

N° d'ordre : 746

T H E S E

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Willy LONGUEVILLE

**DYNAMIQUE MOLECULAIRE
D'UN CRISTAL PLASTIQUE DE DIMERES :
L'ACIDE PIVALIQUE**

Soutenu le 15 Septembre 1987 devant la Commission d'Examen

M. R.	FOURET	Professeur, U.S.T.L.F.A.	Président
M. H.	FONTAINE	Professeur, U.S.T.L.F.A.	Rapporteur
M. G.	VERGOTEN	Professeur, Université LILLE II	Rapporteur
M. M.	BEE	Maître de conférences, U.S.T.L.F.A.	Rapporteur
M. J.P.	BEAUFILS	Professeur, Institut Polytechnique GRENOBLE	Examineur
M. B.	de BETTIGNIES	Directeur de l'I.U.T "A", U.S.T.L.F.A.	Examineur

A la mémoire de mon père

A ma mère

A Nicole, Corinne, Marielle et Laurent

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Dynamique des Cristaux Moléculaires de Lille.

Monsieur le Professeur R.FOURET me l'a confié dans le cadre de l'étude des cristaux plastiques. Patiemment, il en a vécu les difficultés et les espoirs ponctués de discussions scientifiques du plus grand intérêt. Qu'il trouve ici l'expression de ma très sincère gratitude.

Monsieur le Professeur J.P BEAUFILS me fait le grand honneur d'examiner cette étude. Responsable à l'Institut Laüe Langevin de Grenoble à l'époque des expériences neutroniques, il a manifesté de l'intérêt pour notre démarche et je voudrais l'assurer de ma vive reconnaissance.

L'intérêt de la monographie... C'est sa diversité ! Qui dit sujet unique dit en effet moyens d'investigations aussi complémentaires que possible : théories, méthodes, instruments différents. L'inconvénient, évidemment, c'est le risque d'être peu performant dans les divers compartiments du jeu. La chance c'est de pouvoir travailler avec des spécialistes de thèmes. J'en ai sollicité plusieurs et à tous vont, pour le moins, mes plus vifs remerciements :

- Monsieur le Professeur Hubert FONTAINE, tout d'abord, expérimentateur de grand conseil et qui a suivi ce travail de bout en bout malgré ses lourdes charges de Direction actuelle du laboratoire.

- Monsieur le Professeur Gérard VERGOTEN de l'Université du Droit et de la Santé de Lille, spécialiste de diffusion Raman et plus particulièrement du calcul des fréquences et de l'imagerie des modes normaux.

- Monsieur Marc BEE, ancien collaborateur de l'Institut Laüe Langevin, au fait de toutes les ressources de la diffusion quasiélastique incohérente des neutrons, et sans la passion duquel pour les affinements numériques, une partie de ce travail n'aurait pas été ce qu'elle est.

- Monsieur François BAERT, Directeur de Recherches au CNRS, enfin, qui a introduit et adapté au laboratoire de nombreux programmes de détermination de structures et m'a initié aux méthodes correspondantes.

Monsieur Bertin de BETTIGNIES, du LASIR, Directeur de l'I.U.T. "A" de Lille, n'ignore rien des problèmes des enseignants chercheurs et pour cause. Il a accepté de juger ce travail et je lui en suis très reconnaissant.

"Soit un monocristal du produit deutérié X" disent les livres. Michel MULLER et ses collaborateurs successifs, Pascaline DRAVIGNY, Chantal CARPENTIER, Catherine MELIET et enfin Dominique PREVOST, ont, par leur grand savoir faire, très largement contribué à donner à ce type d'affirmation une réalité, une ... odeur !

Gérard ODOU, expert en diffractométrie et cryogénie, a été d'un précieux concours pour notre "première" à basse température. Mais je ne saurais oublier tous ceux dont j'ai pu user de la compétence et de l'amicale disponibilité : J.P HUVENNE, J.P AMOUREUX, J. LEFEBVRE, G. MARION, M. FOULON, J.C DAMIEN, C. GORS...

Mmes M. ROUSSEAU et D. POUBLANG ont dû déchiffrer les notations grecques des physiciens et les "hiéroglyphes de l'auteur. M. M. RAFFAUD a reproduit les "tremblotants" et la plupart des autres schémas. M. S. FAUQUEMBERGUE a assuré la reproduction de ce mémoire.

A toutes et tous, mais aussi au personnel de l'UFR de Physique et de l'ILL, encore merci.

PARTIE A
GENERALITES

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION

Parmi les composés à phase cristalline plastique, l'acide pivalique présente une originalité certaine.

Cette originalité résulte dans le fait que les molécules sont des dimères :

- de forme relativement allongée rappelant la pelote de laine
- formés à partir de deux monomères liés par liaisons hydrogène.

L'une des hypothèses avancées pour expliquer la plasticité est qu'il y a rupture des dimères préalablement à la réorientation des monomères et à la formation de nouveaux dimères.

Nous verrons toutefois que les liaisons hydrogène sont relativement solides et qu'à priori les ruptures de dimères sont de probabilité très faible.

L'essentiel de l'étude entreprise concerne donc les mouvements propres aux dimères et la réorientation des monomères.

Dans le chapitre 2 nous précisons les caractéristiques essentielles des cristaux plastiques et rappelons les principaux résultats obtenus sur l'acide pivalique par différents auteurs au moment où nous avons commencé ce travail.

Il était nécessaire de déterminer la structure de la phase désordonnée et pour cela une connaissance convenable de la structure du dimère était indispensable : c'est pourquoi nous avons commencé par déterminer la structure de la phase basse température.

Cela nous a permis d'atteindre les caractéristiques géométriques de la molécule et d'avoir aussi une idée de l'ordre local que l'on devrait retrouver dans la phase haute température, plastique.

Utilisant ces résultats nous avons pu alors déterminer la structure de la phase plastique et l'ensemble de ces résultats constitue les chapitres

tres 4 et 5.

Une première étude de la dynamique a été entreprise par diffusion Raman. C'est l'objet des chapitres 6 et 7 où la forte déformabilité de la molécule nous a amené à regarder tant le spectre de la phase plastique que celui de la phase basse température. Nous avons été conduit à une étude complète des raies internes et de basse fréquence. Le spectre basse fréquence comporte une "aile" importante de la raie Rayleigh qui malheureusement englobe toute une série de raies et se poursuit par une zone de raies peu différenciées incluant les réorientations.

C'est grâce à la diffusion neutronique incohérente que nous avons pu regarder plus précisément les réorientations des différentes parties de la molécule dimère. Elle nous a fourni également des renseignements sur le mouvement des monomères. L'étude de la densité d'état des vibrations a par ailleurs pu être corréliée aux spectres Raman.

L'ensemble de l'étude de cette diffusion constitue les chapitres 8 - 9 et 10.

CHAPITRE 2 . . PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES CRISTAUX
PLASTIQUES
. RAPPELS DES RÉSULTATS ANTÉRIEURS
SUR L'ACIDE PIVALIQUE

2.1 PROPRIETES GENERALES DES CRISTAUX PLASTIQUES

Dans un certain nombre de composés il existe une phase intermédiaire entre la phase solide ^{ordonnée} et la phase liquide. Ce sont les cristaux liquides et les cristaux plastiques.

Dans le cas de cristaux plastiques les molécules ont généralement une forme globulaire et la phase haute température (H.T.) est une phase à désordre orientationnel (1). On quitte, pour la dynamique de ces molécules le domaine des petites vibrations autour de positions d'équilibre pour passer à des mouvements de grande amplitude. L'entropie de transition est importante ($\Delta S_t \simeq 30 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$), et généralement supérieure à l'entropie de fusion ($\Delta S_f \simeq 10 \text{ J. mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Dans la phase plastique, chaque molécule reste "liée" à un site cristallin précis, d'un réseau bien défini, comme l'indiquent notamment les études aux rayons X.

La symétrie du groupe cristallographique correspondant à cette phase est élevée (système hexagonal ou cubique). La symétrie de la molécule est plus faible et ce sont les réorientations donc le désordre qui assurent la symétrie du cristal.

La température de fusion de cette phase est élevée d'où une tension de vapeur importante et une tendance à la sublimation.

La consistance plastique des cristaux, au toucher onctueux, et susceptibles de fluage sous faible pression, est par ailleurs aussi liée à une certaine mobilité translationnelle (autodiffusion).

La présence de lacunes et/ou de petites régions très désordonnées favorisent bien sûr le phénomène.

Le dessin 2.1 ci-dessous classique montre schématiquement la différence entre un cristal ordonné, un cristal plastique, un cristal liquide et une phase désordonnée. On y voit notamment que pour un cristal plastique on a une position par centre de masse et plusieurs orientations moléculaires tandis que pour un cristal liquide on a une orientation moléculaire et plusieurs possibilités pour le centre de masse.

2.2. PROPRIETES CONNUES DE L'ACIDE PIVALIQUE

Les résultats sur l'acide pivalique antérieurs à notre étude peuvent être résumés en six parties.

2.2.1. Propriétés thermodynamiques

L'acide 2,2 diméthylpropanoïque, encore dénommé acide triméthylacétique ou acide pivalique, de formule $(\text{CH}_3)_3\text{-C-C}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-O-H}$ dans la configuration totalement hydrogénée, notée d_0 , a une masse molaire de 102,13 g.

A basse température, le produit se présente sous forme d'aiguilles birefringentes et transite (2) à $T_t = 280,1 \text{ K}$ (7°C) vers la phase dite "plastique". L'entropie de transition est de :

$$\Delta S_t = 25,37 \text{ J.mole}^{-1}\text{K}^{-1} \quad (6,05 \text{ cal.mole}^{-1}.\text{K}^{-1})$$

d'où une enthalpie de :

$$\Delta H_t = 7,1 \text{ k.J.mole}^{-1} \quad (1697,8 \text{ cal.mol}^{-1} = 16,6 \text{ cal.g}^{-1})$$

Si l'on part au contraire de la phase haute température, la transition a lieu avec une légère hystérèse à 271 K (-2°C) avec une contraction moléculaire de $\Delta V = 10,45 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$ (soit $\frac{\Delta V}{V} \approx 8 \%$)

La fusion (2) a lieu à $T_f = 309,7 \text{ K}$ ($36,6^\circ\text{C}$) avec une entropie $\Delta S_f = 6,52 \text{ J.mole}^{-1}\text{K}^{-1}$ ($1,56 \text{ cal.mole}^{-1}\text{K}^{-1}$) faible comme pour tout solide "plastique".

L'enthalpie correspondante (3) est de :

$$\Delta H_f = 2 \text{ k J.mole}^{-1} \quad (0,48 \text{ Kcal.mole}^{-1})$$

L'ébullition sous pression normale, se produit à $T_e = 436,7 \text{ K}$ ($163,7^\circ\text{C}$). Elle tombe à 280 K sous une pression de 14 mm de mercure.

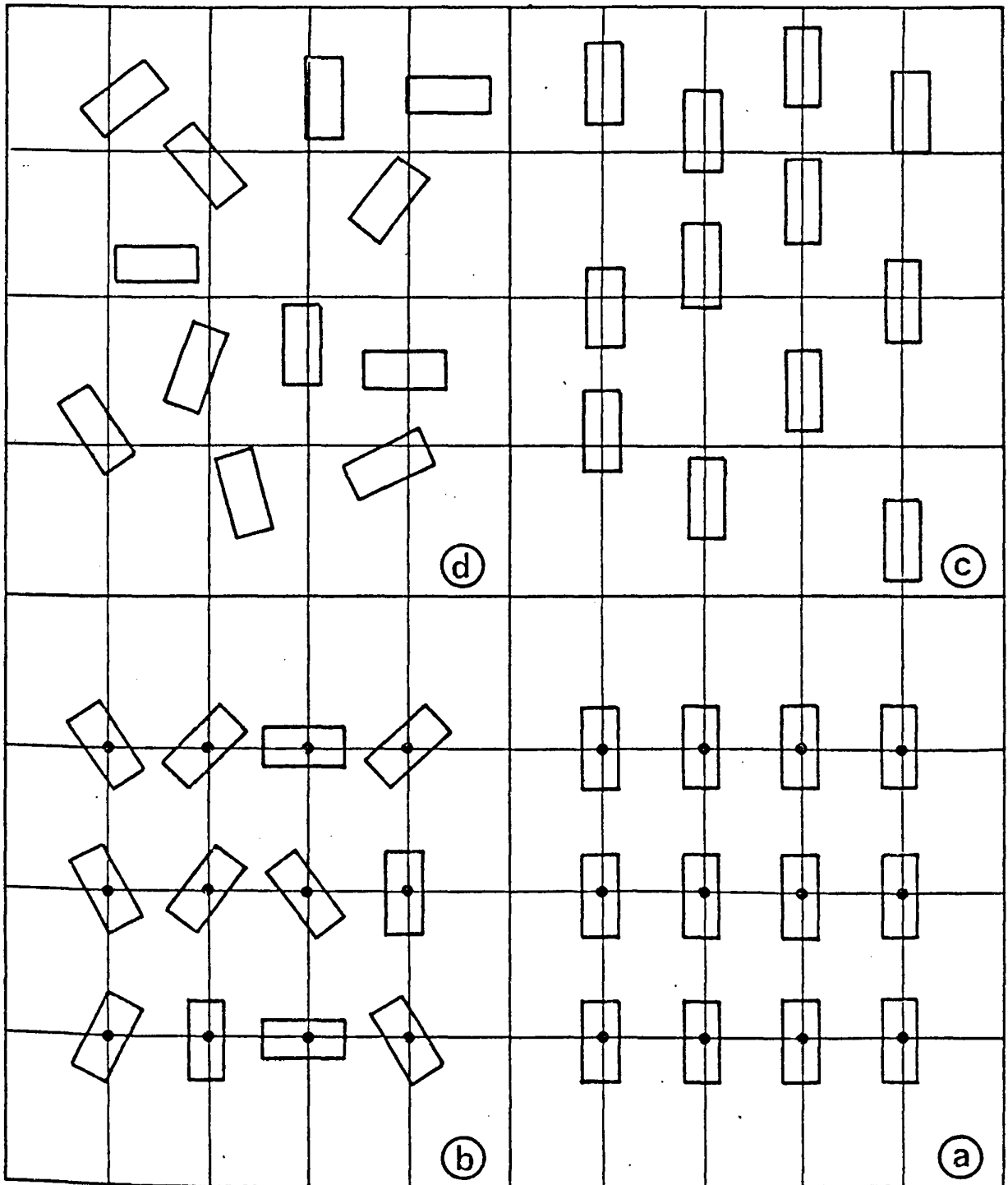


Fig. 2.1 a) cristal ordonné
c) cristal liquide

b) cristal plastique
d) phase désordonnée

2.2.2. Propriétés structurales

Les densités mesurées de 12,4°C et 50°C sont respectivement $d_{\text{obs}}^{12.4} = 0,973$ (4) et $d^{50} = 0,905$.

Le produit est très soluble dans l'éthanol et l'éther mais assez peu dans l'eau (22 g/l).

Dans la phase haute température, la déformation plastique (5) correspond à une énergie d'activation de déformation $E_c = 93,4$ k J.mole⁻¹.

Cette valeur E_c intervient dans l'expression de la dérivée de la déformation $\dot{\epsilon}$ par rapport au temps.

$$\dot{\epsilon} = \frac{dh/h_0}{dt} = \frac{A}{T} \cdot \sigma^n \cdot \exp(-E_c/RT) \quad (2.1.)$$

où σ est la contrainte.

. n (= 4,9) s'obtient par le tracé de $\ln \dot{\epsilon}$ en fonction de $\ln \sigma$ à température constante

. E_c s'en déduit par le tracé de $\ln \dot{\epsilon} T$ en fonction de $\frac{1}{T}$

L'odeur de l'acide pivalique, tout à fait caractéristique, très prenante et très désagréable, indique une rapide sublimation. L'enthalpie correspondante est de $\Delta H_g = 59$ k J.mole⁻¹ (14,1 kcal.mole⁻¹).

Une première étude cristallographique (6) propose pour cette phase une structure cubique à faces centrées de type F m3m, de paramètre $a = 8,82$ Å avec $Z = 4$ molécules par maille.

2.2.3. Propriétés optiques et diélectriques

Les indices à 20°C et 36,5° (liq) sont respectivement $n_D^{20} = 1,462$ (1) et $n_D^{36,5} = 1,3931$.

Le moment dipolaire observé pour le monomère en solution très diluée est de $\mu = 1,7$ D.

La constante diélectrique $\epsilon = \epsilon' + i \epsilon''$ est 2,62 ($\epsilon'' \approx 0$) en phase H.T. On voit que $n^2 = 2,137 < \epsilon$ d'où une polarisation atomique importante que l'on explique en admettant l'existence de liaisons hydrogène.

Le moment dipolaire moléculaire faible observé en phase plastique amène les auteurs à une nouvelle hypothèse : celle d'entités moléculaires du type dimères cycliques, orientés suivant les 12 directions cristallographiques $\langle 110 \rangle$.

L'étude en phase liquide, où ϵ' augmente avec la température, montre que l'on a également affaire à des dimères.

2.2.4. Spectroscopie infrarouge et Raman

Les études, très partielles, portent soit sur l'état liquide, soit sur des solutions dans CCl_4 ou le cyclohexane.

La fréquence de l'allongement de $\text{C} = \text{O}$, trouvée à 1656 cm^{-1} (7) dans le liquide, fait également penser à des dimères cycliques.

En solution, c'est le début de l'étude des déformations de la liaison OH dans et hors du plan (8).

2.2.5. Autodiffusion

Une étude (5) envisage la migration des dimères dans le cristal avec une loi $D = D_0 \cdot \exp(-E_t/RT)$ (2.2)
où $D_0 = 5,47 \cdot 10^2 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ et $E_t = 91,24 \text{ k J.mole}^{-1}$

La diffusion des protons acide (9) est donnée avec
 $D_0^H = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ et $E_t^H = 35,2 \text{ k J.mole}^{-1}$

2.2.6. Résonance magnétique nucléaire

Les temps de relaxation T_1 , T_2 et $T_{1\rho}$ ont été mesurés (10) pour les protons acide et ceux des méthyles. Cela aboutit pour les méthyles à des temps de corrélation d'autodiffusion ($\tau_d \approx 10^{-5} \text{ s}$) et de réorientation ($\tau_r \approx 10^{-8} \text{ s}$) de molécules

Les énergies d'activation respectives sont :

$$\Delta H_d = 63 \text{ kJ.mole}^{-1}$$
$$\text{et } \Delta H_r = 36 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

Les protons acide se déplacent par ailleurs dans le réseau plus rapidement que les molécules. Un mécanisme lié à la mésomérie est envisagé.

Une autre étude (9) conduit à un temps de corrélation de translation τ_d tel que

$$\tau_d = 7 \cdot 10^{-16} \exp(-54,8/RT) \text{ s}$$

à rapprocher des valeurs ci-dessus.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 2

- 1 - Timmermans J. J. Chim. Phys. 35 (1938) 331-344
- 2 - Hyde A.J., Kevorkian J., Sherwood J.N., Far. Dis. (1969)
- 3 - Suga H., Sugisaki M., Seki S., Mol. Cryst. 1 (1966) 377-394
- 4 - Kondo S. et Oda T. Bull. Chem. Soc., Jpn 27 (1954) 567-570
- 5 - Hawthorne H.M., et Sherwood J.N., Trans Faraday Soc. 66/7 (1970) 1783-1791
- 6 - Namba Y. et Oda J. Bull. Chim. Soc., Jpn 25 (1952) 225
- 7 - Batuev M.I., C.R. Ac. Sc. URSS Vol LII n° 5 (1946) 401-404
et Vol LIII n° 6 (1946) 507-510
- 8 - Hadzi Sheppard Proc. Roy. Soc. London, A 216 (1953) 247-266
- 9 - Hood G.M., Lockhart N.C. et Sherwood J.N., J. Chem. Soc. Far Trans I
4 (1971) 736-743
- 10 - Jackson R.L et Strange J.H., Mol. Phys. 22,2 (1971) 313

CHAPITRE 3 . SYNTHÈSE ET PURIFICATION DES
DIFFÉRENTS ISOTOPES
. FABRICATION DES CRISTAUX

Un temps important a dû être consacré à la préparation des échantillons.

Pour la diffusion incohérente et cohérente des neutrons, notamment, il a été nécessaire, comme nous le verrons plus loin, de préparer des échantillons partiellement ou totalement deutériés. Tous les produits, synthétisés au laboratoire, ont été purifiés par des fusions de zones prolongées.

Il nous a fallu par ailleurs fabriquer des cristaux dans les phases haute et basse température.

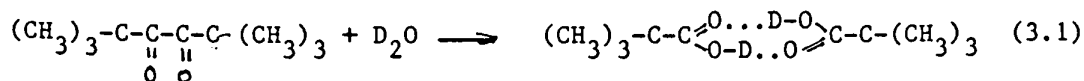
Nous donnons ci-dessous, succinctement, un résumé de ces différentes étapes.

3.1. SYNTHESE DES DIFFERENTS ISOTOPES

Quatre isotopes de l'acide pivalique seront utilisées dans la suite de ce travail. Ils seront notés d_i par référence au nombre i d'atomes d'hydrogène remplacés par des atomes de deutérium.

a) La variété isotopique d_0 , $(CH_3)_3-C-C \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{O-H} \end{matrix}$, du commerce sera utilisée après une purification par fusion de zones très poussée.

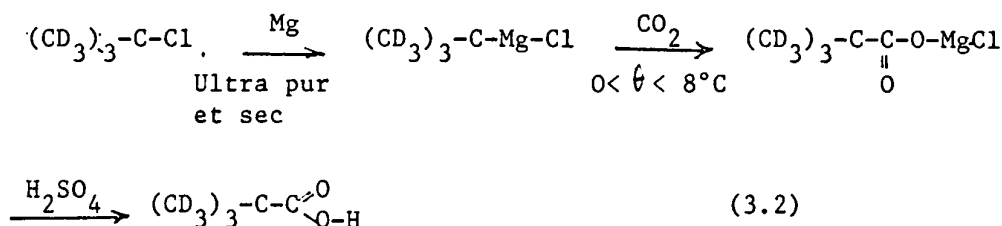
b) Celle notée d_1 $(CH_3)_3-C-C \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{O-D} \end{matrix}$, a été obtenue par hydrolyse de l'anhydride pivalique par l'eau lourde :



Le produit est ensuite bidistillé sur du chlorure de calcium $CaCl_2$

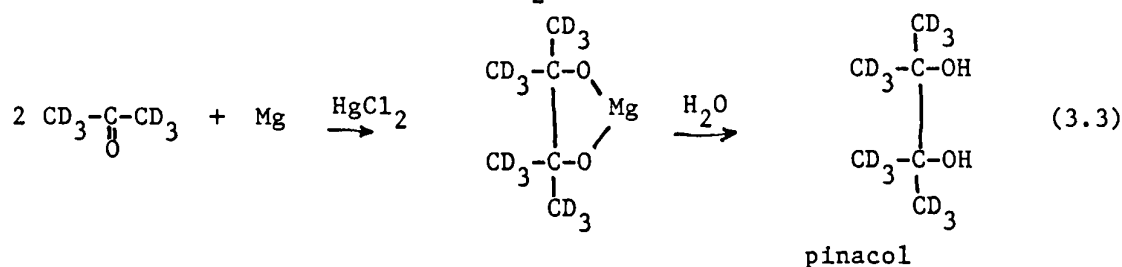
c) Deux méthodes ont été utilisées pour la synthèse de la variété isotopique d_9 $(CD_3)_3-C-C \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{O-H} \end{matrix}$

- la première, part du chlorure de t-butyl deutérié $(CD_3)_3-C-Cl$. On passe au complexe "magnésien" que l'on carbonate puis hydrolyse à l'acide sulfurique :

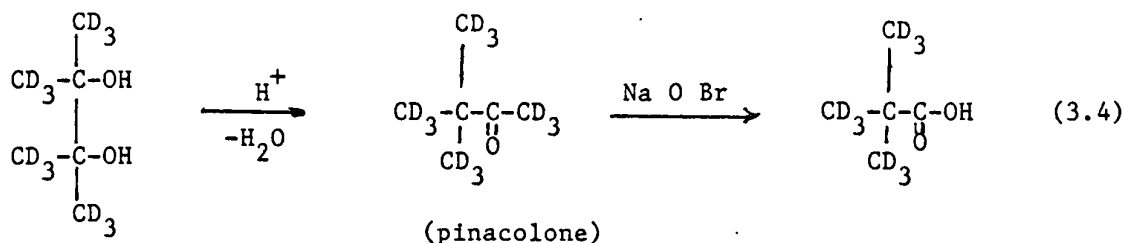


L'acide brut est extrait à l'éther puis à la soude. Le pivalate de sodium redonne de l'acide pivalique (humide) par action de H_2SO_4 . Une nouvelle extraction à l'éther, un séchage puis une double distillation conduit au produit final.

La seconde, part de l'acétone deutérié $\text{CD}_3\text{-C-CD}_3$. Le passage au complexe "magnésien", en présence de HgCl_2 puis une hydrolyse donne le pinacol



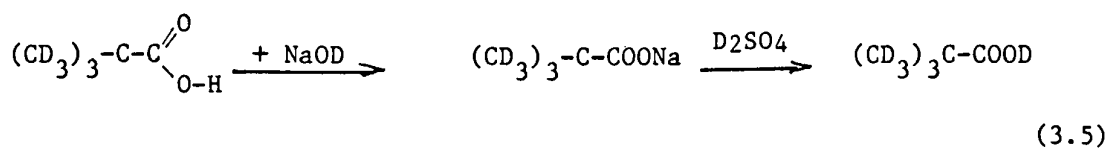
Par action successive de l'acide sulfurique et de l'hypobromite de sodium, on passe à la pinacolone puis à l'acide pivalique d_9



Le produit subit alors une double distillation.

Le rendement global est de l'ordre de 40 % pour la première méthode et d'environ 10 % pour la seconde. Toutefois, compte tenu du prix des produits deutériés de départ les deux méthodes sont sensiblement équivalentes du point de vue économique.

d) La variété isotopique $\text{d}_{10}(\text{CD}_3)_3\text{-C-C(=O)-O-D}$ s'obtient à partir de l'acide d_9 par action de la soude NaOD et de l'acide sulfurique D_2SO_4 .



Le contrôle de la pureté de ces acides, après fusion de zones, est

assez difficile. La spectrométrie de masse semble par exemple inopérante. Nous avons donc utilisé la diffusion Raman sensible à la fois à la pureté du produit et à sa deutériation.

Pour la variété d_0 , la calorimétrie différentielle constitue également un test intéressant de pureté grâce à l'obtention de points de fusion et de transitions nets.

3.2.1. Fabrication de cristaux dans la phase plastique (1)

La très grande solubilité du produit dans les solvants courants n'a pas permis la préparation par évaporation ou abaissement de température, nous avons donc préparé le cristal haute température par la méthode de Bridgman-Stockbarger (2) (fig. 3.1)

Le produit commercial (Koch et Light, Eastman Kodak) est tout d'abord purifié par fusion de zones pendant deux mois environ soit une centaine de passages à raison de 1,5 cm/h.

Le produit purifié est d'une très belle transparence et la valeur de son point de fusion a été vérifié par enthalpimètre.

Un spectre Raman ne laisse apparaître aucune raie supplémentaire par rapport à un produit de référence connu pour sa très haute pureté et utilisé en autodiffusion (3).

La fig. 3.2. donne la courbe de variation de température le long de l'axe du système de cristallisation. Un point dont la température est voisine celle de la fusion du produit subit une fluctuation inférieure à 0,1 K sur une période de 24 heures.

L'ampoule de cristallisation en pyrex, munie d'un capillaire de 1 mm de diamètre et environ 1 cm de long est remplie de produit puis scellée sous vide. Compte tenu de la très forte sublimation de l'acide pivalique et donc de l'absolue nécessité de le maintenir sous enveloppe pour les diverses expériences et notamment celles qui nécessitent une orientation du mono cristal, les ampoules étaient aussi sphériques que possible. D'un diamètre extérieur de l'ordre de 3 mm, leur épaisseur de parois était voisine de 0,2 mm.

Un bon mono cristal (pour les rayons X) s'obtient par un franchissement du gradient de température à une vitesse de l'ordre de 2 mm à l'heure.

3.2.2. Fabrication de cristaux à basse température

La transition de l'acide pivalique est très nettement du premier or-

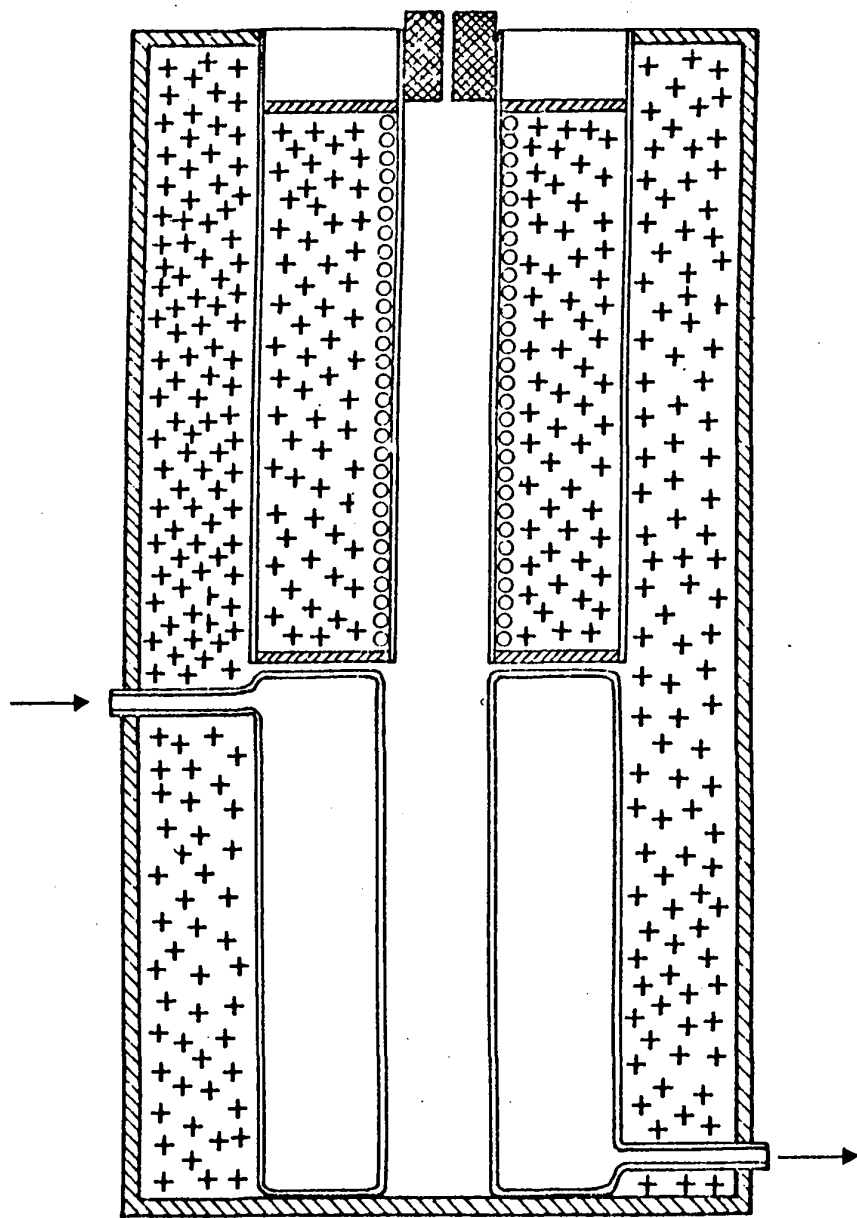


Fig 3.1 Méthode de Bridgman : Organisation générale du système de cristallisation four-réfrigérant

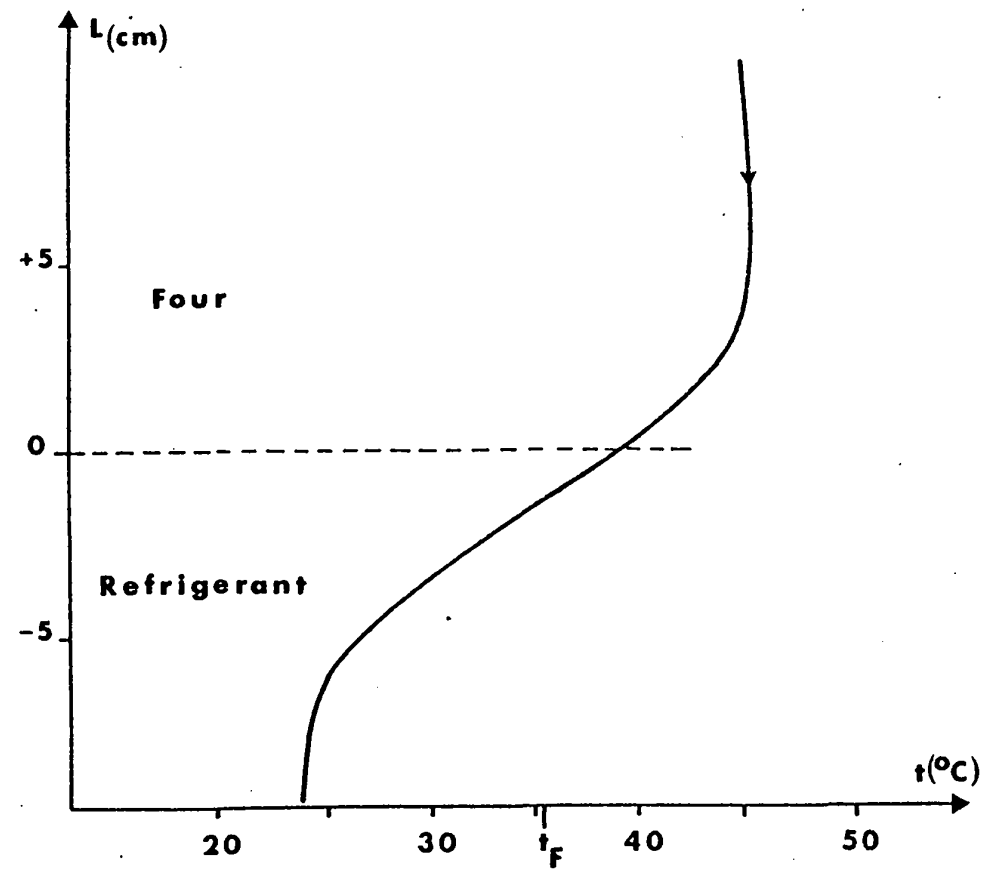


Fig 3.2 Méthode de Bridgman : Variation de la température le long de l'axe du système de cristallisation.

dre. La variation relative du volume est de 8 % et le passage de la phase plastique à la phase basse température s'accompagne inévitablement de la destruction du mono cristal.

Il a donc été nécessaire d fabriquer des monocristaux directement à basse température (-25°C) puis de les maintenir impérativement en dessous de la température de transition pendant toute la durée des expériences. Il s'agissait d'une "première" au laboratoire.

Après divers essais, la méthode retenue a été l'abaissement lent de la température d'une solution saturée d'acide pivalique dans le mélange eau (42 %) - méthanol (58 %). Le point de solidification d'un tel mélange est de l'ordre de - 70°C, nettement en dessous de la température de cristallisation souhaitée pour laquelle la solubilité de l'acide est convenable (\approx 15 g/100 cc de solvant) et suffisamment variable avec la température (fig. 3.3).

Le dispositif de croissance (fig. 3.4) a été précédemment décrit (4) Il est placé dans une enceinte d'isolation très soignée, ce qui a le mérite également d'éviter la formation de glace et de permettre une sortie plus aisée des monocristaux à l'issue de leur croissance. Pour éviter le retard à la cristallisation on abaisse suffisamment la température pour obtenir rapidement de nombreux cristaux, puis on la remonte lentement pour ne maintenir que quelques beaux germes. La température est alors redescendue très lentement, par paliers de l'ordre de 0,08 K par jour et on obtient quelques monocristaux de belle qualité sous forme d'aiguilles de 0,5 à 1 mm² de section.

La récupération des cristaux a lieu dans une enceinte régulée à basse température, de volume suffisant (congélateur) pour permettre leur mise en place sur tête goniométrique en vue des expériences.

Chaque cristal retenu est séché sur papier filtre puis introduit dans un tube de verre de Lindeman de 0,5 mm de diamètre.

Le transfert vers le diffractomètre X, équipé pour fonctionner en basse température, a lieu à l'aide du dispositif indiqué (fig. 3.5). Le rondin de laiton a une capacité calorifique suffisante pour faire écran thermique pendant le temps nécessaire au transport. La courbe de la fig. 3.6 donne en fonction du temps l'évolution de la température du cristal pris à -25°C lorsque la température ambiante est 20°C.

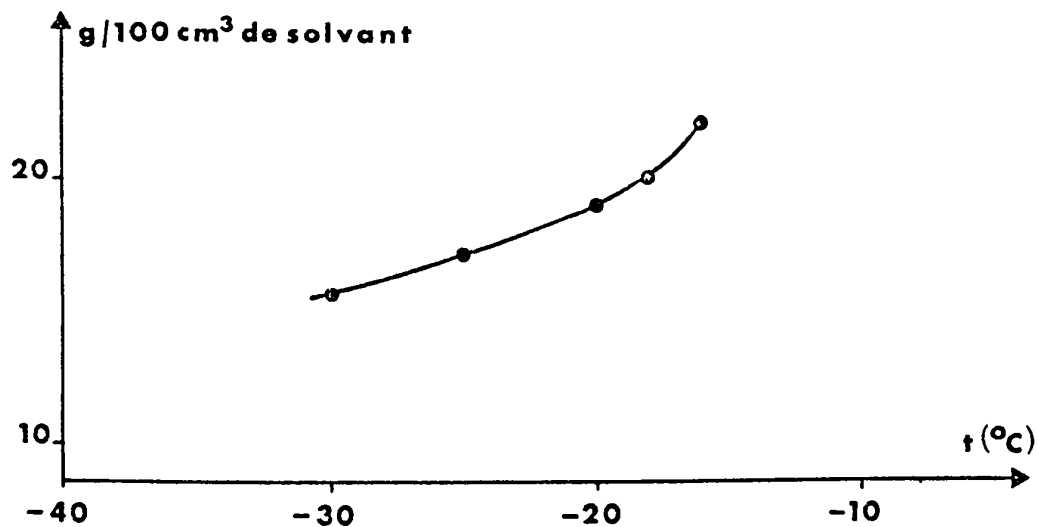


Fig 3.3 Solubilité de l'acide pivalique dans le mélange eau (42%) - méthanol (58%)

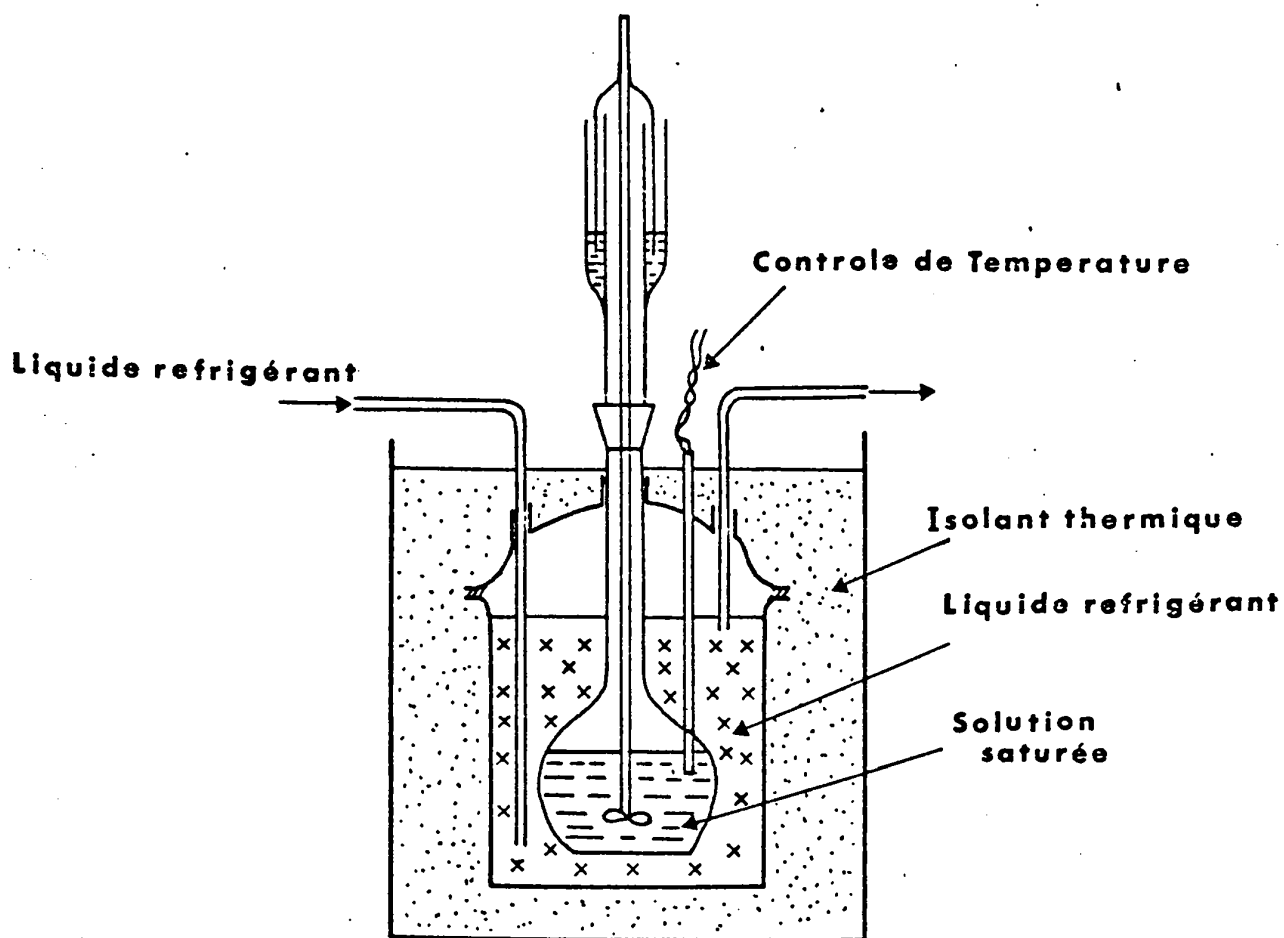


Fig 3.4 Dispositif de croissance en solution des cristaux d'acide pivalique B.T.

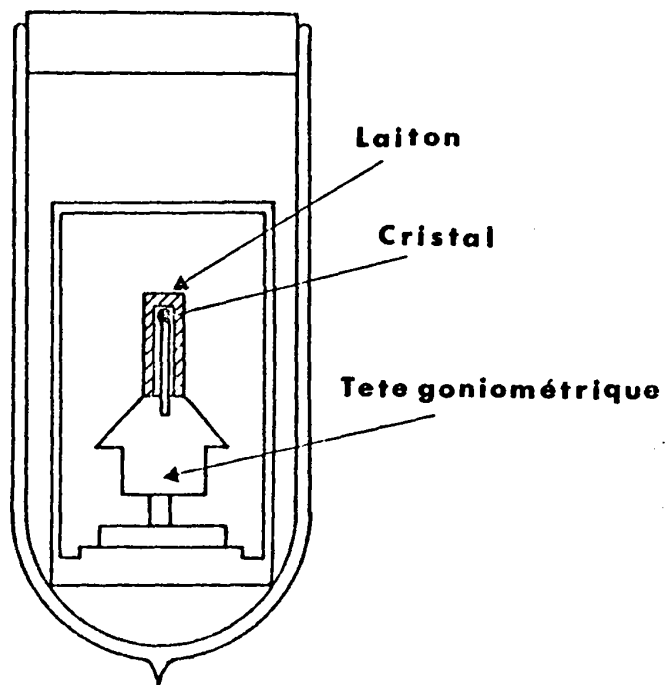


Fig 3.5 Dispositif de transfert des cristaux d'acide pivalique B.T

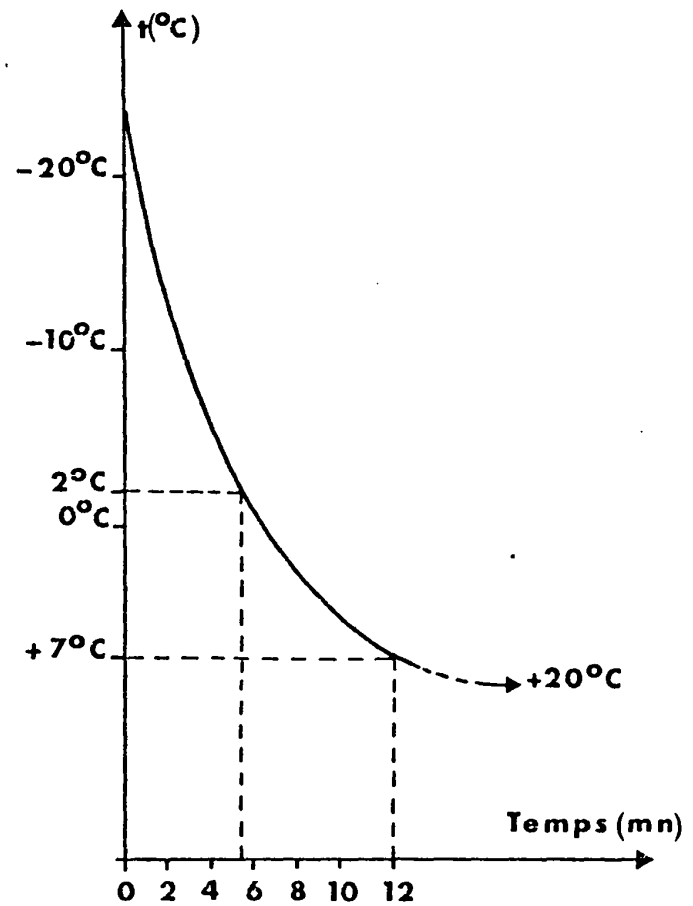


Fig 3.6 Evolution de la température d'un cristal pris à -25°C lorsque la température ambiante est de 20°C .

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 3

- 1 - Fontaine H. et Longueville W. "Fabrication de monocristaux de deux substances organiques en phase plastique "
Colloque de cristallogénèse expérimentale , Rennes (1972)
- 2 - "The Art and Science of Growing crystals" Ed. JJ. Gilman Wiley (1965)
- 3 - Brissaud M. Thèse d'Etat, Paris XI (1978)
- 4 - Muller M. Mémoire CNAM, Lille (1981)

PARTIE B
STRUCTURES

CHAPITRE 4 STRUCTURE DE LA PHASE BASSE TEMPERATURE

4.1. INTRODUCTION

La connaissance de la structure moléculaire et cristalline d'un produit est essentielle pour toute étude ultérieure.

Dans le cas d'un cristal plastique la connaissance de la structure basse température doit nous renseigner sur la structure de la molécule elle même, loin des mouvements de grande amplitude.

La détermination de la structure d'une phase ordonnée consiste à obtenir la densité électronique du cristal. Celle-ci s'atteint par la détermination du facteur de structure dont on ne mesure que le module. Ce facteur de structure est la transformée de Fourier de la densité électronique $\rho(r)$.

On a :

$$F(\vec{X}) = \int_V \rho(r_j) \cdot \exp(+i 2\pi \vec{X} \cdot \vec{r}_j) dV = \int_V \rho(r_j) \exp(i \vec{Q} \cdot \vec{r}_j) dV \quad (4.1)$$

Pour cela, on mesure l'intensité intégrée liée à $|F(X)|^2$. Le pouvoir réflecteur du cristal s'écrit en effet

$$P_R = \frac{E \omega}{I_0} = a_e^2 \cdot |F'(h,k,l)|^2 \cdot L_{hkl} P_{hkl} \Delta V \cdot \frac{\lambda^3}{V_C^2} \quad (4.2)$$

on a, d'une part, E l'énergie totale réfléchie, I_0 l'intensité du faisceau incident et ω la vitesse angulaire de rotation du cristal ; d'autre part F'^2 est le facteur de structure corrigé par le coefficient de Debye Waller, L et P les corrections de Lorentz et de polarisation et ΔV le volume éclairé.

$$L_{hkl} = \frac{1}{2 \sin \theta} \quad (4.3)$$

et pour le diffractomètre utilisé (PW 1100), l'angle entre les plans réflecteurs du monochromateur et du cristal est droit, d'où :

$$P_{hkl} = \frac{Q + \cos^2 2\theta}{1 + Q} \quad (4.4)$$

avec $Q = \cos^2 2\theta_0$, où θ_0 est l'angle de diffusion du monochromateur.

Une étude préliminaire a montré qu'il n'était pas utile de tenir compte de l'absorption, extrêmement faible. Nous avons mesuré les intensités sur de petits cristaux préparés comme décrits par ailleurs et maintenus plusieurs jours à cette température dans un capillaire en verre de Lindeman de 0,5 mm de diamètre.

L'étude a été effectuée à -40°C (223K) sur deux cristaux différents et nous avons obtenu respectivement 2997 et 1333 réflexions indépendantes avec un faisceau de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha} = 0,7107 \text{ \AA}$ collimaté à 0.8mm. (H_0)

Les paramètres obtenus à la température d'étude sont

$$\begin{array}{lll} a = 9,32 \text{ \AA} & b = 10,68 \text{ \AA} & c = 6,55 \text{ \AA} \\ \alpha = 101,21^{\circ} & \beta = 95,93^{\circ} & \gamma = 104,72^{\circ} \end{array}$$

d'où

$$V = 610,454 \text{ \AA}^3$$

Nous sommes donc en présence de cristaux tricliniques et aurons à déterminer le groupe spatial exact, soit $P1$ ou $P\bar{1}$

On trouvera fig. 4.1. les variations des paramètres pour une étude de 140 K à 280 K menée à la suite.

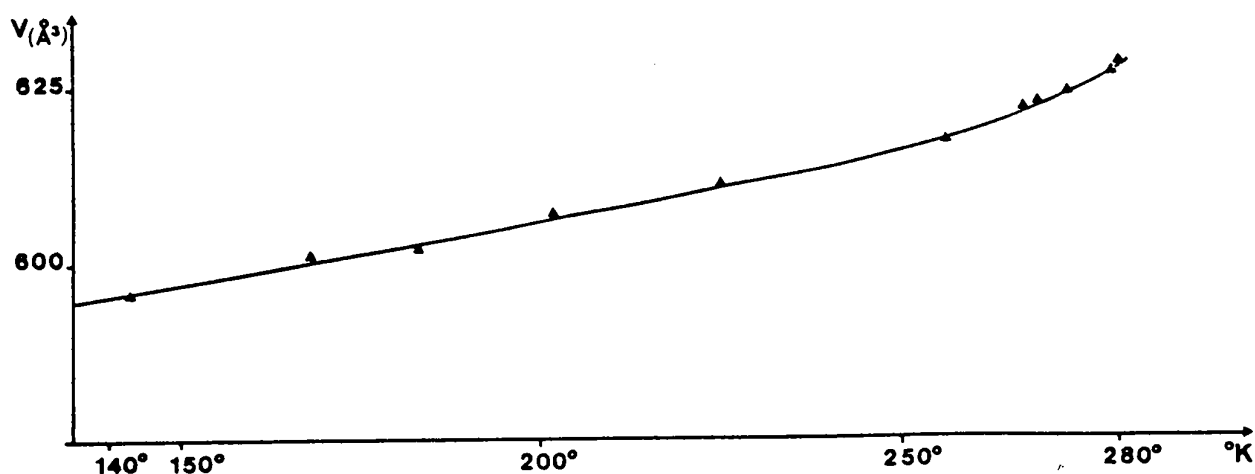
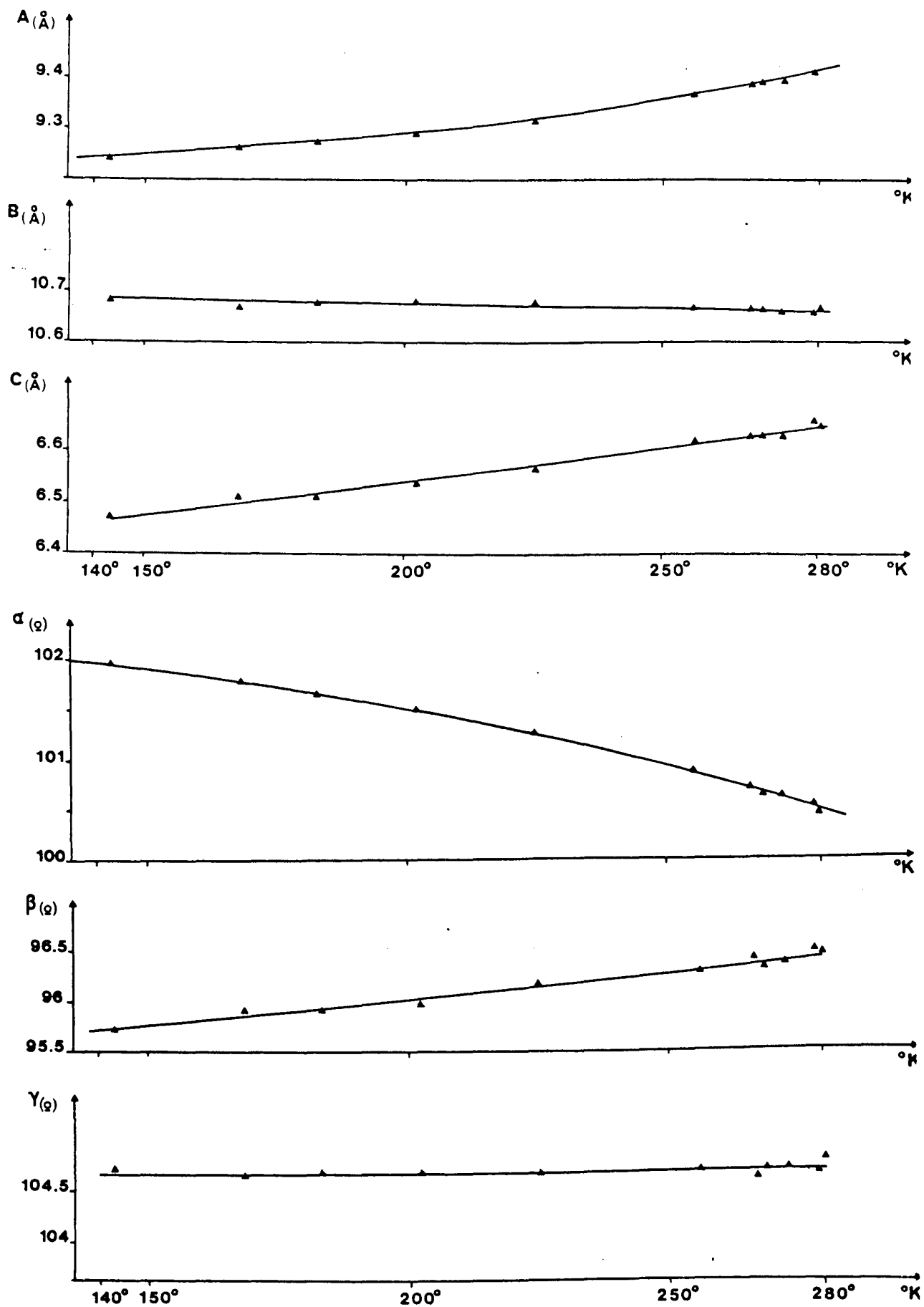


Fig. 4.1a

Fig. 4.1b



On a vu que la correction de Lorentz et de polarisation permet d'atteindre les carrés $k^2 \left| F(\vec{X}) \right|_T^2$ dans la mesure où

$$k^2 \left| F(\vec{X}) \right|_T^2 = P_R (LP)^{-1} \quad (4.5)$$

On en déduit

$$k \left| F(\vec{X}) \right|_T = \left| F_{\text{obs}}(\vec{X}) \right|_T \quad (4.6)$$

et $\sigma \left(\left| F_{\text{obs}}(\vec{X}) \right|_T \right)$, écart standard de $F_{\text{obs}}(\vec{X})_T$

On peut noter que, pour l'instant du moins, on n'a pas $F(\vec{X})$ mais une quantité proportionnelle à sa valeur absolue à la température T de l'expérience.

