpha = Z$$

En effectuant le rapport des fréquences calculées par le modèle pour les modes  $A_g$  et  $B_g$  dans le repère (X,Y,Z), nous avons obtenu les résultats suivants :

Mode	Symétrie	$\nu_H$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_D$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_H/\nu_D$
<u>1</u>	B <sub>g</sub>	26.13	24.27	1.077
<u>2</u>	A <sub>g</sub>	40.67	38.67	1.052
<u>3</u>	B <sub>g</sub>	44.00	40.67	1.082
<u>4</u>	A <sub>g</sub>	53.67	51.33	1.046
<u>5</u>	B <sub>g</sub>	81.33	77.33	1.052
<u>6</u>	A <sub>g</sub>	91.00	86.33	1.054

TABLEAU VIII.4

On constate que :

- Les valeurs des rapports de fréquences les plus faibles sont celles des modes 2(A<sub>g</sub>), 4(A<sub>g</sub>) et 5(B<sub>g</sub>), et sont proches du résultat obtenu pour un mode pur de translation ( $\nu_H/\nu_D = 1.045$ ).

- La composante la plus grande des vecteurs propres respectivement associés aux modes 2, 4 et 5 est une composante de translation (suivant X pour le mode 2, suivant Z pour le mode 4, et suivant Y pour le mode 5).

On en déduit donc que les modes 2, 4 et 5 ont un caractère plutôt translationnel que libratoire. Les composantes de librations les plus faibles sont celles du mode 4 et il est de ce fait normal que le rapport  $\nu_H/\nu_D$  relatif à ce mode soit le plus proche de la valeur obtenue pour un mode pur de translation.

De même :

- La composante la plus importante des vecteurs propres associés aux modes ayant les rapports  $\nu_H/\nu_D$  les plus élevés (1(B<sub>g</sub>), 3(B<sub>g</sub>) et 6(A<sub>g</sub>)) est une composante de libration (suivant Z pour les modes 1 et 3, et suivant Y pour le mode 6).

Ces modes auront donc un caractère plutôt libratoire que translationnel. On peut aussi remarquer que pour les modes 1 et 3 les molécules effectuent des librations à la fois autour de OX et OZ. Il est donc normal que le rapport  $\nu_H/\nu_D$  relatif à ces deux modes soit supérieur à celui obtenu pour le mode 6 où la libration ne s'effectue qu'autour de l'axe OY.

#### VIII.4 - COMPARAISON DES FREQUENCES CALCULEES ET DES FREQUENCES

##### EXPERIMENTALES

Nous allons examiner maintenant si les résultats issus de notre modèle dynamique sont en accord avec ceux obtenus par diffusion Raman.

Comparons dans un premier temps les fréquences expérimentales ( $\nu_{\text{exp}}$ ) et les fréquences calculées ( $\nu_{\text{cal}}$ ) pour chacun des six modes visibles en diffusion Raman.

Les résultats déterminés à T = -33°C pour les composés hydrogénés et deutériés sont reportés dans les tableaux suivants :

- Produit hydrogéné

mode	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
Symétrie	B <sub>g</sub>	A <sub>g</sub>	B <sub>g</sub>	A <sub>g</sub>	B <sub>g</sub>	A <sub>g</sub>
$\nu_{\text{exp}}$ (cm <sup>-1</sup> )	28.50	44.00	50.70	61.50	79.50	85.00
$\nu_{\text{cal}}$ (cm <sup>-1</sup> )	26.13	40.67	44.00	53.67	81.33	91.00

TABLEAU VIII.5.a

- Produit deutérié

mode	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
Symétrie	B <sub>g</sub>	A <sub>g</sub>	B <sub>g</sub>	A <sub>g</sub>	B <sub>g</sub>	A <sub>g</sub>
$\nu_{\text{exp}}$ (cm <sup>-1</sup> )	27.30	42.50	48.30	60.00	77.00	81.60
$\nu_{\text{cal}}$ (cm <sup>-1</sup> )	24.27	38.67	40.67	51.33	77.33	86.33

TABLEAU VIII.5.b

On constate à la vue de ces deux tableaux qu'il existe un bon accord entre les fréquences expérimentales et les fréquences calculées pour l'ensemble des modes puisque l'écart  $\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{cal}}$  n'excède jamais 9 cm<sup>-1</sup>. Nous devons souligner ce résultat en rappelant qu'aucun ajustement des constantes de forces n'a été réalisé, ce qui confirme la validité du jeu de paramètres A,B,C utilisés (Tableau VIII.1). On peut envisager qu'un meilleur accord aurait été obtenu en lissant les constantes de forces à partir d'un jeu de fréquences plus important. Toutefois la concordance entre les résultats expérimentaux et théoriques laisse penser que dans ce cas la variation de ces constantes de forces aurait été minime.

On peut aussi remarquer que la distribution en fréquences des modes ( $B_g, A_g, B_g, A_g, B_g, A_g$ ) est identique dans le cas du calcul et de l'observation expérimentale.

Il est également intéressant de comparer les rapports de fréquences ( $\nu_H/\nu_D$ ) expérimentaux à ceux calculés par le modèle dynamique. Ces résultats sont indiqués dans le tableau VIII.6.

mode	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
Symétrie	$B_g$	$A_g$	$B_g$	$A_g$	$B_g$	$A_g$
$(\nu_H/\nu_D)_{exp}$	1.044	1.035	1.050	1.025	1.032	1.042
$(\nu_H/\nu_D)_{cal}$	1.077	1.052	1.082	1.046	1.052	1.054

TABEAU VIII.6

On peut noter que les rapports expérimentaux sont compatibles avec les valeurs obtenues à partir du modèle dynamique. Les comparaisons expérience-calcul confirment en particulier la caractèrè :

- plus librationnel des modes 1( $B_g$ ), 3( $B_g$ ) et 6( $A_g$ ) (valeurs de  $(\nu_H/\nu_D)$  les plus élevées).
- plus translationnel des modes 2( $A_g$ ), 4( $A_g$ ) et 5( $B_g$ ) (valeurs de  $(\nu_H/\nu_D)$  les plus faibles).

On remarque également que la plus petite valeur de  $(\nu_H/\nu_D)_{exp}$  est celle relative au mode 4 ainsi que le laissait prévoir les résultats prévenants du modèle dynamique.