$F(\vec{X})_T$ peut s'écrire :

$$F(\vec{X})_T = \sum_j f_j(\vec{X}) \exp(i2\pi \vec{X} \cdot \vec{r}_j) = \sum_j f_j(\vec{X}) \exp(iQ \cdot \vec{r}_j) \quad (4.7)$$

où la sommation est effectuée sur tous les atomes de la maille élémentaire

ou encore :

$$\begin{aligned} F(\vec{X})_T &= \sum_j f_j(\vec{X}) \cdot D_{T,j}(\vec{X}) \cdot \exp(i2\pi \vec{X} \cdot \vec{r}_j) \\ &= \sum_j f_j(\vec{X}) \cdot \exp(-2\pi^2 \sum_{i,k} u_{ji} \cdot u_{jk} \cdot X_i \cdot X_k) \cdot \exp(i2\pi \vec{X} \cdot \vec{r}_j) \end{aligned} \quad (4.8)$$

où $f_j(\vec{X})$ est le facteur de diffusion de l'atome j dans la direction n_d , rapport de l'amplitude diffusée par l'atome à celle de l'électron libre dans les mêmes conditions.

u_{ji} est la projection du déplacement de l'atome j sur l'axe i d'un repère cartésien.

Si l'on admet, provisoirement, que les déplacements sont isotropes et identiques pour les atomes alors

$$D_{T,j}(\vec{X}) = D_T(\vec{X}) = \exp(-2\pi^2 u^2 X^2) = \exp\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) = \exp(-B \cdot S^2) = T(S) \quad (4.9)$$

avec $B = 8\pi^2 u^2$ facteur global de température.

4.2. NORMALISATION DES FACTEURS DE STRUCTURE

Cette opération a pour but de trouver un facteur d'échelle approximatif et conduira à la détermination des phases.

On va, tout d'abord, évaluer $F(\vec{X})$ indépendant de l'agitation thermique. La substitution de facteurs de structure normalisés $E(\vec{X})$ aux quantités $|F_{obs}|_T$ va tendre à minimiser l'influence de la dimension des atomes. Cette "ponctualisation" partielle donnera une meilleure lecture des cartes de densité électronique.

$E(\vec{X})$ est défini par :

$$E(\vec{X}) = F(\vec{X}) / (\sum_{j=1}^N f_j^2)^{1/2} \quad \text{d'où} \quad |E(\vec{X})|^2 = |F(\vec{X})|^2 / \sum_{j=1}^N f_j^2 \quad (4.10)$$

On voit que le carré de la norme de $F(\vec{X})$ s'écrit

$$|F(\vec{X})|^2 = F(\vec{X}) \cdot F(\vec{X})^* \quad (4.11) \quad \text{d'où} \quad \langle |F(\vec{X})|^2 \rangle_{\vec{X}} = \sum_j f_j^2$$

et

$$\langle |E(\vec{X})|^2 \rangle_{\vec{X}} = 1 \quad \text{d'où le terme de "normalisation"}$$

De façon générale, pour tenir compte de la symétrie du groupe spatial, on introduit le terme $\xi(\vec{X})$ et

$$|E(\vec{X})|^2 = \frac{|F(\vec{X})|^2}{\xi(\vec{X}) \cdot \sum_{i=1}^N f_i^2(\vec{X})} \quad (4.12)$$

L'introduction du facteur de température global $T(S)$ conduit à :

$$\begin{aligned} |F_{obs}(\vec{X})|_T^2 &= k^2 \cdot |F(\vec{X})|_T^2 = k^2 \left| \sum_{j=1}^N f_j(\vec{X}) \cdot \exp(i 2\pi \vec{X} \cdot \vec{r}_j) \cdot T(S) \right|^2 \\ &= k^2 \cdot T^2(S) \cdot |F(\vec{X})|^2 \end{aligned} \quad (4.13)$$

d'où

$$\begin{aligned} |E(\vec{X})|^2 &= \frac{|F_{obs}(\vec{X})|_T^2}{k^2 \cdot T^2(S)} \cdot \frac{1}{\xi(\vec{X}) \cdot \sum_j f_j^2(\vec{X})} \\ &= K(S) \cdot \frac{|F_{obs}(\vec{X})|_T^2}{\xi(\vec{X}) \cdot \sum_j f_j^2(\vec{X})} \end{aligned}$$

Une valeur approchée du facteur d'échelle est en effet déterminée en supposant un Debye Waller global.

Si l'on considère que dans un intervalle $S_i - \Delta$, $S_i + \Delta$ de S

. $K(S)$ et $\sum_j f_j^2$ sont constants

$$\cdot \langle |E(\vec{X})|^2 \rangle_S = 1$$

$$\text{alors } K(S_i) = \frac{\sum_{\vec{X}} [\sum_j f_j^2(\vec{X})]}{\sum_{\vec{X}} |F_{\text{obs}}(\vec{X})|_T^2} \quad (4.14)$$

Le calcul de cette expression et l'introduction de sa valeur dans

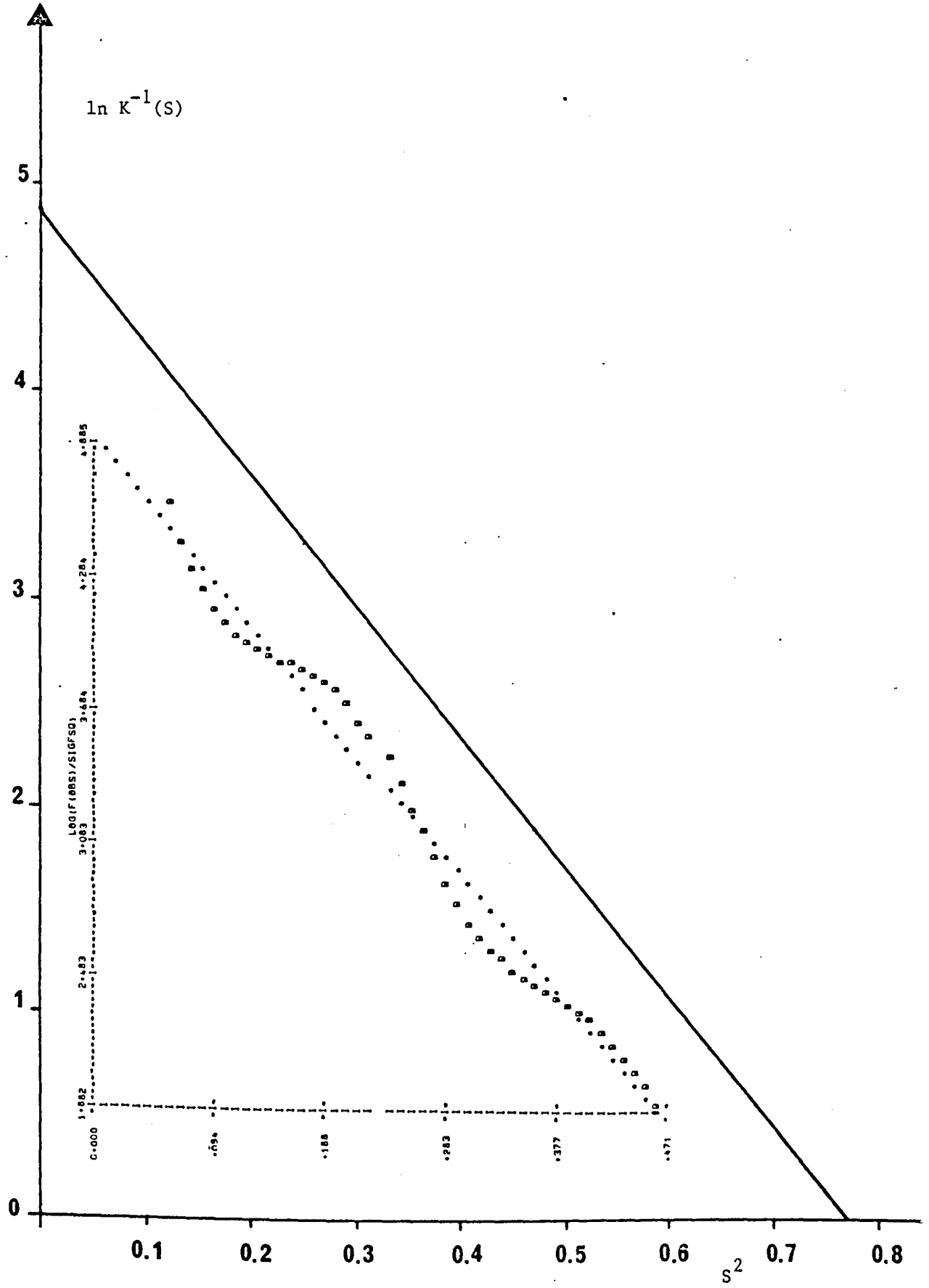
$$K(S) = \frac{1}{k^2 \cdot T^2(S)} = \frac{1}{k^2} \cdot \exp(2 S^2 B) = \frac{1}{A} \cdot \exp(2 S^2 B) \quad (4.15)$$

permet de tracer la courbe $y = f(S^2)$:

$$y = \ln K^{-1}(S) = -2 S^2 \cdot B + \ln A \quad (4.16)$$

dite droite de Wilson que l'on trouvera fig. 4.2. qui donne $A = k^2$ et $B = 8 \cdot \pi^2 \cdot \bar{u}^2$ et permet de calculer les carrés des modules des facteurs de structure $|E(\vec{X})|^2$ et d'assurer la normalisation $\langle |E(\vec{X})|^2 \rangle = 1$ après réajustement éventuel du fait du nombre limité de valeurs de \vec{X} considérées.

Fig. 4.2



Une étude maintenant tout à fait classique a montré que la probabilité P (N) que E (\vec{X}) ait une valeur supérieure à N s'écrit :

$$P(N) = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{N}{\sqrt{Z}} \right) = \frac{2}{(M)^{1/2}} \int_0^{\frac{N}{\sqrt{Z}}} \exp(-t^2) dt \quad (4.17 a) \text{ pour une}$$

structure centrosymétrique

et

$$P(N) = \exp(-N^2) \quad (4.17 b) \text{ pour une structure non centrosymétrique.}$$

Il en déduit les valeurs théoriques ci-dessous que l'on peut comparer aux valeurs expérimentales :

	Structure non centrée	Structure centrée	Valeurs expérimentales
$\langle E^2 \rangle$	1,000	1,000	0 9997
$\langle E^2 - 1 \rangle$	0,736	0,968	0,9446
$\langle E \rangle$	0,886	0,798	0,8111
Valeurs de E sup. à 1 (%)	36,8	31,7	32,6
d° sup à 2	1,8	4,6	4,1
d° sup à 3	0,01	0,3	0,2

On voit d'après ce critère que la structure est, à priori, centrée.

4.3. PHASES DE DEPART

Pour une structure centrosymétrique, la probabilité que le signe de E (\vec{X}) soit positif est donnée par la formule de Sayre (voir annexe) qui nécessite la connaissance d'un ensemble E (\vec{X}') de facteurs de structure normalisés.

Nous avons leurs modules. Il nous faut leurs signes, on va choisir arbitrairement les signes d'un ensemble de trois réflexions indépendantes. Elles fixeront l'origine de la maille parmi l'ensemble des possibilités offertes par le groupe spatial.

La formule dite \sum_1 :

$$\text{Signe de } E(\vec{2X}) \simeq \text{signe de } (E(\vec{X})^2 - 1) \quad (4.18)$$

valable pour les structures centro et non centrosymétriques, va permettre de déterminer le signe de réflexions de facteurs $E(\vec{2X})$.

L'ensemble restreint de phases ainsi connues peut être complété par quelques phases inconnues, grâce, par exemple, à la méthode de la multi-solution de Germain, Main et Wolfson. On trouvera en Annexe le schéma général de la détermination d'une structure et quelques détails sur le programme MULTAN de détermination des phases.

Les résultats de l'utilisation de ce programme sont données par

a) le tableau ci-dessous qui regroupe les éléments de départ choisis par la machine pour la détermination de l'ensemble des phases.

Réflexion d'indice	E	Signe	Type de réflexion
1 - 9 1	3,54	+	ORIGINE
1 - 7 4	2,49	+	
1 0 -2	2,19	+	
2 - 8 5	3,51	-	AUTRES
1 - 1 -2	3,26	-	
9 - 3 0	2,47	-	
3 -11 -2	2,46	-	

b) les valeurs des différents tests correspondant au meilleur ensemble ensemble de phases (et dont l'expression est donnée en Annexe).

		Valeurs retenues	Valeurs idéales
ABS	FOM	1,0695	1 à 1,2
PSI ZERO	(ψ_0)	335	minimum
RESID		14,23	minimum
COMBINED	FOM	2,838	3

4.4. AFFINEMENT

Les divers affinements ont été réalisés à l'aide du programme ORION, en minimisant la quantité

$$\sum_{\vec{X}} \omega(\vec{X}) (|F_o(\vec{X})| - |F_c(\vec{X})|)^2 = \sum_{\vec{X}} \frac{1}{\sigma^2(\vec{X})} (|F_o(\vec{X})| - |F_c(\vec{X})|)^2 \quad (4.19)$$

où σ est l'écart type attaché à chaque intensité.

La séquence classique-affinement du facteur d'échelle, des positions des atomes lourds (C et O) puis des atomes d'hydrogène - a porté sur 1332 plans dont 963 retenus.

Finalement pour l'ensemble des 34 atomes de l'unité asymétrique on aboutit aux rapports tests de véracité.

$$R = \frac{\sum || F_o | - | F_c ||}{\sum | F_o |} = 0,0722$$

et

$$R_W = \sqrt{\frac{\sum W (|F_o| - |F_c|)^2}{\sum W \cdot F_o^2}} = 0,0604$$

Le remplacement, dans l'équation de la densité électronique

$$\rho(r) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{X}} F(\vec{X}) \cdot \exp(-i 2\pi \vec{X} \cdot \vec{r}),$$

des $F(\vec{X})$ par des $F_o(\vec{X}) - F_c(\vec{X})$, réalise une "série différence" ρ^D qui permet également de tester l'affinement.

La maille est découpée en 32 strates et donne une analyse fine des écarts éventuels entre l'observation et le résultat de l'affinement. Ces 32 "cartes" donnent une visualisation immédiate de la densité électronique induement ajoutée ou retranchée.

Le rapport :

$$\rho \frac{\rho^D_{\max} - \rho^D_{\min}}{V},$$

où V est le volume de la maille, donne 0,24 électrons/Å³. Ce résultat est dans la gamme des valeurs classiques.

Les tables 4.1 et 4.2 donnent, dans le repère de la maille triclinique $P\bar{1}$, les coordonnées réduites des atomes des deux monomères de l'unité asymétrique. On y voit également les coefficients β_{ij} du facteur de température anisotrope, défini par :

$$\exp -(\beta_{11} \cdot h^2 + \beta_{22} k^2 + \beta_{33} l^2 + 2 \beta_{12} hk + 2 \beta_{13} hl + 2 \beta_{23} kl \text{ (cf Annexe)})$$

pour les carbone et les oxygènes et les β_{iso} pour les hydrogènes. On trouvera en annexe les mêmes informations mais dans un repère trirectangle.

Le programme DISTAL permet le calcul des longueurs de liaisons et des angles des deux monomères de l'unité asymétrique. Les figures 4.2 et 4.3 donnent les principaux résultats. On y retrouve les valeurs attendues pour un groupement t.butyle :



Les deux oxygènes d'un groupement carboxylique sont bien différenciés : les distances carbone-oxygène de 1,23 Å et 1,36 Å sont classiques des liaisons C = O et C - O. La longueur de la liaison OH est également classique à O - H = 0,97 Å : l'hydrogène correspondant est localisé dans un puits de potentiel unique.

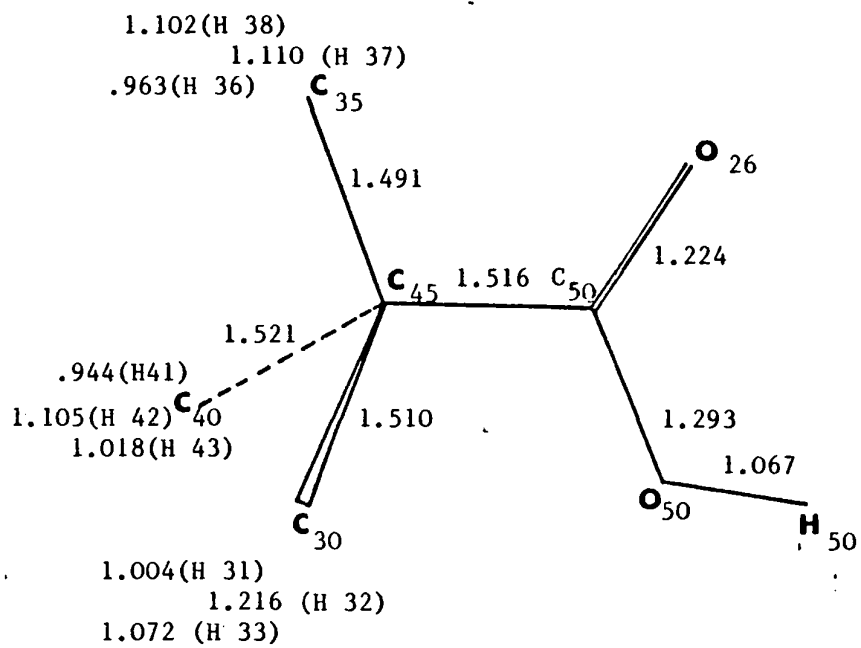
	X/a	Y/b	Z/c	β_{iso} Å	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C50	.13228(109)	.89185(91)	- .95687(172)		1357(164)	897(116)	1015(577)	448(125)	131(256)	288(232)
C45	.24179(122)	.81037(102)	- .93159(204)		1399(166)	1028(131)	2433(691)	638(136)	648(284)	424(269)
C30	.29038(165)	.77542(129)	-1.14324(221)		2409(250)	1596(180)	3387(795)	1120(194)	887(368)	498(332)
C35	.16436(143)	.68145(108)	- .88372(199)		2877(238)	1651(146)	5144(726)	1471(171)	2409(358)	2645(300)
C40	.37432(149)	.89101(130)	- .76125(214)		1907(235)	1825(181)	6511(767)	1030(190)	- 275(361)	1136(329)
O26	-.00150(74)	.85160(62)	- .94707(129)		1206(121)	1008(102)	3772(778)	455(101)	670(249)	964(262)
O50	.19281(75)	1.00994(62)	.98149(118)		1364(118)	959(81)	3592(442)	269(89)	201(191)	1055(171)
H50	.12795	1.07775	- .99676	4						
H41	.44331	.84028	- .78038	6.1						
H42	.31090	.86299	- .63582	6.1						
H43	.41942	.96991	- .82289	6.1						
H31	.35569	.71352	-1.14819	5.7						
H32	.18203	.69613	-1.26052	5.7						
H33	.34928	.86417	-1.18596	5.7						
H36	.22850	.62341	- .88684	5.8						
H37	.04523	.62518	- .94627	5.8						
H38	.13476	.68935	- .72396	5.8						

TABLE 4.1 MONOMERE 1 dans le repère S_1 (maille triclinique)

Rappel : $a=9,32 \text{ \AA}$; $b=10,68 \text{ \AA}$; $c=6,55 \text{ \AA}$; $\alpha=101,21^\circ$; $\beta=95,93^\circ$; $\gamma=104,72^\circ$

	X/a	Y/b	Z/c	β_{iso} A	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C65	.37249(134)	.29126(107)	-.58885(195)		1677(219)	1101(135)	3645(691)	- 20(157)	437(329)	1069(275)
C70	.24674(123)	.30826(91)	-.46259(190)		1317(169)	647(110)	1992(656)	76(124)	30(281)	120(244)
C65	.16516(132)	.40225(89)	-.53312(186)		2200(230)	754(107)	3629(635)	76(142)	-749(320)	1116(241)
C60	.31039(163)	.36293(119)	-.23187(219)		2317(269)	1046(151)	2469(745)	60(181)	628(366)	164(295)
C75	.13525(118)	.17257(89)	-.48621(169)		1359(168)	794(109)	766(582)	195(123)	375(260)	517(227)
O51	.00190(73)	.14669(57)	-.55029(121)		1199(125)	819(95)	2132(748)	117(98)	-32(249)	749(249)
O75	.19762(78)	.08366(62)	-.43281(128)		1314(113)	951(73)	4113(438)	324(86)	496(188)	125(170)
H75	.13314	-.00879	-.45312	4						
H66	.42312	.22692	-.54966	4.9						
H67	.30958	.28125	-.74104	4.9						
H68	.43817	.38065	-.56024	4.9						
H61	.36217	.29907	-.16963	5.0						
H62	.22393	.37222	-.13477	5.0						
H63	.37968	.45368	-.18275	5.0						
H56	.12359	.36806	-.69176	4.9						
H57	.05529	.40398	-.46474	4.9						
H58	.23843	.49298	-.49521	4.9						

TABLE 4.2 : MONOMERE 2 dans le repère S_1 (maille triclinique)



DISTANCES

Fig. 4.3a

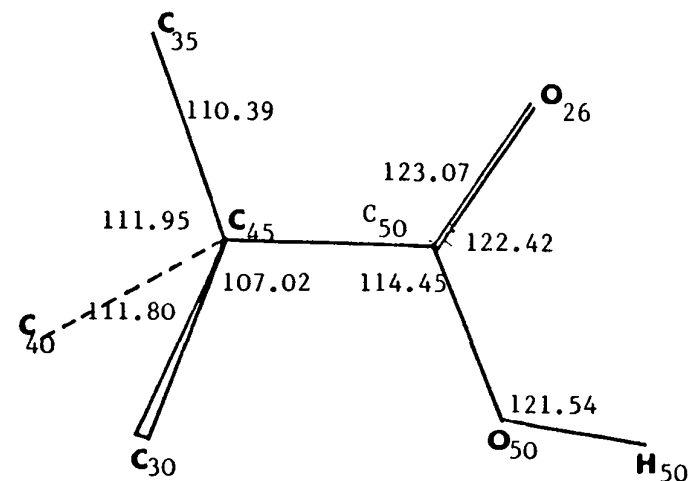
H	C	C	
36	35	45	111.33
37	35	45	124.33
38	35	45	114.88
H	C	H	
36	35	37	111.68
36	35	38	102.71
37	35	38	87.85

H	C	C	
41	40	45	101.92
42	40	45	91.46
43	40	45	102.15
H	C	H	
41	40	42	108.90
41	40	43	102.28
42	40	43	142.49

H	C	C	
31	30	45	113.69
32	30	45	106.86
33	30	45	109.96
H	C	H	
31	30	32	96.00
31	30	33	108.88
32	30	33	102.98

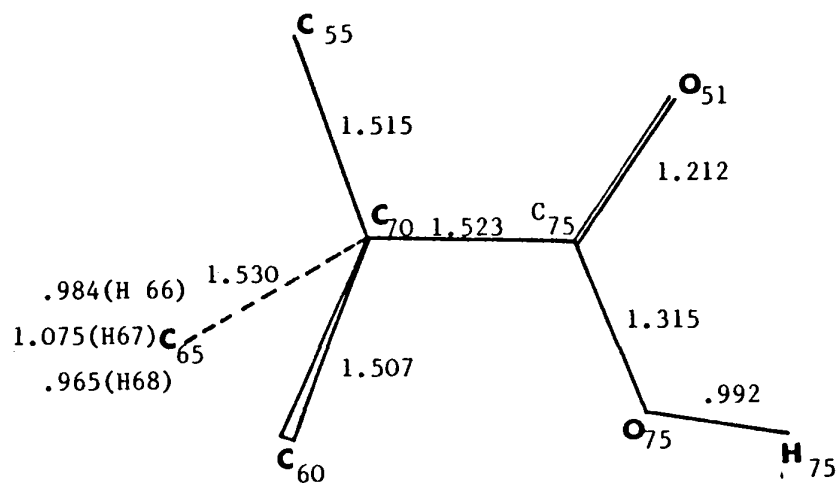
MONOMERE 1

C	C	C	
50	45	40	109.45
35	45	30	106.08



ANGLES

1.001 (H 58)
 1.162 (H 57)
 1.030 (H 56)



1.048(H61)
 1.089(H62)
 .989(H63)

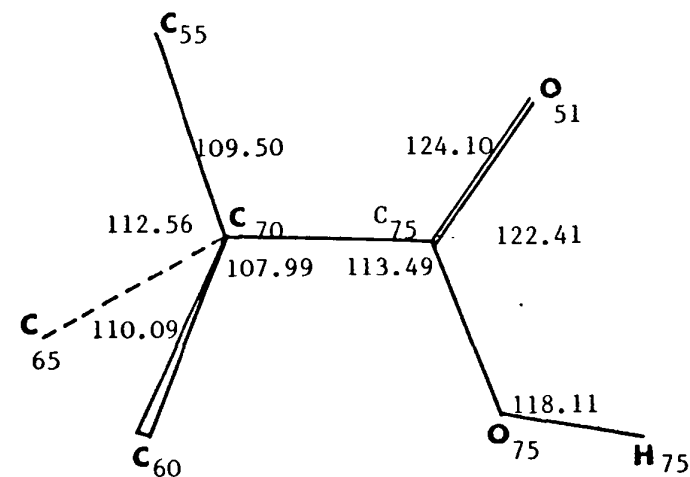
DISTANCES

H	C	C	
56	55	70	108.93
57	55	70	115.41
58	55	70	106.96
H	C	H	
56	55	57	100.84
56	55	58	114.11
57	55	58	110.73

H	C	C	
66	65	70	113.47
67	65	70	96.27
68	65	70	102.63
H	C	H	
66	65	67	125.37
66	65	68	113.23
67	65	68	102.57

H	C	C	
61	60	70	111.89
62	60	70	112.61
63	60	70	120.28
H	C	H	
61	60	62	103.70
61	60	63	106.97
62	60	63	99.58

C	C	C	
55	70	60	107.77
65	70	75	108.83



ANGLES

Fig. 4.3b

La figure 4.4. montre une vue en perspective de la stéréochimie du monomère 1.

Les coefficients de Debye-Waller des atomes de carbone et d'oxygène sont représentés par des ellipsoïdes de déplacement thermique contenant 30 % de la densité de probabilité, on notera les allongements de ces ellipsoïdes pour les atomes

- C₃₀, C₃₅ et C₄₅ laissant prévoir la rotation du t.butyl autour de l'axe C₄₅-C₅₀

- C₅₀, O₂₆ et O₅₀ qui permettent de se faire une première idée des mouvements des atomes des "cycles carboxyliques".

L'application des éléments de symétrie de la maille P $\bar{1}$ aux deux monomères de l'unité asymétrique, permet de reconstituer les dimères correspondant aux monomères étudiés et conduit à la géométrie des "cycles" carboxyliques.

La figure 5.2 du ch.5 présente ces "cycles" et donnent les longueurs des liaisons hydrogène correspondantes. Leur valeur moyenne de 2,7 Å fait de l'acide pivalique à basse température un corps pour lequel la liaison hydrogène est "moyenne" au sens de la littérature (4.2) par opposition à une liaison dite "forte" correspondant à une longueur inférieure à 2,6 Å.

La figure 4.7 donne une vue projective de la maille triclinique et de son environnement immédiat. Comme on le voit, les dimères "s'empilent" le long de l'axe \vec{c} . Leur axe est alternativement dirigé le long de chacune des deux diagonales du parallélogramme de base \vec{a} , \vec{b} . Lorsque le cycle de l'un est à la côte 0 (ou 1), celui de l'autre est à la côte 0,5.

On voit également que deux atomes d'oxygène se projettent sensiblement au même point le long de l'axe c : le paramètre c = 6,56 Å de la maille triclinique rend la chose possible dans la mesure où il est supérieur à quatre fois le rayon de Van Der Waals de l'oxygène soit 5,44 Å.

Les carbones des groupements t.butyle et les hydrogènes adjacents s'épanouissent vers les centres d'inversion de la maille triclinique comme indiqué sur le schéma.

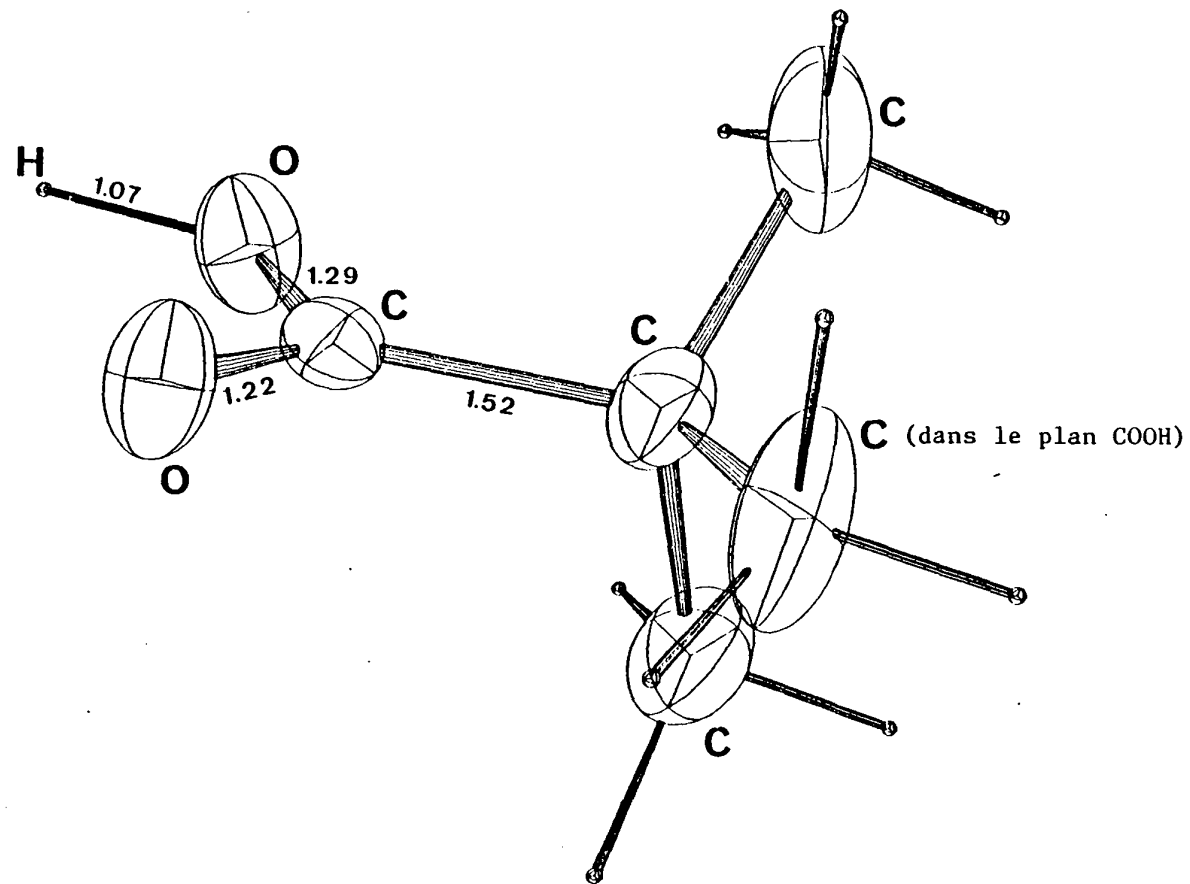
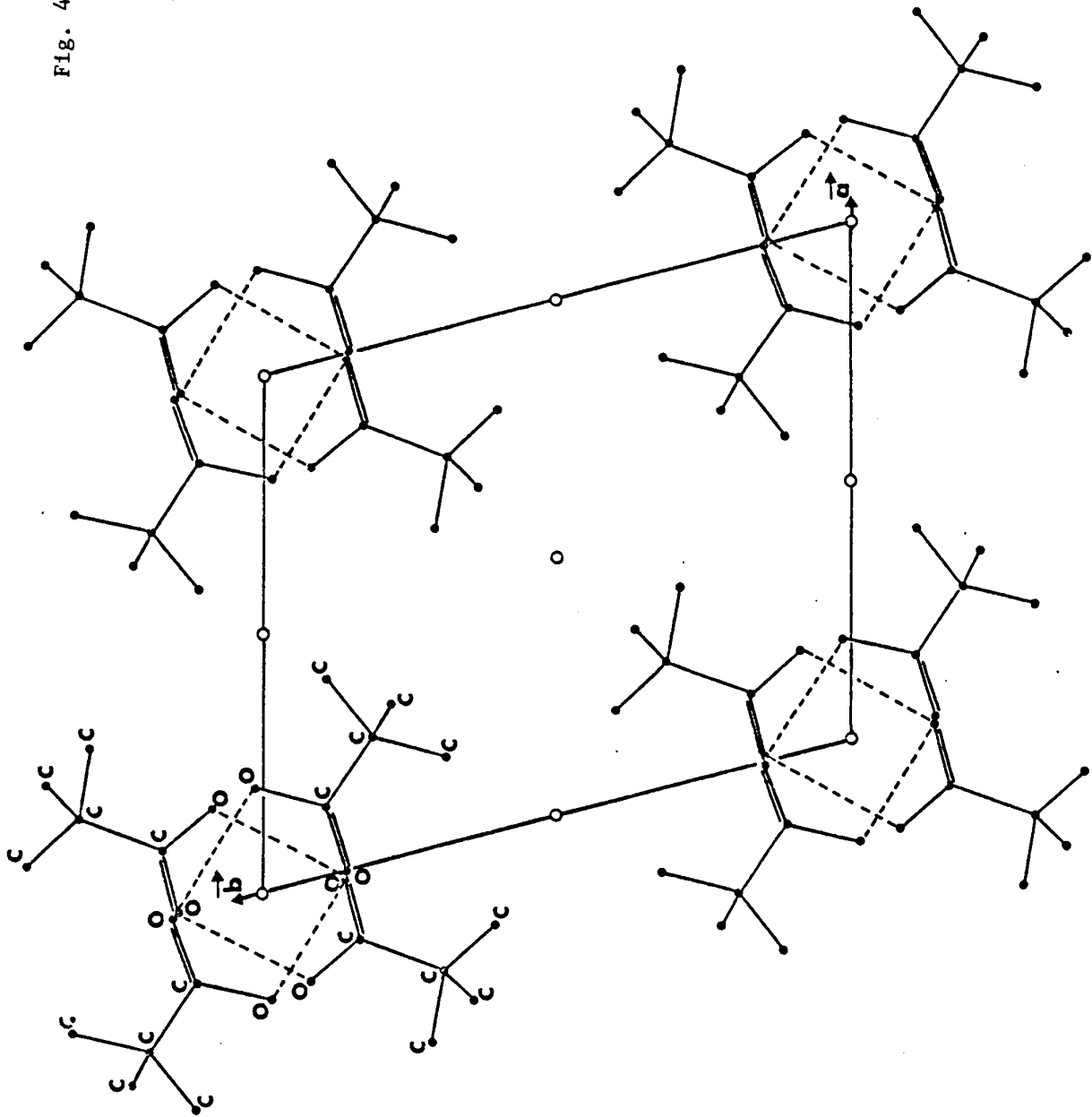


Fig 4.4 STEREOCHIMIE DU MONOMERE 1

Fig. 4.7



BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 4

1. Wilson A.J.C. Nature 150 (1942), 152
2. Novak A. a) Thèse d'Etat (1975)
b) Struct. Bonding 18 (1974), 117

CHAPITRE 5 STRUCTURE DE LA PHASE PLASTIQUE
(HAUTE TEMPÉRATURE)

5.1. INTRODUCTION

Les réorientations moléculaires des cristaux plastiques induisent une très rapide décroissance des intensités des raies à θ (ou \vec{Q}) croissant.

Au facteur de Debye Waller important, s'ajoute, lors d'une étude en diffraction X, la décroissance en θ des facteurs de diffusion atomique et la faible valeur de ce facteur pour les protons.

De ce point de vue une étude en diffraction neutronique peut paraître plus favorable dans la mesure où :

- 1) la section efficace n'évolue pas en θ
- 2) cette section est du même ordre de grandeur pour les protons et les autres atomes

Mais le nombre de raies d'intensité exploitable sera toujours très faible, de l'ordre d'une vingtaine, et il est tout à fait exclus de générer l'ensemble des positions atomiques d'un cristal à partir de ces seules informations.

Une première approche a consisté à choisir à priori la structure de la molécule à partir des valeurs classiques des longueurs de liaisons et des angles de valence connus de la littérature (51). Un facteur de mérite $R = 0,17$ a été alors obtenu, trop important même pour la structure d'un cristal plastique.

D'autre part, si l'on place les centres de masse des molécules (monomères) aux sites du cristal et si l'on souhaite conserver des angles raisonnables pour le groupement $C-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O-H \end{matrix}$, la longueur des liaisons $O-H \dots O$ de 3 Å est incompatible avec la valeur de l'ordre de 2,7 Å que l'on déduit par diffusion Raman pour ces acides carboxyliques.

Nous avons été conduit à réaliser les affinements en utilisant la structure de la molécule obtenue à partir de la structure du cristal dans la phase basse température.

Le calcul a été mené en introduisant un paramètre de décalage e (5.2). Il s'agit ici de la distance entre la position du centre de masse d'un monomère pour une orientation donnée parmi les 12 possibles et sa position moyenne au site cristallin voisin.

Nous avons d'autre part mesuré les intensités des raies diffraction neutronique de façon à tenter d'obtenir plus de réflexions. Dans ce dernier cas et malgré la difficulté de sa fabrication nous avons utilisé le produit d_{10} pour améliorer le rapport de l'intensité cohérente sur l'intensité incohérente.

5.2. DIFFRACTION X

5.2.1. Conditions expérimentales

L'acide pivalique d_0 commercial est purifié par fusion de zones et son degré de pureté vérifié à l'enthalpimètre différentiel ($T_t = 281,5^\circ\text{K}$ et $T_f = 310,5^\circ\text{K}$).

Le produit est alors cristallisé par la méthode de Bridgman, directement soit dans une sphère d'étude en pyrex de 5 mm de diamètre et de 0,3 mm d'épaisseur, soit dans un tube cylindrique en verre de Lindeman, très peu absorbant aux rayons X, et de 0,5 mm de diamètre et 0,01 mm d'épaisseur.

Le diffractomètre utilisé (cf ci-dessus) est muni d'un collimateur de 0,5 mm.

5.2.2. Résultats

Les tableaux 5.1 (a et b) donnent à 20°C (293 K), les résultats obtenus dans le cas

a) d'une microsphère

b) d'un petit cristal

Tableau 5.1a			(a)		(b)	
h k	θ (°)	Q(A ⁻¹)	F _{obs}	σ (F)	F _{obs.}	σ (F)
111	3,98	1,226	1523,44	30,47	765,44	15,31
200	4,59	1,415	1353,12	27,06	591,56	11,83
220	6,50	2,002	15,19	4,15	8,97	2,15
311	7,63	2,347	21,55	1,96	13,83 *	10,26
222	7,97	2,452	376,26	7,54	159,04	3,27
400	9,21	2,831	187,76	3,78	78,74	1,61
331	10,05	3,085	11,45 *	11,17	5,90 *	6,03
420	10,31	3,165	135,19	2,76	58,02	1,35
422	11,31	3,467	56,17	2,09	24,54	1,23
511	12,01	3,678	86,07	1,87	35,63	0,92
333	12,01	3,678	9,31 *	9,05	5,39 *	4,92
440	13,09	4,004	58,09	1,76	25,54	1,21
531	13,70	4,187	44,14	1,40	18,49	1,32
600	13,90	4,247	6,45 *	7,12	3,18 *	5,01
442	13,90	4,247	41,28	1,35	18,19	1,27
620	14,67	4,477	12,79	3,95	7,85 *	3,73
533	15,22	4,641	37,59	1,49	14,58	2,86
622	15,40	4,695	21,93	2,17	2,82 *	6,57
444	16,10	4,904	48,08	1,47	18,25	2,15
551	16,61	5,055	13,77 *	4,66	7,60 *	6,75
711	16,61	5,055	8,21 *	7,07	6,64 *	6,24
640	16,78	5,104	12,35 *	5,16	6,29 *	6,54
642	17,43	5,297	14,85 *	10,58	8,57 *	8,21
553	17,91	5,437	15,95 *	12,63	9,13 *	8,93
731	17,91	5,437	12,99 *	12,67	7,95 *	8,32
800	18,68	5,663	11,52 *	11,96	8,05 *	8,38
733	19,13	5,794	14,45 *	12,25	8,98 *	8,13
644	19,28	5,837	14,55 *	11,90	7,78	7,70

Les valeurs de F suivies d'un astérisque (*) sont telles que $F < 3 \cdot \sigma(F)$

Tableau 5.1b			(a)		(b)	
h k l	θ (°)	Q(A ⁻¹)	F _{obs}	σ (F)	F _{obs}	σ (F)
555	20,29	6,130	11,66 *	10,83	11,61	2,64
840	20,98	6,331	12,70	4,19	6,86 *	6,19
931	22,451	6,752	8,40 *	8,30	17,18	2,53

Le paramètre a de la maille à cette température est de $8,876 \text{ \AA}$ et conduit donc aux valeurs de θ et Q indiquées pour $\lambda_0 = 0,7107 \text{ \AA}$ (Mo K_{α}). La valeur des écarts standards $\sigma(F)$ est calculée à partir des procédures mathématiques du programme DECO.

Si l'on poursuit l'analyse à θ croissant on note encore une vingtaine de raies telles que $F < 3$. $\sigma(F)$ entre lesquelles s'intercalent les raies du Tableau 5.2.

5.3. DIFFRACTION NEUTRONIQUE

5.3.1. Conditions expérimentales

L'acide pivalique d_{10} , obtenu comme décrit par ailleurs, est testé par diffusion Raman pour vérifier la qualité de la deutériation : excellente pour les méthyles, partielle pour l'hydrogène acide.

Comme pour la diffraction X, le produit est cristallisé dans une sphère de pyrex de 6,5 mm de diamètre.

L'ensemble est maintenu en position sur la tête goniométrique du diffractomètre à quatre cercles D8 de l'ILL.

La stabilité de la température est assurée grâce au système de cryoréfrigération Displex attaché à l'appareil.

Un monochromateur au cuivre (raie 200) permet de choisir une longueur d'onde ($\lambda_0 = 1,1409 \text{ \AA}$) correspondant à un flux neutronique important.

La largeur totale des réflexions, de l'ordre de $0,7^\circ$, montre que le cristal est de bonne mosaïcité.

5.3.2. Résultats

Le tableau 5.2 donne les résultats obtenus dans le cas de deux échantillons ayant la forme de deux mini sphères et respectivement

Tableau 5.2			(α) 288°K		(β) 274°K	
h k	θ (°)	$Q(A^{-1})$	F_{obs}	δ (F)	F_{obs}	δ (F)
111	6,40	1,227	169,54	0,19	173,21	0,21
200	7,39	1,417	112,115	0,21	113,935	0,18
220	10,48	2,004	39,785	0,05	41,205	0,04
311	12,32	2,350	30,765	0,07	30,81	0,06
222	12,88	2,454	62,70	0,17	64,63	0,15
400	14,91	2,834	16,42	0,14	18,195	0,15
331	16,28	3,088	20,69	0,08	21,87	0,07
420	16,72	3,168	32,28	0,11	34,26	0,12
422	18,37	3,471	14,635	0,10	15,31	0,09
511	19,53	3,681	16,30	0,10	17,93	0,08
333	19,53	3,681	7,48	0,17	7,94	0,07
440	21,34	4,008	14,69	0,11	14,97	0,13
531	22,37	4,191	6,065	0,22	6,40	0,11
600	22,70	4,251	-	-	-	-
442	22,70	4,251	6,12	0,23	6,53	0,11
620	24,01	4,481	-	-	-	-
533	24,95	4,646	6,06	0,30	6,59	0,12
622	25,26	4,700	-	-	1,74	0,44
444	26,47	4,909	11,75	0,21	12,32	0,12
551	27,35	5,060	6,89	0,41	6,26	0,24
711	27,35	5,060	-	-	-	-
640	27,64	5,109	7,42	0,59	5,84	0,24
642	28,78	5,302	6,735	0,51	4,83	0,37
553	29,61	5,442	7,305	0,45	6,50	0,24
731	29,61	5,442	-	-	-	-
800	30,97	5,668	-	-	2,27	0,33
733	31,77	5,799	-	-	2,36	0,53
644	32,04	5,842	-	-	4,02	0,33

à 15°C (288 K) et 1°C (274 K). A ces températures, les paramètres a sont $a_{15} = 8,867 \text{ \AA}$ et $a_1 = 8,855 \text{ \AA}$. Les valeurs de θ et Q sont indiquées pour 15°C et $\lambda_0 = 1,1409 \text{ \AA}$.

Les écarts standard $\hat{\sigma}(F)$ sont calculés à partir du programme implanté à l'ILL sur D 8.

5.4. AFFINEMENT

5.4.1. Principe

L'affinement est réalisé par un programme classique de moindres carrés. On utilise les résultats de la structure basse température et on se place dans les hypothèses suivantes :

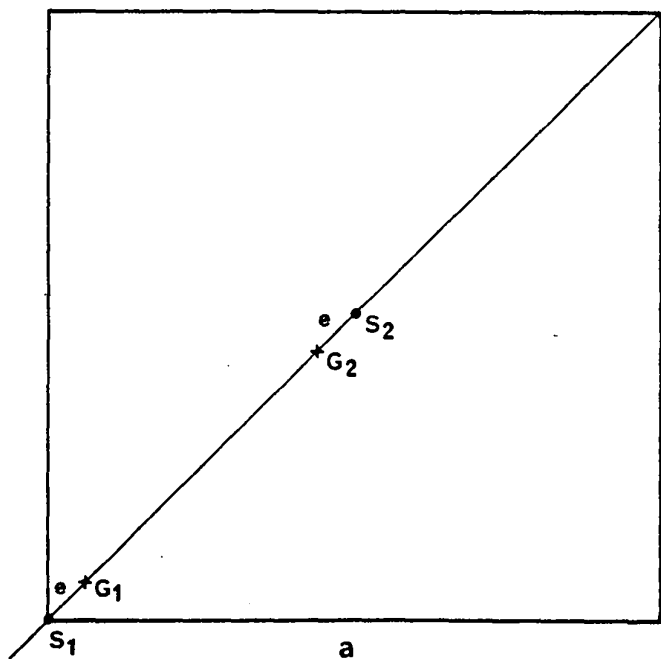
- 1) les axes moléculaires sont orientés suivant les directions $\langle 110 \rangle$ du cube.
- 2) les groupements carboxyliques sont dans les plans (100)
- 3) la molécule peut tourner de 180° autour d'un axe $\langle 110 \rangle$
- 4) les centres de masse des monomères sont décalés de e par rapport aux sites cristallins (fig.5.1)
- 5) on introduit un facteur de Debye Waller en supposant la molécule rigide

Le calcul donne tout d'abord les coordonnées atomiques du monomère origine (site 0,0,0) dans un système cartésien moléculaire, compte-tenu :

- 1) de la correction due au "raccourcissement statistique" des coordonnées lié au déplacement angulaire (isotrope) du segment liant le centre de masse à chaque atome.
- 2) d'un décalage e donné

Les monomères correspondant aux autres sites interviendront par un facteur contenu dans le facteur d'échelle.

Fig. 5.1



$a = 8,87 \text{ \AA}$
 $S_1 S_2 = 6,27 \text{ \AA}$

S_1 et S_2 sites cristallins
 (sommet et centre d'une face du cube)

G_1 et G_2 centres de masse
 de 2 monomères M_1 et M_2

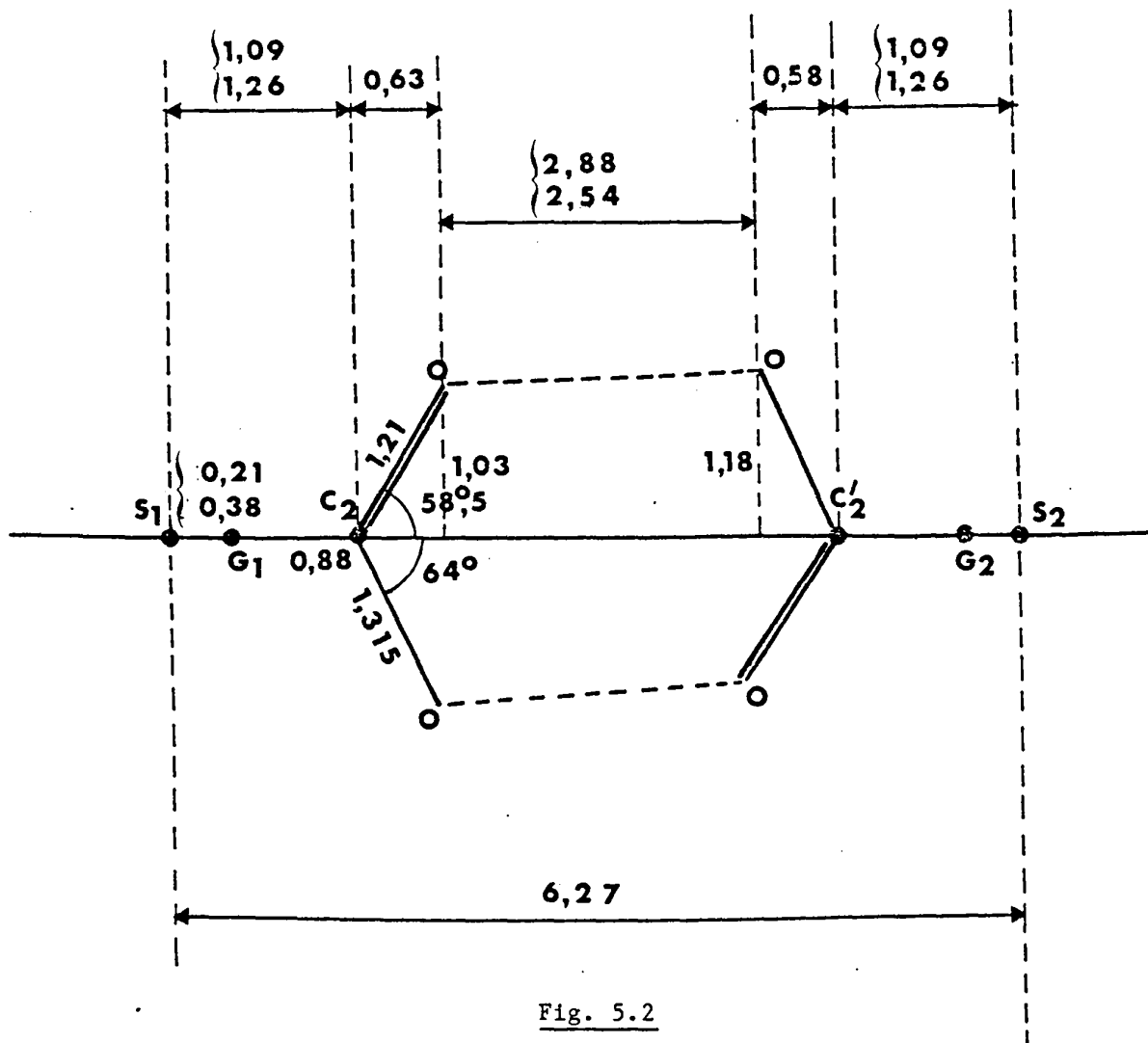


Fig. 5.2

On détermine ensuite les coordonnées atomiques réduites dans le système cristallin compte tenu de la symétrie des sites. On génère en fait un cristal statistique rendant compte de la symétrie Fm3m observée, en se souvenant que chaque position a seulement une probabilité de 1/24 d'être occupée.

5.4.2. Résultats

Notons tout d'abord qu'en faisant tourner le monomère de β (variable) autour de l'axe $\langle 110 \rangle$ du cristal, le programme confirme nettement que les groupements carboxyliques sont dans les plans (100).

Le tableau 5.4 donne les minimums des coefficients de mérite et les valeurs des décalages correspondants pour un facteur de Debye Waller isotope.

	X(20°C-sphère)	X (20°C-cristal)	N (15°C)	N (1°C)
R_w	0,208	0,210	0,082	0,112
R	0,126	0,102	0,096	0,106
$e(A)$	0,38	0,38	0,21	0,20

Tableau 5.4

En se souvenant que cette structure est déterminée à partir d'une quinzaine de raies et que donc la prudence s'impose, on voit (fig.5.2) que cela correspondrait à une longueur de la liaison hydrogène comprise entre 2,54 Å et 2,88 Å (moyenne 2,71 Å) en admettant une structure moléculaire du monomère inchangée par rapport à celle de la phase basse température.

On sait que la diffusion X rend compte des nuages électroniques tandis que la diffusion neutronique est liée aux noyaux atomiques qui gèrent le calcul du barycentre. Par ailleurs, il semble logique

de penser que lorsque la température augmente la longueur des liaisons hydrogène en fait autant : à 20°C, celle ci est donc sans doute plutôt supérieure à la moyenne de 2,71 Å.

Si on s'intéresse maintenant au facteur de Debye Waller dans le cas des meilleurs coefficients de mérite (diffusion neutronique à 15°C), on trouve

$$\langle u_x^2 \rangle = 0,19 \text{ \AA}^2 \quad \text{d'où} \quad \langle u_x \rangle = 0,43 \text{ \AA}$$

Cette valeur dépend peu du type d'expérience (R.X ou neutrons).

Par ailleurs,

$$\langle \theta_x^2 \rangle = 0,015 \text{ rad}^2 \quad \text{d'où} \quad \theta_x = 0,12 \text{ rad} = 7^\circ$$

valeur plus faible que pour la diffusion X ($\theta \approx 10^\circ$).

On comprend que le calcul d'un facteur de Debye Waller anisotrope, parfaitement possible par le programme, soit illusoire.

A titre de comparaison, les résultats pour le succinonitrile, produit un peu moins plastique que l'acide pivalique, on trouve (5.3)

$$\langle u_x^2 \rangle = 0,03 \text{ \AA}^2 \quad \text{d'où} \quad u_x = 0,17 \text{ \AA}$$

et

$$\langle \theta_x^2 \rangle = 0,12 \text{ rad}^2 \quad \text{d'où} \quad \theta_x = 0,35 \text{ rad} = 20^\circ$$

5.5. PASSAGE BASSE TEMPERATURE ↔ HAUTE TEMPERATURE

La transition de phase, on l'a vu, est nettement du premier ordre. Le volume de la maille de la phase haute température, est :

$$V_C = 698 \text{ \AA}^3$$

Celui de la maille de la phase basse température, triclinique, est

$$V_T = 610 \text{ \AA}^3$$

d'où

$$\frac{V_C - V_T}{V_T} = 0,143 \quad \text{et} \quad \frac{V_C - V_T}{V_C} = 0,125$$

Cela permet des réarrangements moléculaires importants à la transition et il est peut être téméraire de tenter de trouver une voie de passage basse température ↔ haute température.

Si l'on se base sur les faits bien établis tant en phase basse température qu'en phase haute température, on peut cependant envisager une "structure intermédiaire" entre les structures des deux phases. C'est l'objet de la fig. 5.3 mettant en jeu des dimères :

- dont les "cycles" sont dans des plans parallèles distants de $\frac{a}{2}$
- alignés suivant l'un des deux types de diagonales des faces d'un d'un cube de paramètre a
- de façon que leurs directions dans deux plans voisins soient orthogonales.

Si $a = 8,87 \text{ \AA}$ (phase plastique cubique) alors $a/2 = 4,435 \text{ \AA}$ à comparer à $c/2 = 3,275 \text{ \AA}$ dans la phase rigide triclinique.

On peut imaginer un passage de la phase plastique cubique à cette structure intermédiaire par une mise en plans parallèles des "cycles" de dimères. Mais on conçoit que le choix du type de plan parmi les trois possibles à partir d'un cube soit - à priori - équitable d'où

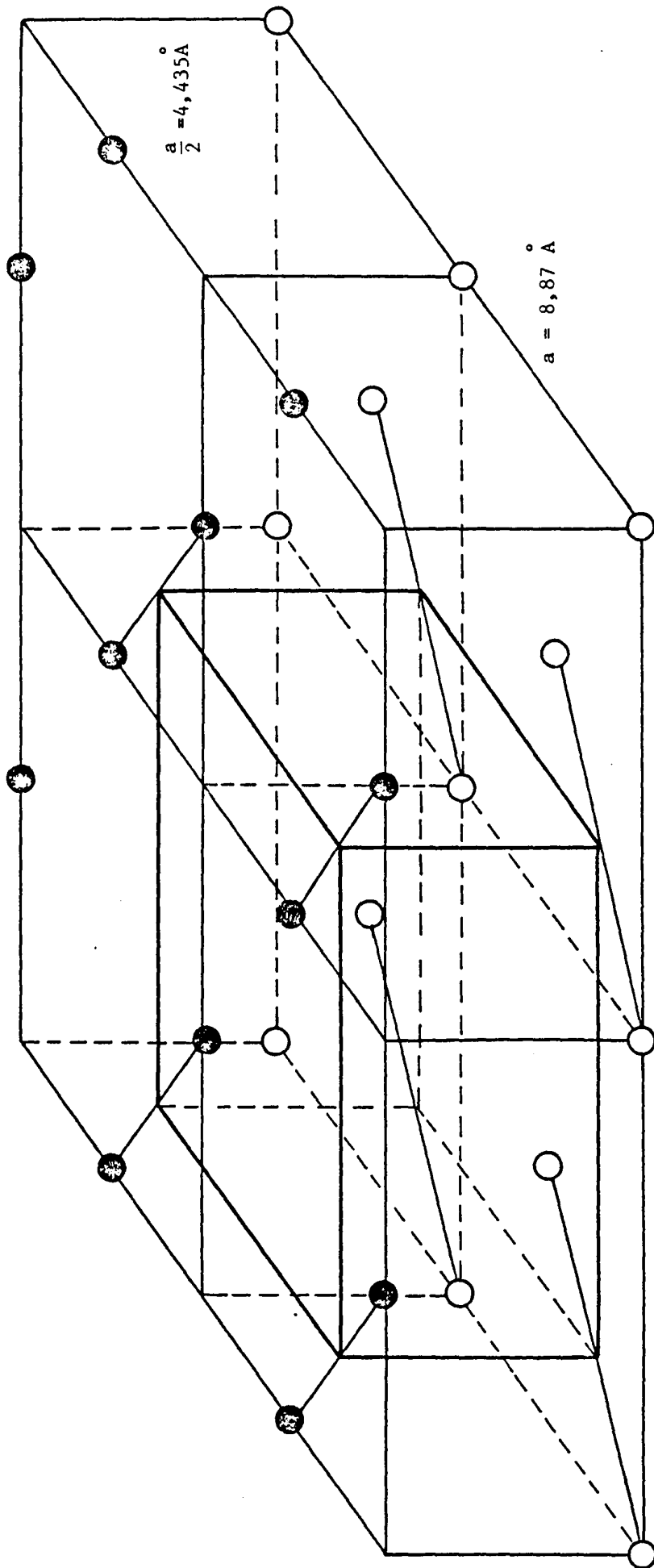


Fig. 5.3

la fragmentation du cristal plastique à la transition vers les basses température.