VIII.5 - INTERPRETATION DE L'EVOLUTION AVEC LA TEMPERATURE DES LARGEURS DE RAIES ET DES FREQUENCES DES MODES EXTERNES

Nous allons maintenant nous intéresser au glissement en fréquence, et à l'évolution des largeurs des six modes externes actifs en diffusion Raman, ces deux effets étant caractéristiques de l'anharmonicité. Avant de

réaliser cette étude, il est utile de préciser que le modèle dynamique établi pour calculer les fréquences des modes de vibrations externes est à strictement parler un modèle quasi harmonique. En effet, les distances intermoléculaires ont été prises à  $T = 240K$  (température à laquelle la structure a été déterminée) et non au zéro absolu comme l'exige la théorie harmonique.

Les contributions au calcul du glissement de fréquence  $\Delta(\vec{q}j, \omega)$  et à la largeur  $\Gamma(\vec{q}j, \omega)$  d'un mode  $\vec{q}j$ , apportées par l'introduction des termes d'ordre trois et quatre de l'énergie potentielle ( $\phi = \phi_0 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4$ ) ont été déterminées de manière complète par J. KALUS [10] dans le cas des cristaux moléculaires. En reprenant les résultats issus de cette étude, on peut alors écrire  $\Delta(\vec{q}j, \omega)$  et  $\Gamma(\vec{q}j, \omega)$  sous la forme :

$$\Delta(\vec{q}j, \omega) = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 + \Delta_4$$

où

$\Delta_1$  : correspond à l'approximation quasi-harmonique

$\Delta_2$  : est nul pour un cristal possédant un centre d'inversion [11] (cas du 1 cyanoadamantane basse température), ce terme correspondant au premier ordre de  $\phi_3$ ,  $\Delta_3$  et  $\Delta_4$  représentant respectivement le deuxième ordre et le premier ordre des termes  $\phi_3$  et  $\phi_4$  de l'énergie potentielle.

Les expressions complètes de  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$ ,  $\Delta_3$  et  $\Delta_4$  sont données en annexe B

$$\Gamma(\vec{q}j, \omega) = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3$$

avec :

$$\Gamma_1(\vec{q}j, \omega) = \frac{18\pi}{\hbar^2} \sum_{\substack{q_1 \ q_2 \\ j_1 \ j_2}} \left| \phi_3(\vec{q}j, \vec{q}_1 j_1, \vec{q}_2 j_2) \right|^2 \left\{ (n_1 + n_2 + 1) \left[ \delta(\omega_1 + \omega_2 - \omega) - \delta(\omega_1 + \omega_2 + \omega) \right] + (n_2 - n_1) \left[ \delta(\omega_1 - \omega_2 - \omega) - \delta(\omega_1 - \omega_2 + \omega) \right] \right\} \quad (\text{VIII.37.a})$$

$$\Gamma_2(\vec{qj}, \omega) = \frac{36\pi}{h^2} \sum_{\vec{q}_1, \vec{q}_2} \left| \phi_4(\vec{qj}, \vec{qj}, \vec{q}_1 j_1, \vec{q}_2 j_2) \right|^2 (n_2 + n_1) \delta(\omega_1 - \omega_2) \quad (\text{VIII.37.b})$$

$$\Gamma_3(\vec{qj}, \omega) = \frac{24\pi}{h^2} \sum_{\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3} \left| \phi_4(\vec{qj}, \vec{q}_1 j_1, \vec{q}_2 j_2, \vec{q}_3 j_3) \right|^2 \left[ (1+n_1+n_2+n_3) \delta(\omega_1+\omega_2+\omega_3-\omega) \right. \\ \left. + (1+n_1) (1+n_2) n_3 \delta(\omega_1+\omega_2-\omega_3-\omega) \right. \\ \left. + (1+n_1) n_2 \cdot n_3 \delta(\omega_1-\omega_2-\omega_3-\omega) \right] \quad (\text{VIII.37.c})$$

Les expressions  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_3$  correspondent à un processus lié à un changement de la valeur moyenne du nombre d'occupation du phonon  $\vec{qj}$ .  $\Gamma_2$  correspond à un processus lié à une modulation de la fréquence du mode considéré par l'intermédiaire des interactions avec les autres modes. Cet effet influence la largeur du mode sans changer le nombre d'occupation du phonon considéré et constitue un véritable processus de déphasage aléatoire.

#### VIII.5.a - Glissement en fréquence

De tous les termes intervenant dans l'expression de  $\Delta(\vec{qj}, \omega)$  le terme quasi-harmonique ( $\Delta_1$ ) est souvent le plus important. La dépendance en température de la fréquence d'un mode de vibration de réseau est alors assurée par la dilatation thermique et peut s'écrire sous la forme [12] :

$$v_j(T) = v_j(0) - B_j \left\{ n(v_j, T) + \frac{1}{2} \right\} \quad (\text{VIII.38})$$

où  $B_j$  est une constante dépendant du mode  $\vec{qj}$  considéré

$$n(v_j, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{h v_j}{kT}\right) - 1} \quad \text{est le facteur de population relatif à } \vec{qj}$$

et  $v_j(0)$  est la fréquence harmonique du mode  $\vec{qj}$

En reprenant l'étude des courbes expérimentales définissant les variations des fréquences des trois modes  $A_g$  et des trois modes  $B_g$  en fonction de la température (Chapitre VII.3.b), on constate que chacune de ces courbes peut être ajustée par une relation du type (VIII.38). Les paramètres  $\nu_j(0)$  et  $B_j$  utilisés pour cet ajustement sont répertoriés dans le tableau VIII.7 pour le produit hydrogéné.

mode	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
Symétrie	$B_g$	$A_g$	$B_g$	$A_g$	$B_g$	$A_g$
$\nu_j(0)$	42	57	71	70	94	108
$B_j$	2.28	3.37	6.27	3.00	6.71	11.49

TABLEAU VIII.8

Dans la phase basse température du 1 cyanoadamantane, la théorie quasi-harmonique peut donc être considérée comme suffisante pour expliquer le glissement de fréquence de chacun des six modes externes actifs en diffusion Raman.

#### VIII - EVOLUTION DES LARGEURS DE RAIES AVEC LA TEMPERATURE

Un certain nombre de recherches ont été effectuées à très basse température afin d'étudier les phénomènes d'anharmonicité [13] | 14|. Ces études ont montré, en particulier, que la largeur des modes dont la fréquence n'excède pas  $100 \text{ cm}^{-1}$  sont proportionnelles à la densité d'état correspondant à la somme de deux phonons. De plus, dans ce domaine de fréquence, il a également été établi que le processus de fission d'un phonon optique en deux phonons acoustiques d'égale énergie constitue le mécanisme de relaxation prépondérant. L'évolution avec la température de la largeur d'un mode  $\vec{q}_j$  peut dans ce cas être calculée à partir de l'expression [12]

$$\Gamma_j(T) = A_j \left\{ 2n \left[ \frac{\nu_j(T)}{2} \right] + 1 \right\} \quad (\text{VIII.39})$$

où  $A_j$  est une constante dépendant du mode  $j$  considéré.

L'étude des courbes expérimentales (Figure VII.6) représentant l'évolution des largeurs des modes  $A_g$  et  $B_g$  avec la température montre que leurs profils respectifs peuvent être rendus de manière satisfaisante par les relations du type (VIII.39) en choisissant judicieusement le paramètre  $A_j$ . Le tableau VIII.8 représente la comparaison entre les valeurs des largeurs de raies ainsi calculées et les valeurs expérimentales pour l'échantillon hydrogéné.

Il est donc possible d'interpréter l'évolution des largeurs de raies avec la température des modes externes de vibrations du 1 cyanoadamantane basse température à l'aide de la théorie anharmonique. De plus, le bon accord entre les largeurs expérimentales et les valeurs calculées par la formule (VIII.39) peut laisser penser que les contributions double acoustiques constituent le processus de destruction prédominant d'un phonon optique.

#### VIII.6 - CONCLUSION

Dans le but de résumer l'étude faite sur la phase basse température du 1 cyanoadamantane, nous allons rappeler les principaux résultats qui lui sont relatifs.

Dans un premier temps, on peut signaler que l'originalité des expériences de diffusion Raman qui ont été réalisées repose sur l'utilisation d'échantillons monocristallins élaborés en-dessous de la température de transition de phase  $T_c = 283K$ . En effet, l'orientation de ces derniers, nous a permis grâce aux règles de polarisations et à des critères d'intensité de définir la symétrie des différents modes externes de vibrations. Cette attribution avait jusqu'alors été impossible, car seuls des échantillons polycristallins avaient pu être étudiés. Il est également à noter que le nombre de raies basse-fréquence visibles expérimentalement est identique à celui prévu par une décomposition en théorie des groupes, c'est-à-dire 3 raies  $A_g$  et 3 raies  $B_g$ .

Nous avons également pu mettre en évidence la présence d'une composante quasi élastique apparaissant d'autant plus nettement que la température se rapproche de la température de transition de phase, et nous avons relié cette composante au processus de déformation et de retour à l'équilibre de la cage moléculaire.



mode	<u>1</u>		<u>2</u>		<u>3</u>		<u>4</u>		<u>5</u>		<u>6</u>	
Symétrie	$B_g$		$A_g$		$B_g$		$A_g$		$B_g$		$A_g$	
$A_j$	0.33		0.57		0.59		0.57		1.05		1.35	
T(°K)	$\Gamma_{\text{exp}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )											
120					3.35	3.20					5.40	4.80
130	3.95	3.32	4.55	4.06			3.35	3.17	4.45	4.48		
140					3.75	3.84					5.95	5.64
150	4.25	3.94	5.15	4.78			3.70	3.70	5.20	5.21		
160					4.50	4.52					6.50	6.54
170	4.65	4.67	5.70	5.50			4.05	4.22	5.90	6.00		
180					5.20	5.25					7.05	7.50
190	5.30	5.48	6.30	6.36			4.35	4.76	6.65	6.76		
200					5.95	6.04					8.00	8.49
210	6.20	6.31	7.00	7.22			4.75	5.32	7.55	7.58		
220					6.70	6.85						
230	7.25	7.25	7.90	8.16			5.35	5.90	8.60	8.42		
240												
250	8.30	8.27	8.75	9.13			6.20	6.49	9.65	9.28		
260												
270	9.25	9.37	9.65	10.14			7.35	7.09	10.70	10.20		

TABLEAU VIII.8

Un calcul des fréquences des modes externes de vibrations par un modèle dynamique permet de rendre compte des fréquences expérimentales sans qu'aucun ajustement des constantes de force ne soit réalisé. Ce calcul nous a également confirmé la symétrie des modes observés par diffusion Raman et nous a précisé le caractère plus librationnel ou plus translationnel de chacun d'eux.

Enfin, nous avons pu expliquer les variations avec la température des largeurs de raies et des fréquences expérimentales des modes de vibrations externes par l'emploi des théories classiques d'anharmonicité.



ANNEXE B

EXPRESSION DES COEFFICIENTS DE COUPLAGE AVEC LA MOLECULE I COMME ORIGINE

$$\phi_{II}(1,2) = \begin{bmatrix} A_2 & D_2 & E_2 & a_2 & d_2 & e_2 \\ F_2 & B_2 & G_2 & f_2 & b_2 & g_2 \\ H_2 & I_2 & C_2 & h_2 & i_2 & c_2 \\ \hline a'_2 & d'_2 & e'_2 & A'_2 & D'_2 & E'_2 \\ f'_2 & b'_2 & g'_2 & F'_2 & B'_2 & G'_2 \\ h'_2 & i'_2 & c'_2 & H'_2 & I'_2 & C'_2 \end{bmatrix}$$

$$\phi_{II}(1,7) = \begin{bmatrix} A_6 & -D_6 & E_6 & -a_6 & d_6 & -e_6 \\ D_6 & B_6 & -G_6 & f_6 & -b_6 & g_6 \\ E_6 & G_6 & C_6 & -h_6 & i_6 & -c_6 \\ \hline a_6 & f_6 & h_6 & A'_6 & -D'_6 & E'_6 \\ d_6 & b_6 & i_6 & D'_6 & B'_6 & -G'_6 \\ e_6 & g_6 & c_6 & E'_6 & G'_6 & C'_6 \end{bmatrix}$$

$$\phi_{II}(1,3) = \begin{bmatrix} A_2 & -D_2 & E_2 & -a_2 & d_2 & -e_2 \\ -F_2 & B_2 & -G_2 & f_2 & -b_2 & g_2 \\ H_2 & -I_2 & C_2 & -h_2 & i_2 & -c_2 \\ \hline -a'_2 & d'_2 & -e'_2 & A'_2 & -D'_2 & E'_2 \\ f'_2 & -b'_2 & g'_2 & -F'_2 & B'_2 & -G'_2 \\ -h'_2 & i'_2 & -c'_2 & H'_2 & -I'_2 & C'_2 \end{bmatrix}$$