Le passage de la phase triclinique vers la structure intermédiaire se conçoit assez facilement. Mais, là encore, l'obtention de la symétrie cubique va nécessiter, au minimum, la rupture en moyenne de cinq dimères sur six... et l'assurance, expérimentalement vérifiée, de l'obtention d'un polycristal !

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 5

1. Longueville W et Fontaine H. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 32 (1976), 73
2. par ex. Amoureux J.P, Thèse d'Etat, Université de Lille I (1980)
3. Fontaine H., Thèse d'Etat, Université de Lille I (1973)

PARTIE C

DIFFUSION RAMAN

- CHAPITRE 6 . ETUDES EXPERIMENTALES
- . SPECTRES DES PHASES LIQUIDE ET PLASTIQUE
 - . SPECTRE DE LA PHASE BASSE TEMPERATURE

6.1. INTRODUCTION

Notre premier objectif dans l'étude expérimentale du spectre Raman était de mettre en évidence la dimérisation et de regarder dans la phase plastique la raie correspondant au déplacement relatif des deux monomères.

L'importante bande basse fréquence observée en phase plastique, nous a fait nous demander si en plus de l'élargissement de la raie Rayleigh due aux réorientations il n'intervenait pas des raies de déformation. Nous avons donc mené une étude de la phase basse température dans cette zone de façon à tenter de repérer les positions de ces raies de déformation par rapport aux raies externes. Le spectre basse fréquence de la phase plastique peut en effet être envisagé comme l'enveloppe de toutes les raies basse fréquence de la phase basse température.

Poursuivant l'analyse sur le produit d_0 en phase plastique, nous avons obtenu l'ensemble des raies internes, puis celles des variétés isotopiques d_1 à d_{10} synthétisées pour d'autres études de diffusion neutronique.

Enfin nous avons procédé à une première indexation des différentes raies avant de pouvoir l'affiner par un traitement en coordonnées normales (ch.7).

6.2. DENOMBREMENT DES RAIES INTERNES

Deux monomères de symétrie C_s , couplés par double liaison hydrogène, donnent un dimère de symétrie C_{2h} , le plan de la molécule étant repéré par xy.

Pour le groupe C_{2h} les représentations irréductibles sont du type A_g ou B_g visibles en Raman, A_u ou B_u visibles en infra-rouge. Pour l'ensemble des vibrations des $N = 34$ atomes, soit $3N = 102$ vibrations, le dénombrement des représentations irréductibles donne (6.1 et Annexe)

$$29 A_g + 22 B_g + 22 A_u + 29 B_u$$

La table de caractères donne directement les représentations irréductibles pour les trois translations et les trois rotations pures.

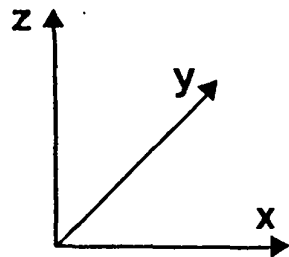
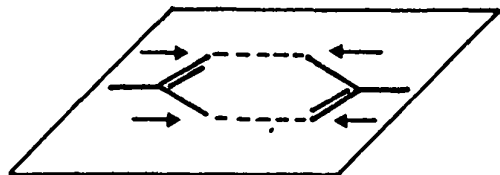


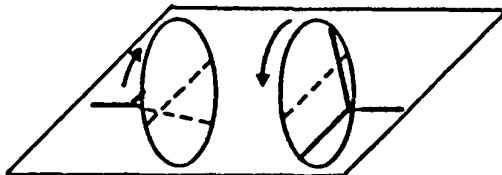
Fig. 6.1a

A. Vibrations du cycle : 2 Ag + 1 Bg + 2 Au + 1 Bu



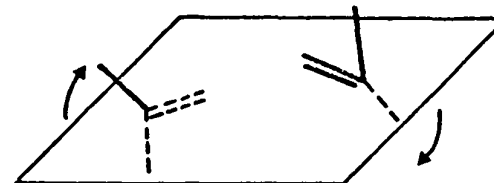
$$T_{1x} - T_{2x} = \nu_s \text{ } 00$$

Ag



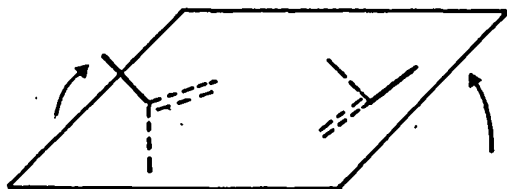
$$R_{1x} - R_{2x} = \text{torsion}$$

Au



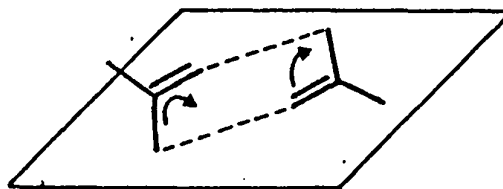
$$R_{1y} - R_{2y} = \gamma 00$$

Bg



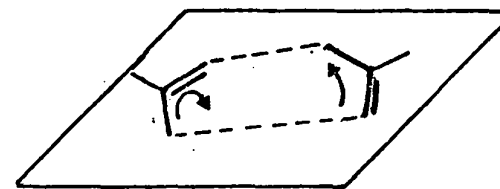
$$R_{1y} - R_{2y} = \text{pliage}$$

Au



$$R_{1z} + R_{2z} = \delta 00$$

Ag



$$R_{1z} - R_{2z} = \nu_a \cdot 00$$

Bu

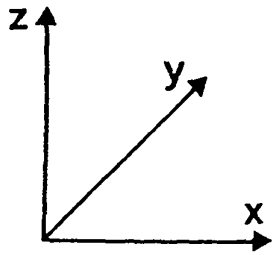
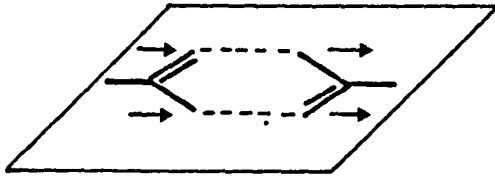


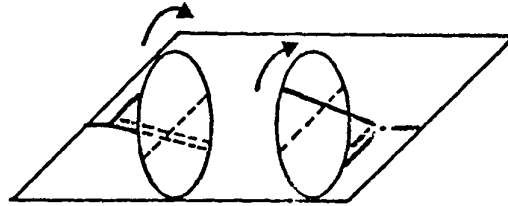
Fig. 6.1b.

B. Vibrations d'ensemble : 1 Ag + 2 Bg + 1 Au + 2 Bu



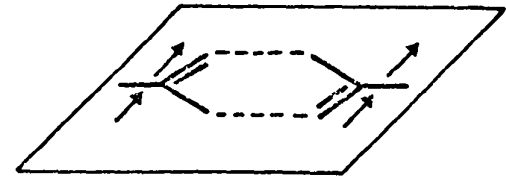
$$T_{1x} + T_{2x} = T_x$$

Bu



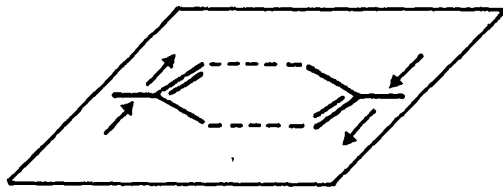
$$R_{1x} + R_{2x} = R_x$$

Bg



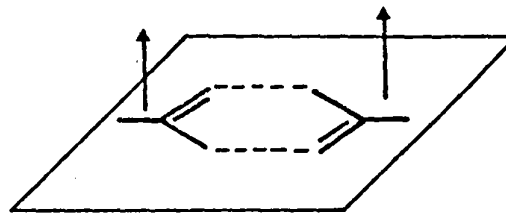
$$T_{1y} + T_{2y} = T_y$$

Bu



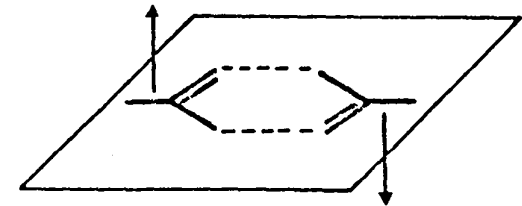
$$T_{1y} - T_{2y} = R_z$$

Ag



$$T_{1z} + T_{2z} = T_z$$

Au



$$T_{1z} - T_{2z} = R_y$$

Bg

Ce sont respectivement :

T_x et T_y de type Bu et T_z de type Au

R_x et R_y de type Bg et R_z de type Ag

Il reste donc pour les raies internes :

$$28 \text{ Ag} + 20 \text{ By} + 21 \text{ Au} + 27 \text{ Bu}$$

Le même calcul mené pour le monomère de symétrie C_s conduit à 29 A' et 22 A'' dont 3 A' (T_x, T_y, R_z) et 3 A'' (T_z, R_x, R_y) pour les translations et rotations pures.

Il reste donc 26 A' et 19 A'' pour les vibrations internes. Si l'on associe (6.2) 2 monomères notés 1 et 2 pour constituer un dimère, l'ensemble des 2 x 3A' et 2 x 3A'' raies de vibration moléculaire d'ensemble va conduire à 6 raies de vibrations d'ensemble pour le dimère et 6 raies de vibrations du "cycle".

La fig. 6.1, classique, donne l'ensemble de ces 12 vibrations (pour la symétrie C_{2h} du dimère). Les raies du cycle s'y écrivent

$$2 \text{ Ag} + 1 \text{ Bg} + 2 \text{ Au} + 1 \text{ Bu}$$

Il reste alors pour les autres raies internes du dimère

$$26 \text{ Ag} + 19 \text{ Bg} + 19 \text{ Au} + 26 \text{ Bu}$$

correspondant aux $2x(26 \text{ A}' + 19 \text{ A}'')$ de deux monomères.

6.3. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

L'ensemble des mesures de diffusion Raman a été effectué à l'aide d'un spectrophotomètre T 800 Coderg à triple monochromateur de 800 mm de focale (réseaux de 1800 traits au millimètre blazés à 5000 Å (fig.6.2)

Le laser excitateur à argon ionisé (Spectra Physics) a été presque exclusivement utilisé à 4880 Å. Son faisceau est polarisé rectilignement

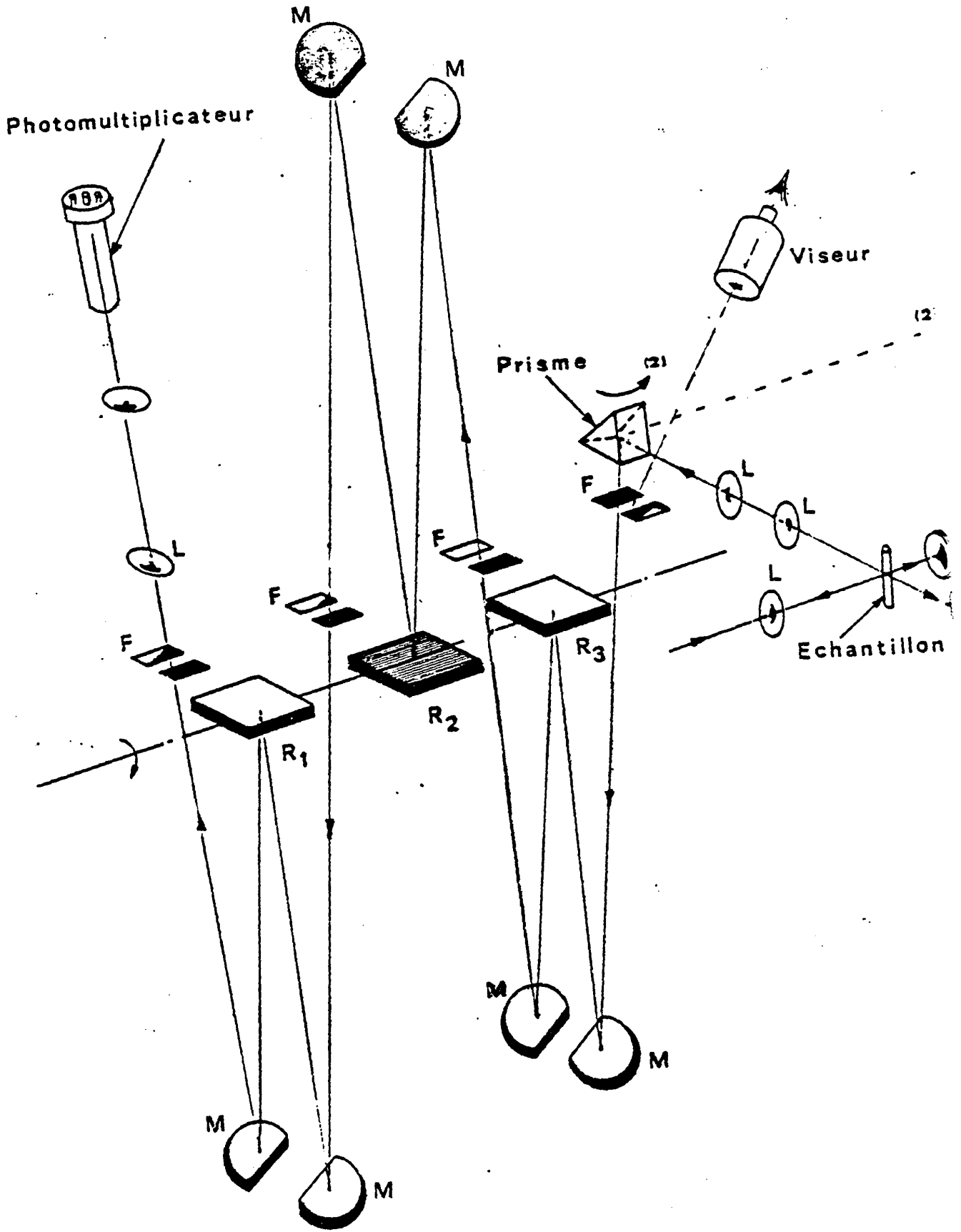


Fig. 6.2

et l'inter position d'une lame demi onde permet d'obtenir une direction de polarisation soit dans le plan de diffusion, soit dans le plan perpendiculaire, avec la même intensité, par rotation de 45° des lignes neutres (fig.6.3)

On analyse le faisceau diffusé par le cristal à 90° du faisceau incident. Un système de deux analyseurs commutables, travaillant à tour de rôle à 90° l'un de l'autre, permet de mesurer respectivement les composantes parallèles et perpendiculaires au plan de diffusion.

Une lame quart d'onde dont les lignes neutres sont à 45° de la direction de polarisation conduit à éclairer l'ensemble monochromateur en lumière circulaire dans tous les cas.

Pour chaque spectre le meilleur compromis possible entre la largeur des fentes l (en μm) et la résolution F (en cm^{-1}) a été recherché à partir des abaques. La vitesse de balayage V (en cm^{-1}/mm) et la constante de temps τ (en s) ont été choisies de façon à respecter $F \gg V \cdot \tau / 15$.

Des mesures complémentaires ont été effectuées en Infra-Rouge sur un appareil de routine.

6.4. MISE EN EVIDENCE DE LA DIMERISATION

Comme on l'a vu, des études antérieures de relaxation diélectrique (6.3) ont conduit à l'hypothèse d'associations moléculaires par liaison hydrogène dans les phases condensées de l'acide pivalique.

L'étude de la structure de la phase plastique réalisée par diffraction X, malgré une précision limitée due au faible nombre de réflexions, confirme l'existence de dimères orientés suivant les directions cristallographiques $\langle 110 \rangle$.

La diffusion Raman peut nous fournir également des renseignements sur les associations moléculaires par liaison hydrogène à partir de l'étude de certaines raies de vibrations internes. Il s'agit des raies $\nu_{\text{C=O}}$, ν_{OH} et ν_{OD} , susceptibles de présenter un glissement de fréquence dû à la dimérisation.

La raie $\nu_{\text{C=O}}$ de type A_g est trouvée à 1657 cm^{-1} (1710 cm^{-1} en IR) (fig.6.4).

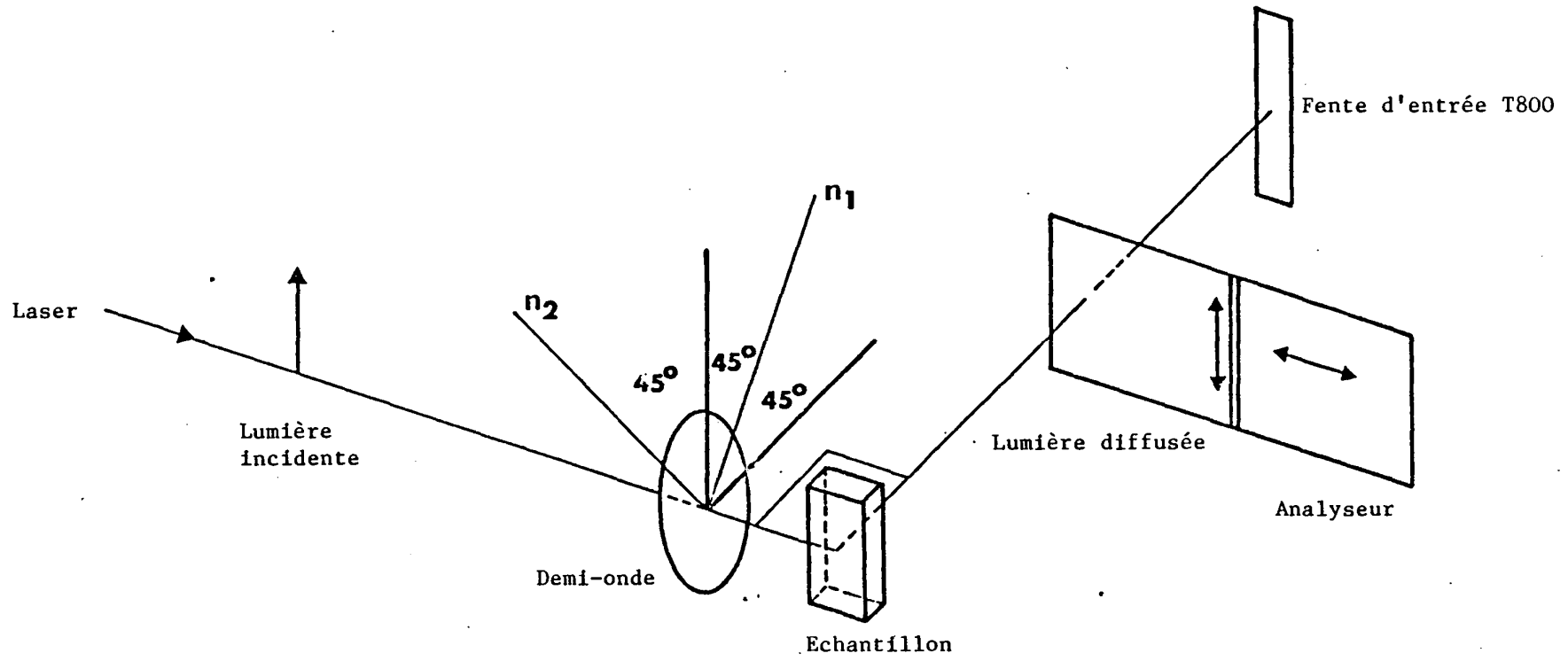


Fig. 6.3

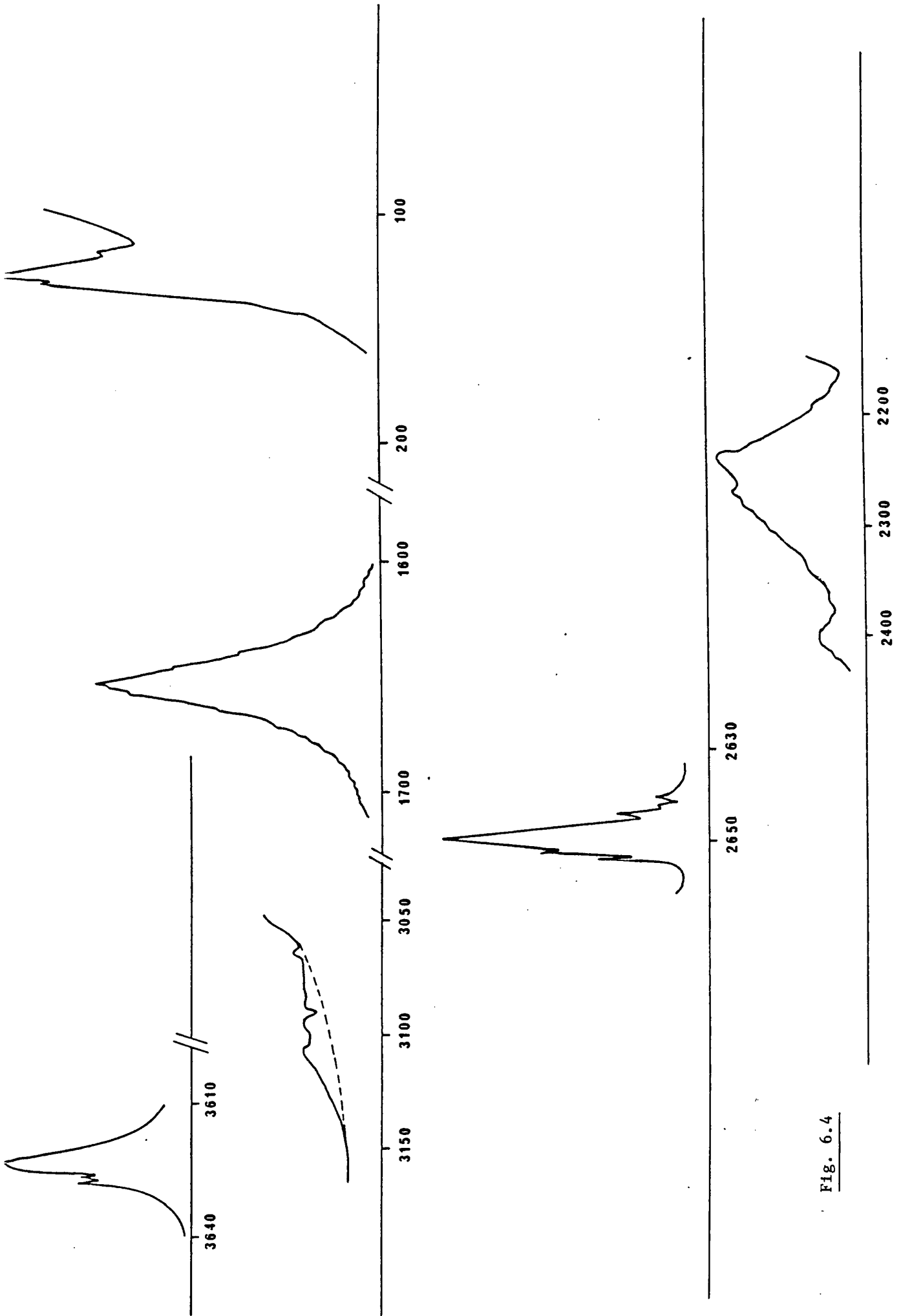


Fig. 6.4

Ce fait à lui seul montrerait l'existence de la liaison hydrogène, les acide carboxyliques non associés présentant une raie $\nu_{C=O}$ au voisinage de 1750 cm^{-1} .

En l'absence de liaison hydrogène la raie ν_{OH} est attendue au delà de 3500 cm^{-1} : on observe effectivement une raie fine à 3623 cm^{-1} (fig.6.4) pour des solutions dans CCl_4 de concentration voisine de 10 g/litre où on peut supposer qu'il s'agit d'une solution de monomères. Dans le cristal phase haute température ou basse température, on observe un glissement qui amène la raie à 3092 cm^{-1} . Nous avons fait les mêmes constatations sur le produit deutérié d_1 . Pour le monomère on doit s'attendre à une raie ν_{OD} telle que :

$$\nu_{OD} \sqrt{\frac{\mu_{OH}}{\mu_{OD}}} \cdot \nu_{OH} = 0,7280 \times 3623 = 2637 \text{ cm}^{-1}$$

où μ_{OH} et μ_{OD} sont les masses réduites pour les groupements OH et OD : on la trouve à 2648 cm^{-1} dans des solutions diluées de CCl_4 de même concentrations que précédemment.

L'examen du spectre du produit d_1 liquide conduit par contre à attribuer la vibration ν_{OD} à la raie à 2251 cm^{-1} , large mais isolée, ce qui correspond à un glissement de près de 400 cm^{-1} .

Là encore l'existence d'une liaison hydrogène est évidente. Ces résultats montrent que tous les atomes d'hydrogène (ou de deutérium) acide sont engagés dans des liaisons hydrogène, mais il reste à montrer que ces dernières conduisent à la formation de dimères.

Si l'on considère un dimère formé de deux monomères de masse M, on peut s'attendre à observer une vibration d'allongement correspondant à une liaison double OH...O de fréquence ν telle que :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

où μ est la masse réduite du dimère.

Il vient $K = 2\pi^2 \nu^2 M$ où $K = 2 k_{OH...D}$ est la constante de force pour l'ensemble des deux liaisons OH...O.

Le calcul de cette fréquence en prenant pour la constante de force K la valeur $0,41 \text{ m dyne } \text{Å}^{-1} = 0,41 \cdot 10^2 \text{ N.m}^{-1}$ proposée par Halford (6.4) et admise généralement donne 117 cm^{-1} alors que le calcul utilisant le rapport des masses à partir de fréquences observées sur d'autres acides carboxyliques formant des dimères par double liaison hydrogène (6.5) conduit à une valeur de $\nu \approx 133 \text{ cm}^{-1}$. On observe effectivement une raie à 127 cm^{-1} dans le produit d_0 (Fig.6.4), ce qui correspond dans l'hypothèse élémentaire ci-dessus à une constante de force

$$K = 0,486 \text{ m dyne } \text{Å}^{-1} = 48,6 \text{ N.m}^{-1}$$

d'où

$$k_{\text{OH}\dots\text{O}} = \frac{K}{2} = 0,243 \text{ m dyne } \text{Å}^{-1} = 24,3 \text{ N.m}^{-1}$$

valeur qu'un calcul coordonnées normales devrait affiner.

Cette fréquence de 127 cm^{-1} devrait glisser à

$$\nu = \sqrt{\frac{102}{111}} \cdot 127 = 122 \text{ cm}^{-1}$$

dans le produit d_9 et, de fait, on trouve dans ce dernier produit une raie à 119 cm^{-1} .

Certaines raies liées à la déformation du cycle, donc à la déformation de la double liaison OH...O sont malheureusement masquées par l'aide de la raie Rayleigh, très large dans les phases liquide et plastique. L'ensemble des raies de cette zone se différenciera nettement dans la phase basse température.

On peut aussi vérifier que certains des résultats précédents sont compatibles avec les relations observées dans le cas de composés à liaison hydrogène (6.6) entre les fréquences et d'autres quantités physicochimiques (constantes de force, longueurs de liaisons, enthalpie de formation de liaison).

Ainsi si ν_{OH} pour le dimère est de l'ordre de 3100 cm^{-1} on doit trouver $k_{\text{OH}\dots\text{O}}$ de l'ordre de $0,25 \text{ m dyne } \text{Å}^{-1}$; ce qui est vérifié.

Si on poursuit l'investigation dans ce sens, on doit s'attendre à une constante de force k_{OH} de l'ordre de $5,4 \text{ m dyne } \text{Å}^{-1}$. Et en effet, si on prend $k_{OH} = 4 \pi^2 \nu^2 \mu$ où ν est la fréquence de vibration ν_{OH} et μ la masse réduite du groupe OH on trouve :

$$k_{OH} = 5,34 \text{ m dyne } \text{Å}^{-1}$$

Les distances $r(OH)$ et $R(O...O)$, toujours en suivant les relations de (6.6), seraient respectivement de l'ordre de 1 Å et $2,7 \text{ Å}$.

La structure du produit d_0 étudiée par diffraction sur un monocristal confirme, on l'a vu, de telles valeurs.

Le déplacement relatif $(\nu_{OH \text{ monomère}} - \nu_{OH \text{ dimère}}) / \nu_{OH \text{ monomère}}$ est de 14,4 % et correspondrait à deux liaisons hydrogène "moyennes" d'enthalpie de formation de l'ordre de $2 \times 6 \text{ kcal.mole}^{-1}$ ($2 \times 0,25 \text{ eV}$). Cette énergie classe la liaison hydrogène de l'acide pivalique parmi les liaisons dites "moyennes". Elle est bien entendu nettement plus faible que celle des liaisons covalentes (1,5-4,5 eV) ou ioniques (6 - 10,5 eV).

La faible symétrie du monomère (C_s) voire du dimère (C_{2h}) ne permet pas d'expliquer immédiatement la structure cristalline de la phase plastique où les sites moléculaires ont une symétrie O_h . Toute analyse passe par une réorientation des entités moléculaires autour du site. Celle des dimères est hautement improbable à cause de l'encombrement stérique. Celle des monomères est plus réaliste mais nécessite l'hypothèse de la rupture des liaisons hydrogène de deux dimères voisins.

A température ordinaire où kT est de l'ordre 25 m μ V, cette rupture restera donc un phénomène peu probable. La probabilité de rupture d'un dimère est en effet de

$$e^{-\frac{W}{kT}} \simeq e^{-20} \simeq 2.10^{-9}$$

6.5. SPECTRES EXPERIMENTAUX

Les figures 6.5a à 6.5f et le tableau 6.1 donnent l'ensemble des raies effectivement observées dans la phase plastique ou liquide pour

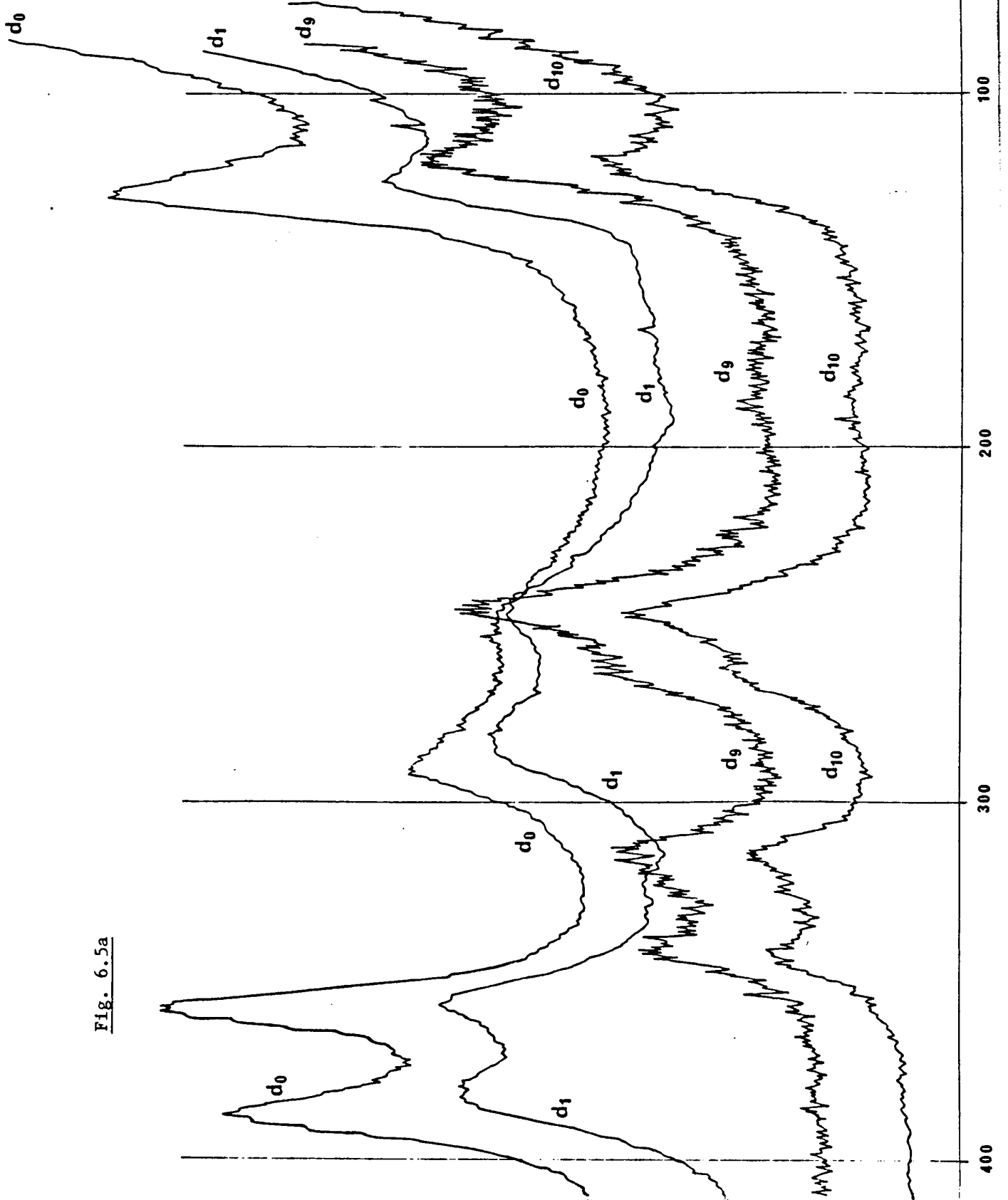


Fig. 6.5a

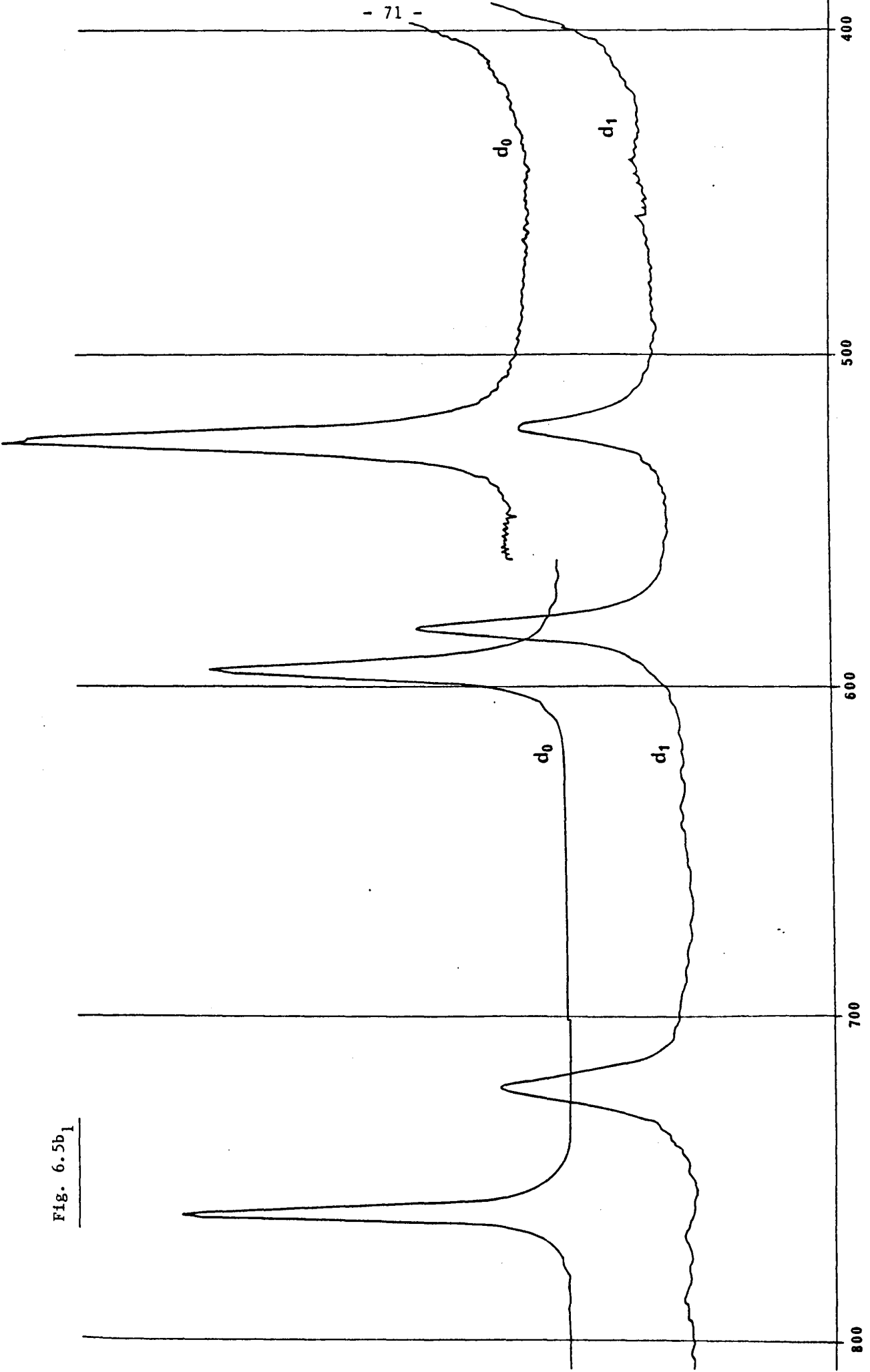
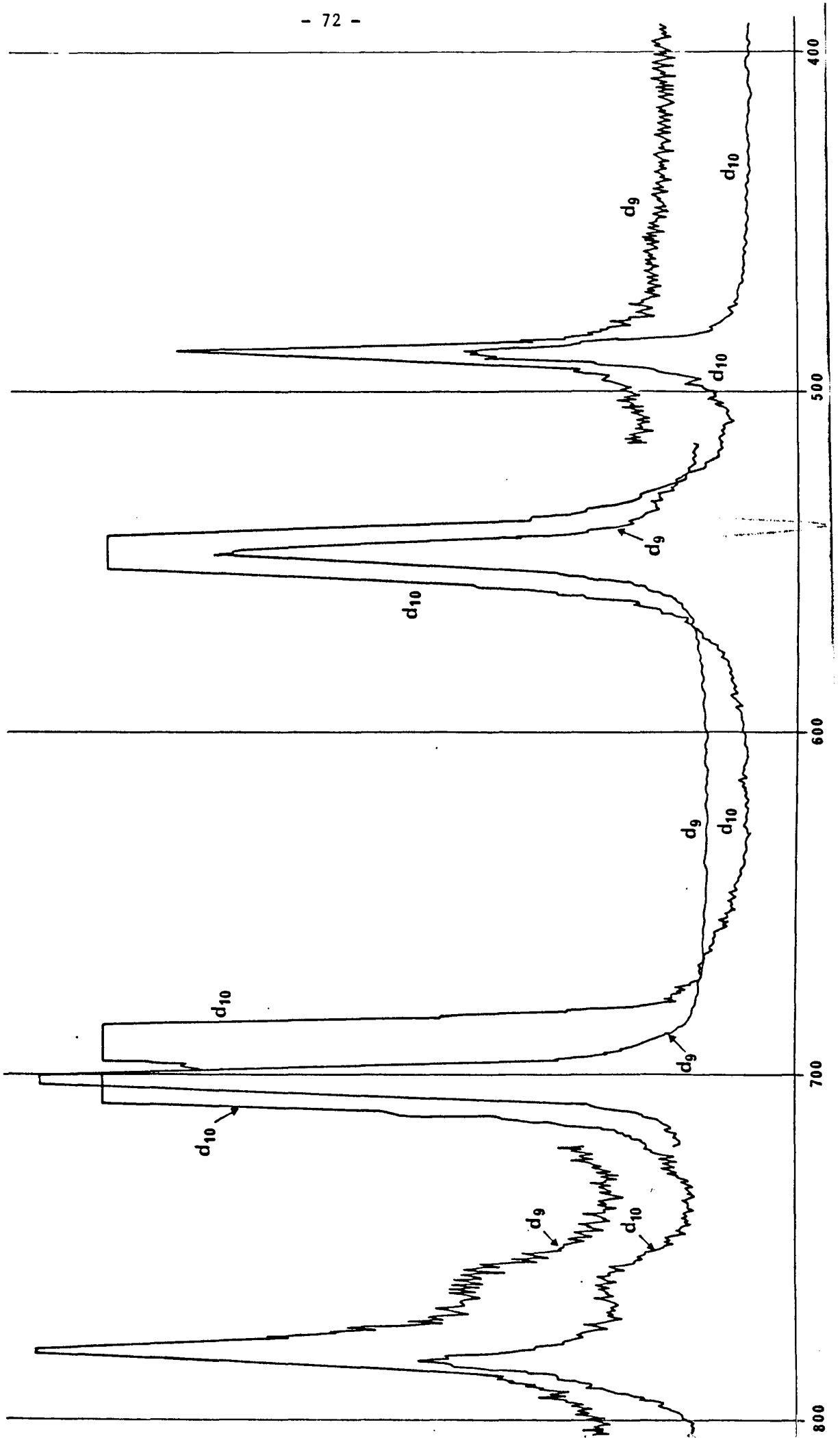


Fig. 6.5b₁

Fig. 6.5b₂



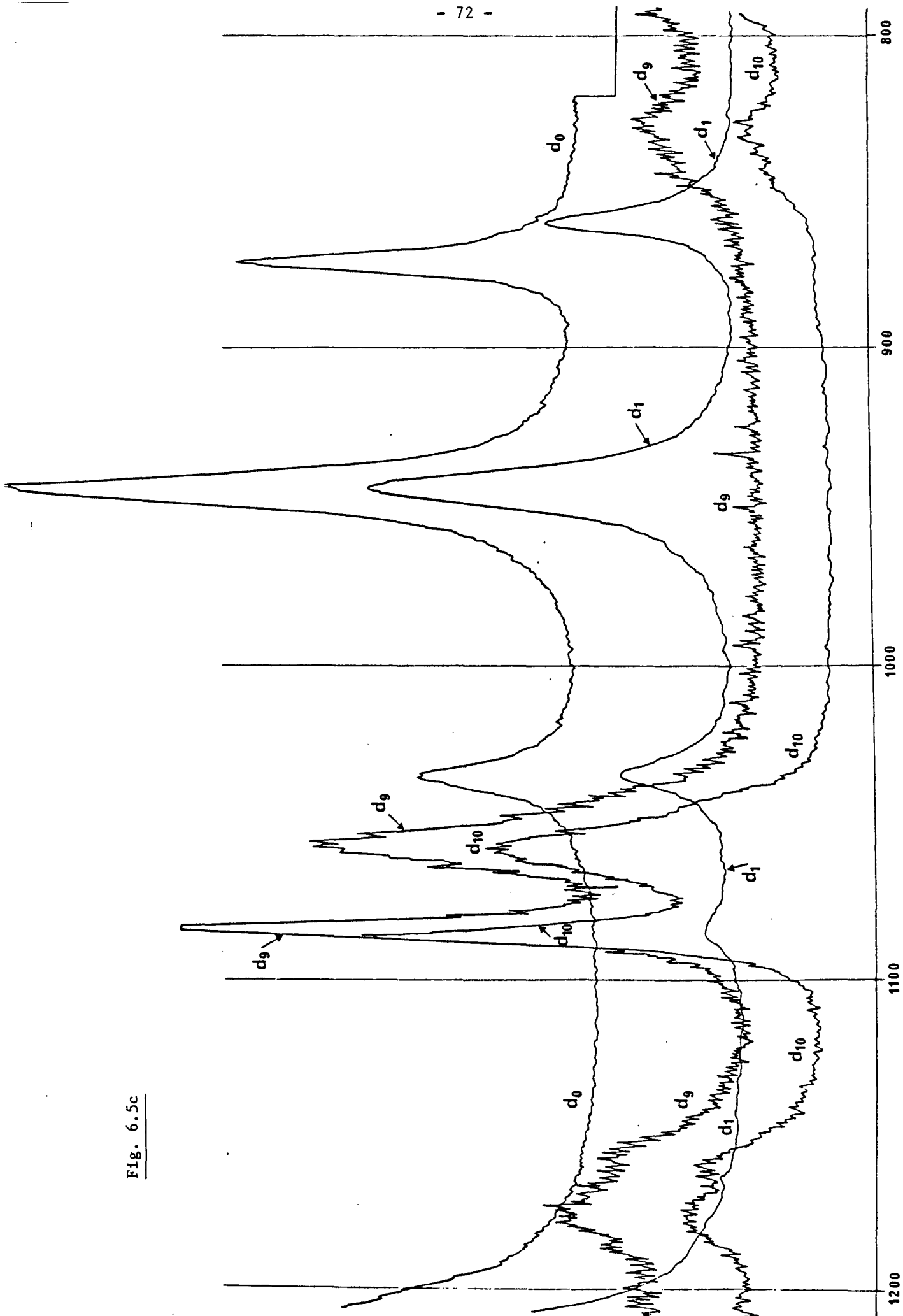


Fig. 6.5c

Fig. 6.5d

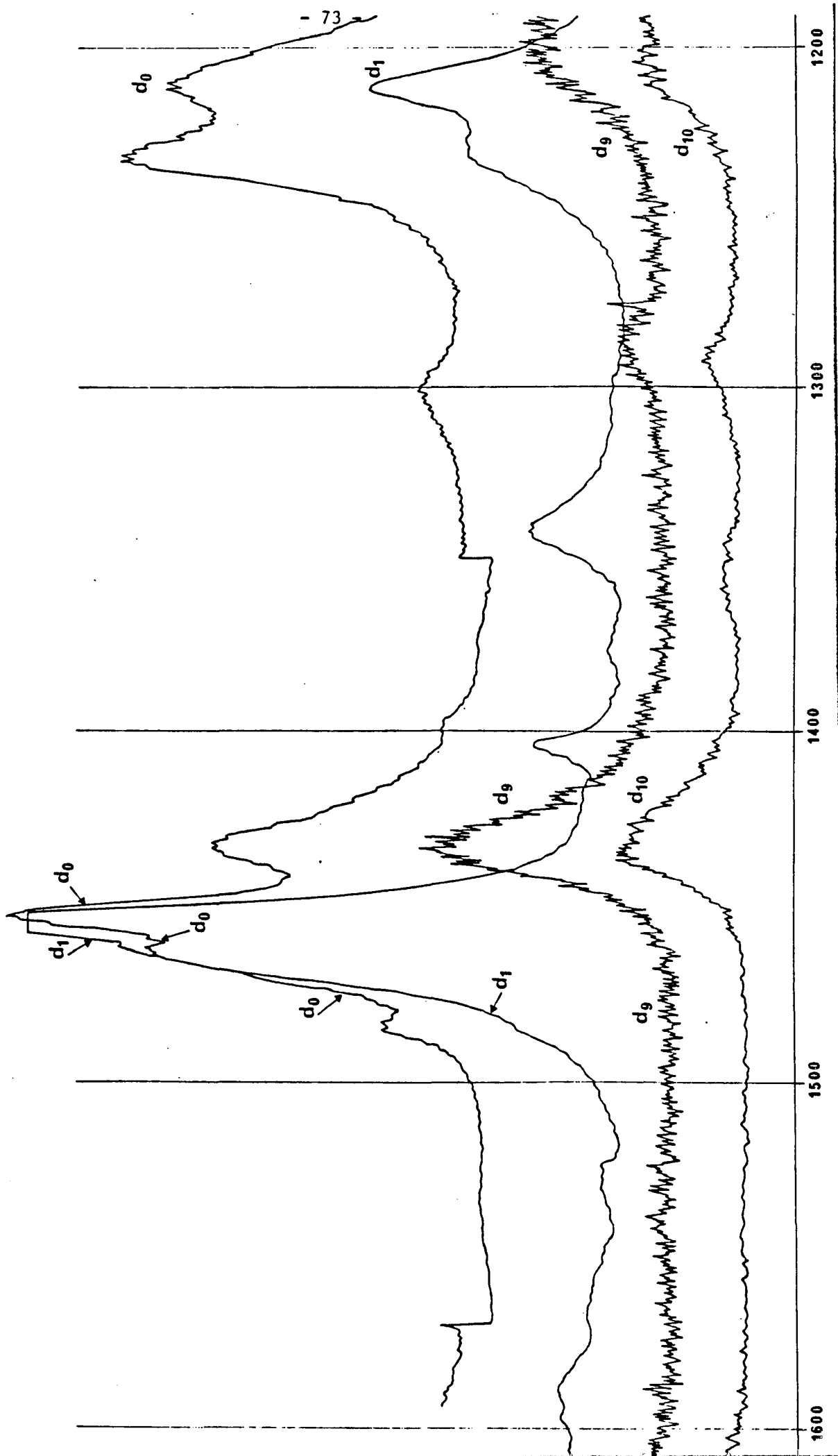


Fig. 6.5e

Fig. 6.5f

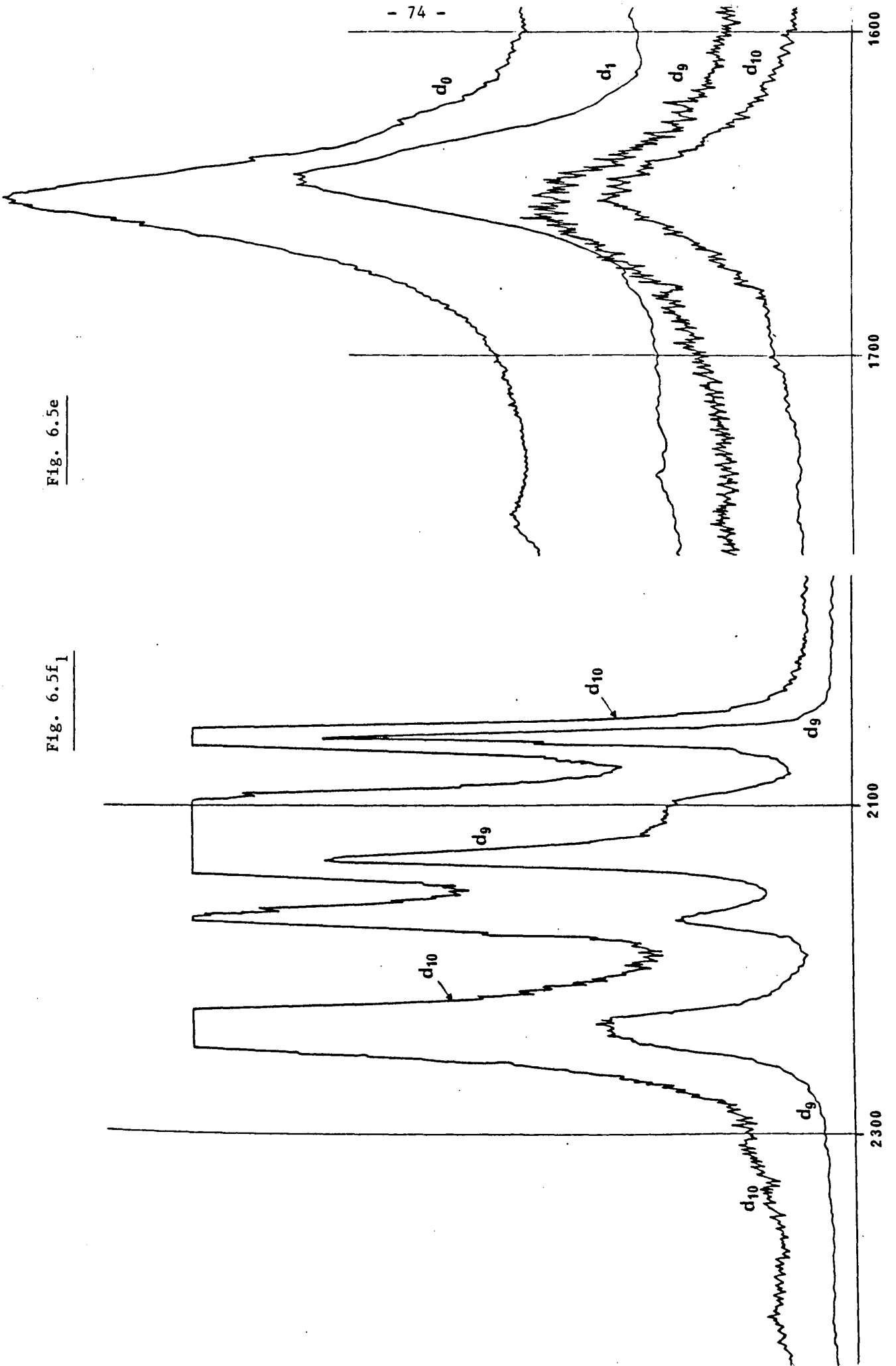


Fig. 6.5 f₂

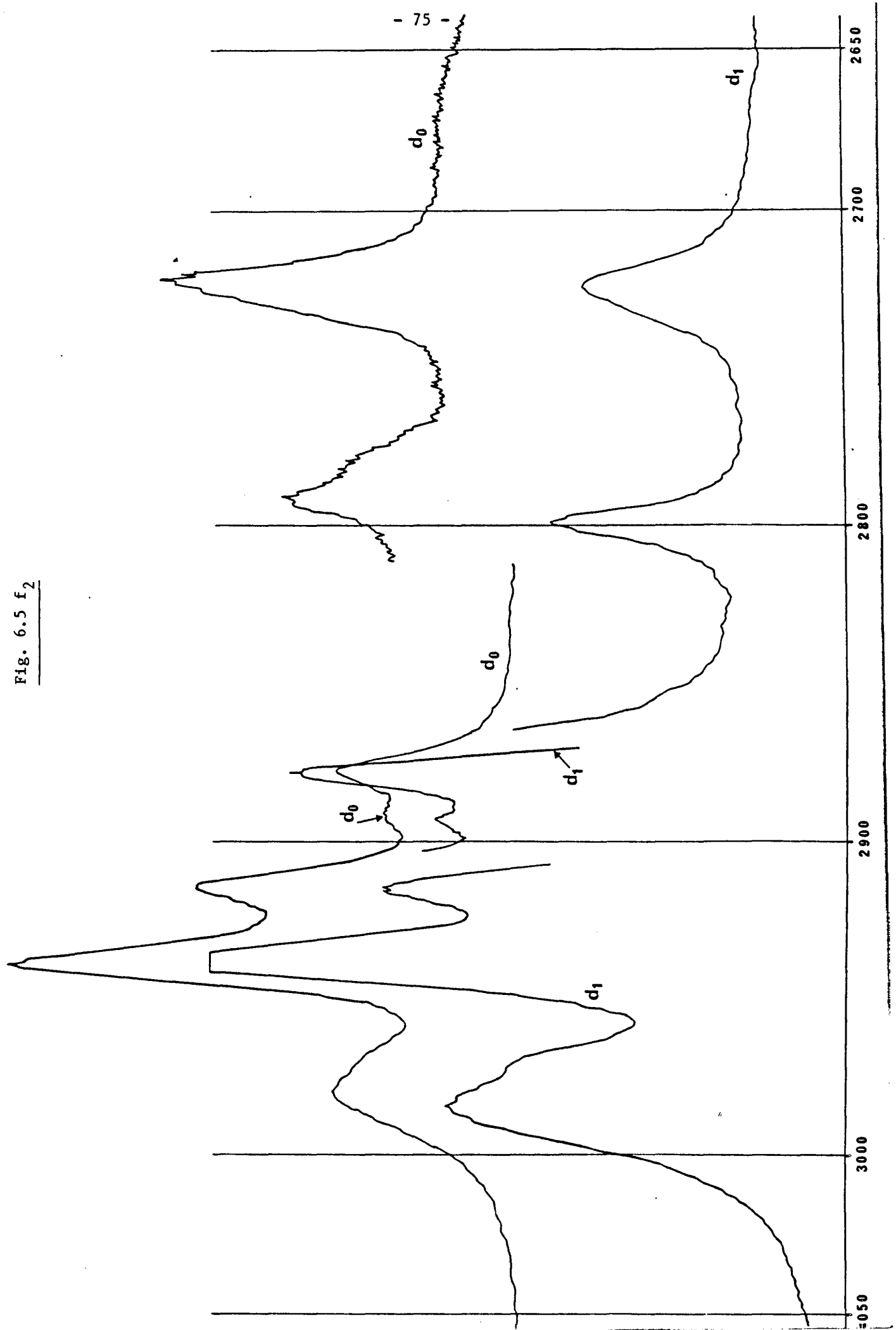


Table 6.1

VIBRATIONS	RAMAN						IR	
	d_0 mono crystal	d_0 solide	d_0 liquide	d_1 liquide	d_9 liquide	d_{10} liquide	Anhydride	d_0 liquide
ν (O-H)	128	127	117 127 f	127 f	118 f	118	118 f	
δ (C ₂ -C ₁ -C)	250	250	249 m	247 m	245 m	245 m		292 m
τ (C-C) + ρ (C ₁ -3C)	282	283	284 m	283 m	263 f	260 f		301 m
δ (C ₁ -3C)	358	357	358 m	357 m	313 f	313 f	352 m	370 F
δ (C ₁ -3C)	386	385	385 m	383 m	343 f	340 f	378 f	376 F
Cycle δ (COO)	527	525	524 m 533 ap	521 m	488 m	487 m P	525 cf	556 f
ν (C-3C) + Cycle δ COO	596	593	594 F P	582 F P	547 F P	546 F P	602 cF P	602 F
Cycle ν C ₁ C ₂	759	758	758 cF P	782 cF P	703 cF P	702 F P	827 cF P	770 m
ν (C ₁ -C ₂) + δ (C ₁ -C-H)	872	873	872 m	859 m	780 P	780 m P	870 m	870 m
ν (C ₁ -3C) + δ CH ₃	943	943	943 m	943 m	772 m	772	943 m	940 m
ρ CH ₃	1035	1034	1033 f	1033 f	827 f	830 f	1033 m	1035 f
ν (C ₁ -3C) + ρ CH ₃	1212	1212	1212 m	1212 m	1205 f	1203 f	1211 m	1205 F
Cycle	1233	1233	1229 f	1231 cf			1232 m	1235 ap
Cycle ν C-O	1300	1302	1297 f 1373 cf	1339 f 1375 cf	1287 cf	1290 f	1283 1373 ccf	1305 F 1370 m
			1397 f		1056 m	1056 m		1385 cf
δ (C-O-H)	1433	1432	1430 m	1083 m	1433 f	1431 f		1420 F
δ CH ₃	1453	1452	1453 m	1453 m	1083 m P	1083 m P	1452 m	1452 m
δ CH ₃	1463	1462	1463 cf	1463 cf	1154 cf	1159 f P	1465 m	1465 m
δ CH ₃	1485	1483	1483 cf	1483 cf	1173 f	1174 f		1485 F
ν (C=O)	1652	1653	1657 m P	1645 m P	1655 f P	1648 m P	1747 f 1810 m P	1710 F
ν CH ₃	2877	2875	2877 F P	2877 F P	2231 m P	2231	2877 F P	2880 F
ν CH ₃	2892	2890	2893 F P	2893	2099 m P	2102 P	2887 m P	
ν CH ₃	2913	2912	2914 F P	2914 F P	2133 cF P	2132 P	2914 F P	2910 F
ν CH ₃	2937	2937	2938 cF P	2937 cF P	2058 cF P	2060 F P	2937 cF P	2940 F
ν CH ₃			2969 f	2969 cF	2169 m P	2167 P	2967 m	2970 F
ν CH ₃	2983	2983	2983 F	2983 F	2241 m	2236	2985 F	3010
ν (O-H)	3107		3101 cf	2251				3085

les produits d_0 à d_{10} et l'anhydride pivalique tant en diffusion Raman qu'en absorption infra-rouge.