$$\phi_{I II}(1,8) = \begin{bmatrix} A_8 & D_8 & E_8 & a_8 & d_8 & e_8 \\ D_8 & B_8 & G_8 & f_8 & b_8 & g_8 \\ E_8 & G_8 & C_8 & h_8 & i_8 & c_8 \\ \hline a_8 & -f_8 & -h_8 & A'_8 & D'_8 & E'_8 \\ d_8 & -b_8 & -i_8 & D'_8 & B'_8 & G'_8 \\ e_8 & -g_8 & -c_8 & E'_8 & G'_8 & C'_8 \end{bmatrix}$$

$$\phi_{II}(1,4) = \begin{bmatrix} A_2 & F_2 & H_2 & a'_2 & f'_2 & h'_2 \\ D_2 & B_2 & I_2 & d'_2 & b'_2 & i'_2 \\ E_2 & G_2 & C_2 & e'_2 & g'_2 & c'_2 \\ \hline a_2 & f_2 & h_2 & A'_2 & F'_2 & H'_2 \\ d_2 & b_2 & i_2 & D'_2 & B'_2 & I'_2 \\ e_2 & g_2 & c_2 & E'_2 & G'_2 & C'_2 \end{bmatrix}$$

$$\phi_{I II}(1,9) = \begin{bmatrix} A_8 & -D_8 & E_8 & -a_8 & d_8 & -e_8 \\ -D_8 & B_8 & -G_8 & f_8 & -b_8 & g_8 \\ E_8 & -G_8 & C_8 & -h_8 & i_8 & -c_8 \\ \hline a_8 & -f_8 & h_8 & A'_8 & -D'_8 & E'_8 \\ d_8 & b_8 & -i_8 & -D'_8 & B'_8 & -G'_8 \\ e_8 & -g_8 & c_8 & E'_8 & -G'_8 & C'_8 \end{bmatrix}$$

$$\phi_{II}(1,5) = \begin{bmatrix} A_2 & -F_2 & H_2 & -a'_2 & f'_2 & -h'_2 \\ -D_2 & B_2 & -I_2 & d'_2 & -b'_2 & i'_2 \\ E_2 & -G_2 & C_2 & -e'_2 & g'_2 & -c'_2 \\ \hline -a_2 & f_2 & -h_2 & A'_2 & -F'_2 & H'_2 \\ d_2 & -b_2 & i_2 & -D'_2 & B'_2 & -I'_2 \\ -e_2 & g_2 & -c_2 & E'_2 & -G'_2 & C'_2 \end{bmatrix}$$

$$\phi_{I II}(1,10) = \begin{bmatrix} A_{10} & . & E_{10} & . & d_{10} & . \\ . & B_{10} & . & f_{10} & . & g_{10} \\ E_{10} & . & C_{10} & . & i_{10} & . \\ \hline . & -f_{10} & . & A'_{10} & . & E'_{10} \\ -d_{10} & . & -i_{10} & . & B'_{10} & . \\ . & -g_{10} & . & E'_{10} & . & C'_{10} \end{bmatrix}$$

$$\phi_{II}(1,6) = \begin{bmatrix} A_6 & D_6 & E_6 & a_6 & d_6 & e_6 \\ -D_6 & B_6 & G_6 & f_6 & b_6 & g_6 \\ E_6 & -G_6 & C_6 & h_6 & i_6 & c_6 \\ \hline -a_6 & f_6 & -h_6 & A'_6 & D'_6 & E'_6 \\ d_6 & -b_6 & i_6 & -D'_6 & B'_6 & G'_6 \\ -e_6 & g_6 & -c_6 & E'_6 & -G'_6 & C'_6 \end{bmatrix}$$

$$\phi_{I II}(1,11) = \begin{bmatrix} A_{11} & C_{11} & E_{11} & a_{11} & d_{11} & e_{11} \\ D_{11} & B_{11} & G_{11} & f_{11} & b_{11} & g_{11} \\ E_{11} & G_{11} & C_{11} & h_{11} & i_{11} & c_{11} \\ \hline -a_{11} & -f_{11} & -h_{11} & A'_{11} & D'_{11} & E'_{11} \\ -d_{11} & -b_{11} & -i_{11} & D'_{11} & B'_{11} & G'_{11} \\ -e_{11} & -g_{11} & -c_{11} & E'_{11} & G'_{11} & C'_{11} \end{bmatrix}$$

$$\phi_{I II}(1,12) = \left[ \begin{array}{ccc|ccc} A_{11} & -D_{11} & E_{11} & -a_{11} & d_{11} & -e_{11} \\ -D_{11} & B_{11} & -G_{11} & f_{11} & -b_{11} & g_{11} \\ E_{11} & -G_{11} & C_{11} & -h_{11} & i_{11} & -c_{11} \\ \hline a_{11} & -f_{11} & h_{11} & A'_{11} & -D'_{11} & E'_{11} \\ -d_{11} & b_{11} & -i_{11} & -D'_{11} & B'_{11} & -G'_{11} \\ e_{11} & -g_{11} & c_{11} & E'_{11} & -G'_{11} & C'_{11} \end{array} \right]$$

$$\phi_{I II}(1,16) = \left[ \begin{array}{ccc|ccc} A_{16} & D_{16} & E_{16} & a_{16} & d_{16} & e_{16} \\ D_{16} & B_{16} & G_{16} & f_{16} & b_{16} & g_{16} \\ E_{16} & G_{16} & C_{16} & h_{16} & i_{16} & c_{16} \\ \hline -a_{16} & -f_{16} & -h_{16} & A'_{16} & D'_{16} & E'_{16} \\ -d_{16} & -b_{16} & -i_{16} & D'_{16} & B'_{16} & G'_{16} \\ -e_{16} & -g_{16} & -c_{16} & E'_{16} & G'_{16} & C'_{16} \end{array} \right]$$

$$\phi_{I II}(1,13) = \left[ \begin{array}{ccc|ccc} A_{13} & \cdot & E_{13} & \cdot & d_{13} & \cdot \\ \cdot & B_{13} & \cdot & f_{13} & \cdot & g_{13} \\ E_{13} & \cdot & C_{13} & \cdot & i_{13} & \cdot \\ \hline \cdot & -f_{13} & \cdot & A'_{13} & \cdot & E'_{13} \\ -d_{13} & \cdot & -i_{13} & \cdot & B'_{13} & \cdot \\ \cdot & -g_{13} & \cdot & E'_{13} & \cdot & C'_{13} \end{array} \right]$$

$$\phi_{I II}(1,17) = \left[ \begin{array}{ccc|ccc} A_{16} & -D_{16} & E_{16} & -a_{16} & d_{16} & -c_{16} \\ -D_{16} & B_{16} & -G_{16} & f_{16} & -b_{16} & g_{16} \\ E_{16} & -G_{16} & C_{16} & -h_{16} & i_{16} & -c_{16} \\ \hline a_{16} & -f_{16} & h_{16} & A'_{16} & -D'_{16} & E'_{16} \\ -d_{16} & b_{16} & -i_{16} & -D'_{16} & B'_{16} & -G'_{16} \\ e_{16} & -g_{16} & c_{16} & E'_{16} & -G'_{16} & C'_{16} \end{array} \right]$$

$$\phi_{I II}(1,14) = \left[ \begin{array}{ccc|ccc} A_{14} & \cdot & E_{14} & \cdot & d_{14} & \cdot \\ \cdot & B_{14} & \cdot & f_{14} & \cdot & g_{14} \\ E_{14} & \cdot & C_{14} & \cdot & i_{14} & \cdot \\ \hline \cdot & -f_{14} & \cdot & A'_{14} & \cdot & E'_{14} \\ -d_{14} & \cdot & -i_{14} & \cdot & B'_{14} & \cdot \\ \cdot & -g_{14} & \cdot & E'_{14} & \cdot & C'_{14} \end{array} \right]$$

$$\phi_{I II}(1,18) = \left[ \begin{array}{ccc|ccc} A_{18} & D_{18} & E_{18} & a_{18} & d_{18} & e_{18} \\ D_{18} & B_{18} & G_{18} & f_{18} & b_{18} & g_{18} \\ E_{18} & G_{18} & C_{18} & h_{18} & i_{18} & c_{18} \\ \hline -a_{18} & -f_{18} & -h_{18} & A'_{18} & D'_{18} & E'_{18} \\ -d_{18} & -b_{18} & -i_{18} & D'_{18} & B'_{18} & G'_{18} \\ -e_{18} & -g_{18} & -c_{18} & E'_{18} & G'_{18} & C'_{18} \end{array} \right]$$

$$\phi_{I II}(1,15) = \left[ \begin{array}{ccc|ccc} A_{15} & \cdot & E_{15} & \cdot & d_{15} & \cdot \\ \cdot & B_{15} & \cdot & f_{15} & \cdot & g_{15} \\ E_{15} & \cdot & C_{15} & \cdot & i_{15} & \cdot \\ \hline \cdot & -f_{15} & \cdot & A'_{15} & \cdot & E'_{15} \\ -d_{15} & \cdot & -i_{15} & \cdot & B'_{15} & \cdot \\ \cdot & -g_{15} & \cdot & E'_{15} & \cdot & C'_{15} \end{array} \right]$$

$$\phi_{I II}(1,19) = \left[ \begin{array}{ccc|ccc} A_{18} & -D_{18} & E_{18} & -a_{18} & d_{18} & -c_{18} \\ -D_{18} & B_{18} & -G_{18} & f_{18} & -b_{18} & g_{18} \\ E_{18} & -G_{18} & C_{18} & -h_{18} & i_{18} & -c_{18} \\ \hline a_{18} & -f_{18} & h_{18} & A'_{18} & -D'_{18} & E'_{18} \\ -d_{18} & b_{18} & -i_{18} & -D'_{18} & B'_{18} & -G'_{18} \\ e_{18} & -g_{18} & c_{18} & E'_{18} & -G'_{18} & C'_{18} \end{array} \right]$$

COEFFICIENT DE COUPLAGE SINGULIER

$$\phi_{II}(1,1) = \left[ \begin{array}{ccc|ccc} A_1 & \cdot & E_1 & \cdot & d_1 & \cdot \\ \cdot & B_1 & \cdot & f_1 & \cdot & g_1 \\ E_1 & \cdot & C_1 & \cdot & i_1 & \cdot \\ \hline \cdot & f_1 & \cdot & A'_1 & \cdot & E'_1 \\ d_1 & \cdot & i_1 & \cdot & B'_1 & \cdot \\ \cdot & g_1 & \cdot & E'_1 & \cdot & C'_1 \end{array} \right]$$

EXPRESSION DES COEFFICIENTS DE COUPLAGE AVEC LA MOLECULE II COMME ORIGINE

$$\phi_{II II}(1', 2') = \begin{bmatrix} A_2 & F_2 & H_2 & -a'_2 & -f'_2 & -h'_2 \\ D_2 & B_2 & I_2 & -d'_2 & -b'_2 & -i'_2 \\ E_2 & G_2 & C_2 & -e'_2 & -g'_2 & -c'_2 \\ \hline -a_2 & -f_2 & -h_2 & A'_2 & F'_2 & H'_2 \\ -d_2 & -b_2 & -i_2 & D'_2 & B'_2 & I'_2 \\ -e_2 & -g_2 & -c_2 & E'_2 & G'_2 & C'_2 \end{bmatrix}$$

$$\phi_{II II}(1', 7') = \begin{bmatrix} A_6 & D_6 & E_6 & -a_6 & -d_6 & -e_6 \\ -D_6 & B_6 & G_6 & -f_6 & -b_6 & -g_6 \\ E_6 & -G_6 & C_6 & -h_6 & -i_6 & -c_6 \\ \hline a_6 & -f_6 & h_6 & A'_6 & D'_6 & F'_6 \\ -d_6 & b_6 & -i_6 & -D'_6 & B'_6 & G'_6 \\ e_6 & -g_6 & c_6 & E'_6 & -G'_6 & C'_6 \end{bmatrix}$$

$$\phi_{II II}(1', 3') = \begin{bmatrix} A_2 & -F_2 & H_2 & a'_2 & -f'_2 & h'_2 \\ -D_2 & B_2 & -I_2 & -d'_2 & b'_2 & -i'_2 \\ E_2 & -G_2 & C_2 & e'_2 & -g'_2 & c'_2 \\ \hline a_2 & -f_2 & h_2 & A'_2 & -F'_2 & H'_2 \\ -d_2 & b_2 & -i_2 & -D'_2 & B'_2 & -I'_2 \\ e_2 & -g_2 & c_2 & E'_2 & -G'_2 & C'_2 \end{bmatrix}$$