La très mauvaise définition des raies apparaît nettement sur les spectres de basse fréquence, en dessous de 400 cm^{-1} et surtout de 150 cm^{-1} .

Malgré la grande difficulté de réalisation de cristaux à basse température déjà signalée et surtout les conditions "acrobatiques" d'orientation en utilisant les faces naturelles de ces cristaux, nous avons donc mené un complément d'étude sur ceux-ci, notamment à basse fréquence.

La figure 6.6 compare les spectres basse fréquence à 293 K et à 129 K (-144°C). Le gain en définition est remarquable.

6.6. PREMIERE ATTRIBUTION

Avant calcul en coordonnées normales on peut donner, par comparaison avec les données publiées pour les produits comparables, une première attribution des raies expérimentales, au moins au-dessus de 120 cm^{-1} . Le résultat de cette approche est donné par la première colonne du tableau récapitulatif 6.1.

Indépendamment des raies liées à la dimérisation et déjà discutées, on y observe en particulier les glissements de fréquences pour les déformations δCH_3 et les allongements νCH_3 des méthyles au passage des produits d_0 et d_1 aux produits d_9 et d_{10} .

Pour la zone des fréquences inférieures à 120 cm^{-1} , malgré la gêne due à la sur imposition des raies de l'azote gazeux que nous avons tenté d'éliminer sur la fig. 6.7 correspondant à des produits d_0 à -40°C et à -144°C , on peut noter quelques faits marquants :

1) la raie "Rayleigh" indifférenciée dans la phase plastique s'éclate à basse température en une raie à 12 cm^{-1} et deux massifs centrés approximativement à 45 cm^{-1} et 95 cm^{-1}

2) le massif à 95 cm^{-1} s'étale en fait de 70 à 120 cm^{-1} et doit correspondre en partie à des raies du cycle

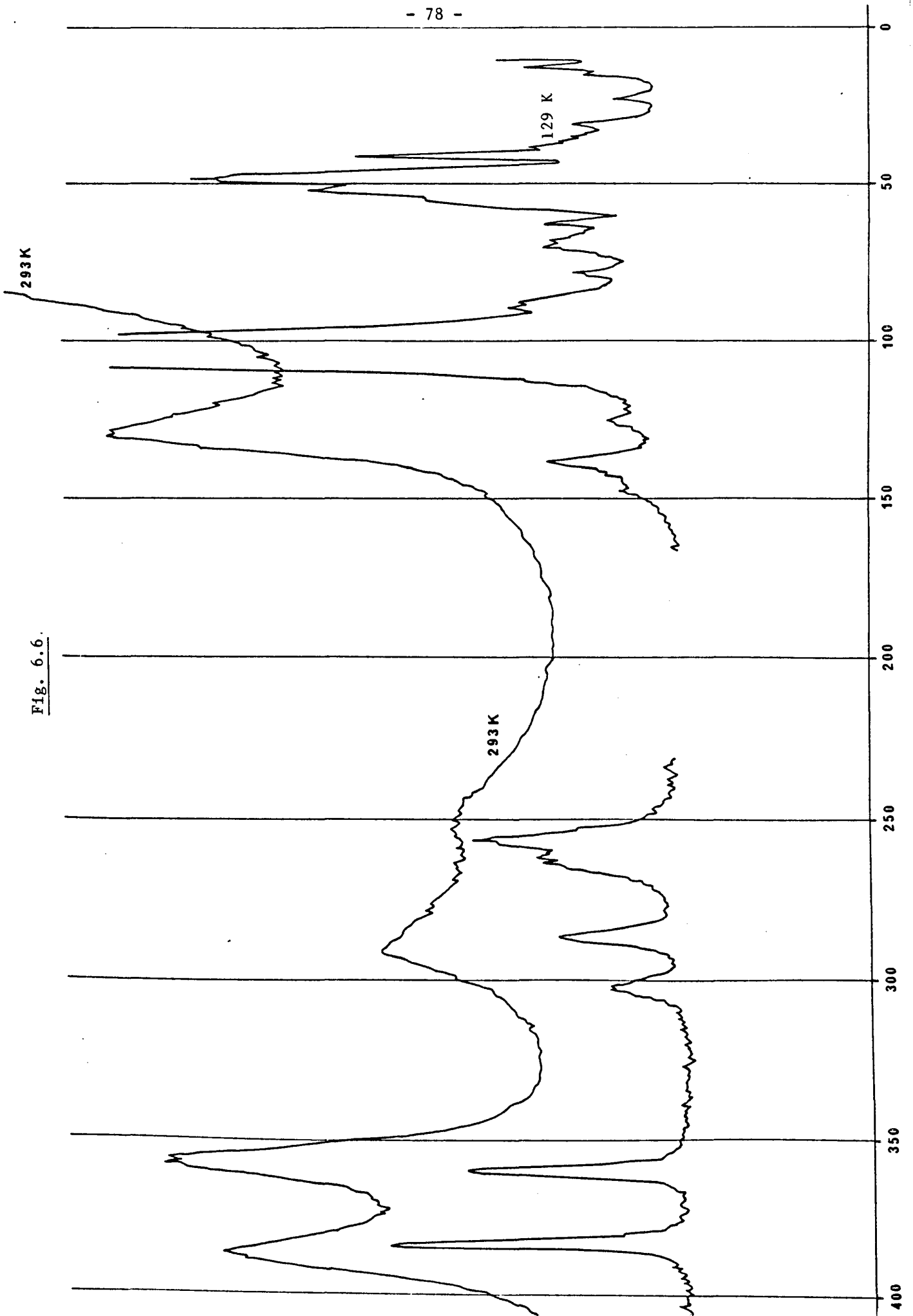
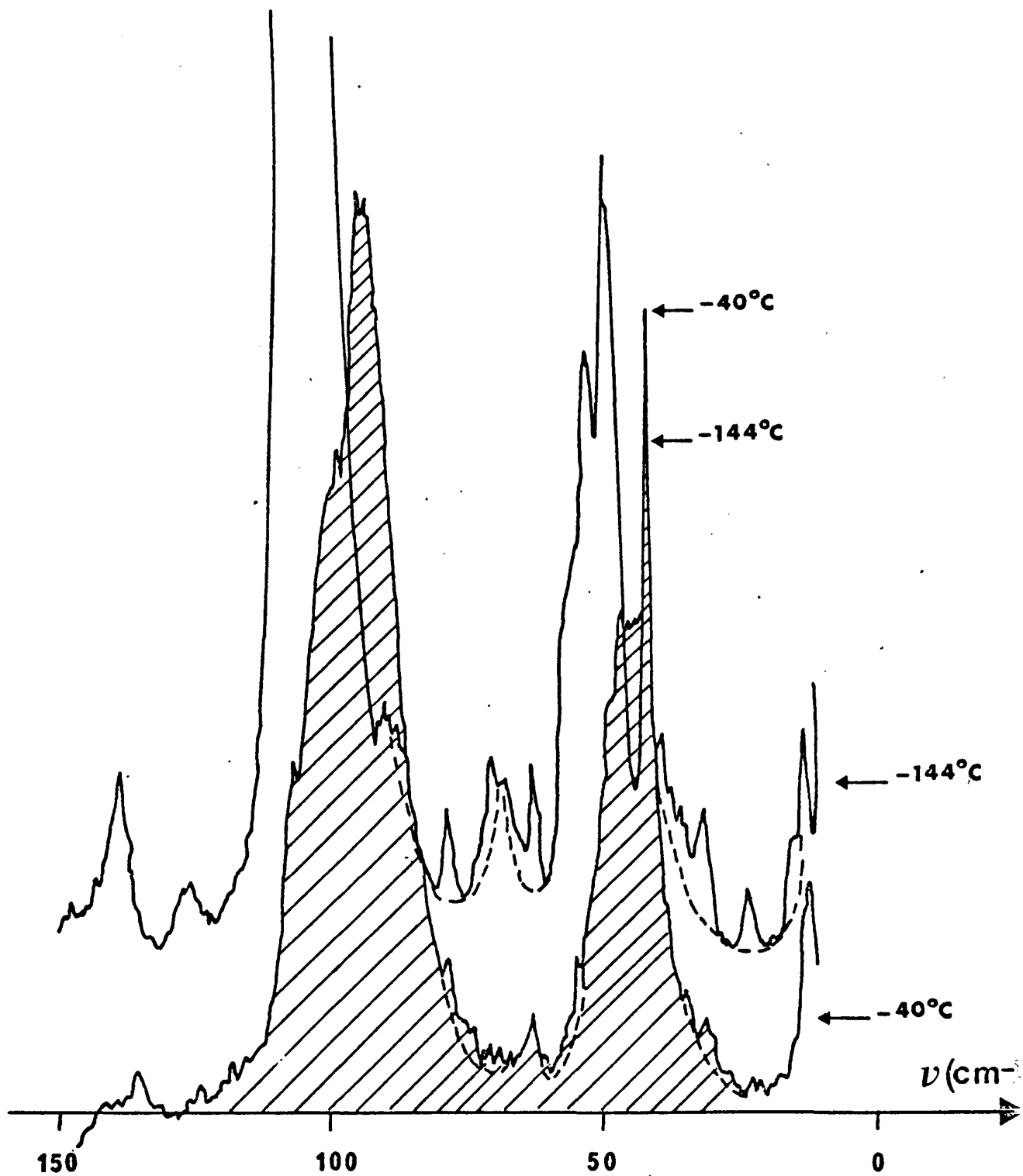


Fig. 6.6.

Fig. 6.7



3) de façon analogue une partie du massif à 45 cm^{-1} , en fait de 20 à 60 cm^{-1} , doit également correspondre à des raies du cycle. Comme pour la remarque 2) ce sera à confirmer par le calcul.

4) la raie à 12 cm^{-1} et les parties complémentaires des massifs à 95 cm^{-1} et à 45 cm^{-1} doivent trouver leur origine dans les vibrations externes dont le dénombrement (voir Annexe) prévoit 12 modes dont 6 visibles en Raman.

Au passage de -40°C à -144°C , on constate en effet un glissement en fréquence de ces massifs.

Notons cependant qu'une étude plus approfondie de ces modes ne serait possible que sur des monocristaux basse température de bonne qualité, correctement orientés; toutes contraintes dont a vu la difficulté. La géométrie de la fente d'entrée devrait par ailleurs être modifiable ou complétée par un diaphragme pour limiter au maximum les perturbations dues à l'azote de refroidissement sans trop atténuer l'entrée de la lumière diffusée par le cristal.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 6

1. "Infrared and Raman Spectroscopy" B. Colthup et Col, (1975)
2. "La liaison hydrogène" par J. Guillermet dans "Spectroscopies IR et Raman", B.F Mentzen, Masson (1974)
3. Kondo S et Oda T. Bull. Chem. Soc. Jpn 27 (1954) 557
4. Halford J.O., J. Chem. Phys. 14 (1946) 395
5. Colombo L. et Furic K. Spectrochim. Acta Part A 27 (1971) 177
6. Novak A. Thèse, Univ. de Paris (1975)

CHAPITRE 7 ÉTUDE EN COORDONNÉES NORMALES

7.1. INTERET DU CALCUL

Nous avons procédé à un calcul en coordonnées normales pour l'attribution des raies internes des phases haute température et basse température. Nous avons pour cela utilisé une structure déduite de l'étude basse température et nous avons procédé (voir Annexes) à l'introduction de :

- coordonnées internes

- puis de coordonnées de symétrie internes

- dans une énergie potentielle du type Urey Bradley modifiée (7.1) fonction de ces coordonnées.

Le programme de calcul en déduit des coordonnées normales, combinaisons linéaires des coordonnées précédentes et débouche, outre sur l'attribution des raies expérimentales, sur les constantes de force attachées aux différents mouvements.

L'attribution des fréquences internes Raman par analogie avec celles obtenues pour des composés comparables par les groupements fonctionnels présents souffre en effet de plusieurs handicaps :

- dans les régions denses des spectres, une confusion est toujours possible compte tenu de la dispersion des valeurs de la littérature pour un groupement donné

- lorsque des raies sont mal, voire très mal séparées, notamment en basses fréquences dans le cas des cristaux plastiques, l'extraction des raies est très difficile, voire impossible ainsi que toute attribution sérieuse.

Le calcul des vibrations normales, plus lourd, permet en revanche

- une bien meilleure attribution

- la connaissance des constantes de force mises en jeu

- la description détaillée des mouvements et leur visualisation à partir des déplacements atomiques à une température donnée. Ce dernier point est essentiel dans toute étude de dynamique moléculaire.

7.2. DONNEES UTILISEES

La finesse des raies spectrales dans les cristaux de la phase basse

température (B.T) voudrait qu'un calcul en coordonnées normales soit mené à partir de données expérimentales obtenues avec de tels cristaux.

Malheureusement, comme on l'a vu précédemment, la transition phase basse température $\xrightleftharpoons[-2^{\circ}\text{C}]{+7^{\circ}\text{C}}$ phase plastique est du premier ordre avec forte variation de volume et destruction du monocristal. L'obtention de spectres en basse température impose donc la fabrication de cristaux directement à basse température. Ces cristaux seront alors obtenus en solution et, compte tenu de la grande quantité de produit nécessaire, seuls ceux de la variété isotopique d_0 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COOH}$), nettement moins chère, ont été réalisés. Notons également tout de suite qu'à la difficulté de fabrication de cristaux basse température, s'ajoutera celle de leur orientation éventuelle. Or le nombre de paramètres à affiner lors du calcul est important et il y a lieu de disposer du maximum d'informations possibles et en particulier des données relatives aux différentes variétés isotopiques du produit.

Par bonheur, les modifications des spectres en descendant la transition correspondent surtout à :

- la disparition de "l'aile" de la raie Rayleigh qui s'étendait jusque 150 cm^{-1}

- l'apparition dans ce domaine d'un spectre très dense de raies internes et externes (dûes à la symétrie triclinique et aux quatre molécules par maille)

- l'éclatement en plusieurs composantes fines des massifs, non résolus en phase plastique, couvrant les zones $240-310 \text{ cm}^{-1}$ et $350 - 410 \text{ cm}^{-1}$.

Les spectres utilisés dans l'affinement ont donc été ceux des produits

- d_0 en basse température pour la zone des fréquences inférieures à 450 cm^{-1}

- d_0 en phase plastique ou liquide pour la zone de fréquences supérieures

- d_1 , d_9 et d_{10} en phase plastique ou liquide

Par contre, l'absence de données structurales précises pour les phases liquide et plastique a conduit à utiliser celles obtenues sur un cris-

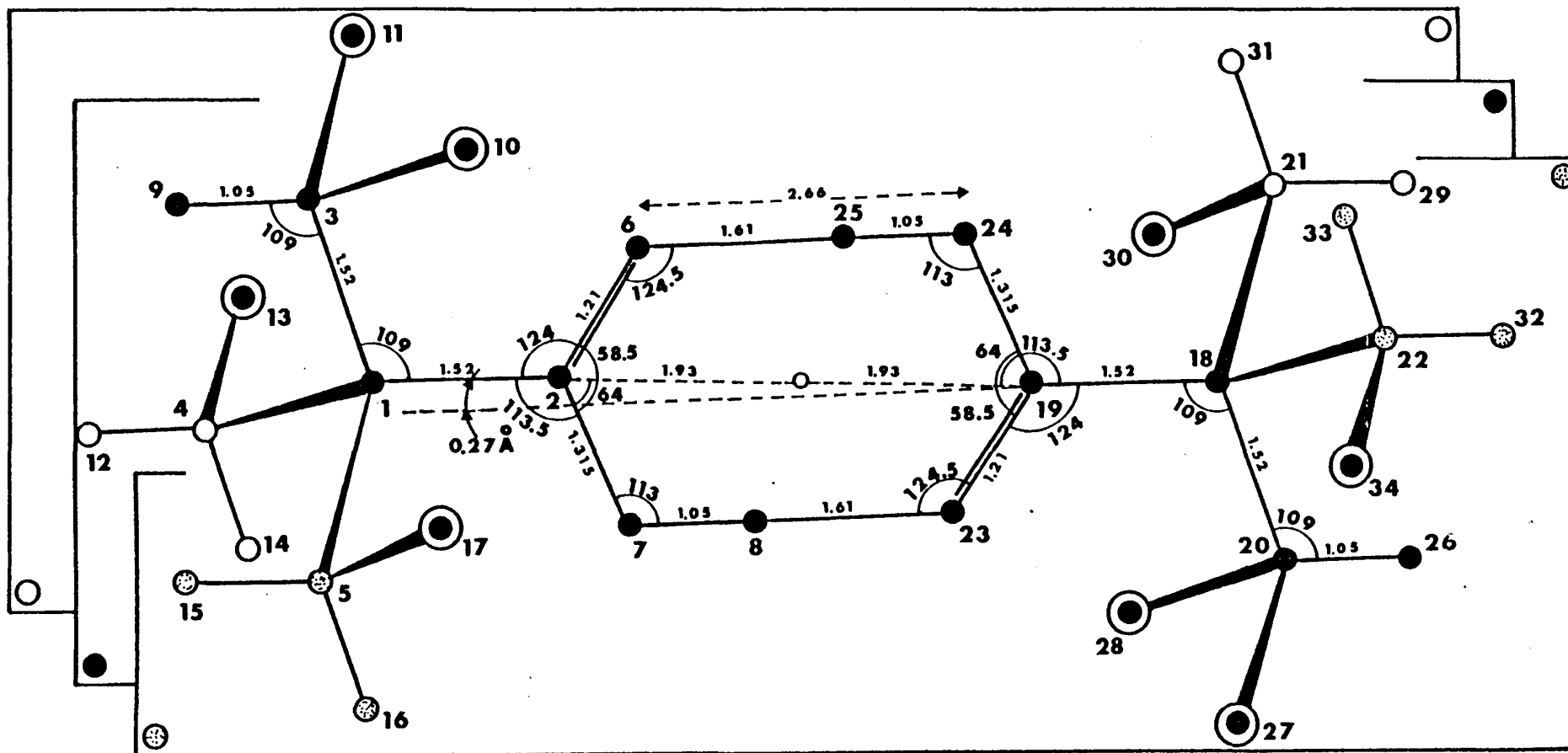


Fig. 7.1 Dimère de l'acide pivalique (BT)

tal dans la phase basse température.

Néanmoins, on peut penser que les coordonnées internes, sauf peut être la liaison hydrogène, varient relativement peu en fonction de la température.

On sait en effet qu'en phase basse température la maille élémentaire contient des monomères liés aux monomères voisins par double liaison hydrogène (fig. 7.1)

Les "cycles" ainsi formés ne sont pas loin d'être plans et c'est cette dernière forme qui a été retenue.

De la même façon les atomes C_3 et C_{20} ont été ramenés dans ces plans et les longueurs de liaison C-C et C-H ainsi que les angles des groupements C-C₄ et C-CH₃ pris respectivement égaux à 1,52 Å, 1,05 Å et 109°28'.

Les coordonnées de l'ensemble des atomes au repos sont donnés dans le tableau 7.1 On voit que leur position ne s'écarte que très faiblement des résultats de la structure basse température (ch. 4) et se justifie par le fait que l'on peut s'attendre à ce type de symétrisation dans les phases plastique et liquide.

Les masses atomiques des éléments C, O et H et de l'isotope ^2_1H ont été respectivement prises égales à 12,0112 g, 15,9994 g, 1,008 g, 2,014 g.

7.3. CALCUL PROPREMENT DIT

Le calcul des fréquences de vibrations normales est basé sur la méthode GF de Wilson. Le détail des opérations est donné en Annexe.

Les différents affinements ont été effectués à l'aide du programme NCT/B (normal coordinate treatment /B) mis au point par l'équipe de T. Shimanouchi (7.2) et introduit en France par G. Vergoten de l'équipe du Professeur Fleury.

Le dimère possède $N = 34$ atomes. On attend donc $3N - 6 = 96$ modes normaux de vibration.

Atome n°	Type	X(A)	Y (A)	Z (A)
1	C	1.767	3.874	- 2.914
2	C	1.121	2.509	- 3.083
3	C	.783	4.956	- 3.329
4	C	3.010	3.958	- 3.785
5	C	2.155	4.074	- 1.458
6	O	- 0.008	2.338	- 3.490
7	O	1.908	1.511	- 2.745
8	H	1.532	.535	- 2.834
9	H	1.230	5.899	- 3.212
10	H	- .075	4.898	- 2.727
11	H	.516	4.818	- 4.335
12	H	3.457	4.901	- 3.668
13	H	2.742	3.820	- 4.791
14	H	3.690	3.211	- 3.498
15	H	2.602	5.017	- 1.341
16	H	2.835	3.327	- 1.171
17	H	1.297	4.016	- .856
18	C	- .821	- 2.499	- 3.547
19	C	- .174	- 1.134	- 3.378
20	C	.163	- 3.581	- 3.132
21	C	- 1.208	- 2.699	- 5.004
22	C	- 2.063	- 2.583	- 2.676
23	O	.0955	- .962	- 2.972
24	O	- .0961	- .136	- 3.717
25	H	- .585	.841	- 3.627
26	H	- .283	- 4.524	- 3.249
27	H	.431	- 3.443	- 2.126
28	H	1.022	- 3.523	- 3.734
29	H	- 1.655	- 3.642	- 5.121
30	H	- .350	- 2.641	- 5.605
31	H	- 1.888	- 1.952	- 5.290
32	H	- 2.510	- 3.526	- 2.793
33	H	- 2.743	- 1.836	- 2.963
34	H	- 1.796	- 2.445	- 1.670

TABLE 7.1

L'étude de la molécule conduit à définir 110 coordonnées internes (tableau 7.2) à partir desquelles on construit 96 coordonnées de symétrie locale (tableau 7.3) et donc 14 coordonnées redondantes (tableau 7.4). Ces dernières consistent en huit coordonnées du type tétraédrique et six coordonnées du cycle. La détermination des coordonnées du cycle est obtenue à l'aide du programme REDUND (3), (4) (et annexe).

On construit ainsi 72 coordonnées de symétrie locale pour les CH₃ et les CC₃ (tableau 7.5) déterminées de façon classique (5), (6) et 24 coordonnées de symétrie locale pour l'ensemble des atomes du cycle qui pourront être utilisées chaque fois qu'on étudiera un dimère de ce type (tableau en annexe).

Toutes ces coordonnées de symétrie locale sont séparées en coordonnées A' et coordonnées A'' relativement à un plan local de symétrie (et non en Ag et Bg relativement au plan de symétrie du dimère).

L'énergie potentielle utilisée s'écrit (voir certains développements en Annexe) :

$$\begin{aligned}
 V = & \frac{1}{2} \sum_i K_i \Delta r_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i < j} H_{ij} r_i r_j \Delta \alpha_{ij}^2 + \frac{1}{2} \sum_i Y_i \cdot \Delta \tau_i^2 \\
 + & \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} F'_{ij} t_{ij}^2 \Delta r_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i < j} F'_{ij} \cdot s_{ij} s_{ij} r_{ij}^2 \Delta \alpha_{ij} \\
 - & \sum_{i < j} F'_{ij} \cdot t_{ij} \cdot t_{ji} \cdot \Delta r_i \Delta r_j + \sum_{i \neq j} F'_{ij} \cdot t_{ij} \cdot s_{ij} \left(\frac{r_{j0}}{r_{i0}} \right)^{1/2} r_{ij0} \cdot \Delta \alpha_{ij} \cdot \Delta r_i \\
 + & \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} F_{ij} \cdot s_{ij}^2 \cdot \Delta r_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i < j} F_{ij} \cdot t_{ij} \cdot t_{ji} \cdot r_{ij0}^2 \Delta \alpha_{ij} \\
 + & \sum_{i < j} F_{ij} \cdot s_{ij} \cdot s_{ji} \Delta r_i \cdot \Delta r_j + \sum_{i \neq j} F_{ij} \cdot t_{ij} \cdot s_{ij} \left(\frac{r_{j0}}{r_{i0}} \right)^{1/2} r_{ij0} \cdot \Delta \alpha_{ij} \cdot \Delta r_i \\
 + & \sum_1 \sum_{i < j} \frac{3\sqrt{2}}{8} \kappa_1 \Delta \alpha_{ij}^2 + \sum_1 \sum_{i \neq j \neq k} \frac{\sqrt{2}}{2} \kappa_1 \Delta \alpha_{ij} \cdot \Delta \alpha_{ik} \\
 + & + P_{CH-CH} \sum \Delta r_{CH} \cdot \Delta r_{CH}' + P_{CC-CC} \cdot \sum \Delta r_{CC} \cdot \Delta r_{CC}'
 \end{aligned}$$

Table 7.2 110 coordonnées internes R_1

Elongations des liaisons (34)		Déformations angulaires (58)		Déformations linéaires (2 x 2)	
1	$C_1 - C_2$	35	$C_2 - C_1 - C_3$	64	$C_{19} - C_{18} - C_{20}$
2	$C_1 - C_3$	36	$C_2 - C_1 - C_4$	65	$C_{19} - C_{18} - C_{21}$
3	$C_1 - C_4$	37	$C_2 - C_1 - C_5$	66	$C_{19} - C_{18} - C_{22}$
4	$C_1 - C_5$	38	$C_3 - C_1 - C_4$	67	$C_{20} - C_{18} - C_{21}$
5	$C_2 = O_6$	39	$C_3 - C_1 - C_5$	68	$C_{20} - C_{18} - C_{22}$
6	$C_2 - O_7$	40	$C_4 - C_1 - C_5$	69	$C_{21} - C_{18} - C_{22}$
7	$C_3 - H_9$	41	$C_1 - C_2 = O_6$	70	$C_{18} - C_{19} = O_{23}$
8	$C_3 - H_{10}$	42	$C_1 - C_2 - O_7$	71	$C_{18} - C_{19} - O_{24}$
9	$C_3 - H_{11}$	43	$O_6 = C_2 - O_7$	72	$O_{23} = C_{19} - O_{24}$
10	$C_4 - H_{12}$	44	$C_1 - C_3 - H_9$	73	$C_{18} - C_{20} - H_{26}$
11	$C_4 - H_{13}$	45	$C_1 - C_3 - H_{10}$	74	$C_{18} - C_{20} - H_{27}$
12	$C_4 - H_{14}$	46	$C_1 - C_3 - H_{11}$	75	$C_{18} - C_{20} - H_{28}$
13	$C_5 - H_{15}$	47	$H_9 - C_3 - H_{10}$	76	$H_{26} - C_{20} - H_{27}$
14	$C_5 - H_{16}$	48	$H_9 - C_3 - H_{11}$	77	$H_{26} - C_{20} - H_{28}$
15	$C_5 - H_{17}$	49	$H_{10} - C_3 - H_{11}$	78	$H_{27} - C_{20} - H_{28}$
16	$O_7 - H_8$	50	$C_1 - C_4 - H_{12}$	79	$C_{18} - C_{21} - H_{29}$
17	$O_6 \dots H_{25}$	51	$C_1 - C_4 - H_{13}$	80	$C_{18} - C_{21} - H_{30}$
18	$C_{18} - C_{19}$	52	$C_1 - C_4 - H_{14}$	81	$C_{18} - C_{21} - H_{31}$
19	$C_{18} - C_{20}$	53	$H_{12} - C_4 - H_{13}$	82	$H_{29} - C_{21} - H_{30}$
20	$C_{18} - C_{21}$	54	$H_{12} - C_4 - H_{14}$	83	$H_{29} - C_{21} - H_{31}$
21	$C_{18} - C_{22}$	55	$H_{13} - C_4 - H_{14}$	84	$H_{30} - C_{21} - H_{31}$
22	$C_{19} = O_{23}$	56	$C_1 - C_5 - H_{15}$	85	$C_{18} - C_{22} - H_{32}$
23	$C_{19} - O_{24}$	57	$C_1 - C_5 - H_{16}$	86	$C_{18} - C_{22} - H_{33}$
24	$C_{20} - H_{26}$	58	$C_1 - C_5 - H_{17}$	87	$C_{18} - C_{22} - H_{34}$
25	$C_{20} - H_{27}$	59	$H_{15} - C_5 - H_{16}$	88	$H_{32} - C_{22} - H_{33}$
26	$C_{20} - H_{28}$	60	$H_{15} - C_5 - H_{17}$	89	$H_{32} - C_{22} - H_{34}$
27	$C_{21} - H_{29}$	61	$H_{16} - C_5 - H_{17}$	90	$H_{33} - C_{22} - H_{34}$
28	$C_{21} - H_{30}$	62	$C_2 = O_6 \dots H_{25}$	91	$C_{19} = O_{23} \dots H_8$
29	$C_{21} - H_{31}$	63	$C_2 - O_7 - H_8$	92	$C_{19} - O_{24} - H_{25}$
30	$C_{22} - H_{32}$				
31	$C_{22} - H_{33}$				
32	$C_{22} - H_{34}$				
33	$O_{24} - H_{25}$				
34	$O_{23} \dots H_8$				
					Balancements hors plan (2)
					97 $C_2 (C_1 O_6 O_7)$
					98 $C_{19} (C_{18} O_{23} O_{24})$
					Axe de torsion (12)
					99 $C_1 - C_2$
					100 $C_1 - C_3$
					101 $C_1 - C_4$
					102 $C_1 - C_5$
					103 $C_2 = O_6$
					104 $C_2 - O_7$
					105 $C_{18} - C_{19}$
					106 $C_{18} - C_{20}$
					107 $C_{18} - C_{21}$
					108 $C_{18} - C_{22}$
					109 $C_{19} = O_{23}$
					110 $C_{19} - O_{24}$

96 Coordonnées de symétrie S_i réparties en

57 coordonnées de type A' soit

1 x 6 coordonnées de valence CH_3 totalement symétrique ($S_1, S_7, S_{13}, S_{19}, S_{25}$)

1 x 6 coordonnées de valence CH_3 dégénérées ($S_2, S_8, S_{14}, S_{20}, S_{26}, S_{32}$)

1 x 6 coordonnées de déformation CH_3 symétrique ($S_3, S_9, S_{15}, S_{21}, S_{27}, S_{33}$)

1 x 6 coordonnées de déformation CH_3 dégénérée ($S_4, S_{10}, S_{16}, S_{22}, S_{28}, S_{34}$)

1 x 6 coordonnées de rotation CH_3 dégénérée ($S_5, S_{11}, S_{17}, S_{23}, S_{29}, S_{35}$)

1 x 2 coordonnées de valence CC_3 totalement symétrique (S_{37}, S_{43})

1 x 2 coordonnées de valence CC_3 dégénérée (S_{38}, S_{44})

1 x 2 coordonnées de déformation CC_3 symétrique (S_{39}, S_{45})

1 x 2 coordonnées de déformation CC_3 dégénérée (S_{40}, S_{46})

1 x 2 coordonnées de rotation CC_3 dégénérée (S_{41}, S_{47})

17 coordonnées du cycle (de S_{49} à S_{70} compte tenu des 5 redondances)

39 Coordonnées de type A'' soit

1 x 6 coordonnées de valence CH_3 dégénérée ($S_{71}, S_{74}, S_{77}, S_{80}, S_{83}, S_{86}$)

1 x 6 coordonnées de déformation CH_3 dégénérée ($S_{72}, S_{75}, S_{78}, S_{81}, S_{84}, S_{87}$)

1 x 6 coordonnées de rotation CH_3 dégénérée ($S_{73}, S_{76}, S_{79}, S_{82}, S_{85}, S_{88}$)

1 x 2 coordonnées de valence CC_3 dégénérée (S_{89}, S_{92})

1 x 2 coordonnées de déformation CC_3 dégénérée (S_{90}, S_{93})

1 x 2 coordonnées de rotation CC_3 dégénérée (S_{91}, S_{94})

4 x 2 coordonnées de torsion C-C ($2CC_4$) (S_{95} à S_{102})

7 coordonnées du cycle (de S_{103} à S_{110} compte tenu d'1 redondance)

TABLE 7.3

14 redondances

8 redondances de type tétraédrique (6 C- CH_3 et 2 C- C_4) qui sont $S_6, S_{12}, S_{18}, S_{24}, S_{30}, S_{36}$ et S_{42}, S_{48}

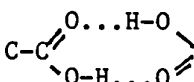
6 redondances dues au cycle  qui sont $S_{55}, S_{60}, S_{63}, S_{64}, S_{69}, S_{105}$.

TABLE 7.4

Table 7.5 Coordonnées de symétrie locale pour CH₃ (ou CC₃)

Type A'

$$S_{\text{val. sym.}} = \frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4)$$

$$S_{\text{val. dég.}} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Delta r_2 - \Delta r_3 - \Delta r_4)$$

$$S_{\text{déf. sym.}} = a(\Delta\phi_{34} + \Delta\phi_{42} + \Delta\phi_{23}) - b(\Delta\phi_{12} + \Delta\phi_{13} + \Delta\phi_{14})$$

$$S_{\text{déf. dég.}} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Delta\phi_{34} - \Delta\phi_{42} - \Delta\phi_{23})$$

$$S_{\text{rot. dég.}} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Delta\phi_{12} - \Delta\phi_{13} - \Delta\phi_{14})$$

$$S_{\text{redond.}} = b(\Delta\phi_{34} + \Delta\phi_{42} + \Delta\phi_{23}) + a(\Delta\phi_{12} + \Delta\phi_{13} + \Delta\phi_{14})$$

avec $\phi_{23} = \phi_{34} = \phi_{42} = \alpha$; $\phi_{12} = \phi_{13} = \phi_{14} = \beta$

et $\alpha = \beta = 109^\circ 28'$

$$\text{d'où } a = - \frac{3 \cos \beta \sin \beta}{(27 \cos^2 \beta \sin^2 \beta + 3 \sin^2 \alpha)^{1/2}} = - \frac{3 \cos \alpha}{(27 \cos^2 \alpha + 3)^{1/2}} = \frac{1}{\sqrt{6}}$$

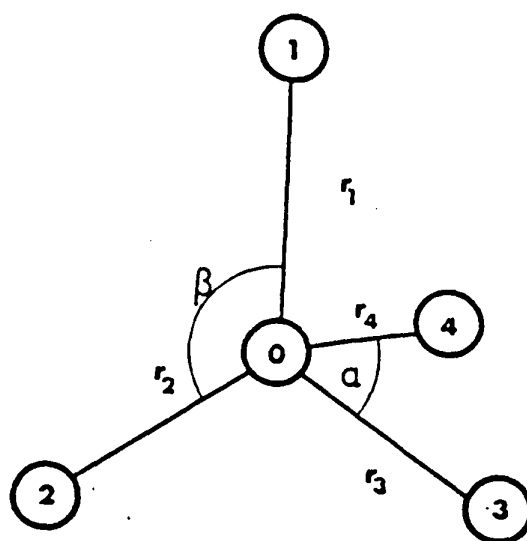
$$b = \frac{\sin \alpha}{(27 \cos^2 \beta \sin^2 \beta + 3 \sin^2 \alpha)^{1/2}} = \frac{1}{(27 \cos^2 \alpha + 3)^{1/2}} = \frac{1}{\sqrt{6}}$$

Type A''

$$S_{\text{val. dég.}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_3 - \Delta r_4)$$

$$S_{\text{déf. dég.}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta\phi_{42} - \Delta\phi_{23})$$

$$S_{\text{rot. dég.}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta\phi_{13} - \Delta\phi_{14})$$



Les constantes de force du type K_i, H_{ij}, Y_i et F_{ij} sont respectivement celles d'allongement, de déformation angulaire, de torsion, de répulsion entre atomes non liés. Par ailleurs $F'_{ij} = \frac{1}{q_{ij}} \cdot \frac{V_{inter}}{q_{ij}} = 0,1.F_{ij}$ si l'énergie potentielle interatomique est $V_{inter} = \frac{a}{q_{ij}^9}$.

Les quantités $r_i, \alpha_{ij}, \tau_i, q_{ij}$ sont de même :

la longueur de la liaison i , l'angle entre les liaisons i et j , l'angle de torsion i , la distance entre les atomes non liés i et j .

Les valeurs des constantes de force K, H et F relatives aux diverses liaisons $C - C$ et angles $C - C - C$ ne sont pas différenciées. Par contre, on distingue $Y (C-C)$ et $Y (C-C_2)$ où C_2 (ou C_{19}) est le carbone du cycle.

De même on définit les constantes $F (C.H), F(C*H)$ et $F(C...H)$ correspondant aux atomes extrêmes des triplets angulaires $C-C-H, C-O-H$ et $C=O...H$.

Les constantes de déformation linéaire $H_{||}$ et H_{\perp} des groupements $O...H - O$ dans le plan du cycle et hors de ce plan sont des cas très particuliers de H_{ij} .

Les κ_1 sont du type κ_{C-CH_3} et κ_{C-C_3} , tensions internes pour les groupements tétraédriques correspondants tandis que Γ est la constante de balancement hors des plans pour le groupement $C - \begin{array}{l} O \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ O \end{array}$

Les constantes d'interactions entre liaisons CH ou CC sont $P(CH-CH)$ et $P(CC-CC)$. Les interactions éventuelles entre coordonnées de symétrie relatives aux groupements $C-H$ sont décrites à l'aide des constantes additionnelles $SS-SS, DS'-DS'$ et $DS''-DS''$ respectivement interactions entre coordonnées de symétrie d'allongement (stretching)

- totalement symétriques
- dégénérées de type A'
- dégénérées de type A''

Le remplacement des hydrogènes 1_1H par des deutériums 2_1H dans les groupements méthyl conduit à distinguer les valeurs de $K(C-H), H(C-C-H),$

H(H-C-H), F(C.H), F(H.H), P(CH-CH), SS-SS, DS'-DS' et DS''-DS'' de leurs homologues "deutériés".

7.4. CONSTANTES DE FORCE

Les valeurs adoptées pour les 45 constantes de force non nulles, à l'issue d'une nombreuse série d'affinements sont reportées dans le tableau 7.6.

La différentiation de certaines de ces constantes pour les produits deutériés n'est réellement significative que pour H(C-C-H), F(C-H) et les constantes d'interaction entre coordonnées de symétrie.

Le tableau 7.6 présente un jeu de constantes de force cohérentes entre elles dans la mesure où elles ont été obtenues à partir des quatre jeux de fréquences expérimentales relatives aux produits d_0 , d_1 , d_9 et d_{10} dans leur phase liquide ou plastique.

En effet, comme on l'a vu, seule la structure de la phase basse température du produit d_0 a pu être déterminée de façon suffisamment précise. Et le spectre Raman correspondant est insuffisant à lui seul pour affiner l'ensemble des constantes de force.

Cependant, au moins si l'on se réfère au produit d_0 , les écarts en fréquence entre les spectres des phases basse température, haute température et liquide ne semblent significatifs qu'en basse fréquence et dans un très petit nombre de cas. C'est pourquoi l'ensemble des spectres haute température a été traité avec des données structurales très voisines de celles de la phase basse température, avec en mémoire le fait que, dans ces conditions, un léger problème peut se poser pour la longueur de la liaison hydrogène. Ces spectres basse température pour le produit d_0 (en polarisation) suggèrent de prendre respectivement 3000 et 137 cm^{-1} pour les raies ν (O-H) et ν (O...H) contre 3101 et 127 cm^{-1} pour le spectre haute température du même produit. Un ultime affinement prenant en compte ces nouvelles fréquences conduit respectivement aux valeurs 4,43405 et 0,3681 pour K(O-H) et K(O...H)

Table 7.6 Noms et valeurs des 45 constantes de force non nulles.

K(C - C)	2.2212		
K(C - H)	4.4813	K(C - D)	4.4821
K(C = O)	8.6831		
K(C - O)	4.5000		
K(O - H)	4.8261		
K(O...H)	(4.4340) .3053 (.3681)		
H(C - C - C)	.3377		
H(C - C - H)	.2902	H(C - C - D)	.2553
H(H - C - H)	.4460	H(D - C - D)	.4518
H(C - C = O)	.2915		
H(C - C - O)	.2456		
H(O - C = O)	1.0719		
H(C - O - H)	.4489		
H(C = O...H)	.0205		
H _f	.1192		
H _l	.0550		
F(C · C)	.1984		
F(C · H)	.3175	F(C · D)	.4096
F(H · H)	.0392	F(D · D)	.0392
F(C · = O)	1.3157		
F(C · - O)	.9248		
F(O · = O)	.9676		
F(C * H)	.4263		
F(C...H)	.0100		
Y(C - C)	.1172		
Y(C - C ₂)	.1500		
Y(C = O)	.1085		
Y(C - O)	.1464		
Γ	.2993		
X(C - CH ₃)	-.0100		
X(C - C ₄)	-.0100		
P(CH - CH)	.0572	P(CD - CD)	.0542
P(CC - CC)	-.0100		
SS - SS	.0650	SSD - SSD	.0992
DS - DS	.0554	DSD - DSD	.0806
DSP - DSP	-.1620	DSPD - DSPD	-.1940

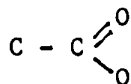
Les constantes de force de type K, H, F et P sont exprimées en md.Å¹
(soit en 10² N.m⁻¹); les autres le sont en md.Å rad⁻² (soit 10⁻¹⁸ J.rad⁻²)

7.5. DISTRIBUTION D'ENERGIE POTENTIELLE. VISUALISATION

Le calcul de la distribution d'énergie potentielle conduit à proposer les attributions indiquées dans les tableaux 7.7 a et b pour la variété isotopique d_0 et en Annexe pour les variétés d_1 à d_{10} . Toutefois en ce qui concerne les raies attribuées aux mouvements du cycle, il est complexe de les décrire à l'aide des coordonnées de symétrie correspondantes. Dans ce cas, une visualisation de ces modes basée sur le calcul des déplacements atomiques est plus explicite. Cette méthode est bien sûr applicable à d'autres modes.

Les figures 7.2 (a à j) représentant notamment pour la variété d_0 :

- a) la fréquence calculée à 1660 cm^{-1} correspondant à la vibration couramment appelée $\nu(\text{C=O})$ (dans le mode gerade : g)
- b) la raie calculée à 1433 cm^{-1} couramment dénommée $\delta(\text{C-O-H})$ et qui glisse à 1074 cm^{-1} pour l'isotope d_1
- c) la vibration du type $\nu(\text{C-O})$ calculée à 1298 cm^{-1} (g)
- d) la "respiration" du cycle et l'allongement des liaisons C_1C_2 pour la fréquence calculée à 882 cm^{-1} (g)
- e) la raie calculée à 766 cm^{-1} correspondant à la raie expérimentale à 758 cm^{-1} et mettant en jeu les constantes de force du groupement



- f) la raie expérimentale très intense pointée à 594 cm^{-1} , que le calcul donne à 596 cm^{-1} , et qui correspond surtout à l'allongement $\nu(\text{C-C})$ (g)
- g) la vibration calculée à 281 cm^{-1} , mettant en jeu les torsions C-C et les rotations des groupements C-C₃
- h) l'allongement des liaisons hydrogène correspondant à la fréquence 127 cm^{-1} (g)
- i) la torsion $\tau(\text{C}_1\text{-C}_2)$, quasi pure, calculée à 91 cm^{-1}
- j) la raie calculée à $37,17 \text{ cm}^{-1}$ couplant un mode du cycle à la torsion $\tau(\text{C}_1\text{-C}_2)$

Table 7.7a : d₀ A'

ν_{obs} (cm ⁻¹)	ν_{calc} (cm ⁻¹)	Distribution d'énergie potentielle (%)	Attributions (cyc. = déformation du cycle)
	3098	S ₅₉ (14) S ₆₆ (80)	cyc [$\nu(\text{O} - \text{H})$]
3101	3098	S ₆₁ (81)	cyc [$\nu(\text{O} - \text{H})$]
	2969	S ₂ (33) S ₁₄ (33) S ₂₆ (33)	CH ₃ val.dégén.
2969	2969	S ₈ (33) S ₂₀ (33) S ₃₂ (33)	CH ₃ val.dégén.
	2938	S ₇ (31) S ₁₉ (31) S ₃₁ (31)	CH ₃ val.sym.
2938	2938	S ₁ (31) S ₁₃ (31) S ₂₅ (31)	CH ₃ val.sym.
	2915	S ₈ (65) S ₂₀ (16) S ₃₂ (16)	CH ₃ val.dégén.
	2915	S ₂ (65) S ₁₄ (16) S ₂₆ (16)	CH ₃ val.dégén.
2914	2914	S ₂₀ (50) S ₃₂ (50)	CH ₃ val.dégén.
	2914	S ₁₄ (50) S ₂₆ (50)	CH ₃ val.dégén.
2893	2890	S ₁₃ (50) S ₂₅ (50)	CH ₃ val.sym.
	2890	S ₁₉ (50) S ₃₁ (50)	CH ₃ val.sym.
	2880	S ₁ (66) S ₁₃ (17) S ₂₅ (17)	CH ₃ val.sym.
2877	2880	S ₇ (66) S ₁₉ (17) S ₃₁ (17)	CH ₃ val.sym.
	1667	S ₅₁ (20) S ₅₇ (64)	cyc [$\nu(\text{C} = \text{O})$]
1657	1660	S ₅₂ (34) S ₅₆ (39)	cyc [$\nu(\text{C} = \text{O})$]
	1488	S ₄ (15) S ₁₀ (15) S ₁₆ (13) S ₂₂ (13) S ₂₈ (13) S ₃₄ (13)	CH ₃ déf.dégén.
	1488	S ₄ (15) S ₁₀ (15) S ₁₆ (14) S ₂₂ (14) S ₂₈ (14) S ₃₄ (14)	CH ₃ déf.dégén.
	1481	S ₄ (52) S ₁₆ (15) S ₂₈ (14)	CH ₃ déf.dégén.
	1481	S ₁₀ (53) S ₂₂ (15) S ₃₄ (14)	CH ₃ déf.dégén.
	1480	S ₁₆ (46) S ₂₈ (46)	CH ₃ déf.dégén.
1483	1480	S ₂₂ (46) S ₃₄ (46)	CH ₃ déf.dégén.
1463	1468	S ₁₅ (50) S ₂₇ (50)	CH ₃ déf.sym.
	1468	S ₂₁ (50) S ₃₃ (50)	CH ₃ déf.sym.
1453	1454	S ₃ (16) S ₉ (16) S ₁₅ (16) S ₂₁ (15) S ₂₇ (16) S ₃₃ (15)	CH ₃ déf.sym.
	1454	S ₃ (16) S ₉ (16) S ₁₅ (16) S ₂₁ (16) S ₂₇ (16) S ₃₃ (16)	CH ₃ déf.sym.
	1450	S ₃ (15) S ₉ (48) S ₂₁ (12) S ₃₃ (12)	CH ₃ déf.sym.
	1450	S ₃ (48) S ₉ (15) S ₁₅ (12) S ₂₇ (12)	CH ₃ déf.sym.
1431	1433	S ₅₂ (41) S ₆₂ (12) S ₇₀ (40)	cyc [$\delta(\text{OH})$]
	1412	S ₅₇ (39) S ₆₅ (42)	cyc [$\delta(\text{OH})$]
	1300	S ₅₁ (44) S ₆₅ (24)	cyc
1297	1298	S ₅₆ (19) S ₇₀ (54)	cyc
1232	1241	S ₅₆ (23) S ₇₀ (20)	cyc
	1238	S ₅₁ (29) S ₅₉ (19)	cyc
	1119	S ₃₈ (23) S ₄₄ (22)	CC ₃ val.dégén.
	1118	S ₃₈ (22) S ₄₄ (23) S ₄₉ (10) S ₇₀ (9)	CC ₃ val.dégén. + cyc
1033	1023	S ₁₇ (46) S ₂₉ (46)	CH ₃ rot.dégén.
	1023	S ₂₃ (46) S ₃₅ (46)	CH ₃ rot.dégén.
	1004	S ₅ (25) S ₁₁ (24)	CH ₃ rot.dégén.
	1004	S ₅ (24) S ₁₁ (25)	CH ₃ rot.dégén.
	888	S ₅₁ (13) S ₅₈ (12) S ₅₉ (21) S ₆₅ (12)	cyc [$\nu(\text{C} - \text{C}), \delta(\text{C} - \text{C} - \text{H})$]
872	882	S ₅₀ (14) S ₆₂ (19) S ₇₀ (15)	cyc [$\nu(\text{C} - \text{C}), \delta(\text{C} - \text{C} - \text{H})$]
	782	S ₅₁ (22) S ₅₈ (46) S ₆₅ (11)	cyc
758	766	S ₆₂ (35) S ₆₈ (17) S ₇₀ (21)	cyc
594	596	S ₃₇ (23) S ₄₃ (23) S ₅₀ (31)	CC ₃ val.sym. + cyc
	592	S ₃₇ (23) S ₄₃ (24) S ₅₈ (17) S ₅₉ (12)	CC ₃ val.sym. + cyc
	536	S ₅₃ (46) S ₆₅ (19) S ₆₆ (13)	cyc
524	512	S ₄₉ (21) S ₅₆ (12) S ₆₈ (13) S ₇₀ (18)	cyc
	421	S ₄₀ (26) S ₄₆ (26) S ₅₃ (24)	CC ₃ déf.dégén. + cyc
	411	S ₄₀ (32) S ₄₆ (32) S ₆₈ (10) S ₇₀ (10)	CC ₃ déf.dégén. + cyc
359	354	S ₃₉ (11) S ₄₅ (11) S ₅₀ (27) S ₆₁ (23) S ₆₇ (18)	cyc + CC ₃ déf.sym.
	324	S ₃₉ (32) S ₄₅ (32) S ₅₈ (11) S ₅₉ (18)	CC ₃ déf.sym. + cyc
	275	S ₅₃ (33) S ₅₄ (16) S ₆₆ (18)	cyc [$\delta(\text{C} - \text{C} - \text{C})$]
248	256	S ₆₈ (47) S ₇₀ (23)	cyc [$\delta(\text{C} - \text{C} - \text{C})$]
127	127	S ₅₀ (10) S ₆₁ (31) S ₆₂ (10) S ₆₇ (41)	cyc [$\nu(\text{O} \dots \text{H})$]
	107	S ₄₉ (21) S ₆₈ (53) S ₇₀ (16)	cyc
	88	S ₅₃ (26) S ₅₄ (44) S ₆₆ (20)	cyc

Table 7.7.b : d₀ A''
Distribution de l'énergie potentielle (1)

ν_{obs} (cm ⁻¹)	ν_{calc} (cm ⁻¹)		Attribution
	2985	S ₇₄ (59) S ₈₀ (15) S ₈₆ (15)	CH ₃ val.dégén.
	2985	S ₇₁ (59) S ₇₇ (15) S ₈₃ (15)	CH ₃ val.dégén.
	2983	S ₇₇ (49) S ₈₃ (49)	CH ₃ val.dégén.
2983	2983	S ₈₀ (49) S ₈₆ (49)	CH ₃ val.dégén.
	2827	S ₇₁ (20) S ₇₇ (20) S ₈₃ (20)	CH ₃ val.dégén.
	2827	S ₇₄ (20) S ₈₀ (20) S ₈₆ (20)	CH ₃ val.dégén.
	1484	S ₇₂ (19) S ₇₅ (41) S ₈₁ (10) S ₈₇ (10)	CH ₃ déf.dégén.
	1484	S ₇₂ (41) S ₇₅ (19) S ₇₈ (10) S ₈₄ (10)	CH ₃ déf.dégén.
	1482	S ₇₈ (45) S ₈₄ (45)	CH ₃ déf.dégén.
	1482	S ₈₁ (45) S ₈₇ (45)	CH ₃ déf.dégén.
	1479	S ₇₂ (30) S ₇₈ (30) S ₈₄ (30)	CH ₃ déf.dégén.
	1479	S ₇₅ (30) S ₈₁ (30) S ₈₇ (30)	CH ₃ déf.dégén.
1212	1212	S ₇₃ (13) S ₇₆ (13) S ₈₉ (19) S ₉₂ (19)	CC ₃ val.dégén. + CH ₃ rot.dégén.
	1211	S ₇₃ (11) S ₇₆ (13) S ₈₉ (19) S ₉₂ (19)	CC ₃ val.dégén. + CH ₃ rot.dégén.
	1058	S ₇₉ (46) S ₈₅ (46)	CH ₃ rot.dégén.
	1058	S ₈₂ (46) S ₈₈ (46)	CH ₃ rot.dégén.
	1018	S ₇₆ (30) S ₈₂ (30) S ₈₈ (30)	CH ₃ rot.dégén.
	1018	S ₇₃ (30) S ₇₉ (30) S ₈₅ (30)	CH ₃ rot.dégén.
943	937	S ₇₃ (15) S ₇₆ (15) S ₈₉ (23) S ₉₂ (23)	CC ₃ val.dégén. + CH ₃ rot.dégén.
	937	S ₇₃ (15) S ₇₆ (15) S ₈₉ (23) S ₉₂ (23)	CC ₃ val.dégén. + CH ₃ rot.dégén.
	828	S ₁₀₃ (74) S ₁₀₈ (25)	cyc [τ(C-O), HI, τ(C=O)]
	801	S ₁₀₄ (46) S ₁₀₆ (53)	cyc [τ(C-O), HI, τ(C=O)]
	580	S ₉₁ (24) S ₉₄ (24) S ₁₀₄ (18) S ₁₀₆ (23)	CC ₃ rot.dégén. + cyc
	562	S ₉₁ (21) S ₉₄ (21) S ₁₀₈ (48)	cyc + CC ₃ rot.dégén.
	386	S ₉₀ (43) S ₉₃ (43)	CC ₃ déf.dégén.
384	382	S ₉₀ (44) S ₉₃ (44)	CC ₃ déf.dégén.
302	304	S ₉₁ (20) S ₉₄ (20) S ₁₀₄ (20) S ₁₀₆ (15)	CC ₃ rot.dégén. + cyc
287	281	S ₉₁ (11) S ₉₄ (11) S ₉₆ (19) S ₁₀₀ (19) S ₁₀₈ (19)	torsion C-C + CC ₃ rot.dégén. + cyc
263	266	S ₉₇ (50) S ₉₈ (50)	torsion C-C
	266	S ₁₀₁ (50) S ₁₀₂ (50)	torsion C-C
256	260	S ₁₀₀ (31) S ₁₀₁ (33) S ₁₀₂ (33)	torsion C-C
	260	S ₉₆ (31) S ₉₇ (33) S ₉₈ (33)	torsion C-C
	258	S ₉₆ (28) S ₁₀₀ (28)	torsion C-C
	241	S ₉₁ (12) S ₉₄ (12) S ₉₆ (14) S ₁₀₀ (14) S ₁₀₈ (30)	cyc + torsion C-C + CC ₃ rot.dégén.
	129	S ₉₅ (23) S ₉₉ (23) S ₁₁₀ (47)	cyc + torsion C-C
	105	S ₁₀₉ (75)	cyc [τ(C=O), τ(C-O) et τ]
	91	S ₉₅ (41) S ₉₉ (41) S ₁₀₉ (17)	torsion C-C + cyc
	37	S ₉₅ (19) S ₉₉ (19) S ₁₀₇ (11) S ₁₁₀ (49)	cyc + torsion C-C
	32	S ₁₀₇ (77) S ₁₀₈ (10)	cyc [HI et τ(C-O)]