$$\phi_{II I}(1', 8') = \begin{bmatrix} A_{11} & -D_{11} & E_{11} & a_{11} & -d_{11} & e_{11} \\ -D_{11} & B_{11} & -G_{11} & -f_{11} & b_{11} & -g_{11} \\ E_{11} & -G_{11} & C_{11} & h_{11} & -i_{11} & c_{11} \\ \hline -a_{11} & f_{11} & -h_{11} & A'_{11} & -D'_{11} & E'_{11} \\ d_{11} & -b_{11} & i_{11} & -D'_{11} & B'_{11} & -G'_{11} \\ -e_{11} & g_{11} & -c_{11} & E'_{11} & -G'_{11} & C'_{11} \end{bmatrix}$$

$$\phi_{II II}(1', 4') = \begin{bmatrix} A_2 & D_2 & E_2 & -a_2 & -d_2 & -e_2 \\ F_2 & B_2 & G_2 & -f_2 & -b_2 & -g_2 \\ H_2 & I_2 & C_2 & -H_2 & -i_2 & -c_2 \\ \hline -a'_2 & -d'_2 & -e'_2 & A'_2 & D'_2 & E'_2 \\ -f'_2 & -b'_2 & -g'_2 & F'_2 & B'_2 & G'_2 \\ -h'_2 & -i'_2 & -c'_2 & H'_2 & I'_2 & C'_2 \end{bmatrix}$$

$$\phi_{II I}(1', 9') = \begin{bmatrix} A_{11} & D_{11} & E_{11} & -a_{11} & -d_{11} & -e_{11} \\ D_{11} & B_{11} & G_{11} & -f_{11} & -b_{11} & -g_{11} \\ E_{11} & G_{11} & C_{11} & -h_{11} & -i_{11} & -c_{11} \\ \hline a_{11} & f_{11} & h_{11} & A'_{11} & D'_{11} & E'_{11} \\ d_{11} & b_{11} & i_{11} & D'_{11} & B'_{11} & G'_{11} \\ e_{11} & g_{11} & c_{11} & E'_{11} & G'_{11} & C'_{11} \end{bmatrix}$$

$$\phi_{II II}(1', 5') = \begin{bmatrix} A_2 & -D_2 & E_2 & a_2 & -d_2 & e_2 \\ -F_2 & B_2 & -G_2 & -f_2 & b_2 & -g_2 \\ H_2 & -I_2 & C_2 & h_2 & -i_2 & c_2 \\ \hline a'_2 & -d'_2 & e'_2 & A'_2 & -D'_2 & E'_2 \\ -f'_2 & b'_2 & -g'_2 & -F'_2 & B'_2 & -G'_2 \\ h'_2 & -i'_2 & c'_2 & H'_2 & -I'_2 & C'_2 \end{bmatrix}$$

$$\phi_{II I}(1', 10') = \begin{bmatrix} A_{13} & \cdot & E_{13} & \cdot & -d_{13} & \cdot \\ \cdot & B_{13} & \cdot & -f_{13} & \cdot & -g_{13} \\ E_{13} & \cdot & C_{13} & \cdot & -i_{13} & \cdot \\ \hline \cdot & f_{13} & \cdot & A'_{13} & \cdot & E'_{13} \\ d_{13} & \cdot & i_{13} & \cdot & B'_{13} & \cdot \\ \cdot & g_{13} & \cdot & E'_{13} & \cdot & C'_{13} \end{bmatrix}$$

$$\phi_{II II}(1', 6') = \begin{bmatrix} A_6 & -D_6 & E_6 & a_6 & -d_6 & e_6 \\ D_6 & B_6 & -G_6 & -f_6 & b_6 & -g_6 \\ E_6 & G_6 & C_6 & h_6 & -i_6 & c_6 \\ \hline -a_6 & -f_6 & -h_6 & A'_6 & -D'_6 & E'_6 \\ -d_6 & -b_6 & -i_6 & D'_6 & B'_6 & -G'_6 \\ -e_6 & -g_6 & -c_6 & E'_6 & G'_6 & C'_6 \end{bmatrix}$$

$$\phi_{II I}(1', 11') = \begin{bmatrix} A_8 & -D_8 & E_8 & a_8 & -d_8 & e_8 \\ -D_8 & B_8 & -G_8 & -f_8 & b_8 & -g_8 \\ E_8 & -G_8 & C_8 & h_8 & -i_8 & c_8 \\ \hline -a_8 & -f_8 & -h_8 & A'_8 & -D'_8 & E'_8 \\ d_8 & -b_8 & i_8 & -D'_8 & B'_8 & -G'_8 \\ -e_8 & g_8 & -c_8 & E'_8 & -G'_8 & C'_8 \end{bmatrix}$$

BU  
111E

$$\phi_{II I}(1', 12') = \left[ \begin{array}{ccc|ccc} A_8 & D_8 & E_8 & -a_8 & -d_8 & -e_8 \\ D_8 & B_8 & G_8 & -f_8 & -b_8 & -g_8 \\ E_8 & G_8 & C_8 & -h_8 & -i_8 & -c_8 \\ \hline a_8 & f_8 & h_8 & A'_8 & D'_8 & E'_8 \\ d_8 & b_8 & i_8 & D'_8 & B'_8 & G'_8 \\ e_8 & g_8 & c_8 & E'_8 & G'_8 & C'_8 \end{array} \right]$$

$$\phi_{II I}(1', 16') = \left[ \begin{array}{ccc|ccc} A_{18} & -D_{18} & E_{18} & a_{18} & -d_{18} & e_{18} \\ -D_{18} & B_{18} & -G_{18} & -f_{18} & b_{18} & -g_{18} \\ E_{18} & -G_{18} & C_{18} & h_{18} & -i_{18} & c_{18} \\ \hline -a_{18} & f_{18} & -h_{18} & A'_{18} & -D'_{18} & E'_{18} \\ d_{18} & -b_{18} & i_{18} & -D'_{18} & B'_{18} & -G'_{18} \\ -e_{18} & g_{18} & -c_{18} & E'_{18} & -G'_{18} & C'_{18} \end{array} \right]$$