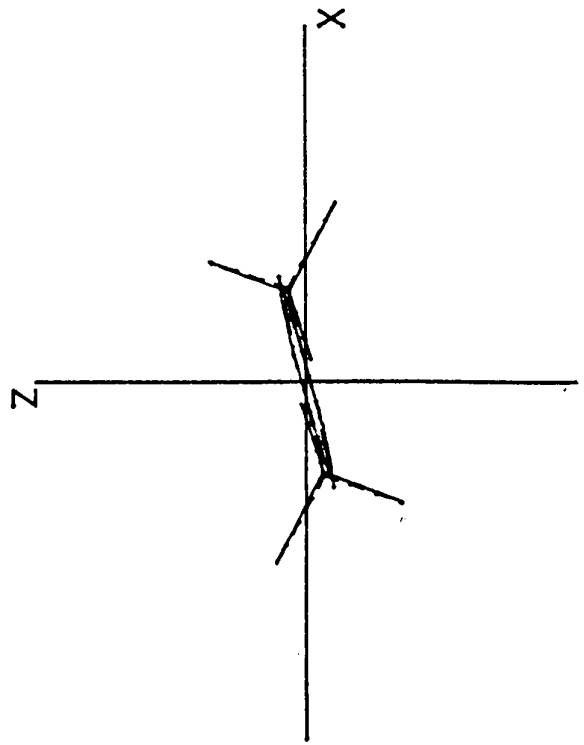
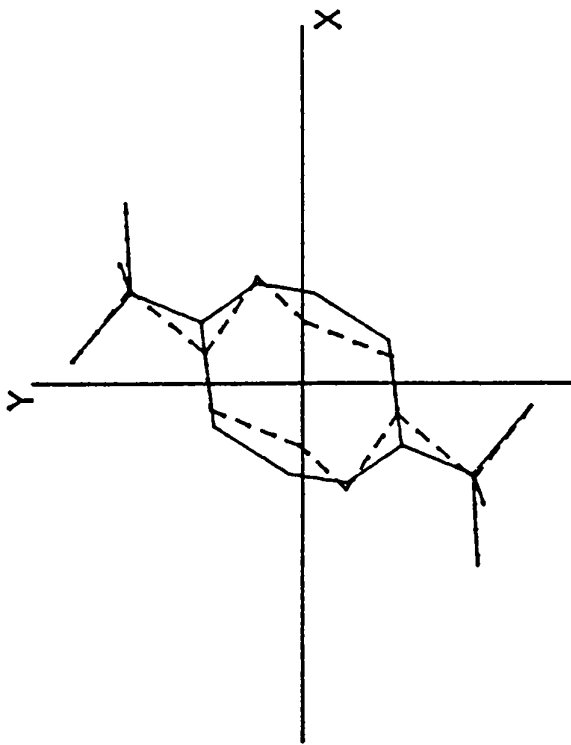
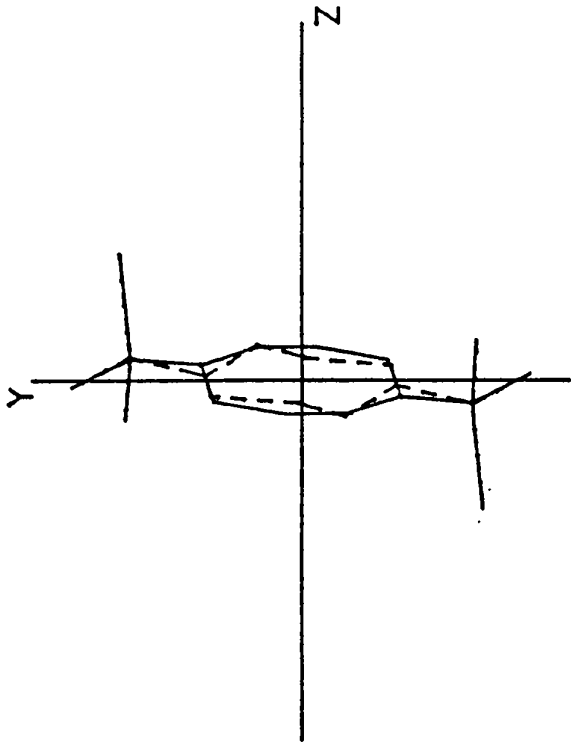


Fig. 7.2a

ACIDE PIVALIQUE

FREQUENCE: 1659.71 cm⁻¹

AMPLIFICATION: 20

V_C = 0 9

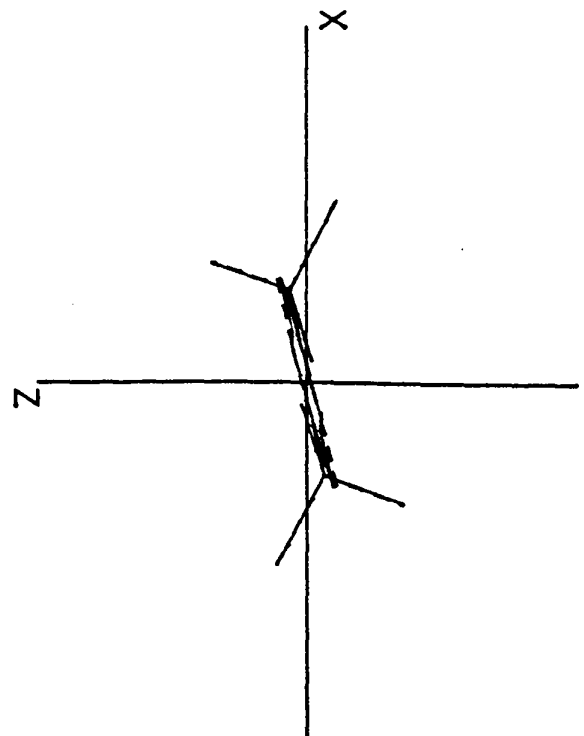
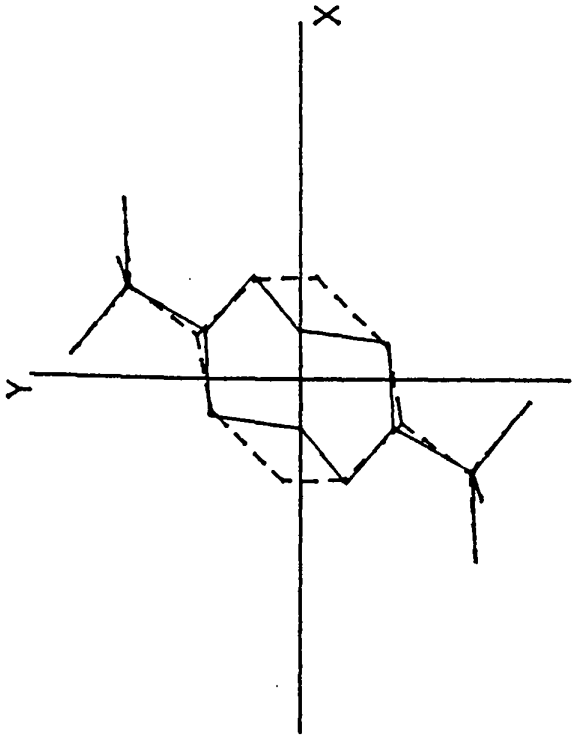
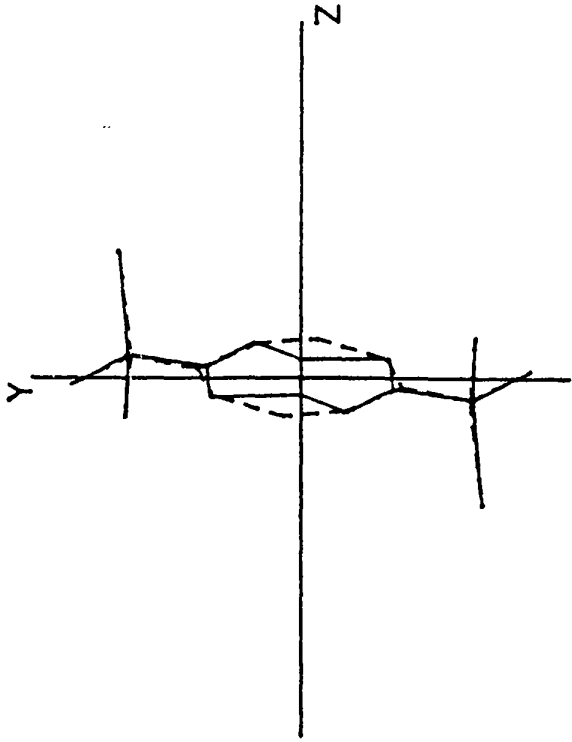


Fig. 7.2b

ACIDE PIVALIQUE

FREQUENCE: 1433.02 cm-1

AMPLIFICATION: 10

δ_{C-O-H}

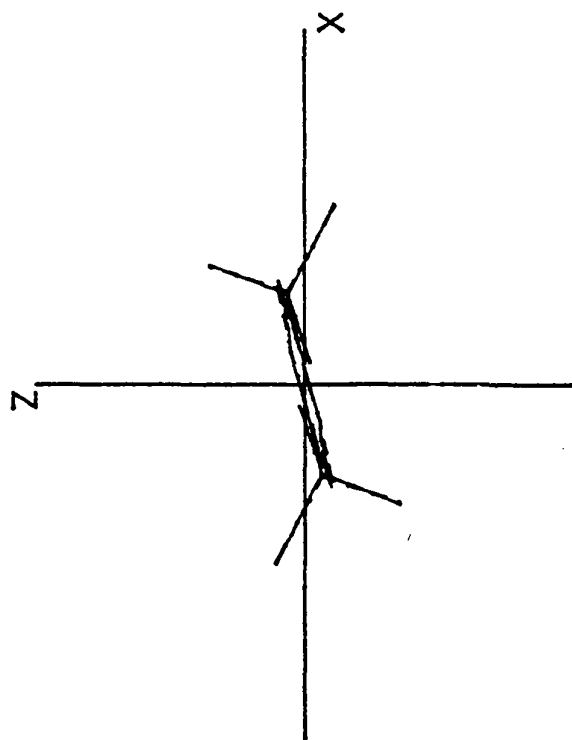
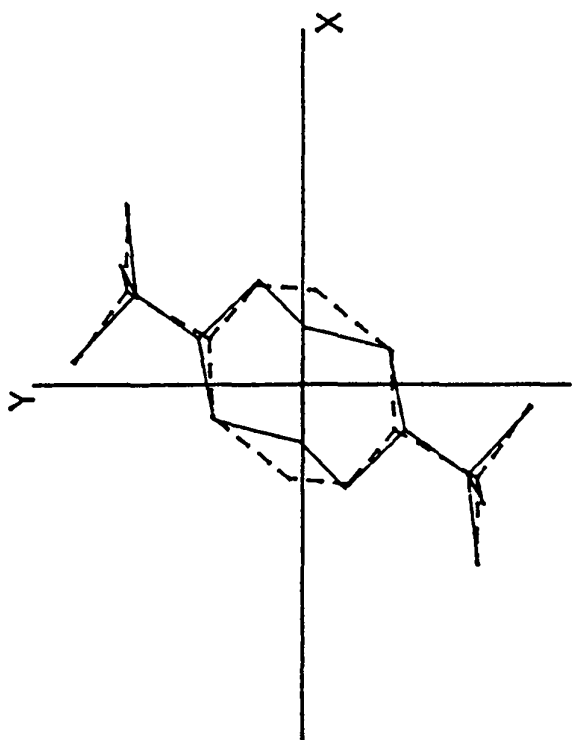
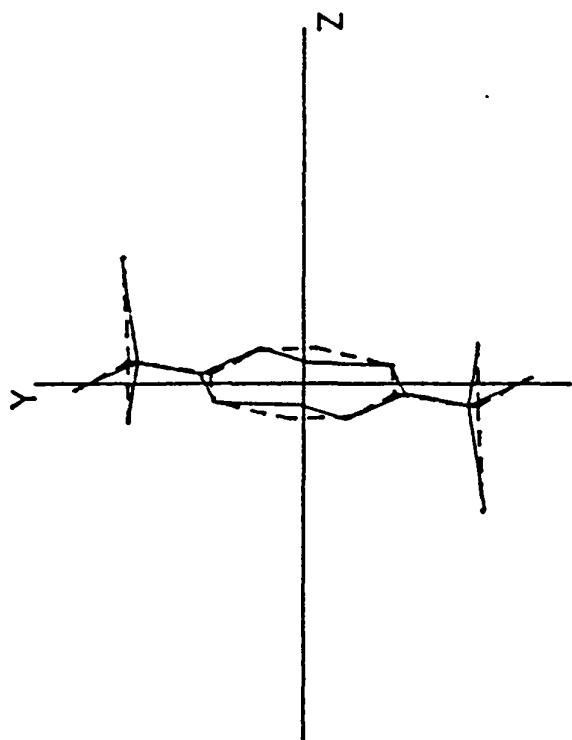


Fig. 7.2c

ACIDE PIVALIQUE

FREQUENCE: 1298.43 cm-1

AMPLIFICATION: 10

V_{C-O} 9

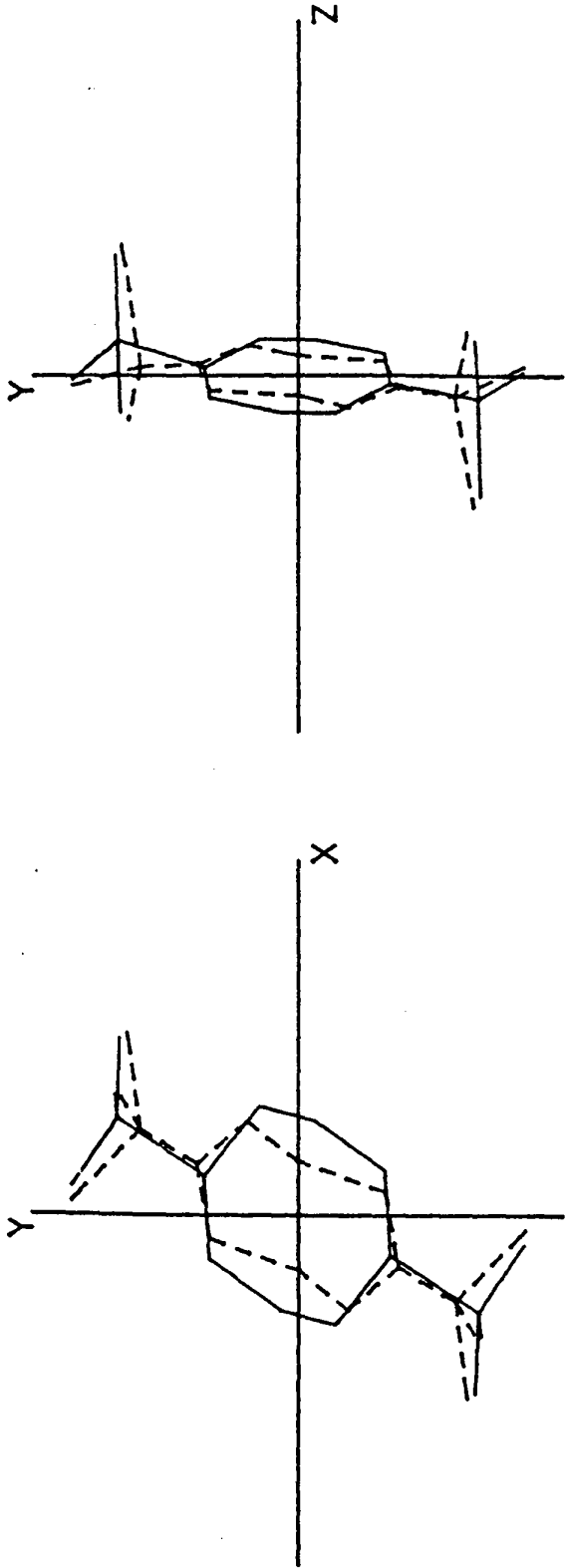


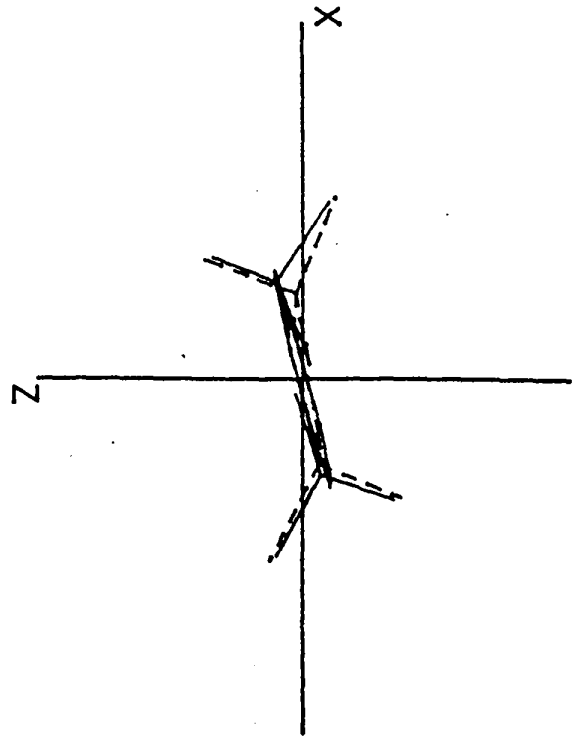
Fig. 7.2d

ACIDE PIVALIQUE

FREQUENCE: 882.23 cm⁻¹

AMPLIFICATION: 20

V_{C₁-C₂} g



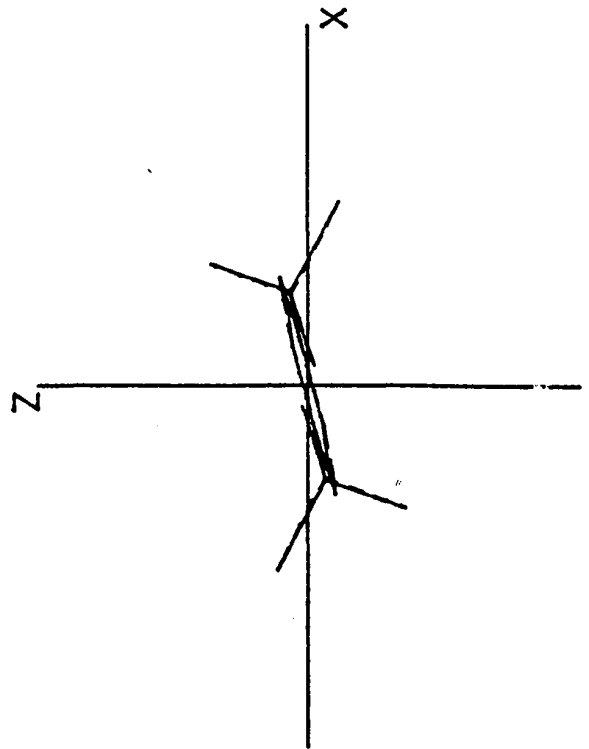
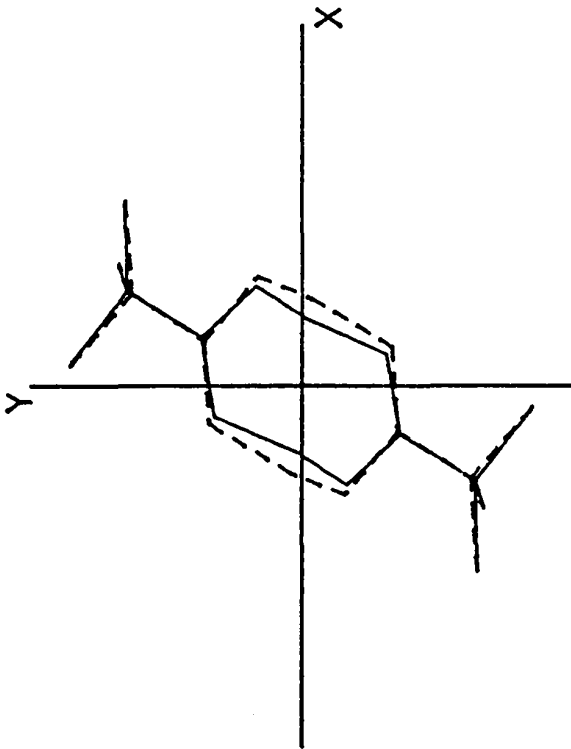
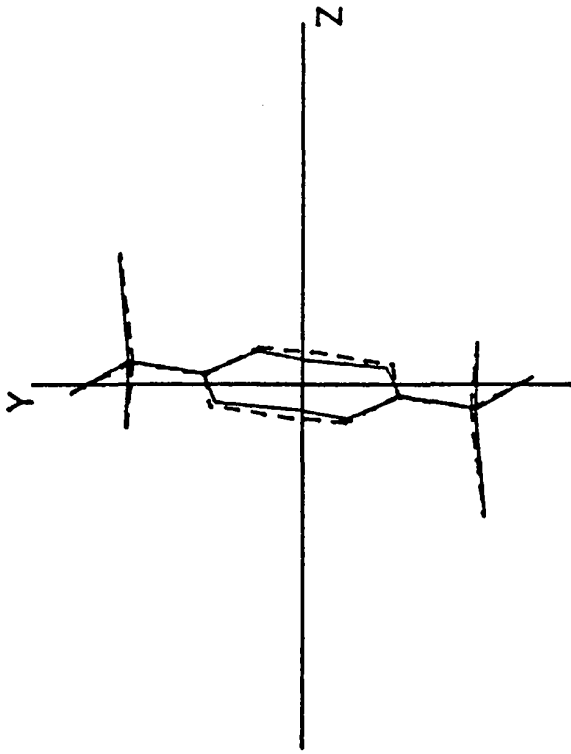


Fig. 7.2e

ACIDE PIVALIQUE

FREQUENCE: 766.44 cm⁻¹

AMPLIFICATION: 5

$$\delta_{O-C=O}$$

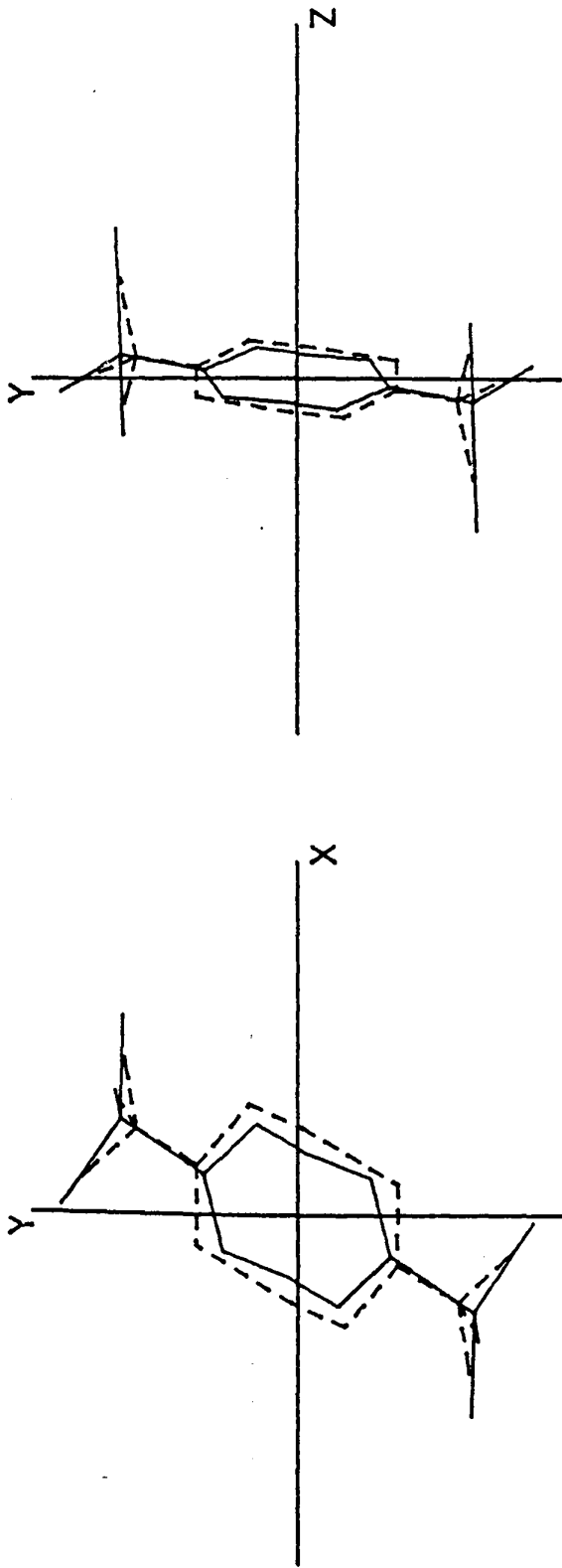


Fig. 7.2f

ACIDE PIVALIQUE

FREQUENCE: 596.18 cm^{-1}

AMPLIFICATION: 20

V_{C-C}

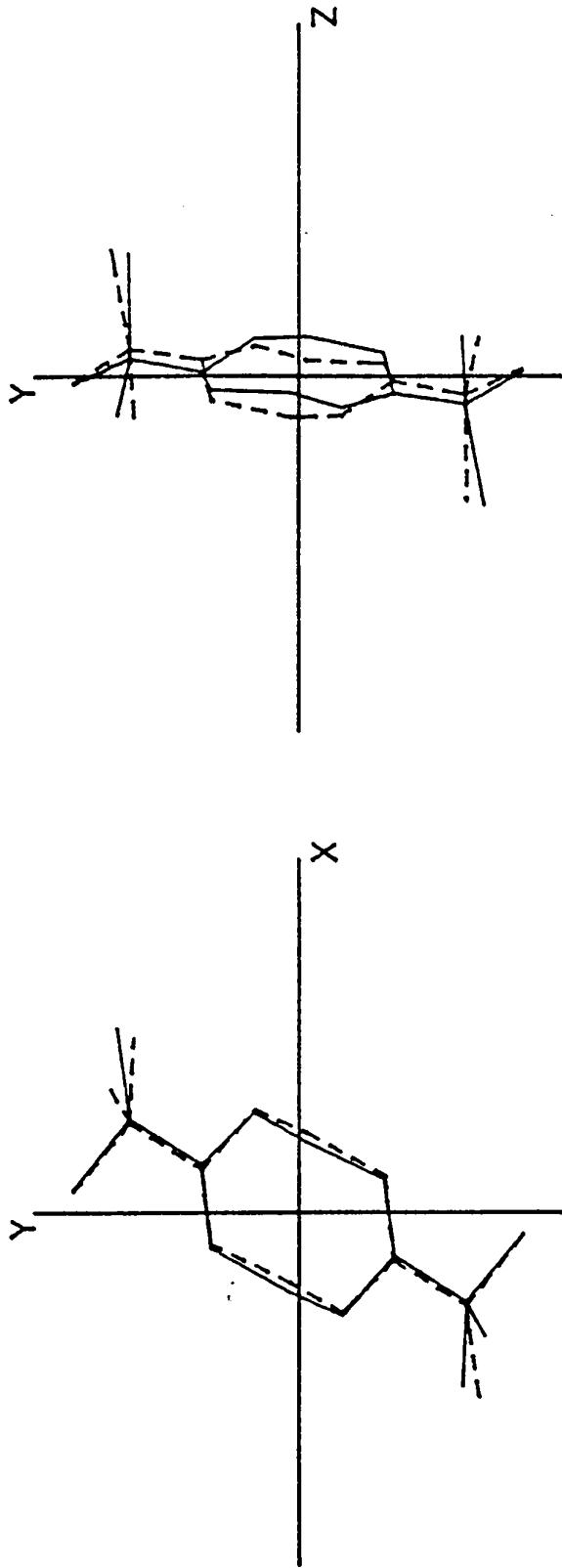


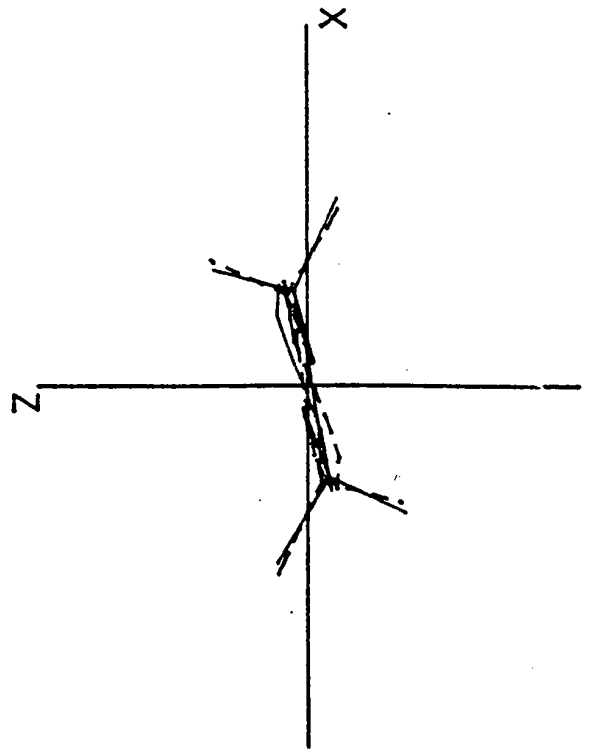
Fig. 7.28

ACIDE PIVALIQUE

FREQUENCE: 281.41 cm⁻¹

AMPLIFICATION: 5

T_{C-C}



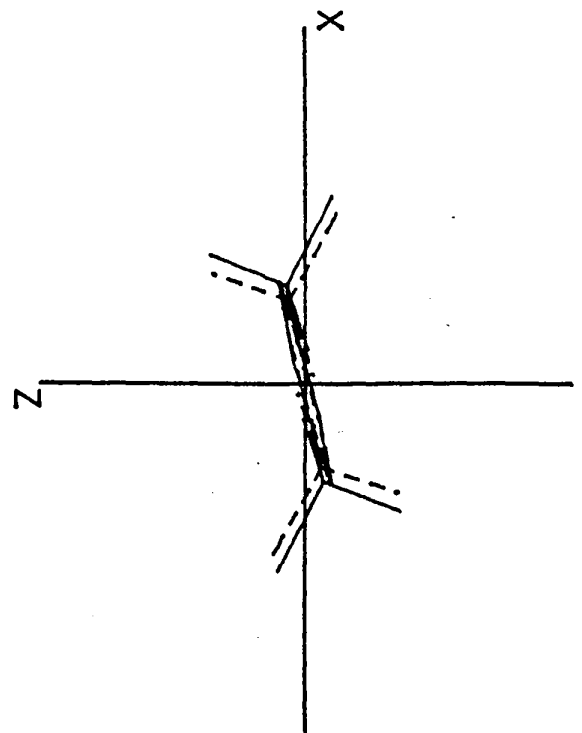
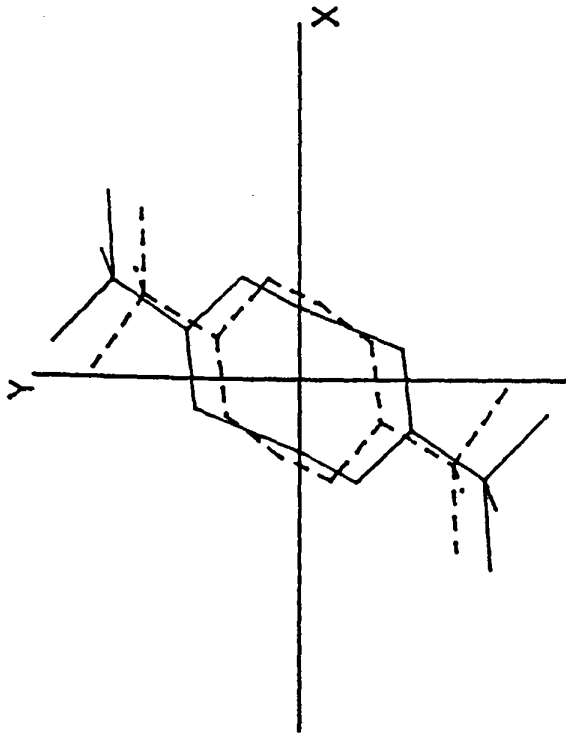
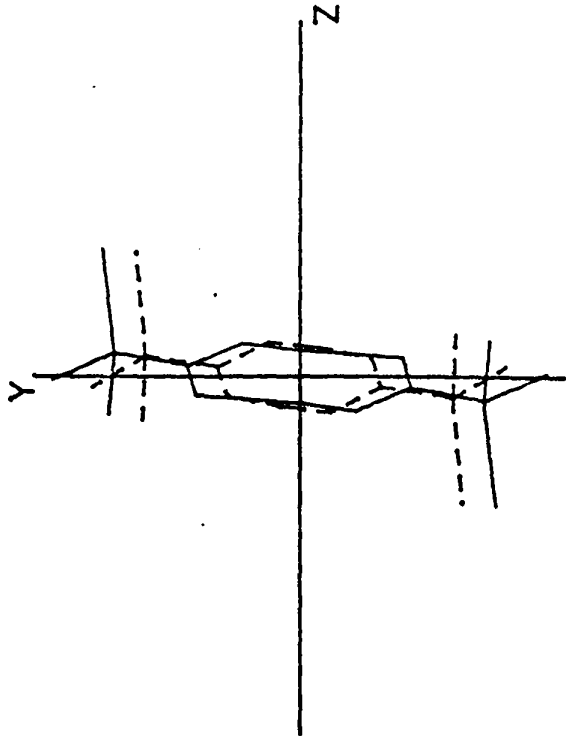


Fig. 7.2h

ACIDE PIVALIQUE

FREQUENCE: 126.52 cm⁻¹

AMPLIFICATION: 5

$V_{O-H \cdots O}$

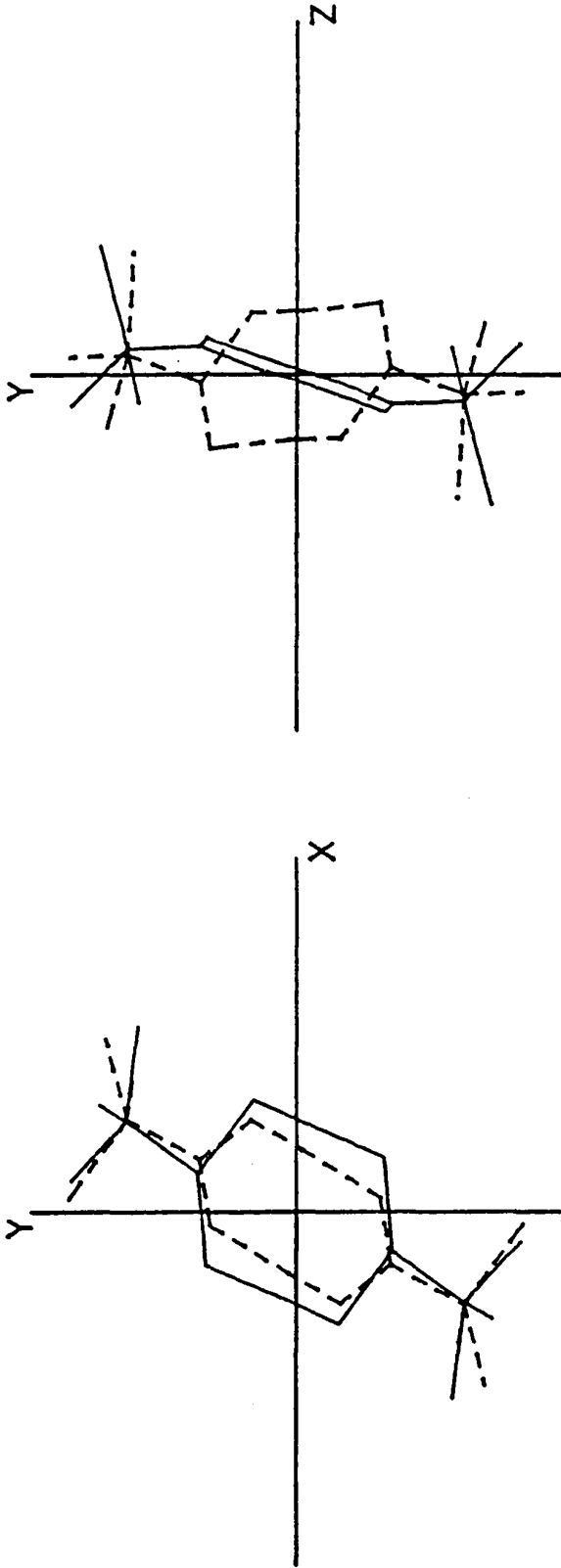


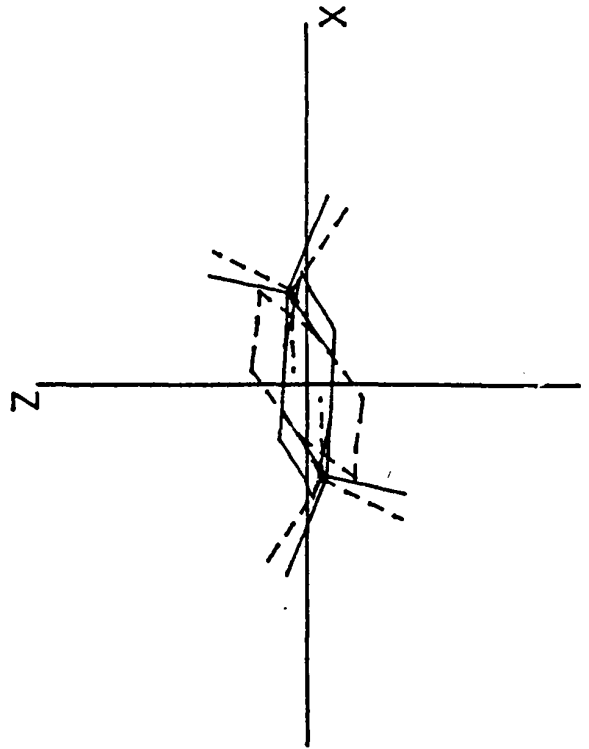
Fig. 7.21

ACIDE PIVALIQUE

FREQUENCE: 90.64 cm⁻¹

AMPLIFICATION: 5

T_{C₁-C₂}



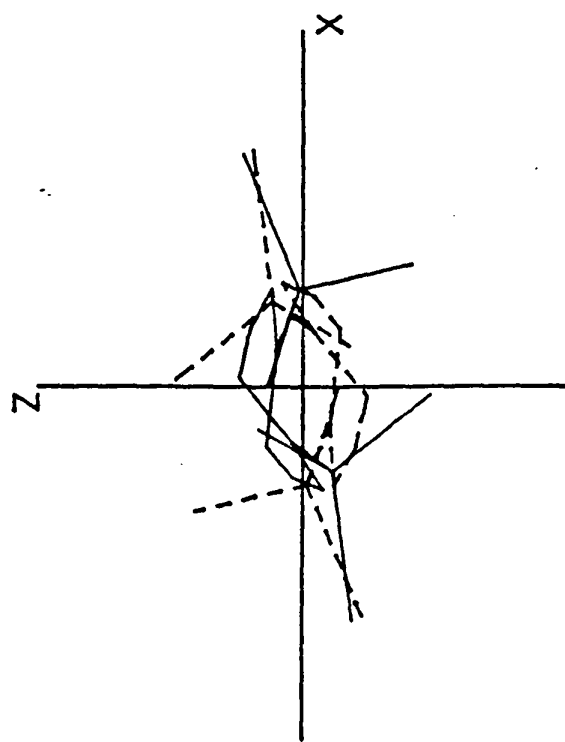
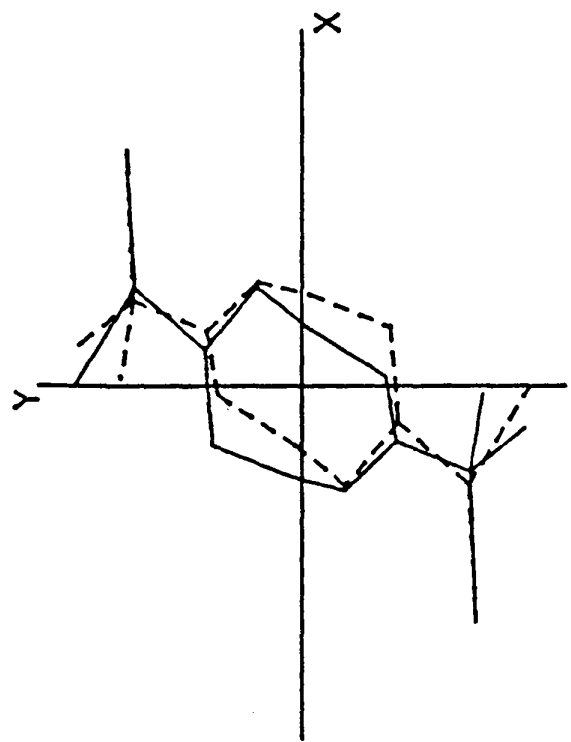
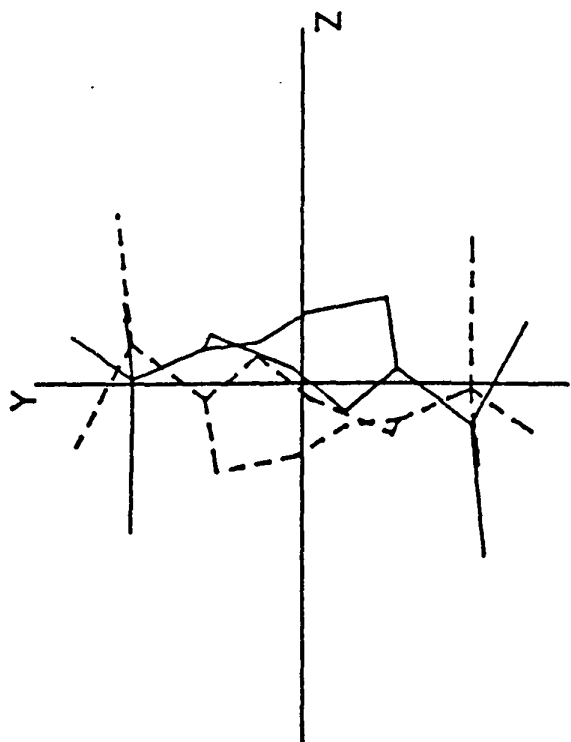


Fig. 7.2j

ACIDE PIVALIQUE

FREQUENCE: 37.17 cm⁻¹

AMPLIFICATION: 5

T_{C₁-C₂}

7.6. DISCUSSION

L'analyse en coordonnées normales de l'acide pivalique a donc permis de proposer :

- une attribution complète des différentes raies expérimentales et ceci pour toutes les variétés isotopiques de d_0 à d_{10}
- un jeu de valeurs de constantes de force pour une molécule de symétrie C_{2h} constituée par deux ensembles de symétrie C_{3v} (t.butyle) associés à un ensemble cyclique plan (C_s) commun à tous les acides carboxyliques liés par double liaison hydrogène.

De ce double point de vue les résultats proposés pourront donc servir de point de départ à l'étude d'autres molécules comportant ces groupements.

Un autre intérêt naît de l'accès à des informations de bonne qualité sur les raies de très basses ou basses fréquences.

Le calcul, comme on pouvait s'y attendre pour un dimère de ce type, conduit à des fréquences internes très basses (32 cm^{-1} pour d_0).

Pour les phases liquide et plastique, on a vu qu'il est impossible d'extraire les raies expérimentales de très basse fréquence de "l'aile" de la raie Rayleigh. Dans la phase cristalline basse température par contre, on a noté le nombre important de raies dans le domaine $0 - 300 \text{ cm}^{-1}$.

Comme on le voit dans le tableau (7.7.b) des raies A" pour le produit d_0 , les raies calculées à 266 et 260 cm^{-1} et la raie à 91 cm^{-1} sont respectivement des torsions τ (C-C) et τ (C_1-C_2) quasi pures des groupements méthyles et t.butyles. Un calcul simple conduit à des hauteurs de barrière de potentiel respectives de $3,75$ et $4,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (soit $15,7$ et $20,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ou $6,4$ et $8,2 \text{ RT}$ à température ambiante) pour des rotations d'ordre 3 échangeant des positions indiscernables.

En effet, dans l'hypothèse où ces rotations internes correspondent à une énergie potentielle de rotation V tel que

$$2V = V_n (1 - \cos n\psi)$$

où V_n est la barrière de potentiel,

φ représente l'angle de rotation et

n est le nombre de symétrie interne du groupe de rotation, et pour des mouvements de faible amplitude il vient (7)

$$V_n \text{ (kcal.mol}^{-1}\text{)} = 287,9 \cdot \frac{F}{n^2} \text{ (mdyne. } \dot{\text{A}}\text{rad}^{-2}\text{)}$$

avec F valeur de la constante de force de la torsion considérée.

La valeur $V_{3M} = 15,7 \text{ kJ.mole}^{-1}$ pour la torsion des méthyles dans un potentiel à trois puits séparés de 120° est comparable à celles données pour d'autres substances présentant un groupement triméthyl en phase solide non plastique et en particulier celle ($16,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$) relative au 2-méthylpropane $(\text{CH}_3)_3\text{-C-H}$ (8).

La RMN (9) donne d'ailleurs pour l'acide pivalique une barrière de $16,75 \text{ kJ.mole}^{-1}$.

La valeur $V_{3B} = 20,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$, pour laquelle on dispose de peu de points de comparaison, en est peu éloignée et ce résultat peut constituer une première indication pour une étude des mouvements à la fois des méthyles et des t.butyles.

Notons toutefois qu'il ne s'agit que d'un calcul simplifié qui ne tient pas compte du couplage entre les trois groupements méthyles.

En résumé, outre qu'elle montre les insuffisances d'une affectation des raies, aussi soignée soit-elle, par comparaison avec les résultats obtenus sur des produits similaires (10), l'analyse en coordonnées normales permet de disposer d'un ensemble complet de renseignements sur les mouvements intramoléculaires. Cela est particulièrement intéressant dans la zone des basses fréquences où les données bibliographiques restent peu nombreuses.

Bien sûr on pourrait dire qu'en multipliant les constantes de for-

ce additionnelles, le bon accord entre les fréquences observées et calculées est inévitable : ce serait ignorer les contraintes volontairement imposées, soit :

- n'utiliser que des constantes voisines des valeurs trouvées pour des composés plus simples

- assurer un accord pour l'ensemble des raies de quatre variétés isotopiques.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 7

1. Shimanouchi T. J. Pure Appl. Chem. 7 (1963) 131
2. Computer Programs for Normal Coordinate Treatment of Polyatomic Molecules, Tokyo, Japon (1968)
3. Y. Ogawa Communication privée
4. Huvenne J.P., Thèse. Université de Lille I (1979)
5. Shimanouchi T. The molecular force field dans "Physical Chemistry" édité par Eyring H., Anderson D et Jost W., Vol. 4, Chap. 6, p.233 Ac. Press London (1970)
6. Vergoten G., Thèse. Université de Lille I (1977)
7. Tranquille M., Thèse. Université de Bordeaux (1975)
8. Durig J.R., Craven S.M. et Harris W.C., Vibr. Spectra and Struct. 1 (1972), 73
9. Albert S., Gutowsky M.S et Ripmeester J.A.
J. Chem. Phys. 64/8 (1976) 3277
10. Longueville W. et Fontaine H., J. Raman Spectry 7 (1976), 238

PARTIE .D

DIFFUSION QUASI ELASTIQUE DES NEUTRONS

CHAPITRE 8 THÉORIE GÉNÉRALE, MODÈLES

8.1. INTRODUCTION

Les principaux résultats sur la dynamique de l'acide pivalique évoqués ci-dessus et notamment ceux dûs à la résonance magnétique nucléaire ($\tau_{\text{tumbling}} \approx 2.10^{-9}$ s) (1) et à la diffusion Raman ($\Delta H_{\text{méthyl}} \approx 16,3$ k J.mole⁻¹) (2) incitent fortement à utiliser la technique de la diffusion neutronique incohérente quasi élastique (IQNS) sur des appareils dont la gamme instrumentale et la résolution doivent permettre de confirmer, infirmer, prolonger ou affiner nettement les travaux antérieurs.

L'étude par cette technique de la densité d'état des fréquences de vibrations visibles et normalement connectées aux raies de basse fréquence Raman présente par ailleurs un intérêt certain.

Dans cette partie nous allons examiner les différents modèles qui nous seront utiles par la suite, dans le cadre de la théorie générale de l'IQNS.

Les modèles doivent rendre compte :

- des mouvements des tertibutyles
- des mouvements des méthyles
- du retournement du cycle
- de la réorientation de la molécule complète
- de la rupture des dimères, de la réorientation des monomères et de leur "recombinaison"

Les t.butyles et les méthyles effectuant des rotations autour de leur axe de symétrie nous commenceront par envisager des modèles de sauts réorientationnels uniaxiaux, soit indépendants, soit corrélés avec application de la théorie des groupes.

Nous avons également mis en place un modèle de sauts pour les orientations des dimères et des monomères après rupture des dimères.

8.2. DIFFUSION NEUTRONIQUE QUASIELASTIQUE INCOHERENTE

Cette technique constitue un moyen puissant d'étude des mouvements des protons individuels. De là on atteint la dynamique de groupements

moléculaires ou de molécules hydrogénés, de corps organiques notamment.

Soit un ensemble de neutrons de vecteur d'onde incident \vec{k}_0 et N diffuseurs cohérents placés sur leurs parcours. Le nombre de neutrons diffusés alors dans l'angle solide élémentaire $d\Omega$ autour de la direction moyenne \vec{k} et dont l'énergie a évolué de $\hbar\omega$ est proportionnel à la section efficace incohérente soit :

$$\frac{d^2 \sigma(\vec{k}, \vec{k}_0)}{d\Omega d\omega} = \frac{k}{k_0} \sum_{j=1}^N \sigma_{inc}^j S_{inc}^j(\vec{Q}, \omega) \quad (8.1)$$

où σ_{inc}^j , S_{inc}^j et \vec{Q} sont respectivement :

- la section efficace de diffusion incohérente pour l'atome j
- la fonction de diffusion incohérente également pour l'atome j
- le vecteur de diffusion $\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}_0$

Si l'on définit une fonction de diffusion incohérente normalisée moyenne sur l'ensemble des atomes de la molécule alors on peut écrire

$$\frac{d^2 \sigma(\vec{k}, \vec{k}_0)}{d\Omega d\omega} = \frac{k}{k_0} \cdot N \cdot \sigma_{inc} \cdot S_{inc}(\vec{Q}, \omega) \quad (8.2)$$

avec $\sigma_{inc} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{j=1}^N \sigma_{inc}^j$

Dans une molécule organique on peut négliger les sections efficaces incohérentes des isotopes du carbone et d'oxygène devant celles des isotopes de l'hydrogène.

Pour l'acide pivalique, si l'on appelle $S_{TB}(\vec{Q}, \omega)$ la fonction de diffusion incohérente normalisée moyenne pour un hydrogène ou un deutérium du t-butyl et $S_A(\vec{Q}, \omega)$ la fonction équivalente pour le proton acide, on aboutit aux fonctions :

$S_{inc}^0(\vec{Q}, \omega)$, $S_{inc}^1(\vec{Q}, \omega)$, $S_{inc}^9(\vec{Q}, \omega)$ et $S_{inc}^{10}(\vec{Q}, \omega)$ respectivement pour les variétés isotopiques d_0 , d_1 , d_9 et d_{10} :

$$S_{inc}^0(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{10} (9 \cdot S_{TB}^H(\vec{Q}, \omega) + S_A^H(\vec{Q}, \omega)) \quad (8.3a)$$

$$S_{inc}^1(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{9 \cdot \sigma_{inc}^H + \sigma_{inc}^D} (9 \cdot \sigma_{inc}^H \cdot S_{TB}^H(\vec{Q}, \omega) + \sigma_{inc}^D \cdot S_A^D(\vec{Q}, \omega)) \quad (8.3b)$$

$$S_{inc}^9(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{\sigma_{inc}(H) + 9 \cdot \sigma_{inc}(D)} (9 \cdot \sigma_{inc}(D) \cdot S_{TB}^D(\vec{Q}, \omega) + \sigma_{inc}(H) \cdot S_A^H(\vec{Q}, \omega)) \quad (8.3 c)$$

$$S_{inc}^{10}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{10} (9 \cdot S_{TB}^D(\vec{Q}, \omega) + S_A^D(\vec{Q}, \omega)) \quad (8.3 d)$$

où $\sigma_{inc}(H) = 79,7$ barns et $\sigma_{inc}(D) = 2$ barns sont les sections efficaces incohérentes pour l'hydrogène et le deutérium respectivement.

On voit que le second terme de $S_{inc}^1(Q, \omega)$ peut être négligé devant le premier et la diffusion de variété d_1 sera surtout sensible à la dynamique du groupement t-butyl.

De la même façon, la combinaison des deux dernières équations peut laisser espérer une approche (non triviale) de la dynamique du proton acide.

Les protons d'une molécule peuvent être impliqués dans

- des vibrations propres à la molécule ou à certains de ses groupements d'atomes
- des sauts réorientationnels de tout ou partie de la molécule
- des vibrations de réseau : déplacements collectifs des (ou autour des) centres de masse de molécules constituées en réseau cristallin

L'autodiffusion moléculaire est trop lente (1,3,4,5) pour être prise en compte ici.

Si l'on s'intéresse à la seule partie quasiélastique du spectre expérimental et si l'on suppose que les divers mouvements sont découplés on peut écrire la fonction de diffusion incohérente relative à un atome :

$$S_{inc}^j(\vec{Q}, \omega) = S_{inc}^{j,R}(\vec{Q}, \omega) \cdot e^{-2W} + S_{inc}^{j,I}(\vec{Q}, \omega) \quad (8.4)$$

où le terme exponentiel est le facteur de Debye Waller.

Ce facteur et la fonction de diffusion incohérente inélastique

$S_{inc}^{j,I}(\vec{Q}, \omega)$ prennent en compte les vibrations moléculaires et de réseau. Le terme inélastique $S_{inc}^{j,I}(\vec{Q}, \omega)$ est généralement calculé en utilisant une densité d'état de Debye (6,7) et en se limitant au processus à un phonon.

Malheureusement dans le cas de l'acide pivalique où l'aile de la raie Rayleigh est très importante ce calcul ne convient pas. Nous verrons par la suite comment on peut en tenir compte.