$$\phi_{II I}(1', 13') = \left[ \begin{array}{ccc|ccc} A_{10} & \cdot & E_{10} & \cdot & -d_{10} & \cdot \\ \cdot & B_{10} & \cdot & -f_{10} & \cdot & -g_{10} \\ E_{10} & \cdot & C_{10} & \cdot & -i_{10} & \cdot \\ \hline \cdot & -f_{10} & \cdot & A'_{10} & \cdot & E'_{10} \\ d_{10} & \cdot & i_{10} & \cdot & B'_{10} & \cdot \\ \cdot & g_{10} & \cdot & E'_{10} & \cdot & C'_{10} \end{array} \right]$$

$$\phi_{II I}(1', 17') = \left[ \begin{array}{ccc|ccc} A_{18} & D_{18} & E_{18} & -a_{18} & -d_{18} & -e_{18} \\ D_{18} & B_{18} & G_{18} & -f_{18} & -b_{18} & -g_{18} \\ E_{18} & G_{18} & C_{18} & -h_{18} & -i_{18} & -c_{18} \\ \hline a_{18} & f_{18} & h_{18} & A'_{18} & D'_{18} & E'_{18} \\ d_{18} & b_{18} & i_{18} & D'_{18} & B'_{18} & G'_{18} \\ e_{18} & g_{18} & c_{18} & E'_{18} & G'_{18} & C'_{18} \end{array} \right]$$

$$\phi_{II I}(1', 14') = \left[ \begin{array}{ccc|ccc} A_{15} & \cdot & E_{15} & \cdot & -d_{15} & \cdot \\ \cdot & B_{15} & \cdot & -f_{15} & \cdot & -g_{15} \\ E_{15} & \cdot & C_{15} & \cdot & -i_{15} & \cdot \\ \hline \cdot & f_{15} & \cdot & A'_{15} & \cdot & E'_{15} \\ d_{15} & \cdot & i_{15} & \cdot & B'_{15} & \cdot \\ \cdot & g_{15} & \cdot & E'_{15} & \cdot & C'_{15} \end{array} \right]$$

$$\phi_{II I}(1', 18') = \left[ \begin{array}{ccc|ccc} A_{16} & -D_{16} & E_{16} & a_{16} & -d_{16} & e_{16} \\ -D_{16} & B_{16} & -G_{16} & -f_{16} & b_{16} & -g_{16} \\ E_{16} & -G_{16} & C_{16} & h_{16} & -i_{16} & c_{16} \\ \hline -a_{16} & f_{16} & -h_{16} & A'_{16} & -D'_{16} & E'_{16} \\ d_{16} & -b_{16} & i_{16} & -D'_{16} & B'_{16} & -G'_{16} \\ -e_{16} & g_{16} & -c_{16} & E'_{16} & -G'_{16} & C'_{16} \end{array} \right]$$

$$\phi_{II I}(1', 15') = \left[ \begin{array}{ccc|ccc} A_{14} & \cdot & E_{14} & \cdot & -d_{14} & \cdot \\ \cdot & B_{14} & \cdot & -f_{14} & \cdot & -g_{14} \\ E_{14} & \cdot & C_{14} & \cdot & -i_{14} & \cdot \\ \hline \cdot & f_{14} & \cdot & A'_{14} & \cdot & E'_{14} \\ d_{14} & \cdot & i_{14} & \cdot & B'_{14} & \cdot \\ \cdot & g_{14} & \cdot & E'_{14} & \cdot & C'_{14} \end{array} \right]$$

$$\phi_{II I}(1', 19') = \left[ \begin{array}{ccc|ccc} A_{16} & D_{16} & E_{16} & -a_{16} & -d_{16} & -e_{16} \\ D_{16} & B_{16} & G_{16} & -f_{16} & -b_{16} & -g_{16} \\ E_{16} & G_{16} & C_{16} & -h_{16} & -i_{16} & -c_{16} \\ \hline a_{16} & f_{16} & h_{16} & A'_{16} & D'_{16} & E'_{16} \\ d_{16} & b_{16} & i_{16} & D'_{16} & B'_{16} & G'_{16} \\ e_{16} & g_{16} & c_{16} & E'_{16} & G'_{16} & C'_{16} \end{array} \right]$$

COEFFICIENT DE COUPLAGE SINGULIER

$$\phi_{II II}(1', 1') = \left[ \begin{array}{ccc|ccc} A_1 & \cdot & E_1 & \cdot & -d_1 & \cdot \\ \cdot & B_1 & \cdot & -f_1 & \cdot & -g_1 \\ E_1 & \cdot & C_1 & \cdot & -i_1 & \cdot \\ \hline \cdot & -f_1 & \cdot & A'_1 & \cdot & E'_1 \\ -d_1 & \cdot & -i_1 & \cdot & B'_1 & \cdot \\ \cdot & -g_1 & \cdot & E'_1 & \cdot & C'_1 \end{array} \right]$$

EXPRESSION DES COEFFICIENTS  $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \Delta_4$  INTERVENANT DANS LE CALCUL DU

GLISSEMENT DE FREQUENCE  $\Delta(\vec{q}j, \omega)$ .

$$\Delta_1(\vec{q}j, \omega) = \frac{2}{\hbar} \sum_{\alpha\beta} \phi_{\alpha\beta}(\vec{q}j, -\vec{q}j) n_{\alpha\beta}^T$$

où :  $n_{\alpha\beta}^T$  est la déformation linéaire (par exemple  $n_{33}^T = \frac{C_T - C_0}{C_0}$ ,  $C_0$  paramètre de la maille suivant  $Z$  à  $0^\circ K$ ,  $C_T$  même paramètre à la température  $T$ ).