La fonction de diffusion incohérente de rotation $S_{inc}^R(\vec{Q}, \omega)$ concerne les mouvements de réorientation moléculaire : c'est la transformée de Fourier de la fonction intermédiaire de diffusion incohérente de rotation $I_{inc}^R(\vec{Q}, \omega)$. On a donc :

$$S_{inc}^R(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int I_{inc}^R(\vec{Q}, t) \cdot e^{-i\omega t} dt \quad (8.5)$$

avec

$$I_{inc}^R(\vec{Q}, t) = \sum_{\Omega_0} \sum_{\Omega} \exp(i\vec{Q} \cdot (\vec{r}(\Omega) - \vec{r}(\Omega_0))) \cdot P(\Omega, \Omega_0, t) \cdot P(\Omega_0) \quad (8.6)$$

où Ω_0 et Ω correspondent aux orientations d'équilibre initiales et finales de la molécule

\vec{r} est le vecteur de position de l'atome considéré

$P(\Omega_0)$ est la répartition des orientations initiales

$P(\Omega, \Omega_0, t)$ est la probabilité conditionnelle de trouver, à l'instant t , la molécule dans l'orientation Ω si elle était Ω_0 à l'instant $t = 0$

Le calcul de $P(\Omega, \Omega_0, t)$ dépend fortement du modèle dynamique utilisé : diffusion rotationnelle isotrope ou uniaxiale, rotation libre ou empêchée, sauts réorientationnels entre N positions d'équilibre bien définies.

Nous allons maintenant calculer les fonctions $S_{inc}^R(\vec{Q}, \omega)$ pour diverses combinaisons possibles de réorientations partielles ou totales de la molécule.

Les calculs seront menés dans l'hypothèse où le libre parcours moyen d'un neutron incident dans l'échantillon est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de ce dernier.

En d'autres termes, la diffusion multiple (8) est supposée faible : tout neutron diffusé quitte l'échantillon avant d'être diffusé à nouveau ou absorbé.

La fonction de diffusion incohérente de rotation pour les modèles de saut prend généralement la forme :

$$S_{\text{inc}}^R(\vec{Q}, \omega) = A_0(\vec{Q}) \cdot \delta(\omega) + \sum_i A_i(\vec{Q}) \cdot L_i(\omega) \quad (8.7)$$

avec $A_0(\vec{Q}) + \sum_i A_i(\vec{Q}) = 1$

Le terme $A_0(\vec{Q}) \cdot \delta(\omega)$ est la composante purement élastique. $A_0(\vec{Q})$ est souvent appelé le facteur de structure incohérent élastique (EISF). Il est porteur d'information sur la géométrie du mouvement de rotation par l'intermédiaire de la distribution spatiale moyenne du proton. Les coefficients $A_i(\vec{Q})$ sont les facteurs de structure quasiélastique. Ils sont responsables de l'élargissement des spectres expérimentaux et renseignent sur l'évolution dans le temps de la position du proton.

Les fonctions $L_i(\omega)$ sont les fonctions de Lorentz normalisées, de transfert d'énergie $\hbar \omega$

$$L_i(\omega) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (8.8)$$

Si l'on représente les mouvements par un modèle de sauts, la demi-largeur à mi-hauteur (hwhm) de ces fonctions correspond à la cadence de saut τ_i^{-1} .

8.3. MODELES DE SAUTS REORIENTATIONNELS UNIAxiaux

Ce sera par exemple le cas applicable aux protons des groupements méthyles lorsque les rotations seront de $2\pi/3$ où le cas de la rotation du cycle de $\frac{\pi}{2}$ autour d'un axe.

Dans le cas d'un échantillon polycristallin (9,10), la fonction de diffusion incohérente pour un proton susceptible de sauter en N positions d'équilibre également espacées sur un cercle d'axe donné et de rayon ρ peut s'écrire

$$S_{inc}^{Pj}(\vec{Q}, \omega) = a_0(Q) \cdot \delta(\omega) + \sum_{i=1}^{N-1} a_i(Q) \cdot \frac{1}{\pi} \frac{\tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (8.9)$$

avec

$$a_i(Q) = \frac{1}{N} \cdot \sum_{n=1}^N j_0(2 Q \rho \cdot \sin \frac{\pi n}{N}) \cdot \cos \frac{2 \pi i n}{N}$$

où $j_0(x)$ est la fonction de Bessel sphérique d'ordre zéro

$$j_0(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} \cdot J_{1/2}(x) = \frac{\sin x}{x}$$

Si seules les rotations les plus petites possibles ($\pm \frac{2\pi}{N}$) interviennent, la demi largeur à mi hauteur τ_i^{-1} de la lorentzienne i est telle que :

$$\tau_i^{-1} = 2 \cdot \sin^2 \frac{\pi i}{N} \cdot \tau^{-1} \quad (8.10)$$

où le temps de résidence τ est la durée moyenne entre deux sauts successifs d'un proton.

Si l'on envisage également des rotations multiples de $\pm \frac{2\pi}{N}$, la théorie des groupes (11,12) conduit à un temps caractéristique τ_μ tel que :

$$\tau_\mu^{-1} = \sum_{\eta} \left(1 - \frac{\chi_\mu^\eta}{\chi_\mu^e}\right) \cdot \tau_\eta^{-1} \quad (8.11)$$

η et e représentent respectivement une rotation du groupe et l'opération identité.

χ_μ^η et χ_μ^e sont les caractères correspondants pour la représentation irréductible Γ_μ . Soit le groupe cyclique C_N et ses différentes rotations η de $\frac{2\pi\eta}{N}$ avec $\eta = 1, 2, \dots, N$.

Les caractères des représentations irréductibles Γ_μ ($\mu = 1, 2, \dots, N$) sont donnés dans ce cas par :

$$\chi_{\mu}^{\eta} = e^{i \frac{2\pi}{N} \cdot \eta \mu} \quad (8.12)$$

Si l'on revient au cas des seules rotations de $\pm \frac{2\pi}{N}$, dans la mesure où la probabilité $1/2 \cdot \tau^{-1}$ d'avoir une rotation de $+\frac{2\pi}{N}$ est identique à celle d'en avoir une de $-\frac{2\pi}{N}$ le temps caractéristique dit de corrélation τ_{μ} s'écrit :

$$\tau_{\mu}^{-1} = 2 \cdot \sin^2 \frac{\pi \mu}{N} \cdot \tau^{-1} \quad (8.13)$$

expression identique à (8.10).

Les largeurs τ_i^{-1} des lorentziennes calculées dans les quatre cas $N = 3$ et $N = 6$ (protons des méthyles ou des t.butyles) et $N = 2$ et $N = 4$ (proton acide) sont données Tableau 8.1 où la valeur $\tau_0^{-1} = 0$ correspondant à la diffusion purement élastique a été chaque fois ajoutée. Cette dernière valeur correspond au cas $i = 0$ (ou $i = N$) c'est à dire au repos du proton ou a un saut le ramenant à sa position initiale.

Dans les cas de sauts de 60 ou 120° pour les protons des méthyles ou des t.butyles, ou de sauts de 90° pour le proton acide, certains temps caractéristiques τ_i sont égaux.

Si l'on appelle $A_i(Q)$ la somme des coefficients $a_i(Q)$ relatifs à la même valeur τ_i la loi de diffusion rotationnelle s'écrit :

$$S_{inc}^R(Q, \omega) = A_0(Q) \cdot \delta(\omega) + \sum_i^{N/2} A_i(Q) \cdot \frac{1}{\pi} \frac{\tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (8.14)$$

Les coefficients $A_i(Q)$ sont donnés Table 8.1 et leurs variations en fonction de $Q = |\vec{Q}|$ sont représentées fig. 8.1 à 8.3.

Si dans le cas de puits de potentiel peu profonds, on envisage que le mouvement de rotation est équivalent à un mouvement de diffusion rotationnelle, la loi de diffusion s'écrit (22,9) :

PROTON D'UN METHYL OU D'UN T-BUTYL N = 3 (120°)	
$\frac{1}{\tau_0} = 0$	$A_0(Q) = a_0(Q) = \frac{1}{3} [1 + 2j_0(Qr_M\sqrt{3})]$
$\frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_2} = \frac{1.5}{\tau}$	$A_1(Q) = a_1(Q) + a_2(Q) = \frac{2}{3} [1 - j_0(Qr_M\sqrt{3})]$
PROTON D'UN METHYL OU D'UN T-BUTYL N = 6 (60°)	
$\frac{1}{\tau_0} = 0$	$A_0(Q) = a_0(Q) = \frac{1}{6} [1 + 2j_0(Qr_M) + 2j_0(Qr_M\sqrt{3}) + j_0(2Qr_M)]$
$\frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_5} = \frac{0.5}{\tau}$	$A_1(Q) = a_1(Q) + a_5(Q) = \frac{1}{6} [2 + 2j_0(Qr_M) - 2j_0(Qr_M\sqrt{3}) - 2j_0(2Qr_M)]$
$\frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_4} = \frac{1.5}{\tau}$	$A_2(Q) = a_2(Q) + a_4(Q) = \frac{1}{6} [2 - 2j_0(Qr_M) - 2j_0(Qr_M\sqrt{3}) + 2j_0(2Qr_M)]$
$\frac{1}{\tau_3} = \frac{2}{\tau}$	$A_3(Q) = a_3(Q) = \frac{1}{6} [1 - 2j_0(Qr_M) + 2j_0(Qr_M\sqrt{3}) - j_0(2Qr_M)]$
PROTON ACIDE OU POTENTIEL A DEUX Puits N = 2 (180°)	
$\frac{1}{\tau_0} = 0$	$A_0(Q) = a_0(Q) = \frac{1}{2} [1 + j_0(2Qr_A)]$
$\frac{1}{\tau_1} = \frac{2}{\tau}$	$A_1(Q) = a_1(Q) = \frac{1}{2} [1 - j_0(2Qr_A)]$
PROTON ACIDE N = 4 (90°)	
$\frac{1}{\tau_0} = 0$	$A_0(Q) = a_0(Q) = \frac{1}{4} [1 + 2j_0(Qr_A\sqrt{2}) + j_0(2Qr_A)]$
$\frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_3} = \frac{1}{\tau}$	$A_1(Q) = a_1(Q) + a_3(Q) = \frac{1}{2} [1 - j_0(2Qr_A)]$
$\frac{1}{\tau_2} = \frac{2}{\tau}$	$A_2(Q) = a_2(Q) = \frac{1}{4} [1 - 2j_0(Qr_A\sqrt{2}) + j_0(2Qr_A)]$

Table 8.1 Largeurs des lorentziennes et facteurs de structure élastique $A_0(Q)$ et quasiélastique $A_{i \neq 0}(Q)$ pour des modèles de saut rotationnel uniaxial entre N sites pour les protons des groupements méthyl et carboxylique. Les termes $A_i(Q)$ sont calculés par (8.9). La valeur $\tau_0^{-1} = 0$ correspond à la diffusion purement élastique. Dans (8.10) ce sont les cas $i = 0$ ou $i = N$ pour lesquels le proton est fixe ou saute de 360° dans sa position d'origine.

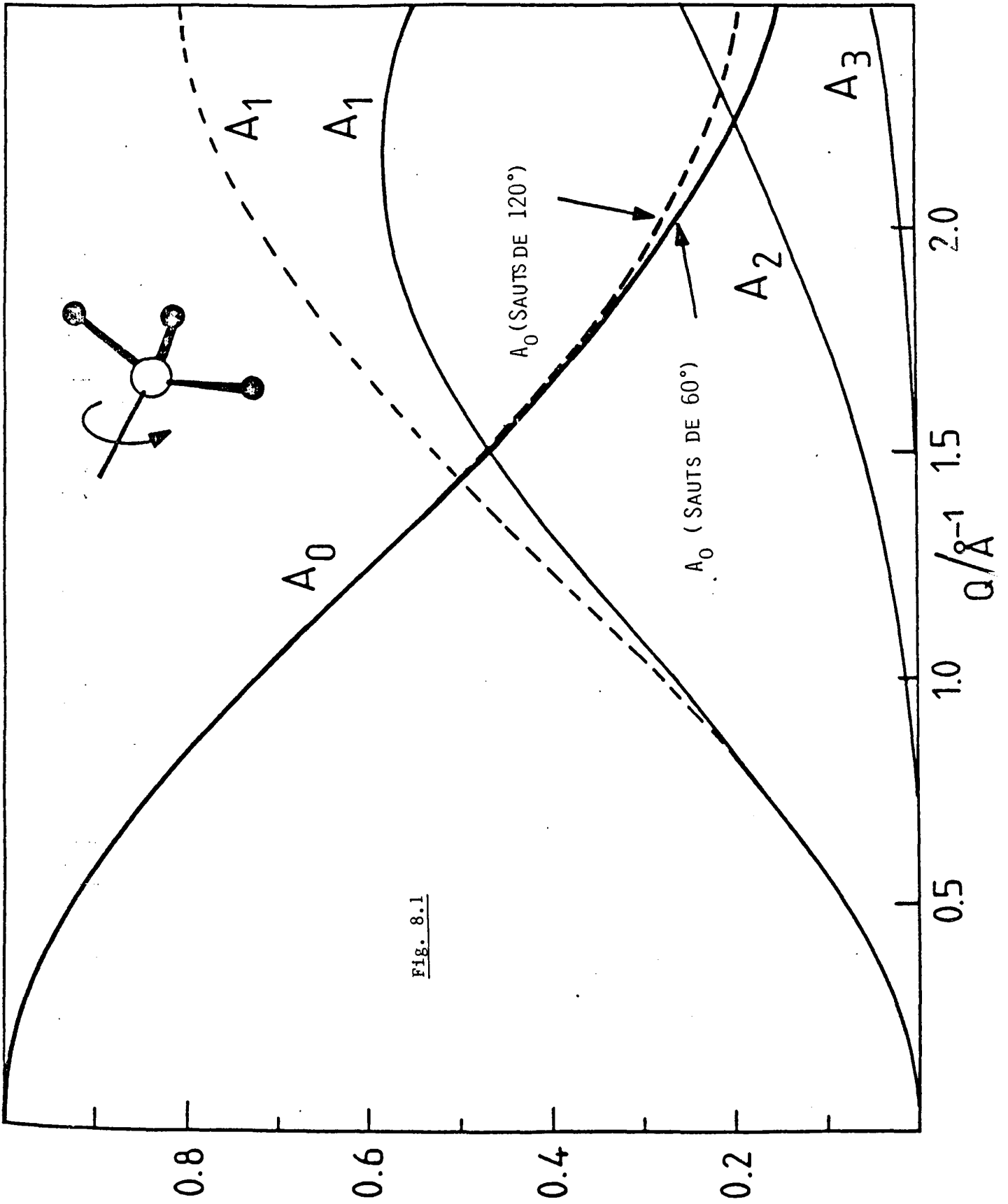


FIG. 8.1

Fig. 8.1 : Facteurs de structure élastique et quasiélastique pour les modèles M_3 et M_6

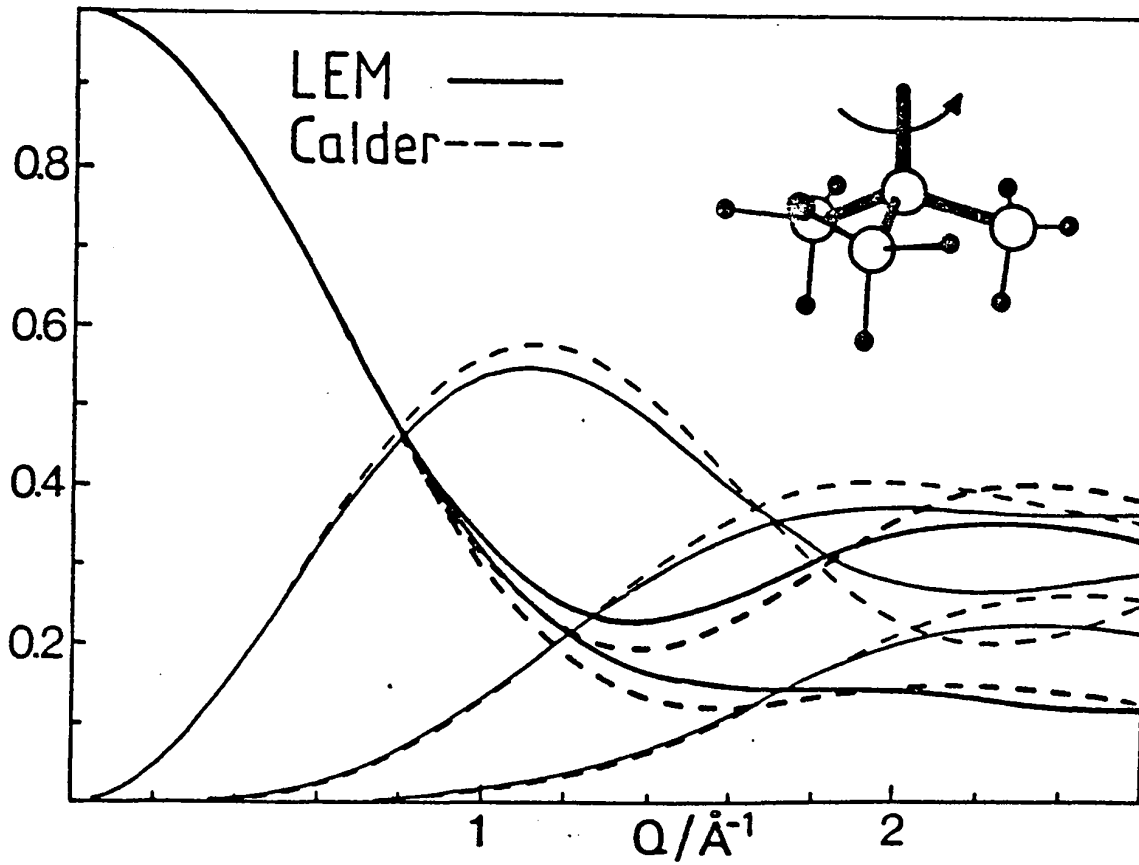


Fig. 8.2 : Facteurs de structure élastique et quasiélastique pour les modèles B_3 et B_6 (sauts uniaxiaux de 120° ou 60° pour les t-butyls du composé d_1 : cf table). Les méthyles sont fixes par rapport à leur axe)

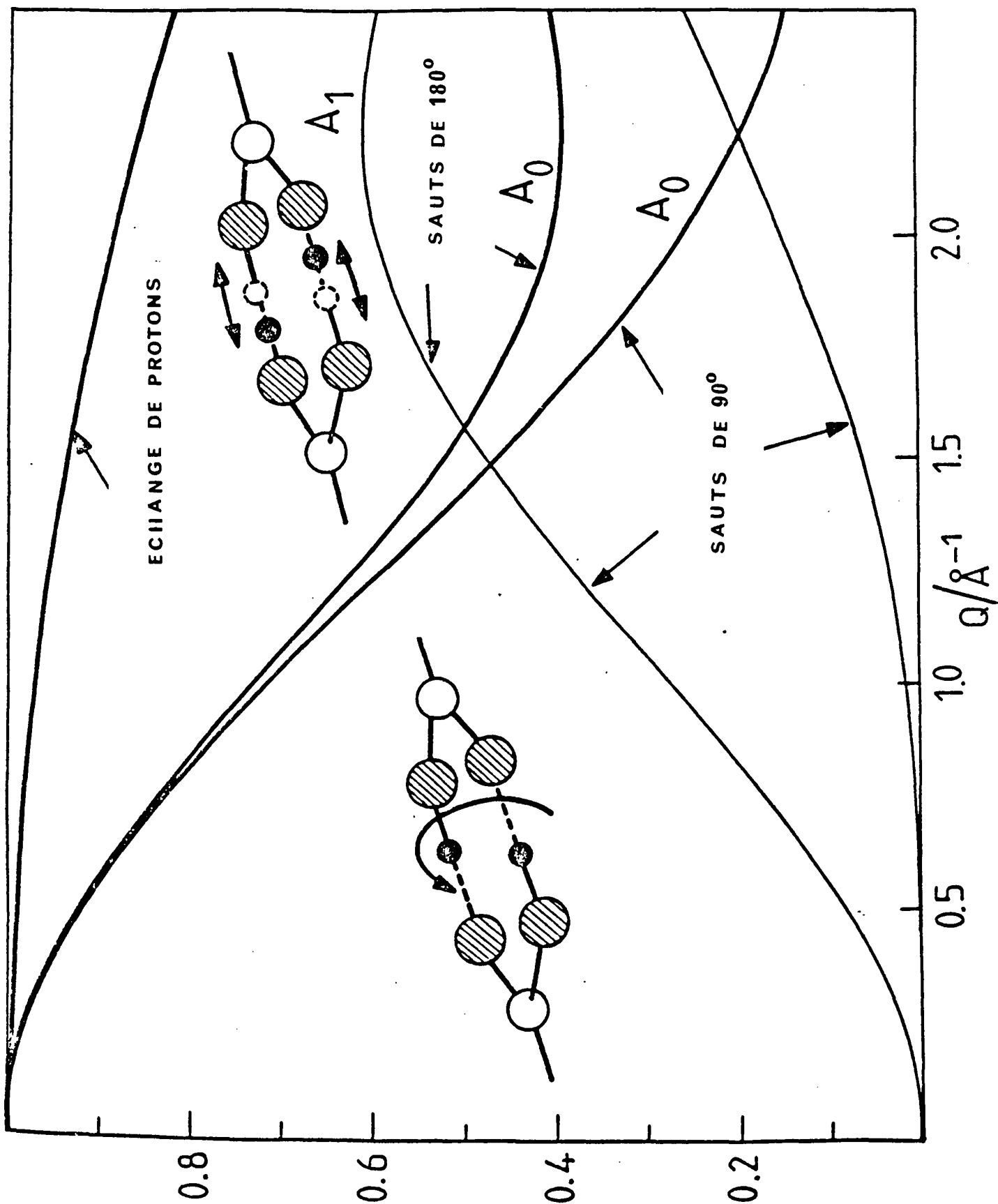


Fig. 8.3 : Facteurs de structure élastique et quasiélastique pour des sauts uniaxiaux de 180° ou 90° pour le proton acide du composé d_9 (cf table) ou dans le cas d'un mécanisme d'échange de proton

$$S_{\text{inc}}^R(\vec{Q}, \omega) = J_0^2(Q\rho \cdot \sin\beta) \cdot \delta(\omega) + 2 \sum_{l=1}^{\infty} J_l^2(Q\rho \cdot \sin\beta) \cdot \frac{1}{\pi} \frac{1^2 \cdot D_r}{4 \cdot D_r^2 + \omega^2}$$

(8.15)

où ρ , D_r , J_l et β sont respectivement :

- le rayon de giration
- la constante de diffusion rotationnelle uniaxiale
- une fonction de Bessel cylindrique de première espèce d'ordre l
- l'angle entre le vecteur de diffusion \vec{Q} et l'axe de rotation

Dans le cas d'un échantillon de poudre on n'a pas d'expression analytique tenant compte d'une moyenne sur toutes les valeurs de β et la formule (8.15) n'est pas utilisable. On utilise donc plutôt (22.9) la formule (8.14) qui donne des résultats acceptables tant que le nombre de sauts N est supérieur ou égal à 6 et que $Q \cdot \rho \ll \pi$

Compte tenu des rayons de giration des protons des groupements méthyl ($\rho_H = 0,989 \text{ \AA}$) et du proton acide ($\rho_A = 1,10 \text{ \AA}$), cette dernière condition est parfaitement satisfaite dans la gamme de l'appareil ($Q \leq 2,6 \text{ \AA}^{-1}$).

La constante de diffusion rotationnelle D_r peut alors être assimilée à la probabilité de saut $\tau_{l=1}^{-1} = \tau_1^{-1}$

$$D_r \simeq \tau_1^{-1} = \frac{2}{\tau} \cdot \sin^2 \frac{\pi}{N} \quad (8.16)$$

Si nous venons d'envisager les modèles simples de sauts et de diffusion rotationnelle susceptibles de rendre compte des mouvements de groupements moléculaires, il est évident que nous aurons à déterminer quels sont ceux qui vont effectivement intervenir dans l'acide pivalique. La réponse sera fournie par les chapitres suivants.

Pour nous rendre compte de la réalité des mouvements possibles nous pourrions cependant, dès à présent, regarder à travers la littérature les résultats obtenus pour la dynamique de composés voisins. Ce sera en particulier le cas de corps présentant :

- des groupements méthyles
- des groupements t.butyles
- des groupements carboxyliques

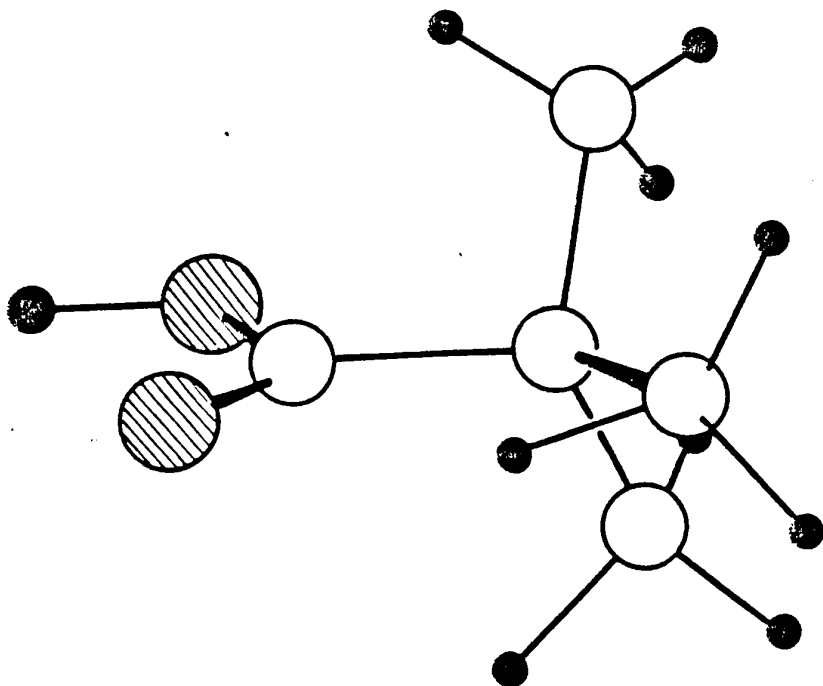
Dans le cas de l'ion triméthylloxosulfonium $(\text{CH}_3)_3\text{SO}^+$, l'élargissement quasiélastique correspond surtout à des réorientations de 120° des groupements méthyles, sans qu'il y ait modification des mouvements à la traversée des transitions de phase (13,14).

Il ne semble donc pas illogique - à priori - d'envisager une loi de diffusion pour des sauts de 120° de groupements méthyles seuls, en fonction des positions d'équilibre indiscernables des hydrogènes de ces méthyles pour des t.butyles fixes. Cela peut correspondre à un désordre dynamique de la phase basse température de l'acide pivalique ; la transition amenant pour ces méthyles soit aucun changement, soit des réorientations de 60° .

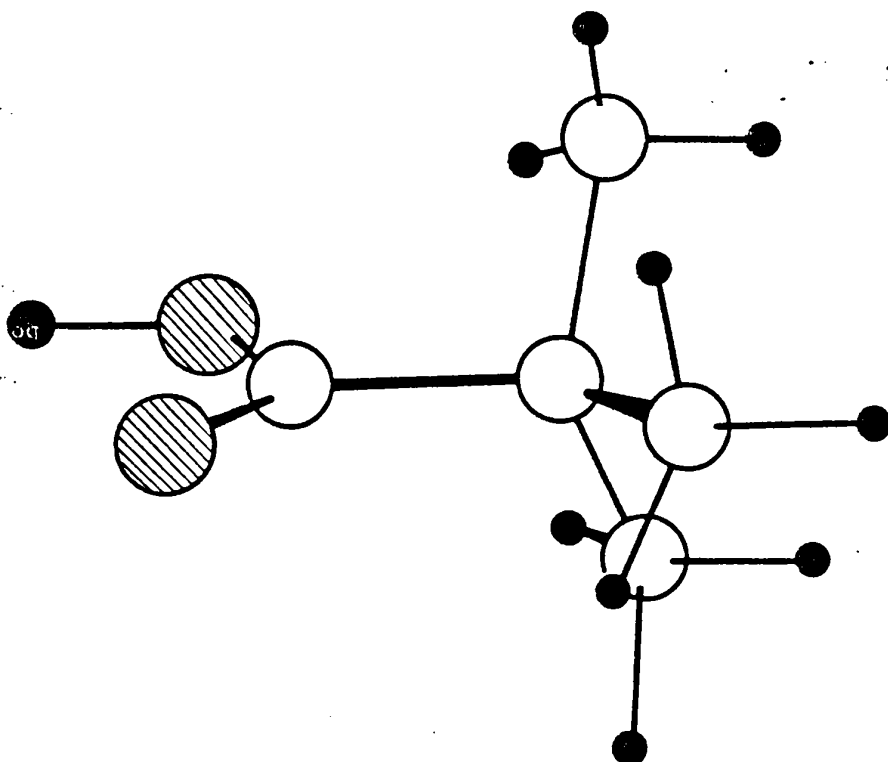
Cela dit, pour l'ion triméthylammonium $(\text{CH}_3)_3\text{-C-NH}_4^+$ (15,16) et pour le cyanure de t.butyle (17) et les halogénures de t.butyl (18,19) le temps de corrélation pour la rotation des méthyles semble plus grand que celui de la rotation des t.butyles, contrairement aux résultats antérieurs de RMN.

On peut donc aussi bien imaginer uniquement des rotations des t.butyles (les réorientations des méthyles étant cette fois trop lentes pour être visibles dans la gamme expérimentale). Notons que dans tous les cas il sera nécessaire de tenir compte du fait que si, dans la phase basse température de l'acide pivalique, la structure faite aux rayons X indique nettement une configuration LEM (20, fig. 8.4) pour les hydrogènes des méthyles, dans les phases haute température, l'autre configuration, dite CALDER (21, fig. 8.4) pourrait également intervenir.

Pour la dynamique du groupement carboxylique de l'acide pivalique, on est amené à envisager des rotations de 180° du "cycle" formé dans le dimère : ce mécanisme est par ailleurs (23) évoqué pour expliquer l'absorption IR de l'acide benzoïque $\text{H} - \text{O} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} - \varphi - \text{H}$.
Mais le comportement d'autres acides donne par ailleurs des points de comparaison intéressants :

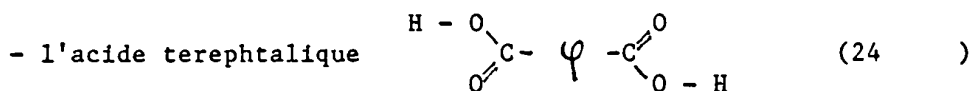


CALDER



LEM

Fig. 8.4 : Les deux conformations a priori possibles de la molécule d'acide pivalique



et



semblent présenter un mécanisme de double échange de protons entre les minima d'un potentiel à deux puits situés entre les atomes d'oxygène des liaisons hydrogène O...H-O. On sait que ce n'est pas le cas de l'acide pivalique à basse température, mais ce type de mécanisme a été envisagé pour interpréter les résultats de RMN dans le cas de l'acide benzoïque (26).

Notons enfin que les mouvements réellement observés peuvent correspondre à des réorientations simultanées de groupements imbriqués.

8.4. REORIENTATIONS SIMULTANÉES DES GROUPEMENTS METHYLES ET TERTIOBUTYLES

Si des rotations simultanées des méthyles et t.butyles interviennent, le calcul de la fonction de diffusion pourra être effectué à partir du formalisme de Rigny (11), Thibaudier et Volino (12). Ce formalisme suppose que les deux types de rotation, l'une autour d'un axe fixe (cristallographique) et l'autre autour d'un axe mobile (moléculaire) ne sont pas corrélés. Cela veut dire que dans notre cas, la probabilité par unité de temps d'une réorientation de l'un des groupements méthyles doit être indépendante de la position d'équilibre du groupement t.butyle le long de l'un des axes d'ordre 2 du cristal.

8.4.1. Calcul des temps de corrélation

La théorie de Rigny, Thibaudier et Volino conduit aux temps de corrélation :

$$\frac{1}{\tau_{\mu}} = \sum_{TB_{\nu}} \frac{1}{\tau_{TB_{\nu}}} \left(1 - \frac{\chi_{\mu}^{\nu e}}{\chi_{\mu}^{Ee}} \right) + \sum_{M_{\eta}} \frac{1}{\tau_{M_{\eta}}} \left(1 - \frac{\chi_{\mu}^{E\eta}}{\chi_{\mu}^{Ee}} \right) \quad (8.17)$$

où $\chi_{\mu}^{\nu e}$ est le caractère du produit des rotations TB_{ν} (classe ν) et M_{η} (classe η) respectivement du t.butyl et d'un méthyl dans la représentation irréductible Γ_{μ} du groupe produit.

e et E sont respectivement les opérations identité pour le groupe des rotations d'un méthyl et celui des rotations du t.butyl.

Pour le produit direct

$$\Gamma_{\mu} = \Gamma_{\mu TB} \times \Gamma_{\mu M} \quad (8.18)$$

des représentations irréductibles $\Gamma_{\mu TB}$ et $\Gamma_{\mu M}$ du groupe G_{TB} des rotations du t.butyl et du groupe G_M des rotations d'un méthyl respectivement, le caractère de cette représentation est :

$$\chi_{\mu}^{\nu\eta} = \chi_{\mu TB}^{\nu} \cdot \chi_{\mu M}^{\eta} \quad (8.19)$$

Les sommes sur TB_{ν} et M_{η} indiquent qu'il y a lieu de prendre en compte toutes les opérations des groupes correspondants.

Les temps de corrélation $\tau_{TB_{\nu}}$ et $\tau_{M_{\eta}}$ sont respectivement les temps moyens entre deux rotations consécutives TB_{ν} ou M_{η} . Si n_{ν} et n_{η} sont les nombres de rotations des classes des groupes G_{TB} et G_M et si l'on suppose que toutes les rotations de la même classe ont la même probabilité d'apparaître on peut écrire :

$$\frac{1}{\tau_{\mu}} = \sum_{\nu} \frac{n_{\nu}}{\tau_{TB_{\nu}}} \cdot \left(1 - \frac{\chi_{\mu}^{\nu e}}{\chi_{\mu}^{Ee}}\right) + \sum_{\eta} \frac{n_{\eta}}{\tau_{M_{\eta}}} \cdot \left(1 - \frac{\chi_{\mu}^{E\eta}}{\chi_{\mu}^{Ee}}\right) \quad (8.20)$$

avec des sommes sur toutes les classes.

Si l'on admet que les seules réorientations possibles s'opèrent d'une position d'équilibre à une position adjacente on trouvera Tables 8.2 à 8.4 les temps de corrélations pour trois modèles mettant en jeu différentes combinaisons de sauts de 60° ou 120° pour les groupements méthyl et t.butyl.

La combinaison très peu probable de sauts de 120° pour le méthyl avec des sauts de 60° du t.butyl n'a pas été envisagée.

8.4.2. Calcul des facteurs de structure élastique et quasi-élastique incohérents

$$\begin{array}{l}
 A \times A \qquad \qquad \qquad \frac{1}{\tau_0} = 0 \\
 A \times E_1, A \times E_2 \qquad \frac{1}{\tau_1} = \frac{3}{2\tau_{M_3}} \\
 E_1 \times A, E_2 \times A \qquad \frac{1}{\tau_2} = \frac{3}{2\tau_{B_3}} \\
 \left\{ \begin{array}{l} E_1 \times E_1, E_1 \times E_2 \\ E_2 \times E_1, E_2 \times E_2 \end{array} \right. \qquad \frac{1}{\tau_3} = \frac{3}{2\tau_{B_3}} + \frac{3}{2\tau_{M_3}}
 \end{array}$$

Table 8.2 : Inverses des temps de corrélation pour le modèle $B_3 \times M_3$ s'intéressant à une combinaison de rotation de 120° à la fois pour les groupements méthyl et le t-butyl.

τ_{B_3} et τ_{M_3} sont les temps de résidence entre deux sauts de 120° dans une direction quelconque

$$\begin{array}{l}
 A \times A \qquad \qquad \qquad \frac{1}{\tau_0} = 0 \\
 A \times B \qquad \qquad \qquad \frac{1}{\tau_1} = \frac{2}{\tau_{M_6}} + \frac{2}{\tau_{M_2}} \\
 A \times E_{11}, A \times E_{12} \qquad \frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{2\tau_{M_6}} + \frac{3}{2\tau_{M_3}} + \frac{2}{\tau_{M_2}} \\
 A \times E_{21}, A \times E_{22} \qquad \frac{1}{\tau_3} = \frac{3}{2\tau_{M_6}} + \frac{3}{2\tau_{M_3}} \\
 E_1 \times A, E_2 \times A \qquad \frac{1}{\tau_4} = \frac{3}{2\tau_{B_3}} \\
 E_1 \times B, E_2 \times B \qquad \frac{1}{\tau_5} = \frac{3}{2\tau_{B_3}} + \frac{2}{\tau_{M_6}} + \frac{2}{\tau_{M_2}} \\
 \left\{ \begin{array}{l} E_1 \times E_{11}, E_1 \times E_{12} \\ E_2 \times E_{11}, E_2 \times E_{12} \end{array} \right. \qquad \frac{1}{\tau_6} = \frac{3}{2\tau_{B_3}} + \frac{1}{2\tau_{M_6}} + \frac{3}{2\tau_{M_3}} + \frac{2}{\tau_{M_2}} \\
 \left\{ \begin{array}{l} E_1 \times E_{21}, E_2 \times E_{22} \\ E_2 \times E_{21}, E_2 \times E_{22} \end{array} \right. \qquad \frac{1}{\tau_7} = \frac{3}{2\tau_{B_3}} + \frac{3}{2\tau_{M_6}} + \frac{3}{2\tau_{M_3}}
 \end{array}$$

Table 8.3 : Inverses des temps de corrélation pour le modèle $B_3 \times M_6$ correspondant à une combinaison de rotation de multiples de 60° pour le groupement méthyl et de 120° pour le t-butyl.

τ_{M_6} et τ_{M_2} sont les temps de résidence entre deux sauts de 60° ou 180° dans une direction quelconque.

A x A	$\frac{1}{\tau_0} = 0$
A x B	$\frac{1}{\tau_1} = \frac{2}{\tau_{M_6}} + \frac{2}{\tau_{M_2}}$
A x E ₁₁ , A x E ₁₂	$\frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{2\tau_{M_6}} + \frac{3}{2\tau_{M_3}} + \frac{2}{\tau_{M_2}}$
A x E ₂₁ , A x E ₂₂	$\frac{1}{\tau_3} = \frac{3}{2\tau_{M_6}} + \frac{3}{2\tau_{M_3}}$
B x A	$\frac{1}{\tau_4} = \frac{2}{\tau_{B_6}} + \frac{2}{\tau_{B_2}}$
B x B	$\frac{1}{\tau_5} = \frac{2}{\tau_{B_6}} + \frac{2}{\tau_{B_2}} + \frac{2}{\tau_{M_6}} + \frac{2}{\tau_{M_2}}$
B x E ₁₁ , B x E ₁₂	$\frac{1}{\tau_6} = \frac{2}{\tau_{B_6}} + \frac{2}{\tau_{B_2}} + \frac{1}{2\tau_{M_6}} + \frac{3}{2\tau_{M_3}} + \frac{2}{\tau_{M_2}}$
B x E ₂₁ , B x E ₂₂	$\frac{1}{\tau_7} = \frac{2}{\tau_{B_6}} + \frac{2}{\tau_{B_2}} + \frac{3}{2\tau_{M_6}} + \frac{3}{2\tau_{M_3}}$
E ₁₁ x A, E ₁₂ x A	$\frac{1}{\tau_8} = \frac{1}{2\tau_{B_6}} + \frac{3}{2\tau_{B_3}} + \frac{2}{\tau_{B_2}}$
E ₁₁ x B, E ₁₂ x B	$\frac{1}{\tau_9} = \frac{1}{2\tau_{B_6}} + \frac{3}{2\tau_{B_3}} + \frac{2}{\tau_{B_2}} + \frac{2}{\tau_{M_6}} + \frac{2}{\tau_{M_2}}$
$\left\{ \begin{array}{l} E_{11} \text{ x } E_{11}, E_{11} \text{ x } E_{12} \\ E_{12} \text{ x } E_{11}, E_{12} \text{ x } E_{12} \end{array} \right.$	$\frac{1}{\tau_{10}} = \frac{1}{2\tau_{B_6}} + \frac{3}{2\tau_{B_3}} + \frac{2}{\tau_{B_2}} + \frac{1}{2\tau_{M_6}} + \frac{3}{2\tau_{M_3}} + \frac{2}{\tau_{M_2}}$
$\left\{ \begin{array}{l} E_{11} \text{ x } E_{21}, E_{11} \text{ x } E_{22} \\ E_{12} \text{ x } E_{21}, E_{12} \text{ x } E_{22} \end{array} \right.$	$\frac{1}{\tau_{11}} = \frac{1}{2\tau_{B_6}} + \frac{3}{2\tau_{B_3}} + \frac{2}{\tau_{B_2}} + \frac{3}{2\tau_{M_6}} + \frac{3}{2\tau_{M_3}}$
E ₂₁ x A, E ₂₂ x A	$\frac{1}{\tau_{12}} = \frac{3}{2\tau_{B_6}} + \frac{3}{2\tau_{B_3}}$
E ₂₁ x B, E ₂₂ x B	$\frac{1}{\tau_{12}} = \frac{3}{2\tau_{B_6}} + \frac{3}{2\tau_{B_3}} + \frac{2}{\tau_{M_6}} + \frac{2}{\tau_{M_2}}$
$\left\{ \begin{array}{l} E_{21} \text{ x } E_{11}, E_{21} \text{ x } E_{12} \\ E_{22} \text{ x } E_{11}, E_{22} \text{ x } E_{12} \end{array} \right.$	$\frac{1}{\tau_{14}} = \frac{3}{2\tau_{B_6}} + \frac{3}{2\tau_{B_3}} + \frac{1}{2\tau_{M_6}} + \frac{3}{2\tau_{M_3}} + \frac{2}{\tau_{M_2}}$
$\left\{ \begin{array}{l} E_{21} \text{ x } E_{21}, E_{21} \text{ x } E_{22} \\ E_{22} \text{ x } E_{21}, E_{22} \text{ x } E_{22} \end{array} \right.$	$\frac{1}{\tau_{15}} = \frac{3}{2\tau_{B_6}} + \frac{3}{2\tau_{B_3}} + \frac{3}{2\tau_{M_6}} + \frac{3}{2\tau_{M_3}}$

Table 8.4 : Inverses des temps de corrélation pour le modèle B₆ x M₆ relatif à une combinaison de rotations multiples de 60° à la fois pour les groupements méthyl et t-butyl. $\tau_{B\gamma}$ et $\tau_{M\eta}$ sont les temps de résidence entre deux rotations B_γ (ou M_η) des classes γ (ou η)

Ces facteurs s'obtiennent à partir de l'expression

$$A_{\mu}(\vec{Q}) = \frac{\chi_{\mu}^{Ee}}{g} \sum_{\nu} \sum_{\eta} \chi_{\mu}^{\nu\eta} \sum_{TB_{\nu}} \sum_{M_{\eta}} \exp(i \vec{Q} \cdot (\vec{r} - TB_{\nu} \cdot M_{\eta} \cdot \vec{r})) \quad (8.21)$$

où l'on retrouve les sommes sur les rotations TB_{ν} et M_{η} du groupe de rotations du t.butyle et d'un méthyle et celles sur les classes ν et η g est l'ordre du groupe produit $G_{TB} \times G_M$.

Dans le cas d'une poudre, la moyenne sur toutes les directions de \vec{Q} conduit à :

$$A_{\mu}(\vec{Q}) = \frac{\chi_{\mu}^{Ee}}{g} \sum_{\nu} \sum_{\eta} \chi_{\mu}^{\nu\eta} \sum_{TB_{\nu}} \sum_{M_{\eta}} j_0(\vec{Q} \cdot (\vec{r} - TB_{\nu} \cdot M_{\eta} \cdot \vec{r})) \quad (8.22)$$

où $j_0(x) = \frac{\sin x}{x}$ est la fonction de Bessel pour coordonnées sphériques d'ordre 0.

Le calcul est à mener pour chaque proton de la molécule et à moyenner sur toutes les coordonnées r initiales. Concernant le tertiobutyl le calcul théorique sera fait pour les deux configurations possibles LEM et Calder (20,21).

Les remarques suivantes sont une aide au calcul analytique :

a) pour un hydrogène donné et pour chaque classe du groupe G_{TB} , les rotations du groupe G_M appartenant à la même classe η utilisent le même jeu de distances de saut et conduisent à la même valeur du terme :

$$\sum_{TB_{\nu}} j_0(\vec{Q} \cdot (\vec{r} - TB_{\nu} \cdot M_{\eta} \cdot \vec{r}))$$

b) pour chaque représentation du groupe G_{TB} , deux représentations complexes conjuguées du groupe G_M conduisent au même facteur de structure (comme au même temps de corrélation).

Les tables de caractères "réduites", conséquences de ces remarques sont données tableau 8.5.

Les expressions des facteurs de structure élastique et quasiélastiques et leurs variations en fonction de \vec{Q} sont données tables 8.6 à 8.8 et fig. 8.5 à 8.7.

		0	$\frac{\pi}{3}$	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{2\pi}{3}$	π
Classes		E	$2C_6$	$2C_4$	$2C_3$	C_2
C_6	A	1	2		2	1
	E	1	-1		1	-1
	E_1	1	2		-2	-1
	E_2	1	-1		-1	1
C_4	A	1		2		1
	B	1		-2		1
	E	1		0		-1
C_3	A	1			2	
	E	1			-1	
C_2	A	1				-1
	B	1				-1

Table 8.5 : Tables de caractères "réduites" des groupes

- . C_6 et C_3 (rotations des protons des méthyl ou des t-butyl)
- . C_4 et C_2 (rotations des protons acide)

$$\begin{array}{l}
 A \times A \\
 A \times E_1 \\
 E_1 \times A \\
 E_1 \times E_1
 \end{array}
 \begin{bmatrix}
 A_0 \\
 A_1 \\
 A_2 \\
 A_3
 \end{bmatrix}
 = \frac{1}{27}
 \begin{bmatrix}
 3 & 6 & 4 & 4 & 8 & 3 \\
 6 & -6 & 2 & -4 & 4 & -2 \\
 6 & 12 & -4 & -4 & -8 & -2 \\
 12 & -12 & -2 & 4 & -4 & 2
 \end{bmatrix}
 \begin{array}{l}
 1 \\
 J_2 \\
 J_3 \\
 J_4 \\
 J_5 \\
 J_6
 \end{array}
 \quad \text{ou} \quad
 \begin{array}{l}
 1 \\
 J_2 \\
 J_{38} \\
 J_{39} \\
 J_{40} \\
 J_{41}
 \end{array}$$

(LEM) (CALDER)

Table 8.6 : Facteurs de structure pour le modèle $B_3 \times M_3$

J_i est l'abréviation de $j_0(Q \cdot r_i)$

Les distances de saut r_i sont données Table 8.9

Les rotations LEM et CALDER correspondent aux deux conformations possibles de la fig. 8.4.

$$A = \begin{bmatrix} A_0 \\ A_1 \\ \vdots \\ A_7 \end{bmatrix} = \frac{1}{54} \begin{bmatrix} M & P \\ N & Q \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U_1 \\ U_2 \end{bmatrix}$$

avec

$$M = \begin{bmatrix} 3 & 6 & 2 & 2 & 4 & 1 \\ 3 & 6 & 2 & 2 & 4 & 1 \\ 6 & -6 & 1 & -2 & 2 & -1 \\ 6 & -6 & 1 & -2 & 2 & -1 \end{bmatrix} \quad P = \begin{bmatrix} 3 & 6 & 4 & 4 & 2 \\ -3 & -6 & -4 & -4 & -2 \\ -6 & 6 & -2 & 4 & 2 \\ 6 & -6 & 2 & -4 & -2 \end{bmatrix} \quad U_1 = \begin{bmatrix} 1 \\ J_2 \\ J_3 + J_{38} \\ J_4 + J_{39} \\ J_5 + J_{40} \\ J_6 + J_{41} \end{bmatrix}$$

$$N = \begin{bmatrix} 6 & 12 & -2 & -2 & -4 & 1 \\ 6 & 12 & -2 & -2 & -4 & 1 \\ 12 & -12 & -1 & 2 & -2 & 1 \\ 12 & -12 & 1 & 2 & -2 & 1 \end{bmatrix} \quad Q = \begin{bmatrix} 6 & 12 & -4 & -4 & -2 \\ -6 & -12 & 4 & 4 & 2 \\ 12 & 12 & 2 & -4 & -2 \\ 12 & -12 & -2 & 4 & 2 \end{bmatrix} \quad U_2 = \begin{bmatrix} J_{17} \\ J_{18} \\ J_{19} + J_{20} + J_{27} \\ J_{21} \\ J_{28} \end{bmatrix}$$

Table 8.7 : Facteurs de structure pour le modèle $B_3 \times M_6$

$$A = \begin{bmatrix} A_0 \\ A_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ A_{15} \end{bmatrix} = \frac{1}{108} \begin{bmatrix} M & R & P & T \\ M & -R & P & -T \\ N & S & Q & U \\ N & -S & Q & -U \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U_1 \\ U_3 \\ U_2 \\ U_4 \end{bmatrix}$$

avec

$$R = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 4 & 2 & 4 & 2 & 2 & 4 & 2 \\ 1 & 4 & 2 & 4 & 2 & 2 & 4 & 2 \\ 2 & -4 & 4 & -4 & 4 & -2 & 8 & -2 \\ 2 & -4 & 4 & -4 & 4 & -2 & 8 & -2 \end{bmatrix} \quad T = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 2 & 2 & 2 \\ -1 & -2 & -2 & -2 & -2 \\ -2 & 2 & -4 & 4 & -4 \\ 2 & -2 & 4 & -4 & 4 \end{bmatrix}$$

$$S = \begin{bmatrix} -1 & -4 & 1 & 2 & -2 & -2 & 2 & 1 \\ -1 & -4 & 2 & 2 & -2 & -2 & 2 & 1 \\ -2 & 4 & 2 & -2 & -4 & 2 & 4 & -1 \\ -2 & 4 & 2 & -2 & -4 & 2 & 4 & -1 \end{bmatrix} \quad U = \begin{bmatrix} -2 & -4 & 2 & 2 & -4 \\ 2 & 4 & -2 & -2 & 4 \\ 4 & -4 & -4 & 2 & 8 \\ -4 & 4 & 4 & -2 & -8 \end{bmatrix}$$

$$U_3 = \begin{bmatrix} J_7 + J_{42} \\ J_8 + J_{43} \\ J_9 + J_{44} \\ J_{10} + J_{11} + J_{45} + J_{46} \\ J_{12} + J_{47} \\ J_{13} + J_{48} \\ J_{14} + J_{49} \\ J_{15} + J_{16} + J_{50} + J_{51} \end{bmatrix} \quad U_4 = \begin{bmatrix} J_{22} \\ J_{23} + J_{20} + J_{31} \\ J_{24} + J_{33} + J_{36} \\ J_{25} + J_{26} + J_{32} + J_{34} + J_{35} \\ J_{30} \end{bmatrix}$$

Table 8.8 : Facteurs de structure pour le modèle $B_6 \times H_6$

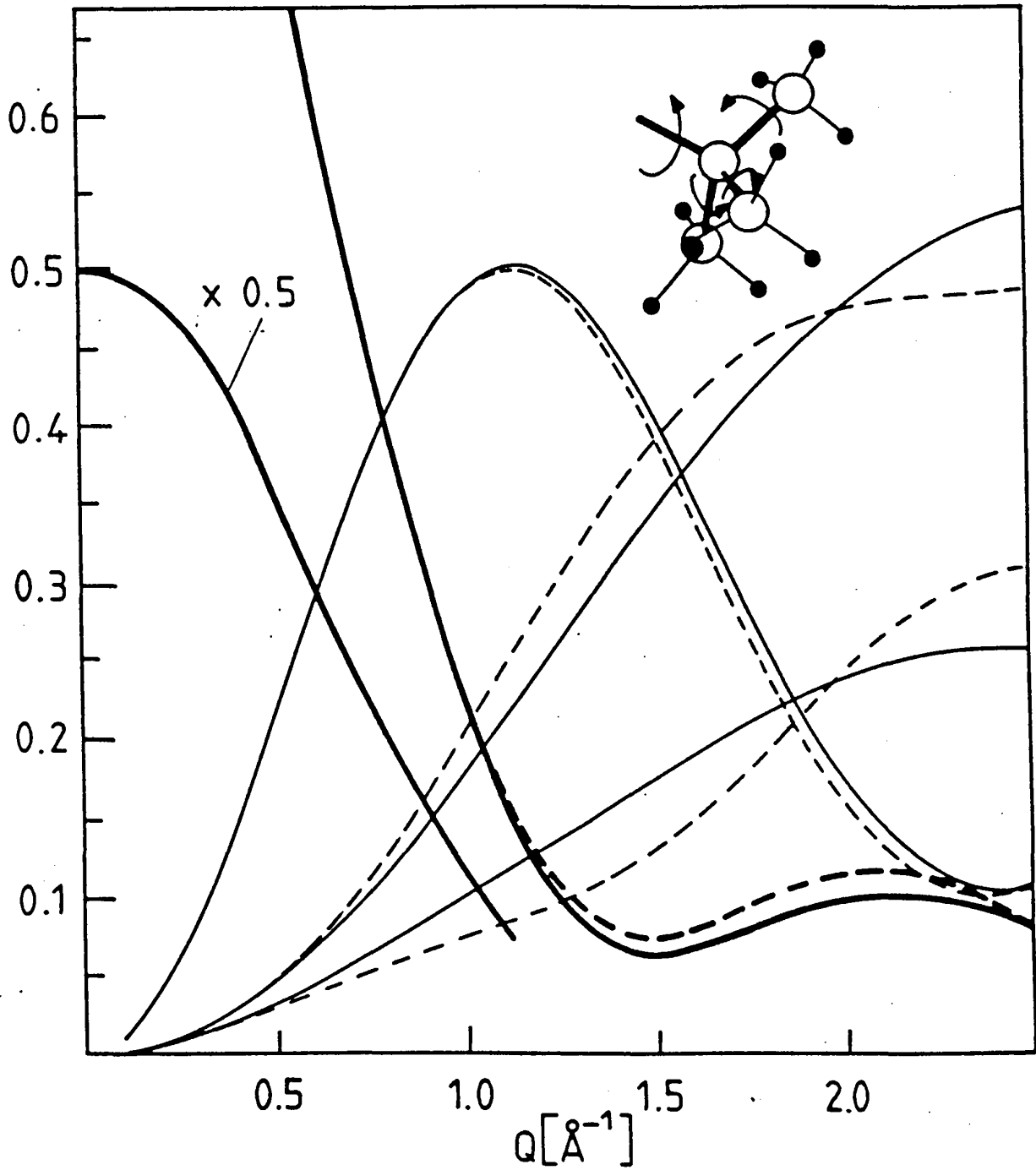


Fig. 8.5 : Facteurs de structure élastique et quasiélastique pour le modèle $B_3 \times M_3$ du composé d_1 : cf table 8.6 (en trait plein : LEM ; en pointillé : CALDER)

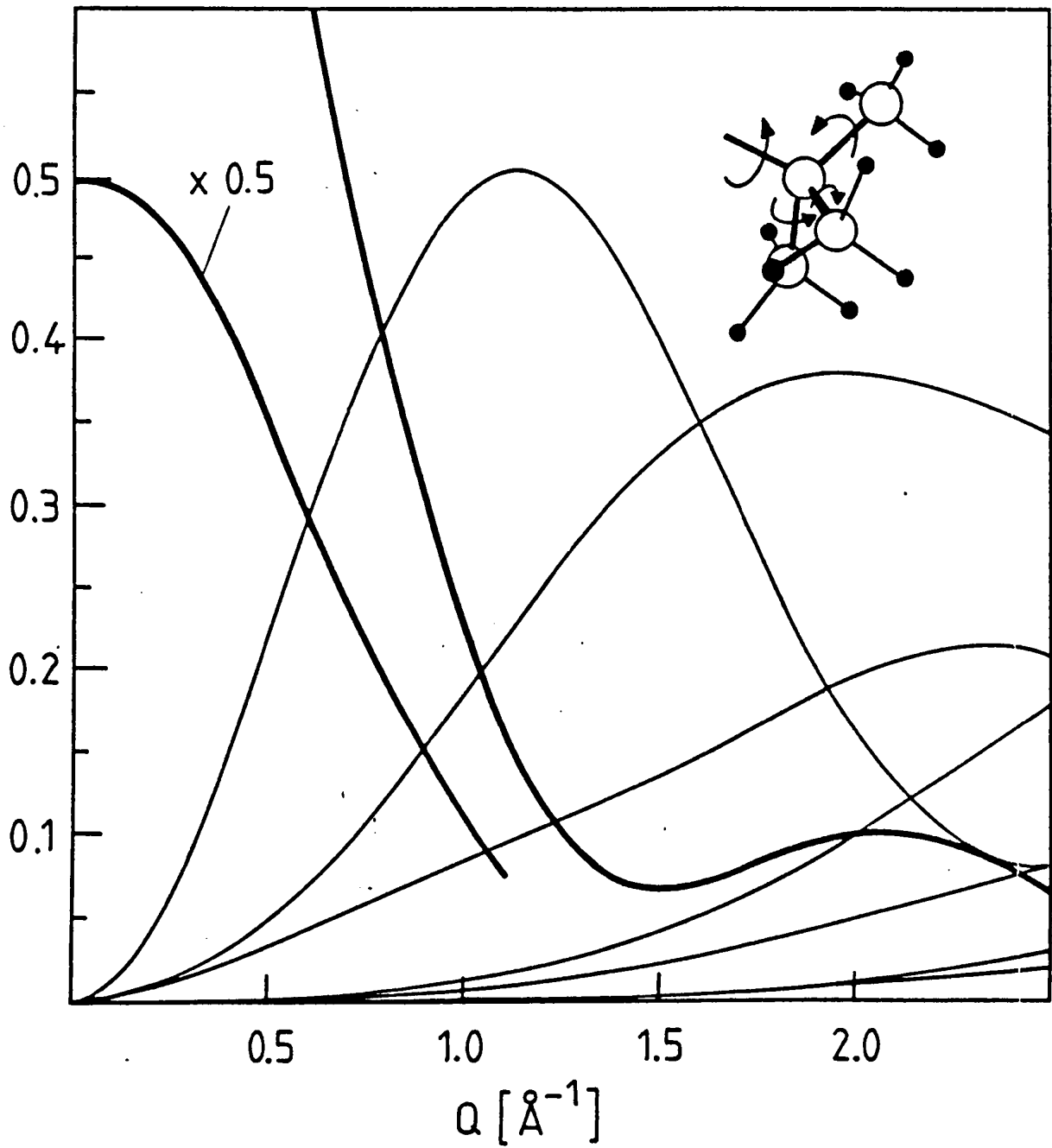


Fig. 8.6 : Facteurs de structure élastique et quasiélastique pour le modèle $B_3 \times M_6$ du composé d_1 : cf table 8.7

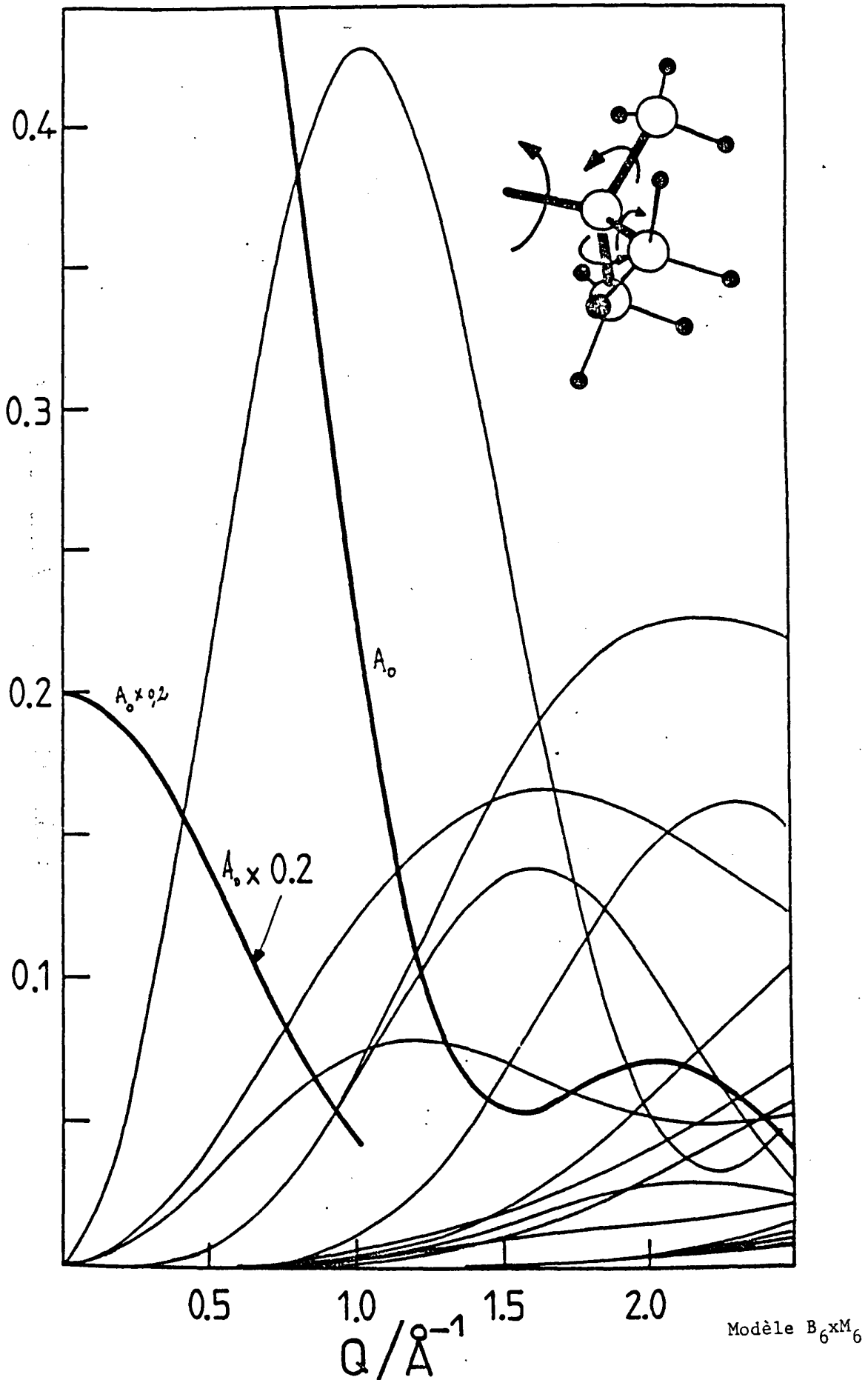


Fig. 8.7 : Facteur de structure élastique et quasiélastique : cf table 8.8

Les distances de saut sont données table 8.9.

On constate que si l'on pose $\frac{1}{\tau_{TB_j}} = 0$ pour toute rotation du t.butyle et que l'on regroupe les facteurs de structure correspondant à des temps de corrélations identiques, on retombe sur les expressions correspondant aux rotations uniaxiales des groupements méthyles.

Et de même, si l'on pose $\frac{1}{\tau_{M_j}} = 0$, on obtient les expressions correspondant aux rotations uniaxiales des t.butyles.

8.5. REORIENTATIONS DE LA MOLECULE COMPLETE

Aux mouvements des groupements moléculaires s'ajoute à priori celui de réorientation de la molécule rigide complétée, sans doute du monomère. L'empêchement stérique fait en effet penser que la probabilité de voir le dimère complet basculer sera très faible. D'un autre côté, tant à basse qu'à haute température on est en présence de cristaux de dimères. La réorientation de la molécule sous la forme monomère fera donc appel à un mécanisme élaboré dont certaines étapes seront à faible probabilité également. On peut en effet imaginer :

- la rupture en monomères de plusieurs dimères voisins (très faible probabilité)
- la réorientation des monomères obtenus
- la recombinaison de ces monomères en dimères

Un cas particulier de ce mécanisme serait la rupture d'un seul dimère, une exploration de l'espace par les deux monomères et une recombinaison en dimère.

Il s'agit pour l'instant de mener un calcul qui permettra, on l'espère, de mieux cerner le mécanisme effectif. De ce point de vue rien n'interdit d'envisager la réorientation des monomères d'une part, des dimères d'autre part. On se limitera cependant au seul cas de la configuration LEM. L'extension de la méthode précédente de Rigny Thibaudier et Volino à l'ensemble des mouvements (supposés non corrélés) est en principe possible. Elle mettrait cependant en jeu un nombre important de distances de sauts et de temps de corrélation.

$r_1 = 0$	$r_{18} = 0.989$	$r_{35} = 2.323$
$r_2 = 1.714$	$r_{19} = 3.594$	$r_{36} = 3.391$
$r_3 = 2.482$	$r_{20} = 4.024$	$r_{37} = 2.299$
$r_4 = 3.016$	$r_{21} = 3.158$	$r_{38} = 3.625$
$r_5 = 3.654$	$r_{22} = 3.989$	$r_{39} = 4.010$
$r_6 = 4.196$	$r_{23} = 4.137$	$r_{40} = 3.141$
$r_7 = 2.866$	$r_{24} = 2.630$	$r_{41} = 1.910$
$r_8 = 3.740$	$r_{25} = 1.381$	$r_{42} = 4.186$
$r_9 = 1.433$	$r_{26} = 2.850$	$r_{43} = 4.039$
$r_{10} = 1.890$	$r_{27} = 2.392$	$r_{44} = 2.093$
$r_{11} = 2.789$	$r_{28} = 3.455$	$r_{45} = 3.064$
$r_{12} = 4.220$	$r_{29} = 3.184$	$r_{46} = 1.782$
$r_{13} = 3.856$	$r_{30} = 3.647$	$r_{47} = 3.627$
$r_{14} = 2.110$	$r_{31} = 4.030$	$r_{48} = 3.196$
$r_{15} = 3.412$	$r_{32} = 1.068$	$r_{49} = 1.813$
$r_{16} = 0.443$	$r_{33} = 1.014$	$r_{50} = 0.113$
$r_{17} = 1.979$	$r_{34} = 2.075$	$r_{51} = 3.083$

Table 8.9 : Distances de saut pour les protons du t-butyl dans l'hypothèse de rotations de multiples de 60° tant pour les groupements méthyl que t-butyl (en Å).

Quelques remarques vont permettre de simplifier le problème. Tout d'abord les résultats obtenus antérieurement sur d'autres produits font penser que les réorientations des groupements méthyles risquent de ne pas être vus dans la gamme des temps des réorientations de la molécule complète.

Ces réorientations ramènent les molécules suivant une direction cristallographique d'équilibre appartenant au groupe O. Les molécules sont alignées le long des axes d'ordre 2 du type $\langle 110 \rangle$ et on peut donc limiter le calcul à des sauts de 120° des t.butyles : leurs autres positions d'équilibre étant obtenues par les rotations C_2 du groupe O.

Le facteur de structure incohérent élastique pour une molécule d est donné en fonction de Q , fig. 8.8

Les résultats de RMN (1,3) laissent peu d'espoir d'atteindre les réorientations complètes de molécules dans la gamme de l'instrument principal utilisé (IN6 : gamme : 10^{-11} à 10^{-12} s, résolution : 70 à 170 μ eV). Il faudra passer sur IN10.

8.6. OSCILLATIONS DE L'AXE DU DIMERE

Deux remarques engagent à envisager d'autres possibilités de mouvements susceptibles d'être vus en temps de vol précisément sur IN6

1) le dimère a la forme d'une pelote relativement allongée. Ses moments d'inertie principaux sont respectivement $I_x = 2118$ u.m.a, $I_y = 2037$ u.m.a et $I_z = 295$ u.m.a. On comprend donc que les mouvements autour des axes x et y soient plus difficiles que ceux autour de z . Mais de petites oscillations autour de x et y restent possibles et, même si l'angle correspondant est faible, il peut correspondre à des déplacements des protons des t.butyl - en bout de molécule - visibles dans la gamme instrumentale.

2) l'étude Raman a montré l'importance des déformations au niveau des liaisons hydrogène, le "cycle" des dimères reste flexible et donc les deux monomères peuvent osciller cette fois-ci l'un par rapport à l'autre. Il faut donc envisager un modèle de fluctuations de la molécule autour d'un point donné par exemple le centre du "cycle". On trouvera donc en Annexe la description d'un tel mouvement où les t.butyls sont

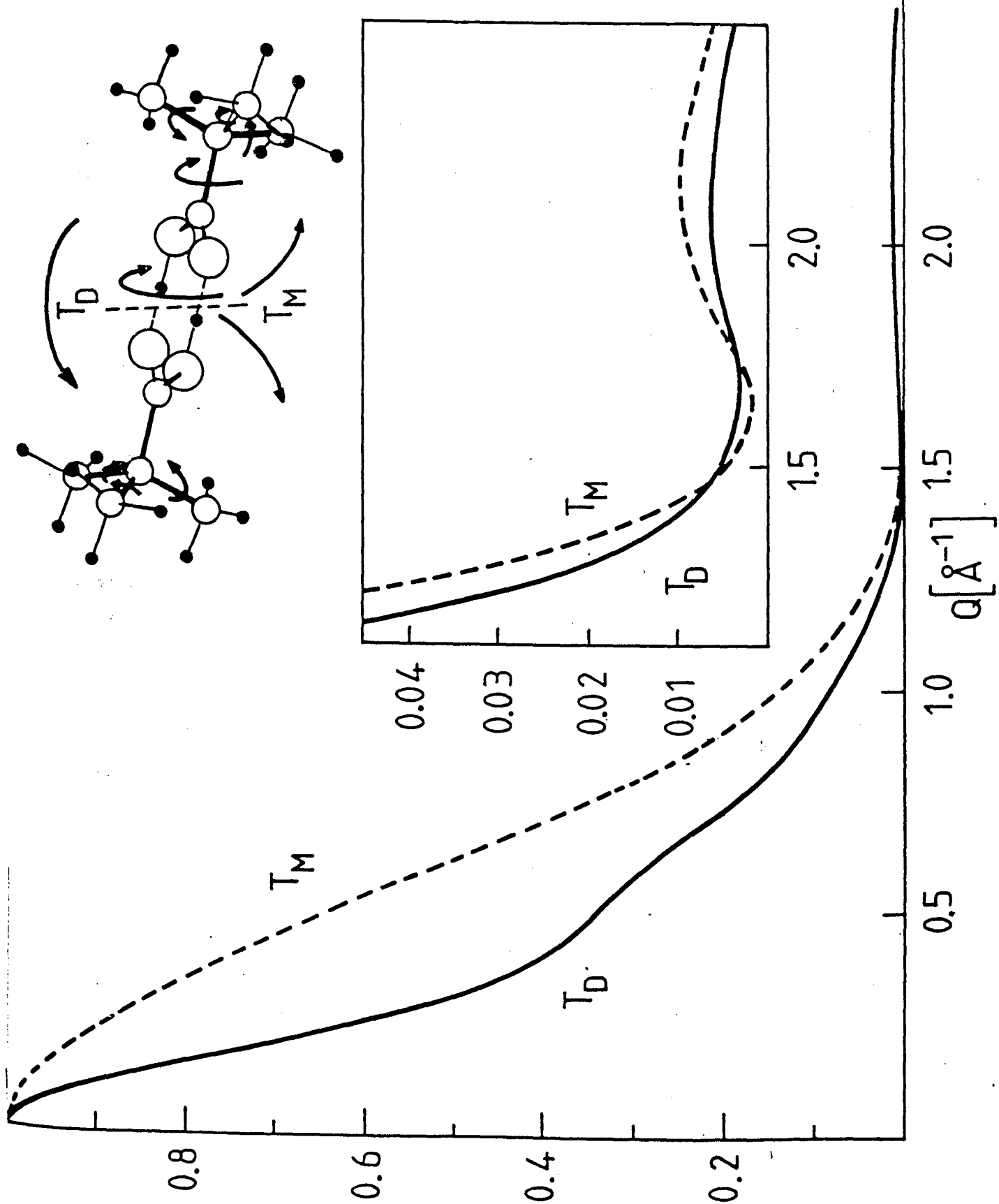


Fig. 8.8 : Facteur de structure élastique incohérent (EISF) pour le composé d_0 dans le cas de réorientations soit de monomères (T_M) soit de dimères (T_D) le long des directions $\langle 110 \rangle$ du réseau et de sauts de 60° pour le méthyl, de 120° pour le t-butyl (modèle $B_6 \times M_6$) et de 180° pour les groupements carboxyliques.

supposés rigides mais tournant autour de leurs axes, lesquels oscillent par ailleurs autour d'une origine 0 commune. Dans le cas d'un échantillon de poudre le EISF est donné par :

$$A_o(Q) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) j_l^2(Q.R) \cdot S_l^2(\delta) P_l^2(\cos \varphi) \quad (8.23)$$

et les figures 8.9 et 8.10 représentent ses variations en fonction de Q.

8.7. DIFFUSION INELASTIQUE

On trouvera également en annexe une analyse de la diffusion inélastique en terme d'oscillateur amorti.

La fonction de diffusion correspondante s'écrit :

$$S_{inc}^I(Q, \omega) = \exp(-Q^2 \langle u^2 \rangle) \cdot \frac{\omega \gamma}{(\omega^2 - \omega_o^2) + \omega^2 \gamma^2} \cdot \frac{1}{\pi} \cdot \frac{Q^2 \langle u^2 \rangle}{\exp(\frac{\hbar \omega}{kT}) - 1}$$

(8.24)

et est représenté dans l'espace en fonction de ω et γ fig. 8.11

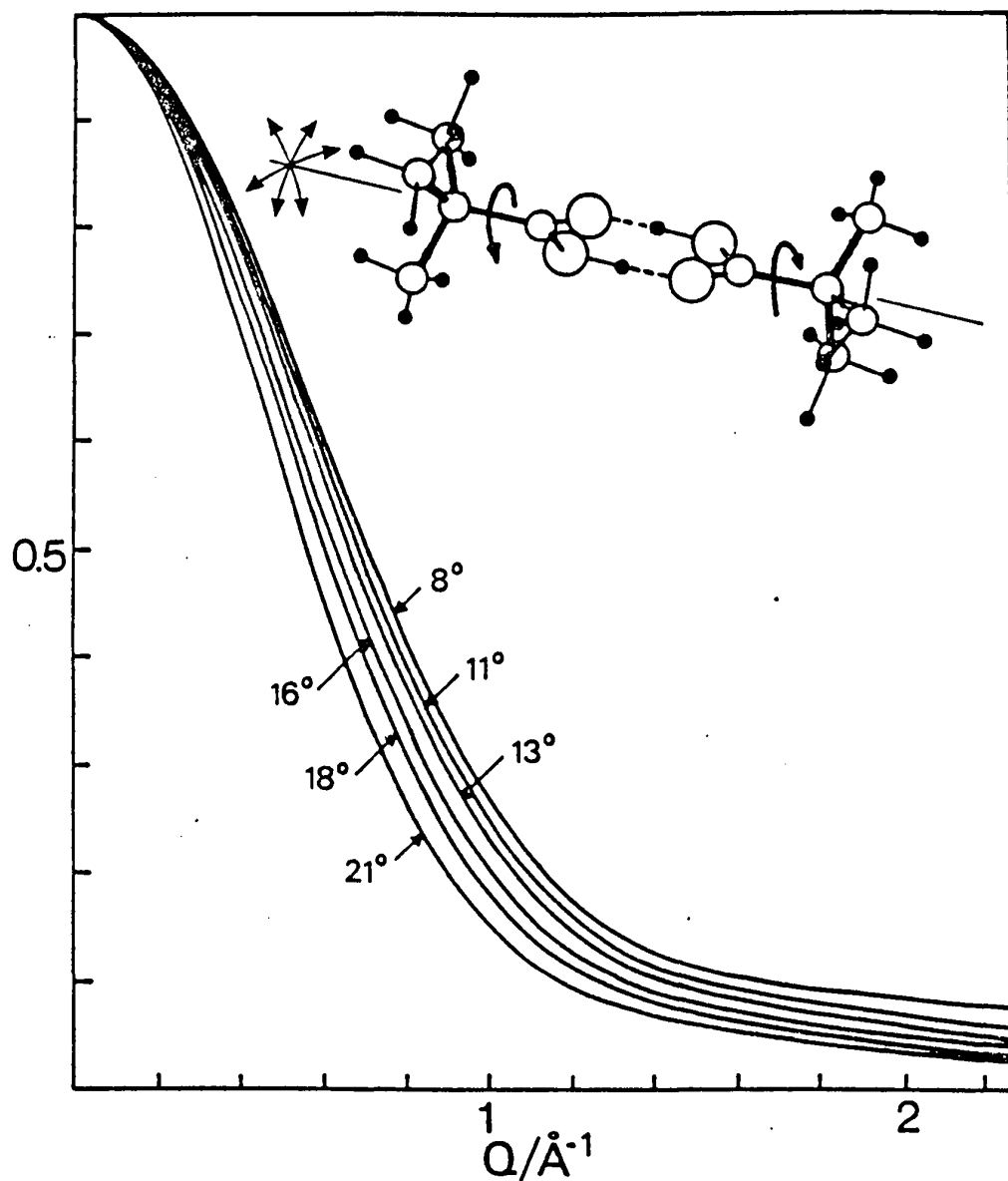


Fig. 8.9 : Facteur de structure incohérent élastique pour 6 valeurs de l'amplitude $\Delta\alpha$ autour de l'axe du dimère. (rotation autour de l'axe moléculaire et fluctuations de cet axe par rapport à une orientation d'équilibre moyenne).

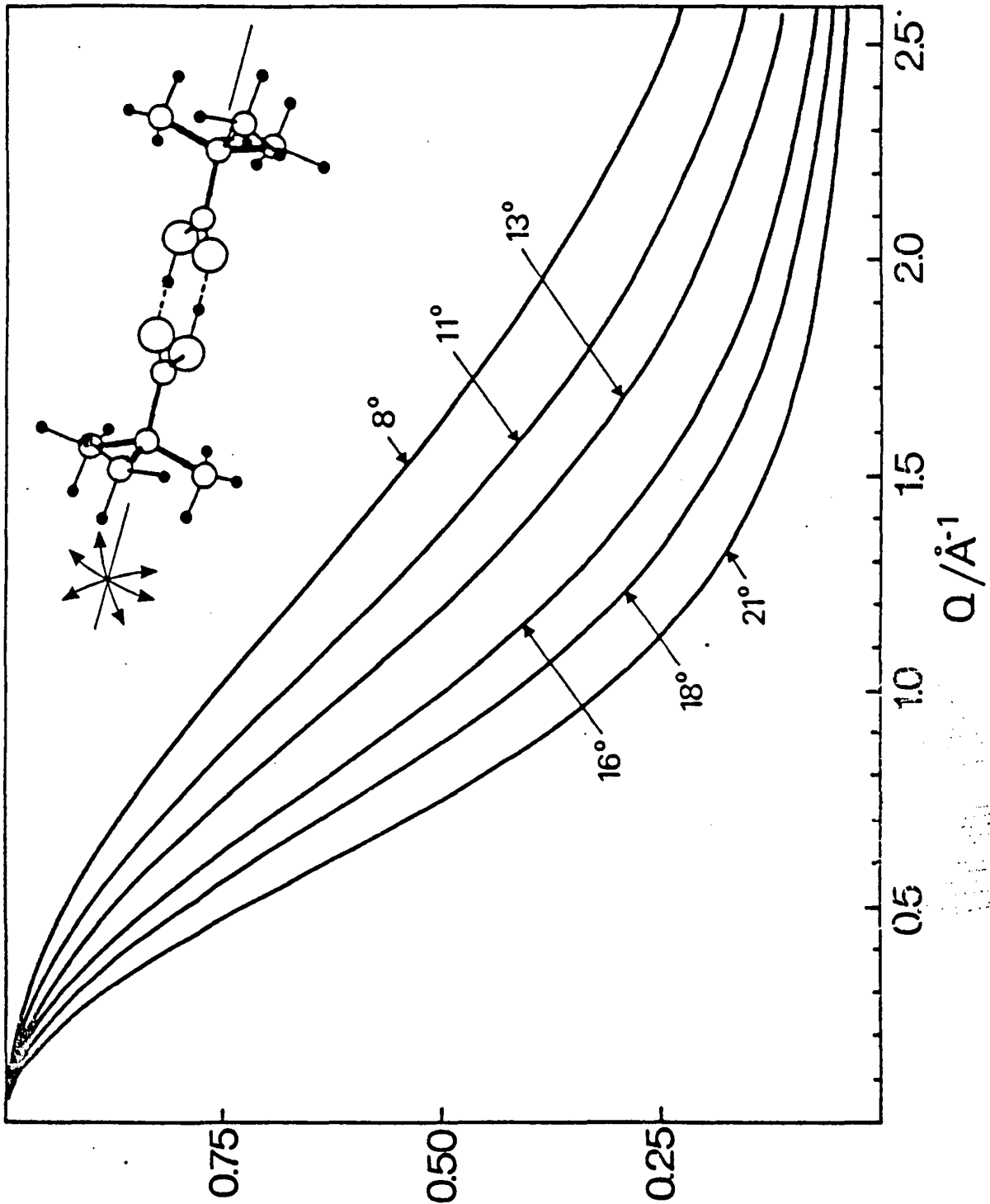


Fig. 8.10 : Facteur de structure incohérent élastique pour 6 valeurs de l'amplitude moyenne $\Delta\alpha$ dans le cas du modèle de fluctuations seules autour de la position moyenne de l'axe du dimère.

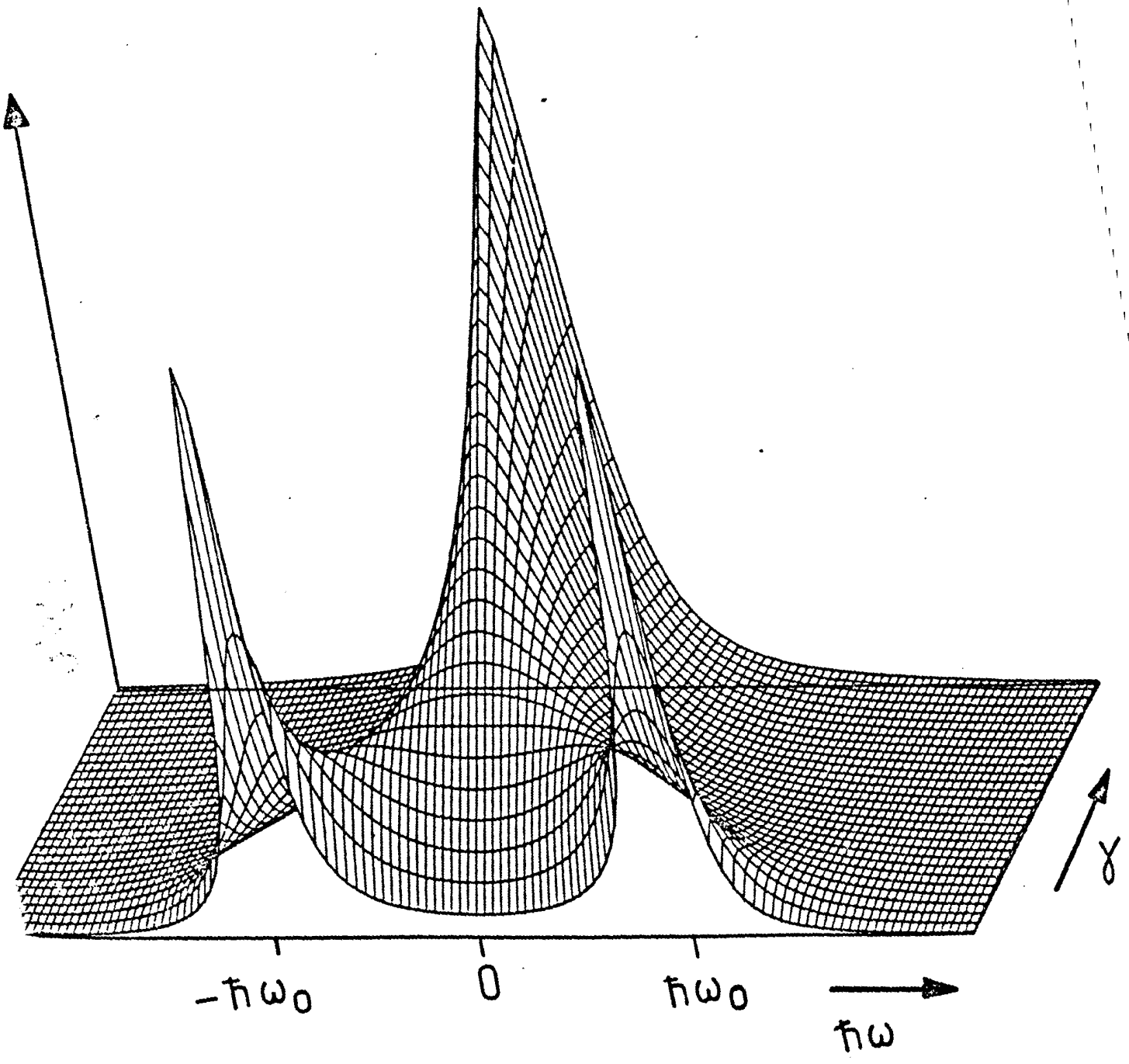


Fig. 8.11 : Loi de diffusion dans le cas du modèle d'oscillateur amorti en fonction du coefficient d'amortissement γ .

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 8

- 1 - Jackson R.L. et Strange J.H., Mol. Phys. 22 (1972) 313
- 2 - Longueville W. et Fontaine H., J. Raman Spec. 7/5 (1976) 238
- 3 - Albert S., Gutowsky M.S. et Ripmeester J.A., J. Chem. Phys. 64/8 (1976), 3277
- 4 - Brissaud-Lancin M., Rivière A et Philibert J.
J. Phys. Chem. Sol. 43/2 (1982), 97
- 5 - Brissaud-Laucin M. Meyer M. et Philibert J.
J. Phys. Chem. Sol. 43/2 (1982), 105
- 6 - Amoureux J.P., Bee M., Fouret R. et Lechner R.E.
Neutron Inelastic Scattering 1977 (1978), vol. 1, 397, IAEA Vienna
- 7 - Lechner R.E., Amoureux J.P., Bee M. et Fouret R.
Comm. Phys. 2 (1977) 207
- 8 - Bee M et Amoureux J.P., Mol. Phys. 41/2 (1980), 287
- 9 - Dianoux A.J., Volino F. et Hervet H., Mol. Phys. 30 (1975), 1181
- 10 - Hervet H., Volino F. Dianoux A.J. et Lechner R.E., J. Phys. Lett.
35 (1974), 151
- 11 - Rigny P., Physica 59, (1972), 707
- 12 - Thibaudier C. et Volino F.,
Mol. Phys. 26/5 (1973), 1281 ;
Ibid 30 (1975), 1159
- 13 - Bee M., Jobic H., Sourisseau C.
J. Phys. C : Solid State Physics (1985)
- 14 - Bee M., J. Chim. Phys. (1985)
- 15 - Schlaak M., Lassegues J.C, Heideman A. et Lechner R.E
Mol. Phys. 33/1 (1977), 111
- 16 - Schlaak M., Mol. Phys. 33/1 (1977), 125
- 17 - Bee M., Poinsignon C., Longueville W. et Amoureux J.P
J. Physique 44 (1983), 215
- 18 - Frost J.C., Leadbetter A.J. et Richardson R.M.
Philos Trans. R. Soc., Series B 290 (1980), 2139

- 19 - Richardson R.M et Taylor P.
Mol. Phys. 52/3 (1984), 525
- 20 - Corosine M., Crasnier F., Labarre M.C., Labarre J.F et
Leibovici C.
Chem. Phys. Lett. 20 (1973), 111
- 21 - Corosine M., Crasnier F., Labarre J.F., Labarre M.C. et
Leibovici C.
J. Mol. Struct. 22 (1974), 257
- 22 - Leadbetter A.J. et Lechner R.E.
"The plastically Crystalline State" Ed. J.N. Sherwood
(NY Wiley) (1979)
- 23 - Furic K. Chem. Phys. Lett. 108/5 (1984), 518
- 24 - Meier B.H., Meyer R. , Ernst R.R., Stockli A., Furrer A.,
Halg W. et Anderson I.
Chem. Phys. Letters 108/5 (1984), 522

CHAPITRE 9 ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA PHASE
BASSE TEMPÉRATURE

9.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les mesures de diffusion quasiélastique des neutrons sur le produit dans sa phase basse température ont été réalisées à l'Institut Laue Langevin de Grenoble essentiellement sur IN 10, un spectromètre à rétrodiffusion connu pour sa haute résolution.

Dans la technique de rétrodiffusion, les neutrons diffusés par l'échantillon arrivent sur des monocristaux analyseurs réglés de façon à envoyer sur les détecteurs des neutrons d'énergie E_f bien définie. Par contre, les neutrons incidents ont une énergie qui grâce au mouvement alternatif du monochromateur varie autour de l'énergie E_f par effet Doppler :

$$E_i = E_f \pm \Delta E$$

On voit donc que seuls seront réfléchis vers les détecteurs les neutrons qui auront perdu dans l'échantillon exactement l'énergie gagnée (algébriquement) grâce au mouvement Doppler.

Les lois $E = \frac{h^2}{2m} \cdot \frac{1}{\lambda^2}$ et $\lambda = 2d \sin \theta$ conduisent à la réso-

lution en énergie :

$$\frac{dE}{E} = - 2 \frac{d\lambda}{\lambda} = - 2 \cotg \theta d\theta - 2 \frac{dd}{d} \quad (9.1)$$

tant au niveau des cristaux monochromateurs qu'analyseurs. Dans les deux cas $\theta = 90^\circ$ ce qui élimine le premier terme.

La mosaïcité, très faible, des cristaux analyseurs conduit à l'excellente résolution

$$\frac{\delta E}{E} = 2 \frac{\delta d}{d}$$

Pour $\lambda_0 = 6,28 \text{ \AA}$ (cristaux monochromateurs et analyseurs Si (111)) on a

$$E_i = 2080 \pm 15 \text{ } \mu\text{eV}$$

et $0,3 < \delta E < 2 \mu\text{eV}$ suivant la qualité des analyseurs.

Les caractéristiques principales du spectromètre sont données en Annexe.

Pour étudier les mouvements des méthyles et des t.butyles, l'isotope d_1 a été choisi et quatre températures ont été utilisées : 254 K, 215 K, 178 K et 80 K. Pour chaque température, on a calculé la position des raies de Bragg de la structure cristalline triclinique pour s'en affranchir.

La longueur d'onde utilisée $\lambda = 6,28 \text{ \AA}$ correspondait à une énergie $E = \frac{h^2}{2m} \cdot \frac{1}{\lambda^2} = 2,076 \text{ meV}$ et pour trois analyseurs disposés suivant les angles de diffusion $2\theta = 52^\circ, 73^\circ$ et 101° conduisait aux vecteurs de diffusion de module

$$Q_0 = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} = 0,88 \text{ \AA}^{-1}, 1,19 \text{ \AA}^{-1} \text{ et } 1,54 \text{ \AA}^{-1}$$

respectivement.

Un quatrième analyseur placé à $2\theta = 12^\circ$, soit $Q_0 = 0,21 \text{ \AA}^{-1}$ a complété l'ensemble.

La résolution obtenue était de l'ordre de $1 \mu\text{eV}$ de largeur totale à mi hauteur. L'acide d_1 polycristallin, était contenu dans un porte échantillon cylindrique où le produit s'étalait sur un diamètre de 50 mm et une épaisseur de 0,3 mm entre 2 parois d'aluminium très fines. L'angle entre le plan de l'échantillon et le faisceau de neutrons incidents était de 125° . Un cryostat à azote liquide permettait d'atteindre les températures d'étude et de s'y maintenir à $\pm 0,5^\circ$ près.

9.2. RESULTATS

Compte tenu de la symétrie de la maille cristalline à basse température les seules rotations envisageables sont des sauts de $\pm 120^\circ$ tant pour les 3 protons de chaque méthyl autour de l'axe CC correspondant que pour les 3 méthyles tournant autour de l'axe du t.butyle.

On peut donc se reporter aux calculs théoriques relatifs à ce cas en envisageant deux possibilités :

a) le cas général d'une rotation d'ordre 3 tant pour les protons de chaque méthyle que pour le radical t.butyl

b) le cas d'une rotation d'ordre 3 uniquement pour les protons de chaque t.butyl, les méthyles étant fixes par rapport à leur axe. Ce dernier cas, tel que $\tau_M^{-1} = 0$ conduit aux paramètres

$$\tau_0^{-1} = 0 \quad \text{soit} \quad \tau_0 \rightarrow \infty$$

et

$$\tau_1^{-1} = \frac{3}{2} \tau_B^{-1} \quad \text{d'où} \quad \tau_1 = \frac{2}{3} \tau_B$$

et aux facteurs de structure

$$A_0(Q) = a_0(Q) + a_2(Q) \quad (9.2 \text{ a})$$

et

$$A_1(Q) = a_1(Q) + a_3(Q) = 1 - A_0(Q) \quad (9.2 \text{ b})$$

La détermination du facteur de structure incohérente élastique (EISF) ne peut se faire par extraction graphique, la précision étant insuffisante.

Par ailleurs, comme on le verra plus loin de façon plus détaillée un spectre donné est enregistré à 2θ constant mais correspond à toute une gamme de valeurs de Q , fonction de la gamme d'échange d'énergie $\hbar\omega$ qu'il est nécessaire d'observer pour tenir compte des élargissements importants.

Enfin, lors de la conversion des spectres de temps de vol en énergies, le maximum de la région inélastique "disparaît" et rend difficile la séparation entre $S^R(Q, \omega)$ et $S^I(Q, \omega)$.

Compte tenu de ces difficultés une procédure non linéaire d'affinement par moindres carrés peut être mise en oeuvre. Elle est basée sur le fait que la fonction de diffusion rotationnelle incohérente $S_{inc}^R(Q, \omega)$ peut se séparer en ses deux parties purement élastique et quasi élastique $\tilde{S}_{inc}^R(Q, \omega)$

$$S_{inc}^R(Q, \omega) = A_o(Q) \cdot \delta(\omega) + \tilde{S}_{inc}^R(Q, \omega) \quad (9.3)$$

Pour chaque spectre individuel on peut affiner une fonction du type :

$$S_{fit}^R(Q, \omega) = f(Q) \cdot A_o(Q) \cdot \delta(\omega) + \frac{1 - f(Q) \cdot A_o(Q)}{1 - A_o(Q)} \cdot \tilde{S}_{inc}^R(Q, \omega) \quad (9.4)$$

où le poids $f(Q)$ contrôle la proportion d'élastique, elle même liée aux trajectoires autorisées pour chaque proton.

La fonction $S_{fit}^R(Q, \omega)$ doit satisfaire aux trois conditions :

- l'intégrale d'énergie $\int S(Q, \omega) d\omega$ est égale à 1
- $S_{fit}^R(Q, \omega) = S_{inc}^R(Q, \omega)$ pour $f(Q) = 1$
- pour $f(Q) \neq 1$, seul le rapport des intensités élastique et quasiélastique change, la forme de $\tilde{S}_{inc}^R(Q, \omega)$ ne varie pas.

La dynamique d'un mouvement moléculaire sera exactement décrite par un modèle théorique donné (par $A_o(Q)$ et $\tilde{S}_{inc}^R(Q, \omega)$ si la confrontation à l'expérience, c'est à dire l'affinement, conduit à $f(Q) = 1$ pour tous les angles de diffusion.

Si tel n'est pas le cas, le produit $f(Q) \cdot A_o(Q)$ donne cependant une indication de tendance concernant le facteur de structure incohérent élastique et permet de choisir parmi plusieurs modèles éventuels.

La théorie détaillée précédemment permet de tracer les courbes correspondant aux modèles de réorientation

- 1) des méthyles seuls
- 2) du t.butyl seul
- 3) des deux groupements à la fois

La fig. 9.1 compare les facteurs de structure expérimentaux de la diffusion incohérente élastique, déterminés à 254 K, 215 K et 178 K, avec ces différents modèles. Ces facteurs de structure expérimentaux sont déterminés dans les différentes hypothèses de réorientations. Seuls sont reportés

$$S_{inc}^R(Q, \omega) = A_0(Q) \cdot \delta(\omega) + \tilde{S}_{inc}^R(Q, \omega) \quad (9.3)$$

Pour chaque spectre individuel on peut affiner une fonction du type :

$$S_{fit}^R(Q, \omega) = f(Q) \cdot A_0(Q) \cdot \delta(\omega) + \frac{1 - f(Q) \cdot A_0(Q)}{1 - A_0(Q)} \cdot \tilde{S}_{inc}^R(Q, \omega) \quad (9.4)$$

où le poids $f(Q)$ contrôle la proportion d'élastique, elle même liée aux trajectoires autorisées pour chaque proton.

La fonction $S_{fit}^R(Q, \omega)$ doit satisfaire aux trois conditions :

- l'intégrale d'énergie $\int S(Q, \omega) d\omega$ est égale à 1
- $S_{fit}^R(Q, \omega) = S_{inc}^R(Q, \omega)$ pour $f(Q) = 1$
- pour $f(Q) \neq 1$, seul le rapport des intensités élastique et quasiélastique change, la forme de $\tilde{S}_{inc}^R(Q, \omega)$ ne varie pas.

La dynamique d'un mouvement moléculaire sera exactement décrite par un modèle théorique donné (par $A_0(Q)$ et $\tilde{S}_{inc}^R(Q, \omega)$) si la confrontation à l'expérience, c'est à dire l'affinement, conduit à $f(Q) = 1$ pour tous les angles de diffusion.

Si tel n'est pas le cas, le produit $f(Q) \cdot A_0(Q)$ donne cependant une indication de tendance concernant le facteur de structure incohérent élastique et permet de choisir parmi plusieurs modèles éventuels.

La théorie détaillée précédemment permet de tracer les courbes correspondant aux modèles de réorientation

- 1) des méthyles seuls
- 2) du t.butyl seul
- 3) des deux groupements à la fois

La fig. 9.1 compare les facteurs de structure expérimentaux de la diffusion incohérente élastique, déterminés à 254 K, 215 K et 178 K, avec ces différents modèles. Ces facteurs de structure expérimentaux sont déterminés dans les différentes hypothèses de réorientations. Seuls sont reportés

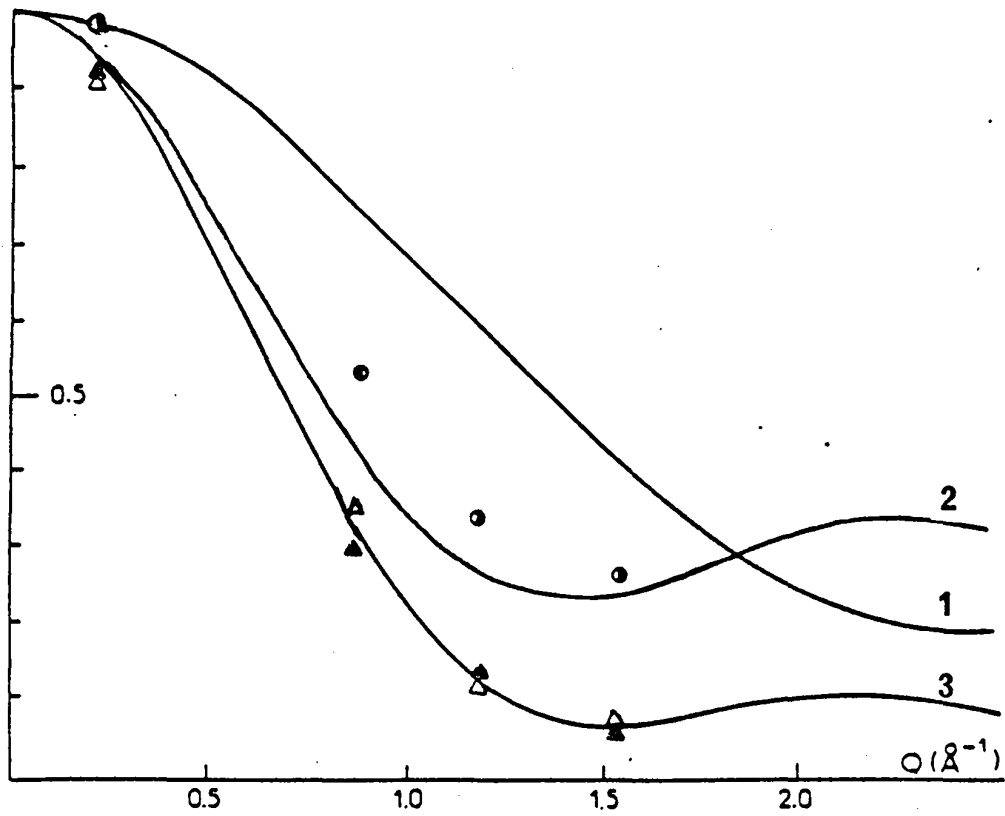


Fig. 9.1

Modèles : 1 méthyles seuls
(de réorientations) 2 t-butyles seuls
3 méthyles et t-butyles

Affinements : ● 178K
▲ 215 K
△ 254 K

les points correspondant à $f(Q)$ voisin de 1.

Comme on le voit les valeurs pour $T = 178$ K sont proches de la courbe théorique relative aux réorientations du t.butyl seul.

Les spectres enregistrés à une température donnée ont été traités simultanément et les temps de corrélation correspondants sont reportés fig. 9.2. A 178 K, l'élargissement dû aux vitesses de sauts des groupements méthyles, indiqué sur la figure 9.2 est trop petit pour être analysé. A 215 K, l'élargissement, de l'ordre de 0,1 μ eV, est à la limite de la résolution instrumentale.

Pour ce type de réorientation il n'est donc pas très fiable d'en déduire une énergie d'activation à l'aide de la loi d'Arrhénius. Cependant, la valeur trouvée ne s'éloigne pas trop de l'énergie d'activation de $\Delta H_M = 16,3 \text{ kJ.mole}^{-1}$ obtenue par diffusion Raman (9.1 et 9.2).

Sur la figure 9.2 la droite en pointillé correspondant à cette pente et passant par le point à 300 K dans la phase plastique (voir plus loin) laisse supposer une légère variation au passage de la transition. En effet par les deux points à 300 K et 254 K, qui sont tous deux tout à fait significatifs, passerait une droite de pente beaucoup trop importante.

Pour les groupements t.butyl l'énergie d'activation est de $\Delta H_B \simeq 13 \text{ kJ.mole}^{-1}$ tant pour les mesures sur IN 10 que pour celles sur IN 6 décrites plus loin. Et pourtant, l'élargissement, de l'ordre de 10 μ eV, est, sur IN 6, faible par rapport à la résolution de cet instrument (de l'ordre de 90 μ eV). Le léger écart entre les deux séries de mesure peut d'ailleurs s'expliquer par une telle résolution.

Comme on le voit, le mouvement des méthyles, d'après cette analyse, est plus lent que celui des t.butyles. Cela est en désaccord avec une étude antérieure par RMN (9.3).

Albert et collaborateurs introduisant en effet dans leur analyse de relaxation spin-réseau les temps de corrélation τ_{C_1} et τ_{C_2} relatifs respectivement aux sauts entre les sites d'un groupement méthyl

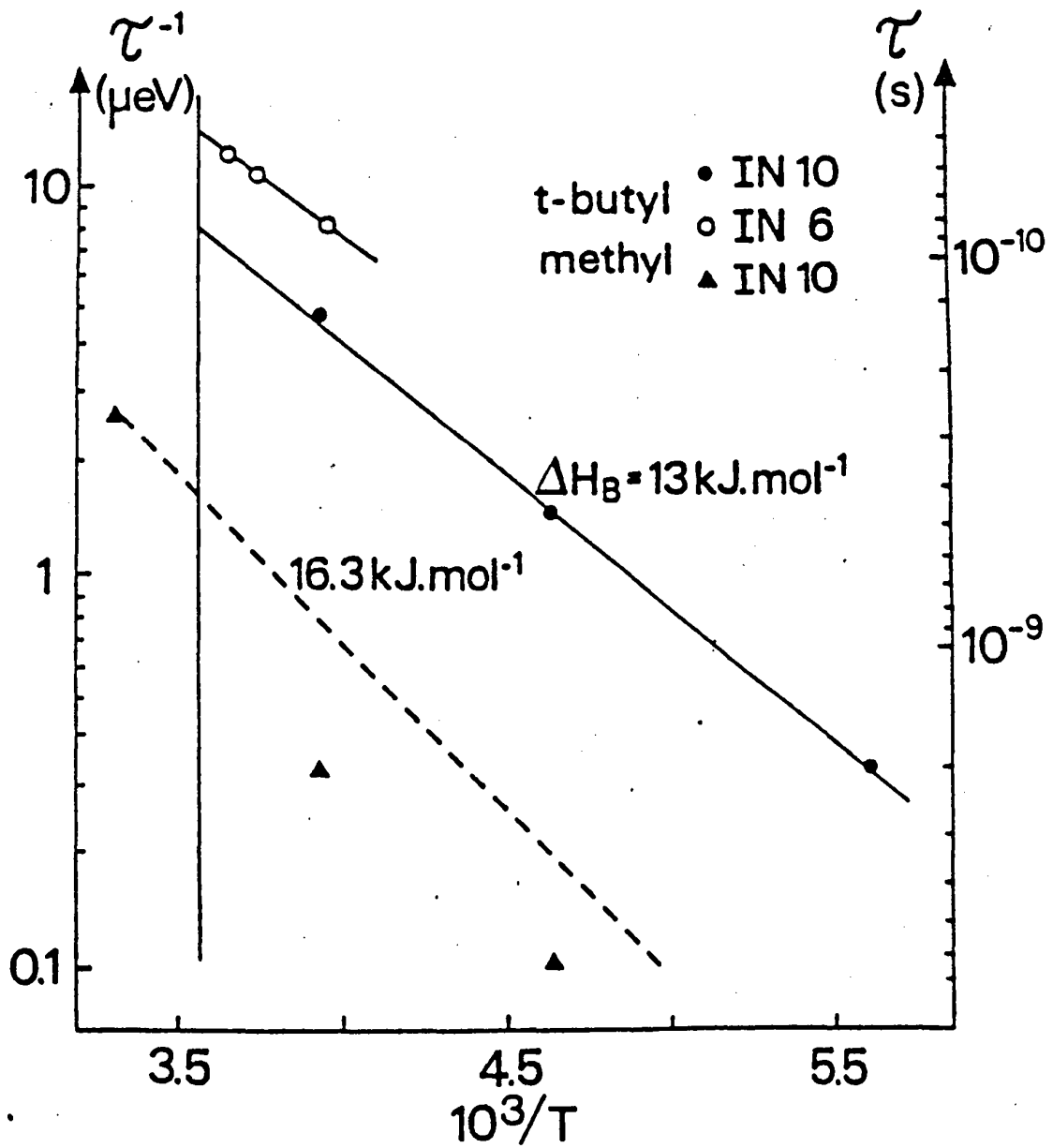


Fig. 9.2 : Temps de corrélation pour les réorientations des groupements t-butyles et méthyles à B.T et la réorientation des méthyles à $T = 300 \text{ K}$.

et entre ceux des différents méthyles d'un groupement t.butyl.

On peut écrire $\tau_{C_1} = \tau_1$ et $\tau_{C_2} = \tau_2$ et alors les valeurs de ces auteurs conduisent à :

$$\tau_M (s) = 2,28.10^{-12} \exp (\Delta H_B/RT)$$

$$\tau_B (s) = 1,36.10^{-13} \exp (\Delta H_M/RT)$$

avec

$$\Delta H_M = 9,835 \text{ k J.mole}^{-1}$$

et $\Delta H_B = 16,75 \text{ k J.mole}^{-1}$

Il est donc prudent de se poser la question de la fiabilité des affi-
nements réalisés compte tenu notamment :

- de la difficulté d'avoir une bonne statistique avec un instrument au flux aussi faible
- de l'étroitesse de la gamme d'énergie accessible

Cela dit, un certain nombre d'expériences récentes conduisent pro-
gressivement à ne plus envisager systématiquement que les méthyles sont
plus rapides que les t.butyles. Notons en particulier les résultats sui-
vants :

1) les expériences de spectrométrie neutronique en temps
de vol pour la phase plastique (décrites plus loin) ne peuvent être in-
terprétées valablement qu'en supposant les groupements méthyles "immo-
biles" dans la gamme 10^{-10} à 10^{-12} s. Or l'extrapolation vers la phase
plastique, à travers la transition, des résultats de RMN décrits ci-
dessus conduirait à un petit élargissement, de l'ordre de $12 \mu\text{eV}$
(f.w.h.m) que l'on devrait voir au moins avec la meilleure résolution
instrumentale (soit $70 \mu\text{eV}$ f.w.h.m).

Par ailleurs, la partie inélastique des spectres neutroniques pour
la phase plastique montre des raies à 256 et 263 cm^{-1} pour les groupe-
ments CH_3 et à 185 cm^{-1} pour les groupements CD_3 en parfait accord avec
les résultats de la spectrométrie Raman. Dans le cas de l'approximation
harmonique cela conduit, comme on l'a vu, à une barrière de potentiel
de l'ordre de 16 kJ.mole^{-1} . Manifestement cette barrière de potentiel

est intramoléculaire et doit donc subsister à basse température. Or elle est nettement supérieure à la valeur déduite par RMN pour cette phase.

2) Pour plusieurs composés à groupements t.butyl, les études de diffusion neutronique incohérente quasiélastique sont interprétées maintenant par des mouvements "lents" des méthyles. La transition de phase est associée à un changement important de la dynamique du groupement t.butyl sans que celle des groupements méthyles ne semble affectée. C'est en particulier, le cas de $(\text{CH}_3)_3\text{CC Cl}$ (9.4) et de $(\text{CH}_3)_3\text{CC CN}$ (9.5).

Le caractère intramoléculaire du potentiel correspondant aux groupements CH_3 est affirmé pour d'autres composés triméthylés (9.6) dont l'iodure de triméthylloxosulfonium (9.7).

3) Une analyse de dérivés halogénés à groupements t.butyles (9.8) par résonance magnétique nucléaire du deutérium propose de corriger les conclusions de Albert et Collaborateurs dans le sens de méthyles "lents", au moins pour certains composés.

et entre ceux des différents méthyles d'un groupement t.butyl.

On peut écrire $\tau_{C_1} = \tau_1$ et $\tau_{C_2} = \tau_2$ et alors les valeurs de ces auteurs conduisent à :

$$\tau_M (s) = 2,28.10^{-12} \exp (\Delta H_B/RT)$$

$$\tau_B (s) = 1,36.10^{-13} \exp (\Delta H_M/RT)$$

avec

$$\Delta H_M = 9,835 \text{ k J.mole}^{-1}$$

et $\Delta H_B = 16,75 \text{ k J.mole}^{-1}$

Il est donc prudent de se poser la question de la fiabilité des affinemements réalisés compte tenu notamment :

- de la difficulté d'avoir une bonne statistique avec un instrument au flux aussi faible
- de l'étroitesse de la gamme d'énergie accessible

Cela dit, un certain nombre d'expériences récentes conduisent progressivement à ne plus envisager systématiquement que les méthyles sont plus rapides que les t.butyles. Notons en particulier les résultats suivants :

1) les expériences de spectrométrie neutronique en temps de vol pour la phase plastique (décrites plus loin) ne peuvent être interprétées valablement qu'en supposant les groupements méthyles "immobiles" dans la gamme 10^{-10} à 10^{-12} s. Or l'extrapolation vers la phase plastique, à travers la transition, des résultats de RMN décrits ci-dessus conduirait à un petit élargissement, de l'ordre de 12 μ eV (f.w.h.m) que l'on devrait voir au moins avec la meilleure résolution instrumentale (soit 70 μ eV f.w.h.m).