$$\Delta_2(\vec{q}j, \omega) = \frac{36}{\hbar^2} \sum_{\substack{\vec{q}_1 \vec{q}_2 \\ j_1 j_2}} \frac{(2n(\vec{q}_2 j_2) + 1)}{\omega(\vec{q}_1 j_1)_p} \phi_3(\vec{q}j, -\vec{q}j, -\vec{q}_1 j_1) \cdot \phi_3(\vec{q}_1 j_1, -\vec{q}_2 j_2, \vec{q}_2 j_2)$$

$$\Delta_3(\vec{q}j, \omega) = -\frac{18}{\hbar^2} \sum_{\substack{\vec{q}_1 \vec{q}_2 \\ j_1 j_2}} \left| \phi_3(\vec{q}j, \vec{q}_1 j_1, \vec{q}_2 j_2) \right|^2 \left\{ \frac{n_1 + n_2 + 1}{(\omega_1 + \omega_2 + \omega)_p} \right.$$

$$\left. + \frac{n_1 + n_2 + 1}{(\omega_1 + \omega_2 - \omega)_p} + \frac{n_2 - n_1}{(\omega_1 - \omega_2 + \omega)_p} + \frac{n_2 - n_1}{(\omega_1 - \omega_2 - \omega)_p} \right\}$$



$$\Delta_4(\vec{q}j, \omega) = \frac{12}{\hbar} \sum_{\vec{q}_1 j_1} \phi_4(\vec{q}j, -\vec{q}j, \vec{q}_1 j_1, -\vec{q}_1 j_1) (2n_1 + 1)$$

l'indice  $p$  indique qu'il faut prendre la partie principale des différentes expressions divergentes auxquelles il est affecté.  $\phi_3$  et  $\phi_4$  sont respectivement les coefficients de couplage du troisième et du quatrième ordre exprimés dans l'espace réciproque.



**B I B L I O G R A P H I E     D E     L A     P A R T I E     B**

---

- |1| : AMOUREUX.J.P. ; 1980 ; Thèse de Doctorat d'Etat ; Université de Lille I
  
- |2| : FOULON.M. ; AMOUREUX.J.P. ; SAUVAJOL J.L. ; CAVROT.J.P. ; MULLER.M. ; J.Phys.C. ; Solid State Phys. 17 (1984) ; 4213-4229.
  
- |3| : GERMAIN.G. ; MAIN.P. ; WOOLFSON.M.M. ; 1971 ; Acta Cryst. A27 ; 368-376
  
- |4| : SHELDRIK.G.M. ; 1976 ; A Program for crystal structure determination
  
- |5| : ANDRE ; FOURME ; RENAUD (1971) ; Acta Cryst. ; B27.
  
- |6| : CHADWICK.D. ; LEGON.A.C. ; MILLEN.D.J. ; 1972 ; J.Chem.Sol. ; Faraday Trans. ; 68 ; 2064-2069.
  
- |7| : ROLLAND.J.P. ; 1985 ; Thèse de Docteur Ingénieur, Université de Lille I
  
- |8| : REYNOLD.P.A. ; 1973 ; J.Chem.Phys., Vol.59, N°6.
  
- |9| : ZAK.J. ; 1969 ; The irreducible representations of space groups ; W.A. Benjamin, inc. ; New-York.
  
- |10| : KALUS.J. ; 1985 ; Journal de Chimie Physique ; 82, N°213.
  
- |11| : MARADUDIN.A.A. ; FEIN.A.E. ; 1962 ; Phys.Rev. ; 128 ; 2589-2608.
  
- |12| : LEFEBVRE.J. ; 1976 ; Thèse de Doctorat d'Etat ; Université de Lille I

- |13| : RANSON.P. ; GUILLON.R. ; HALAC.B. ; CALIFANO.S. ; 1985 ; Journal  
de Chimie Physique ; 82 ; N°213.
- |14| : DELLA.VALLEE.R.G. ; FRACASSI.P.F. ; RIGHINI.R. ; CALIFANO.S. ;  
1983 ; Chemical Physics ; 74.

CHAPITRE IX

CONCLUSION GÉNÉRALE

Nous avons résumé à la fin de chaque partie de ce travail les principaux résultats que nous avons obtenus et il n'est donc pas utile d'y revenir ici. Le point sur lequel on peut insister est la reliabilité, nous semble-t-il, d'ensemble, des données obtenues dans ces deux études, et qui nous a autorisé bien souvent à conclure sur l'origine et la description de telle ou telle évolution des spectres. En contre partie, la description de la phase plastique du 1 Fluoroadamantane reste phénoménologique, même si cet exemple précise un certain nombre d'idées. A ce titre, la quantité et la qualité des données de fréquences, de largeurs, et d'intensités des modes à différentes températures peuvent servir de base à tout modèle dynamique. En ce qui concerne le 1 Cyanoadamantane, le modèle quasi-harmonique que nous avons développé décrit correctement la situation expérimentale.

Les différents objectifs de ce travail que nous avons signalés en introduction nous paraissent avoir été atteints. De ce point de vue, ce mémoire pourra donc servir de base de référence à l'étude de tout mélange d'adamantanes substitués impliquant du 1 Cyanoadamantane ou du 1 Fluoroadamantane.



## RESUME

La spectroscopie Raman s'est révélée être un outil particulièrement bien adapté à l'étude générale des propriétés dynamiques des adamantanes substitués (de formule générale  $C_{10}H_{15}X$ ).

Dans la phase à désordre orientationnel du 1 Fluoroadamantane ( $1C_{10}H_{15}F$ ), la mesure de la largeur des modes internes nous a permis de confirmer la dynamique des réorientations monomoléculaires établie par diffusion incohérente neutronique. L'analyse des spectres Raman de basse fréquence a mis en évidence la présence d'une composante centrale dans le spectre de symétrie  $F_{2g}$  dont la largeur peut être reliée au temps de vie d'un environnement moléculaire. D'autre part, le spectre de symétrie  $E_g$  est caractérisé par la présence d'une bande de libration dont l'évolution avec la température est fonction du potentiel d'interaction d'une molécule avec ses voisines en rotation.

L'étude des spectres basse fréquence du 1 Cyanoadamantane ( $1C_{10}H_{15}CN$ ) basse température a pu être réalisée sur des monocristaux et nous a ainsi permis d'attribuer la symétrie des modes externes observables en diffusion Raman. Nous avons également pu mettre en évidence l'existence d'une composante quasi-élastique dont l'apparition a été reliée au processus de déformation et au retour à l'équilibre de la cage moléculaire. Un bon accord entre les fréquences expérimentales des modes externes et les fréquences calculées à partir d'un modèle dynamique a pu être constaté. Ce modèle nous a également confirmé la symétrie des modes déterminée expérimentalement et nous a précisé le caractère plus librationnel ou plus translationnel de chacun d'eux.

## MOTS CLES

Spectrométrie Raman - Cristal Moléculaire - Cyanoadamantane - Fluoroadamantane  
Phase Plastique - Phase Ordonnée - Modèle Dynamique.