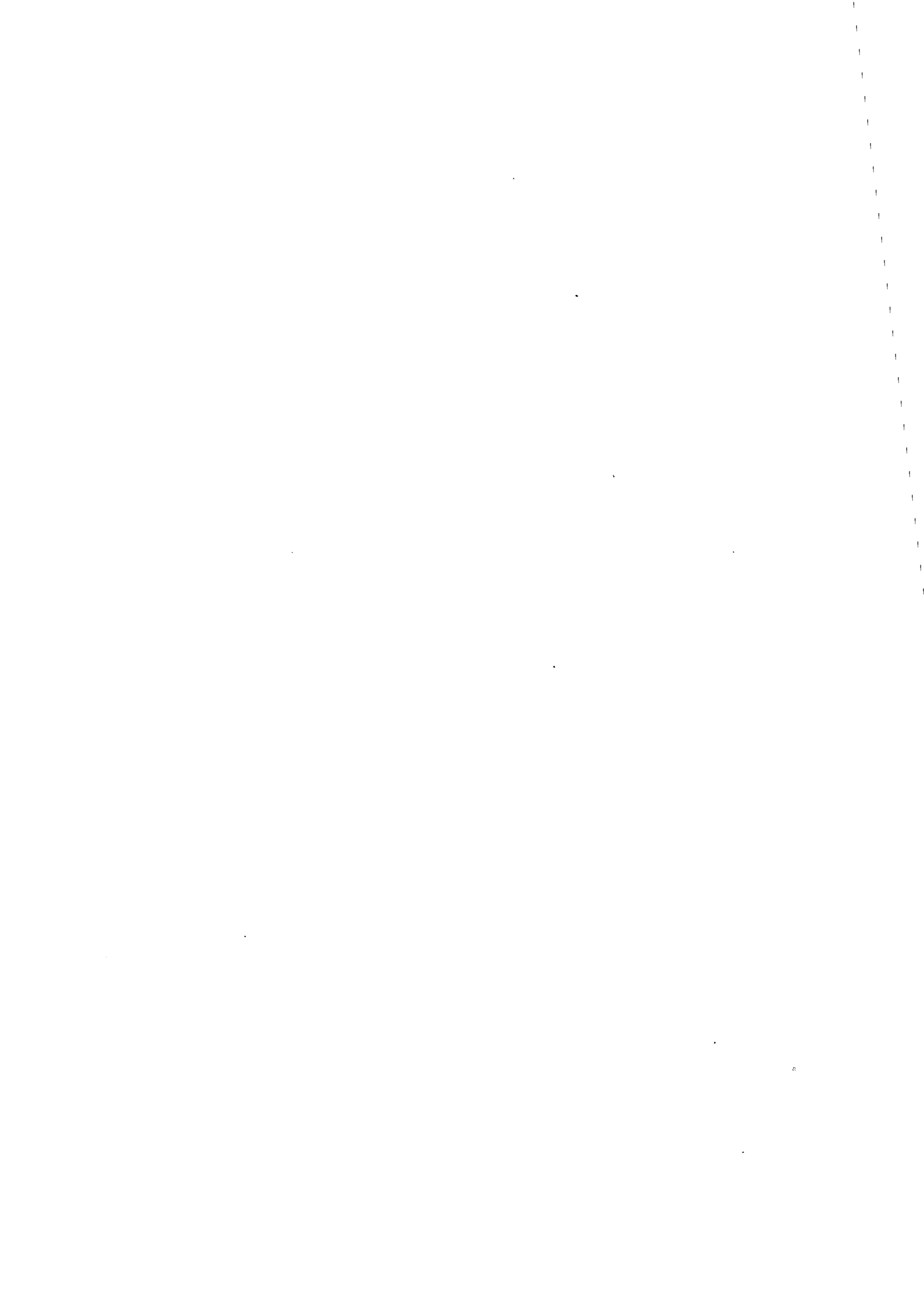
Par ailleurs, la partie inélastique des spectres neutroniques pour la phase plastique montre des raies à 256 et 263 cm^{-1} pour les groupements CH_3 et à 185 cm^{-1} pour les groupements CD_3 en parfait accord avec les résultats de la spectrométrie Raman. Dans le cas de l'approximation harmonique cela conduit, comme on l'a vu, à une barrière de potentiel de l'ordre de 16 kJ.mole^{-1} . Manifestement cette barrière de potentiel

est intramoléculaire et doit donc subsister à basse température. Or elle est nettement supérieure à la valeur déduite par RMN pour cette phase.

2) Pour plusieurs composés à groupements t.butyl, les études de diffusion neutronique incohérente quasiélastique sont interprétées maintenant par des mouvements "lents" des méthyles. La transition de phase est associée à un changement important de la dynamique du groupement t.butyl sans que celle des groupements méthyles ne semble affectée. C'est en particulier, le cas de $(\text{CH}_3)_3\text{CC Cl}$ (9.4) et de $(\text{CH}_3)_3\text{CC CN}$ (9.5).

Le caractère intramoléculaire du potentiel correspondant aux groupements CH_3 est affirmé pour d'autres composés triméthylés (9.6) dont l'iodure de triméthylloxosulfonium (9.7).

3) Une analyse de dérivés halogénés à groupements t.butyles (9.8) par résonance magnétique nucléaire du deutérium propose de corriger les conclusions de Albert et Collaborateurs dans le sens de méthyles "lents", au moins pour certains composés.



BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 9

- 1 - Longueville W. et Fontaine H.
J. Ram Spy 7/5 (1976), 238
- 2 - Longueville W., Fontaine H. et Vergoten G.
J. Ram Spy 13/3 (1982) 213
- 3 - Albert S., Gutowsky M.S et Ripmeester J.A
J. Chem. Phys. 64,8 (1976), 3277
- 4 - Frost J.C, Leadbetter A.J. et Richardson R.M
J. Chem. Soc. Far. Trans 78,2 (1982), 2139
- 5 - Richardson R.P et Taylor P.
Mol. Phys. 52,3 (1984), 525
- 6 - Schlaak M., Lassegues J.C., Heidemann A. et Lechner R.E
Mol. Phys. 33,1 (1977), 111
- 7 - Bee M., Jobic H. et Sourisseau C.
J. Phys. C : Solid State Physics (1985)
- 8 - Ripmeester J.A et Ratcliffe C.I.
J. Chem. Phys. 82,2 (1985), 1053

CHAPITRE 10 ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA PHASE
 HAUTE TEMPÉRATURE

10.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES INITIALES

Une première étude de l'acide pivalique par diffusion neutronique quasiélastique incohérente a été menée en 1977 par Leadbetter et Coll (10.1). Malheureusement, la faible résolution de l'instrument utilisé alors n'a pas permis de choisir parmi les différents modèles de dynamique moléculaire possibles.

La mise à disposition d'instruments à bonne ou très bonne résolution du type IN 6, IN 10 couplée à celle des différentes variétés isotropiques du produit incitait à tenter une étude plus approfondie.

En effet, la forte différence de section de diffusion incohérente entre les isotopes ^1H et $^2\text{H} \equiv \text{D}$ (deutérium) de l'hydrogène, soit respectivement $\sigma_{\text{inc}}^{\text{H}} = 79,76$ barns et $\sigma_{\text{inc}}^{\text{D}} = 1,96$ barns, permettait théoriquement d'étudier séparément les mouvements de certains protons en remplaçant les autres par des deutériums. La deutération des variétés isotopiques d_1 ($(\text{CH}_3)_3(\text{COOD})$), d_9 ($(\text{CD}_3)_3\text{CCOOH}$) et d_{10} ($(\text{CD}_3)_3\text{CCOOD}$) a été vérifiée par spectroscopie Raman. Pour les produits d_9 et d_{10} les groupements t.butyl étaient complètement deutériés et pour les produits d_1 et d_{10} le proton acide l'était à mieux que 97 %.

Les premières expériences ont été menées à l'Institut Laue Langevin sur le spectromètre à temps de vol focalisant IN 6.

Les différentes variétés isotopiques étaient sous forme de poudre pour les quatre températures d'étude soit $T_1 = 303$ K, $T_2 = 290,5$ K et $T_3 = 283$ K pour la phase plastique et $T_4 = 278$ K tant pour la phase plastique sur-refroidie que pour la phase basse température.

Le porte échantillon était du même type que pour les mesures à basse température, c'est à dire un cylindre plat en aluminium de 50 mm de diamètre intérieur fermé par des parois très minces.

Pour une épaisseur de produit de 0,3 mm et sous une incidence neutronique normale la transmission était de 92 % environ.

Pour chaque expérience, par transmission, l'angle entre le plan de l'échantillon et le faisceau de neutrons incidents était de 135° .

Les trois longueurs d'onde utilisées soit $\lambda_1 = 5,9 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 5,1 \text{ \AA}$ et $\lambda_3 = 4,1 \text{ \AA}$ correspondaient aux énergies $E_1 = 2,35$, $E_2 = 3,14$, $E_3 = 4,86$ meV. Les résolutions en énergie correspondantes étaient respectivement (en prenant la largeur totale à mi-hauteur) $\Delta E_1 = 70 \mu \text{ eV}$, $\Delta E_2 = 100 \mu \text{ eV}$, $\Delta E_3 = 180 \mu \text{ eV}$. Chaque fois plusieurs spectres ont été enregistrés simultanément, correspondant à des valeurs de Q allant de $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ à $Q = 1,8 \text{ \AA}^{-1}$, $Q_2 = 2,1 \text{ \AA}^{-1}$ et $Q_3 = 2,5 \text{ \AA}^{-1}$ pour λ_1 , λ_2 et λ_3 respectivement.

La diffusion multiple, évaluée (10.2) à environ 4 % de la diffusion totale, n'a pas été prise en compte.

Les données spectrales brutes sont corrigées pour tenir compte de l'efficacité des détecteurs, de la diffusion par le porte échantillons de l'absorption et de l'effet d'écran. Elles sont ensuite transformées en énergies. Pour chaque échantillon, chaque température et chaque énergie incidente les données sont alors comparées par affinement par moindres carrés à une fonction de diffusion du type :

$$S_{\text{inc}}(Q, \omega) = \exp(-2W) \cdot S_{\text{inc}}^{\text{R}}(Q, \omega) + S_{\text{inc}}^{\text{I}}(Q, \omega) \quad (10.1)$$

convoluée avec la résolution de l'appareil. Comme on l'a vu précédemment, $S_{\text{inc}}^{\text{R}}(Q, \omega)$ est la fonction de diffusion rotationnelle comportant les parties élastique et quasiélastique pour le modèle considéré.

L'analyse des spectres en termes de diffusion purement élastique I_{pe} et quasiélastique I_{qe} va conduire à plus de précision sur la nature des mouvements observés.

En particulier, le facteur de structure incohérent élastique (EISF), soit $I_{\text{pe}} / (I_{\text{pe}} + I_{\text{qe}})$, va donner une mesure directe de la moyenne dans le temps de la distribution spatiale des protons, c'est à dire des trajectoires des atomes.

En d'autres termes, il permet de proposer un modèle physique qui peut être confronté aux spectres élastiques et quasiélastiques observés. La procédure de sa détermination a été présentée précédemment lors de la description de l'affinement pour les mesures dans la phase basse température avec :

$$A_0^{\text{exp}}(Q) = f(Q) \cdot A_0^{\text{th}}(Q) \text{ et}$$

$$S_{\text{fit}}^{\text{R}}(Q, \omega) = f(Q) \cdot A_0(Q) \cdot \delta(\omega) + \frac{1 - f(Q) \cdot A_0(Q)}{1 - A_0(Q)} S^{\text{R}}(Q, \omega).$$

Cette dernière formule est valable si l'on a soustrait l'inélastique. Le terme inélastique $S_{\text{inc}}^{\text{I}}(Q, \omega)$ peut, d'habitude, être facilement retranché. Ce terme, dû uniquement aux vibrations acoustiques, varie en effet lentement en fonction de l'énergie dans la zone quasiélastique observée, où il n'apporte qu'une faible contribution.

Ici, malheureusement, l'élargissement quasiélastique des spectres est important et l'analyse devra être menée jusqu'à des transferts d'énergie où la méthode d'extraction de l'inélastique (développement à un phonon) n'est plus valable.

Cette difficulté dans l'évaluation de $S^{\text{I}}(Q, \omega)$ conduira au niveau de l'affinement à écrire ce terme sous la forme d'une lorentzienne unique et large :

$$S^{\text{I}}(Q, \omega) = A^{\text{I}}(Q) \cdot \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma^{\text{I}}(Q)}{[\Gamma^{\text{I}}(Q)]^2 + \omega^2} \quad (10.2a)$$

L'amplitude $A^{\text{I}}(Q)$ et la largeur $\Gamma^{\text{I}}(Q)$ y sont des paramètres ajustables et cette lorentzienne est assimilable à la limite à un oscillateur fortement amorti, comme cela a été décrit précédemment.

Si, après cet affinement, on pense que la partie inélastique déterminée prend peut être en compte une partie du quasiélastique, on peut rechercher un facteur de structure incohérent élastique expérimental du type $I_{\text{el}} / (I_{\text{el}} + I_{\text{quasi}} + I_{\text{inel}})$ où le terme quasiélastique et le terme inélastique sont regroupés. On aura alors :

$$A_0^{\text{exp}}(Q) = \frac{f(Q) \cdot A_0^{\text{th}}(Q)}{1 + A^{\text{I}}(Q)} \quad (10.2b)$$

10.2. RESULTATS A PARTIR DE LA VARIETE D₁

10.2.1. Facteur de structure élastique. Premiers affinements

Pour cette variété, $(\text{CH}_3)_3\text{-C-C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{O-D} \end{matrix}$, on peut s'attendre à ce que la presque totalité de l'intensité observée (en dehors des raies de Bragg) soit due à la diffusion incohérente des atomes d'hydrogène H du groupement t.butyl.

Les mouvements "visibles" possibles sont donc, séparément ou simultanément :

- a) la rotation des groupements méthyl autour de leur axe d'ordre 3
- b) la rotation du t.butyle autour de liaisons centrale de la molécule
- c) la réorientation de la molécule complète

Quelques spectres caractéristiques de temps de vol sont donnés fig. 10.1 pour $T_1 = 303 \text{ K}$ et $\lambda = 5,1 \text{ \AA}$. Une étude qualitative de ces spectres permet de faire les remarques préalables suivantes :

- a) la présence d'une composante élastique intense fait penser à des mouvements essentiellement locaux du type rotations
- b) son intensité décroît rapidement en 2θ ce qui indique que chaque proton diffuseur a accès à une zone locale importante
- c) l'élargissement quasiélastique sous jacent important laisse prévoir la grande rapidité des mouvements
- d) les zones quasiélastiques et inélastiques des spectres sont mal séparées et l'intensité diffusée par les vibrations de réseau semble empiéter de façon significative dans la zone quasiélastique. Il faudra donc appliquer aussi les procédures correspondant aux équations 10.2 a et 10.2 b.

Les modèles que nous pouvons proposer pour rendre compte des spectres élastiques et quasiélastiques observés sont :

- a) M_3 et M_6 respectivement sauts de 120° et 60° des méthyles seuls
- b) B_3 et B_6 sauts de 120° et 60° des t.butyles seuls
- c) $M_3 \times B_3$, $M_3 \times B_6$, $M_6 \times B_3$ et $M_6 \times B_6$ combinaisons des précédents et correspondant à des mouvements simultanés. (Ils sont évidemment équiva-

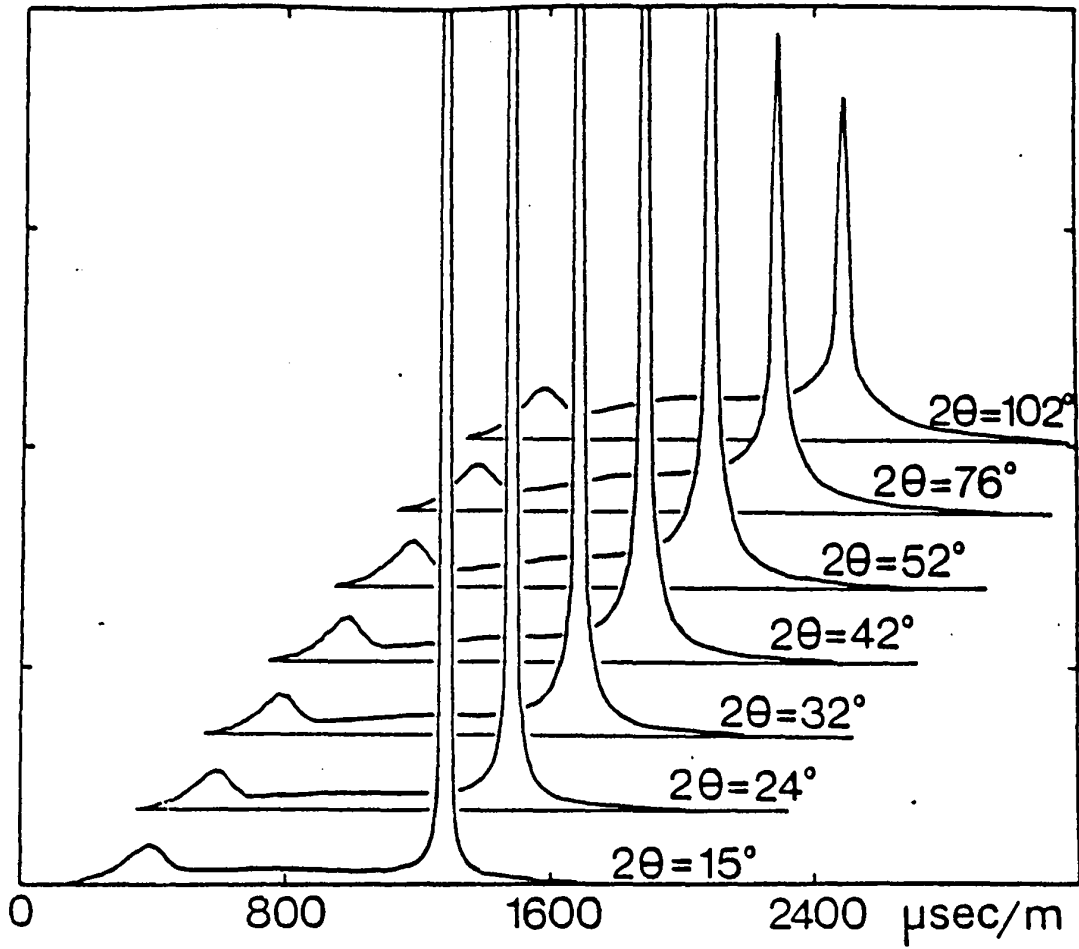


Fig. 10.1 : Spectres en temps de vol sur IN6 de l'acide pivalique d_1 à $T = 303$ K (phase plastique) pour $\lambda = 5,1 \text{ \AA}$ et différentes valeurs de l'angle de diffusion

lents à $B_3 \times M_3$, $B_6 \times M_3$, $B_3 \times M_6$ et $B_6 \times M_6$.

La fig. 10.2 montre les EISF en fonction de Q pour les différents modèles théoriques dans le cas du composé d_1 . On voit que pour les modèles M_3 et M_6 , l'intensité élastique calculée est trop importante au moins si $Q < 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ et ces modèles sont à rejeter.

Les valeurs des facteurs de structure incohérents élastique expérimentaux $f(Q)$. $A_0(Q)$ de la fig. 10.2 correspondant aux trois longueurs d'onde incidentes et aux différentes températures d'analyse montrent au contraire un très bon accord avec le modèle B_6 de sauts de 60° des groupements t.butyl seuls.

Les méthyles, fixes par rapport à leur axe, étant dans la configuration LEM. Il faut toutefois se montrer prudent avant d'écarter définitivement les modèles de réorientations simultanées des t.butyles et des méthyles. Deux remarques, en effet s'imposent :

a) la résolution expérimentale s'améliore de $200 \mu\text{eV}$ à $76 \mu\text{eV}$ lorsque l'on passe de $\lambda = 4,1 \text{ \AA}$ à $\lambda = 5,9 \text{ \AA}$. Or, on constate qu'à résolution élevée ($5,9 \text{ \AA}$) et à 30°C il existe encore un écart qui peut signifier que grâce à la résolution et à la température on atteint un phénomène plus compliqué que B_6 .

b) la séparation entre les contributions élastique, quasiélastique et inélastique donnée par les affinements utilisant (10.2a) et reproduite fig. 10.3 laisse apparaître un terme vibrationnel important qui prend peut être en compte une partie du quasiélastique. Si pour tenir compte de la participation éventuelle du quasiélastique à l'inélastique ainsi déterminé on calcule le EISF expérimental de l'équation (10.2 b) on aboutit à la fig. 10.4. Celle-ci favoriserait les modèles $M_3 \times B_6$ et $M_6 \times B_3$, si un désaccord important n'apparaissait entre $Q = 1,2 \text{ \AA}^{-1}$ et $Q = 1,7 \text{ \AA}^{-1}$.

Nous avons repris les différents affinements, et notamment à partir du modèle $B_3 \times M_6$, en tenant compte de l'inélastique par un bruit de fond constant. Il n'y a jamais un accord satisfaisant sur l'ensemble de la gamme -4 meV , $+ 10 \text{ meV}$. Le temps caractéristique associé à la réorientation des groupements méthyles, trouvé pour ces affinements est de l'ordre de $\tau_M \approx 0,3 \cdot 10^{-12} \text{ s}$. Il ne correspond à aucune autre valeur

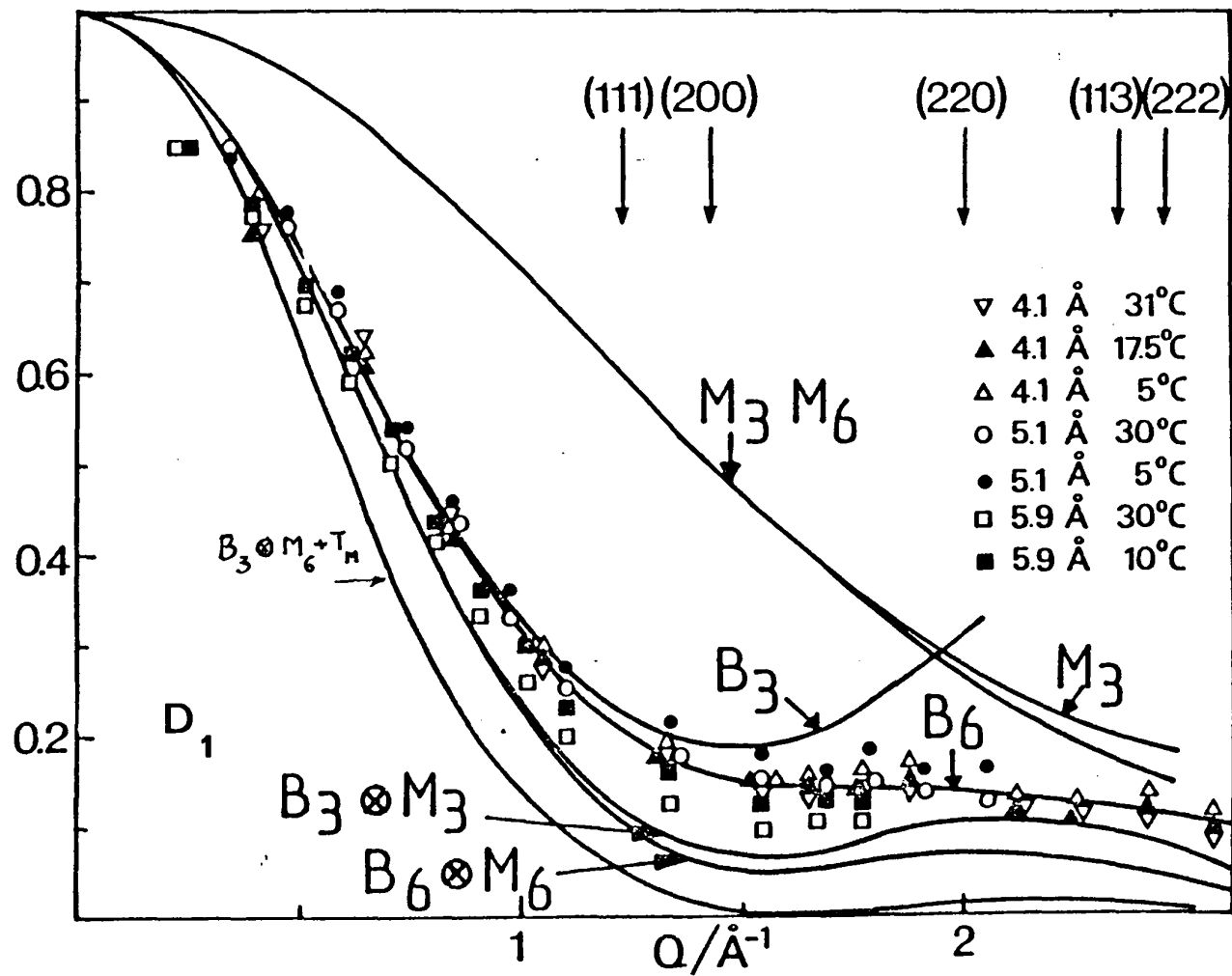
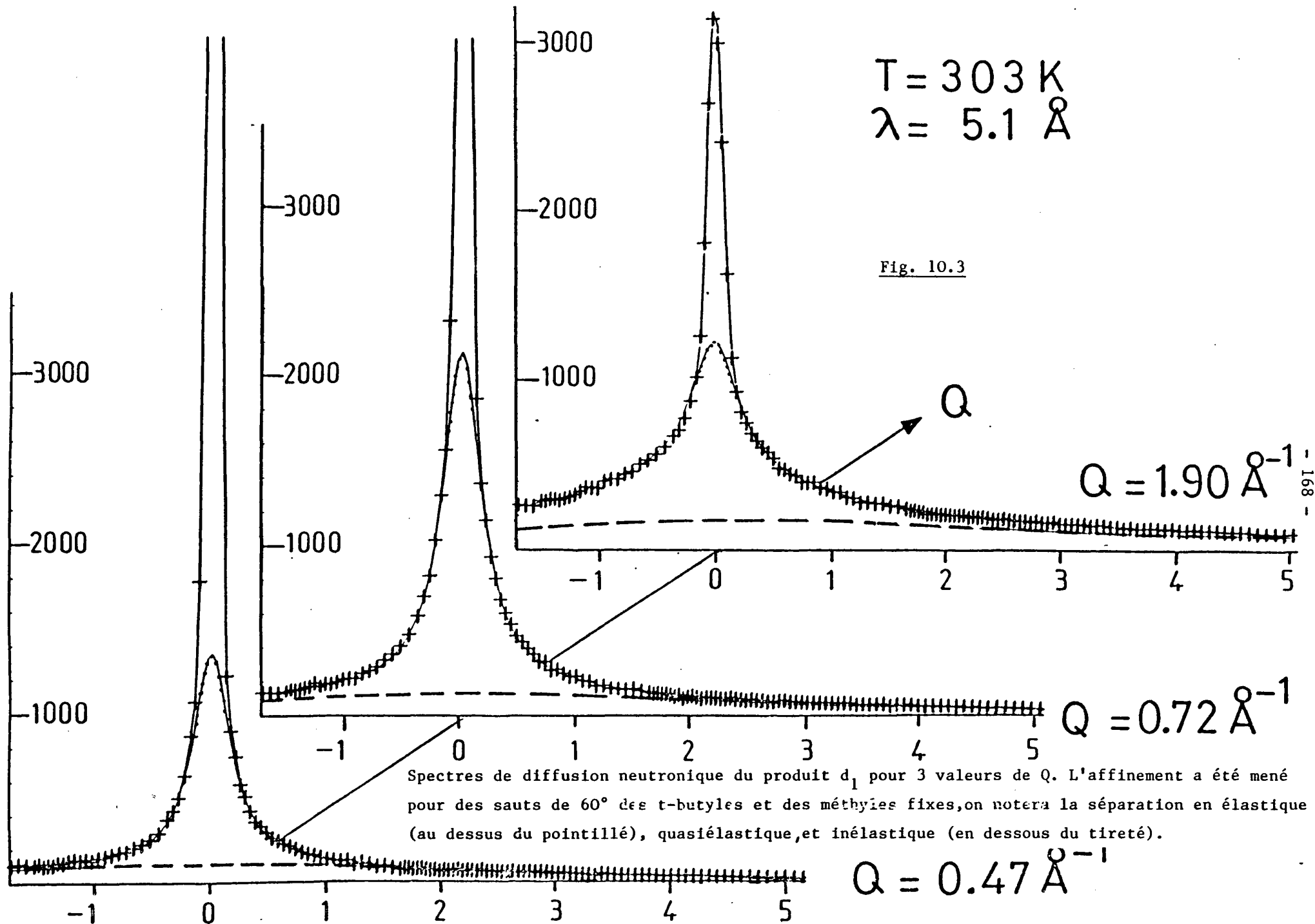


Fig. 10.2 : Facteurs de structure incohérents élastiques en fonction de Q pour la variété d_1
(M : méthyl, B : t-butyl; 3: sauts de 120°; 6: sauts de 60°; T_M réorientation totale
des monomères dans les différentes directions $\langle 110 \rangle$)



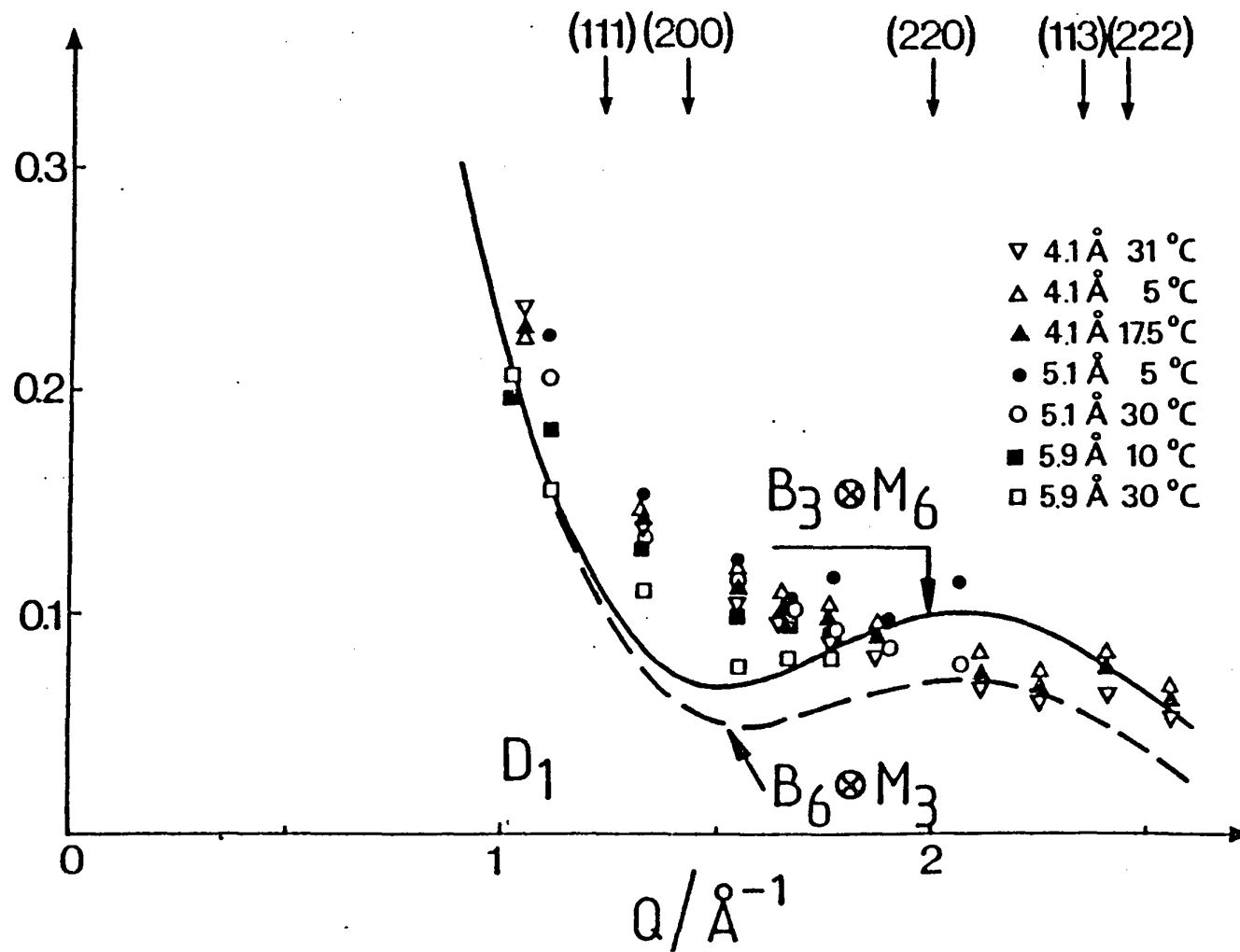


Fig. 10.4 : Facteurs de structure incohérents élastiques en fonction de Q .
 (Même convention que pour la Fig. 10.2)

trouvée par les neutrons ou la RMN pour des composés similaires à groupements t.butyl.

Il est donc raisonnable de penser que seules les réorientations des groupements t.butyl sont "visibles" avec cet instrument. Il reste cependant à expliquer l'origine de la composante étendue sous jacente aux spectres. Or les dimères de l'acide pivalique sont tout à fait comparables à des pelotes allongées et on peut imaginer un modèle à mi-chemin entre les réorientations uniaxiales pures de groupements moléculaires et la réorientation complète des dimères supposés rigides vers un autre axe, tout à fait improbable. Comme on l'a vu ch. 8 un tel modèle a déjà été envisagé pour les cristaux liquides (10.3). Aux rotations autour de l'axe moléculaire ce modèle ajoute des fluctuations rapides de la position de cet axe par rapport à sa position d'équilibre.

Le facteur de structure incohérent élastique se calcule alors par l'équation

$$A_o(Q) = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) j_{\ell}^2(Q \cdot r) \cdot S_{\ell}^2(\delta) \cdot P_{\ell}^2(\cos \varphi) \quad (10.3)$$

vue précédemment.

La comparaison théorie-expérience est donnée fig. 10.5 pour diverses valeurs de l'amplitude moyenne $\Delta\alpha$ des fluctuations de l'axe moléculaire. La valeur $\Delta\alpha \approx 10^\circ$ correspond au meilleur accord.

Pour utiliser le modèle nous avons supposé jusqu'à maintenant que le cycle des dimères était rigide. De fait, il peut se produire des mouvements liés à la non rigidité de ces dimères (déformations hors du plan). Les deux groupements t.butyl peuvent osciller l'un par rapport à l'autre, mais étant donné l'incohérence de la diffusion, ces mouvements sont équivalents à des oscillations des dimères pour le calcul du EISF où on observe chaque proton individuellement.

A l'issue de cette première analyse on voit que si l'on utilise une gamme de transfert d'énergie allant jusqu'à 10 meV, dans la zone des temps de 10^{-11} à 10^{-13} s les mouvements sont des rotations des protons des t.butyles autour de leur axe. A ces mouvements se superpose un mouvement de déformation du cycle que l'on prend en compte par un mouvement

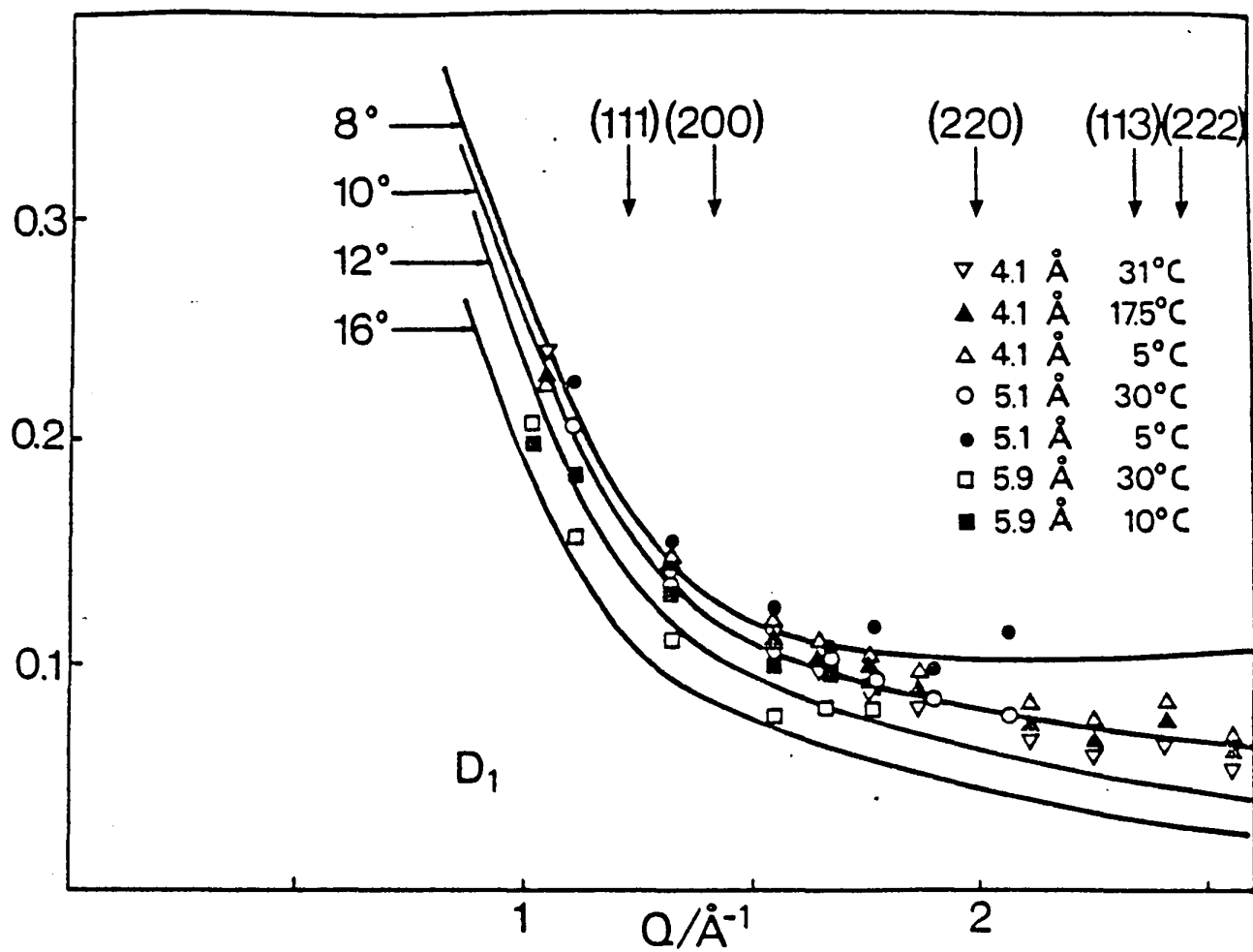


Fig. 10.5 : Facteurs de structure incohérents élastiques en fonction de Q .
Affinement à partir des eq (10.2b) et (9.4).
Modèle de diffusion rotationnelle uniaxiale et de fluctuations
simultanées et rapides de l'axe des dimères

d'oscillations fortement amorties de large amplitude, équivalentes à des oscillations du dimère avec $\Delta \alpha \simeq 10^\circ$. Par contre, les rotations des méthyles semblent trop lentes pour être vues dans la gamme instrumentale, sauf peut-être à 30,5°C pour $\lambda = 5,9 \text{ \AA}$ où la résolution est la meilleure.

De la même façon au delà de $Q = 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ sur la fig. 10.2 on voit que la contribution élastique expérimentale ne tombe pas à zéro et la réorientation d'ensemble des monomères (et encore moins des dimères) n'est pas non plus compatible avec les données de l'instrument.

10.2.2. Analyse de la diffusion inélastique

L'étude de la dynamique des acides pivaliques d_0 à d_{10} (10.4) par diffusion Raman et décrite par ailleurs permet une description détaillée des mouvements intramoléculaires notamment en basses fréquences où l'on trouve les torsions des groupements méthyl et t.butyl.

Or l'amplitude importante de ces oscillations devrait permettre de les voir en diffusion inélastique des neutrons. De fait la fonction

$$P(\alpha, \beta) = \frac{\omega^2}{Q^2} \cdot S(Q, \omega) \quad (10.4)$$

$$\text{avec } \alpha = \frac{\hbar^2 Q^2}{2 k_B T} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{\hbar \omega}{k_B T}$$

qui permet d'atteindre $g(\omega)$ à la limite quand $Q \rightarrow 0$. $g(\omega)$ obtenu pourra être comparé au spectre Raman de basse fréquence ou on obtient $C(\omega) \cdot g(\omega)$. $C(\omega)$ tient compte du couplage entre les ondes élastiques et la mécanique du mouvement.

$P(\alpha, \beta)$ est donnée fig. 10.6 pour d_1 , en fonction du transfert d'énergie $\hbar \omega$ pour divers angles de diffusion dans la phase plastique. On a ajouté le $g(\omega)$ déterminé dans la phase basse température pour faire la comparaison (fig. 10.7).

On remarque que les spectres perdent pratiquement toute structure au delà de 50 meV à cause du fait que la résolution diminue au fur et à mesure que $\hbar \omega$ augmente et que lorsque $\hbar \omega$ augmente les processus à plu-

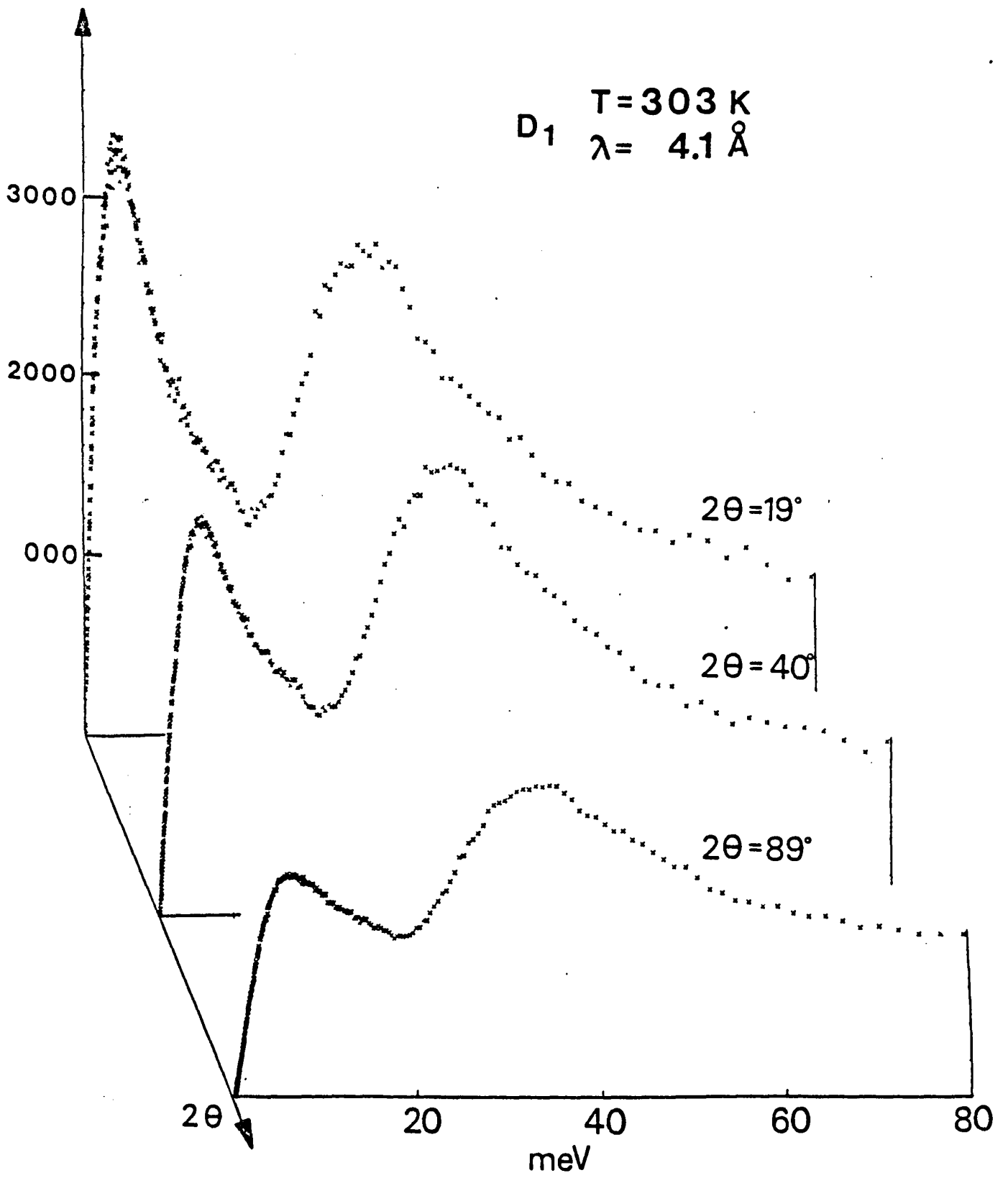


Fig.10.6

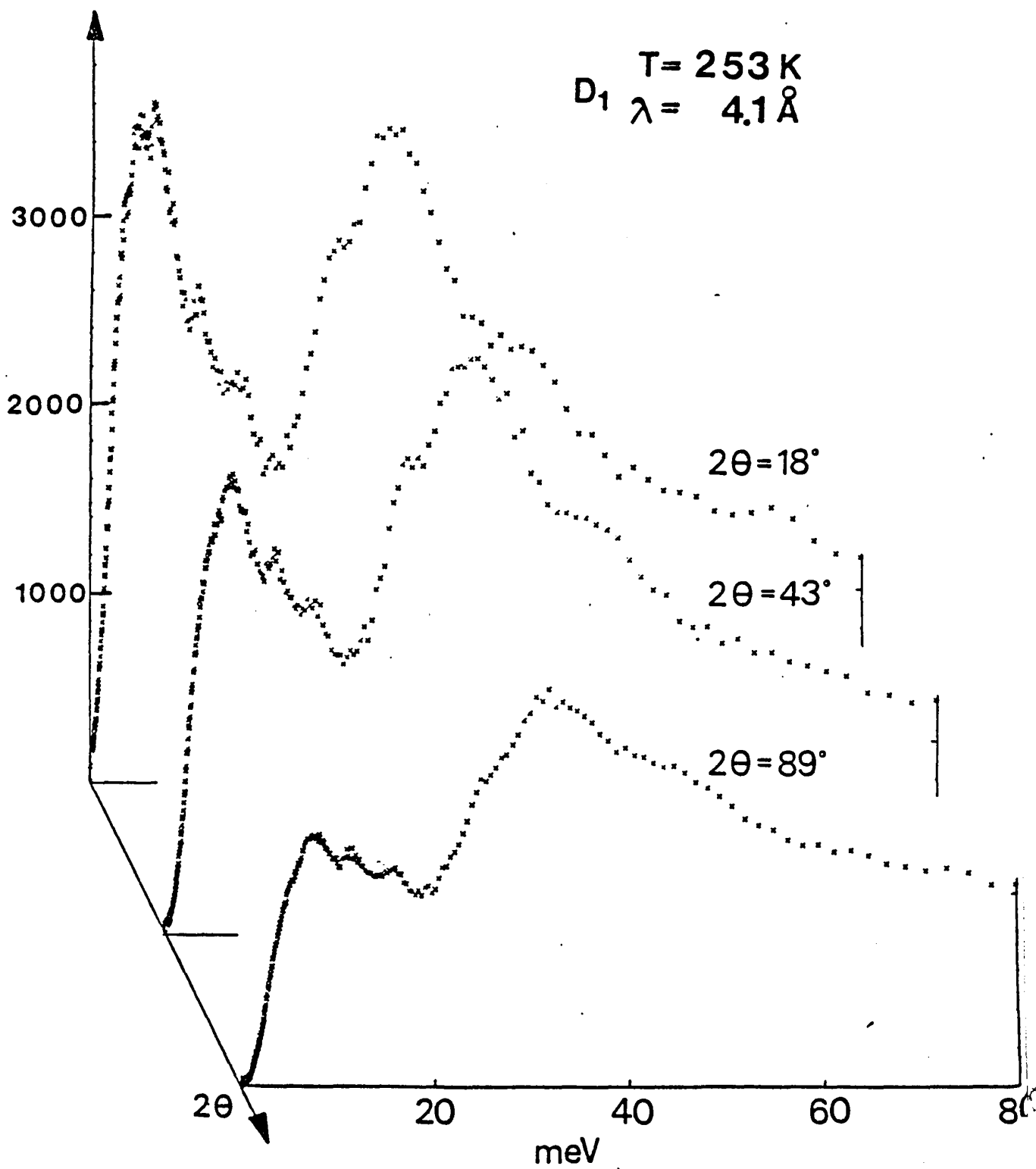
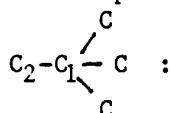


Fig. 10.7

sieurs phonons deviennent prépondérants.

La région 20-40 meV (160-320 cm^{-1}) laisse apparaître une large bande qui se structure un peu au passage haute température \longleftrightarrow basse température.

L'analyse Raman de cette zone permet l'attribution de mouvements en relation avec le squelette



- . 248 cm^{-1} (30,8 meV): déformation δ $\text{C}_2\text{C}_1\text{C}$
- . 256 cm^{-1} (31,8 meV) } torsion des méthyles
- . 263 cm^{-1} (32,6 meV) }
- . 287 cm^{-1} (35,6 meV): torsion des méthyles et rotations des groupes C-3C

auxquels il faut ajouter, à la température de l'azote liquide un faible pic à 203 cm^{-1} (25,2 meV)

Or, pour P (α , β) au passage de la fig. 10.6 (haute température) à la fig. 10.7 (basse température) on voit effectivement apparaître un épaulement à 25 meV.

Par ailleurs la diffusion neutronique à $T = 20^\circ\text{K}$ met en évidence un pic à 25 meV bien défini et un autre très important à 32 meV que l'on peut donc attribuer à la torsion des méthyles.

Entre 0 et 20 meV on voit que pour P (α , β) on passe, en diminuant la température, d'une bande large non structurée (fig. 10.6 haute température) à quatre raies bien définies à 4,6 - 6,8 - 11,3 - 16,1 meV (fig 10.7 basse température).

La diffusion Raman prévoit pour ces pics les attributions suivantes :

- . 37 cm^{-1} (4,6 meV) : torsion C_1-C_2 + déformation OH... O (Au)
- . 56-59 cm^{-1} (6,9 - 7,3 meV) : déformation OH... O
- . 91 cm^{-1} (11,3 meV) : torsion C_1-C_2 entre groupements carboxyl et t. ^{butyl} méthyl
- . 130 cm^{-1} (16,1 meV) : allongement des liaisons hydrogène ν OH...O (A_g)

Toujours en diminuant la température pour $P(\alpha, \beta)$ de la fig. 10.6 à la fig. 10.7 on remarque :

- . un glissement du maximum vers les plus hautes fréquences
- . l'évolution de la forme du spectre pour

$$\hbar\omega \rightarrow 0 \quad \text{du type } k\omega \rightarrow K\omega^2$$

A titre de comparaison, une fois encore, la fig. 10.8 donne $P(\alpha, \beta)$ pour l'isotope d_{10} dans la phase haute température. L'intensité dans la zone 12-40 meV (100 - 320 cm^{-1}) est nettement réduite par rapport à la fig. 10.7

A 14,6 meV (118 cm^{-1}) on note la raie, faible, ν O-D...O. Les torsions des méthyles ont glissé de 32,6 à 22,9 meV (185 cm^{-1}).

La région 30 - 37 meV (245-300 cm^{-1}) correspond toujours aux vibrations $\delta_{C'CC}$ et aux rotations C-C₃.

Une fois encore la zone des basses fréquences correspond à bien plus que la simple série des vibrations internes de la molécule.

La raie intense dont l'intensité décroît en raison inverse de l'angle de diffusion peut être attribuée aux vibrations externes.

On peut maintenant tenter un examen d'ensemble des mouvements à basse et haute température.

A basse température, hormis de temps à autre une réorientation des groupements t-butyl autour de leurs axes pour atteindre une position indiscernable ; les molécules sont l'objet de faibles oscillations quasi harmoniques dans leurs puits de potentiel.

A la transition, et au delà, la dynamique moléculaire évolue fortement: les réorientations des t.butyloxy se font plus nombreuses et les librations autour de l'axe moléculaire deviennent sur-amorties.

Le passage du régime oscillatoire au régime diffusif se manifeste par le changement de forme de $P(\alpha, \beta)$ pour $\hbar\omega \rightarrow 0$.

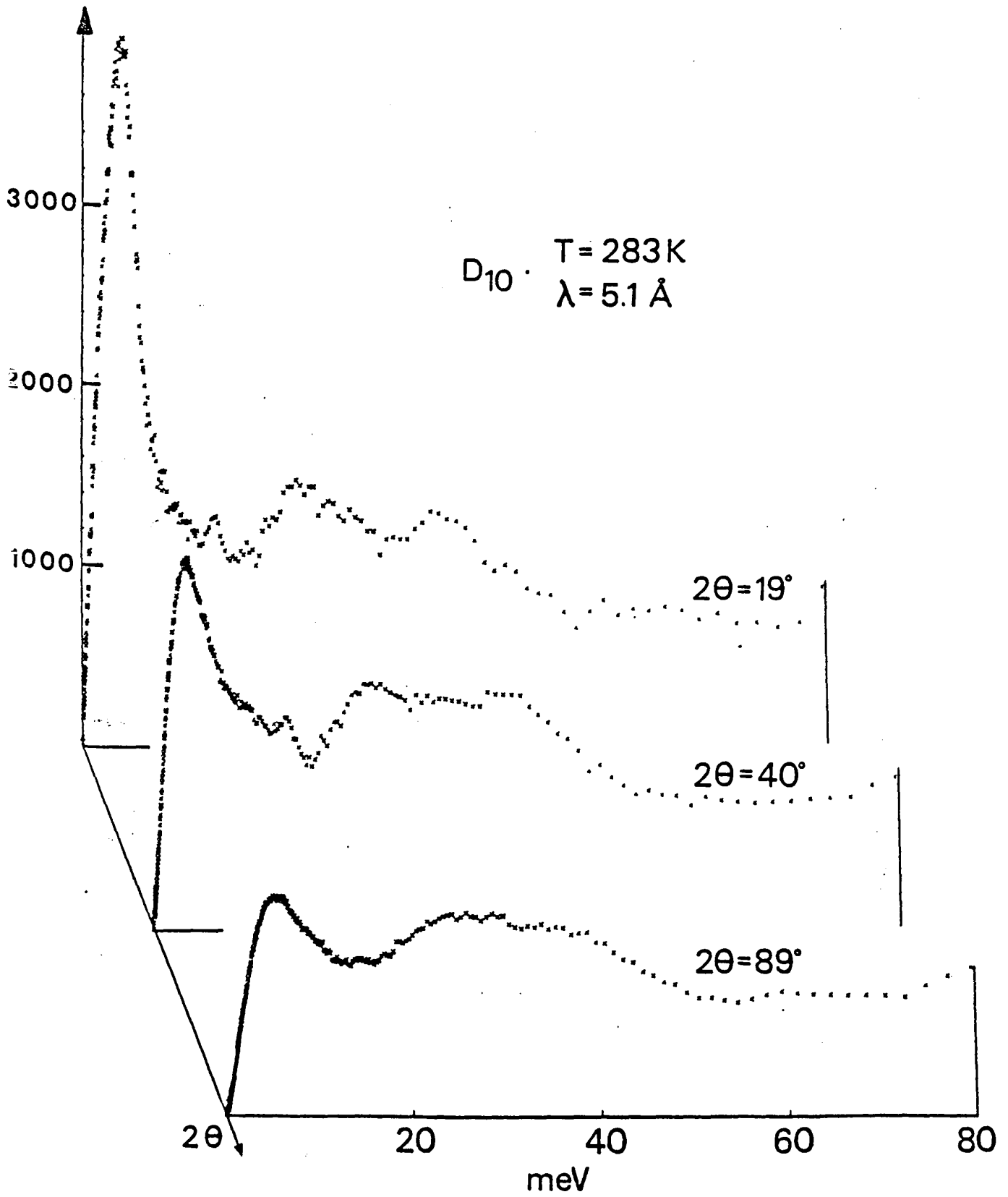


Fig. 10.8

10.2.3. Retour sur l'affinement du spectre quasiélastique.

A ce point de l'analyse, et pour un transfert d'énergie $\hbar \omega$ inférieur à 20 meV, nous avons repris la représentation du spectre inélastique $P(\alpha, \beta)$ par un oscillateur sur-amorti. Pour chaque angle de diffusion 2θ nous avons calculé la pulsation ω_0 et la constante d'amortissement γ correspondante.

C'est une représentation purement phénoménologique des résultats expérimentaux et il ne faut y voir aucune signification physique.

Pour les trois énergies incidentes, on trouve que ω_0 est donnée par la fig. 10.9 où la valeur Q_0 est simplement donnée par $Q_0 = 2 k_0 \cdot \sin \theta$. On y voit que ω_0 suit une loi en $K \cdot Q_0^2$ sauf aux faibles valeurs de Q mais il faut se garder de conclusions intempestives : à priori dans le cas d'un oscillateur amorti, ω_0 peut être fonction du vecteur d'onde \vec{q} du phonon et non de Q_0 .

Cette représentation phénoménologique nous a uniquement servi à recalculer la contribution de la diffusion inélastique $S^I(Q, \omega)$ à la diffusion quasi élastique et élastique à partir d'une loi du type :

$$S_{OA}(Q, \omega) = \exp(-Q^2 \langle u^2 \rangle) \left\{ \delta(\omega) + \frac{\omega \gamma}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2 \gamma^2} \cdot \frac{1}{\pi} \frac{Q^2 \langle u^2 \rangle}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1} \right\} \quad (10.5)$$

où $\langle u^2 \rangle$, amplitude quadratique moyenne du déplacement du diffuseur dans l'oscillation, est liée à $\langle \theta^2 \rangle$, valeur quadratique moyenne de l'angle de libration de la molécule, par

$$\langle u^2 \rangle = \frac{I}{M} \langle \theta^2 \rangle$$

avec M et I masse et moment d'inertie moléculaire par rapport à l'axe d'oscillation respectivement, si la rotation est prépondérante dans le phénomène.

Si l'on convole S_{OA} et S_{fit}^R (9.4), le premier terme de S_{OA} mène à l'intensité quasiélastique tandis que le second conduit à la diffusion inélastique.

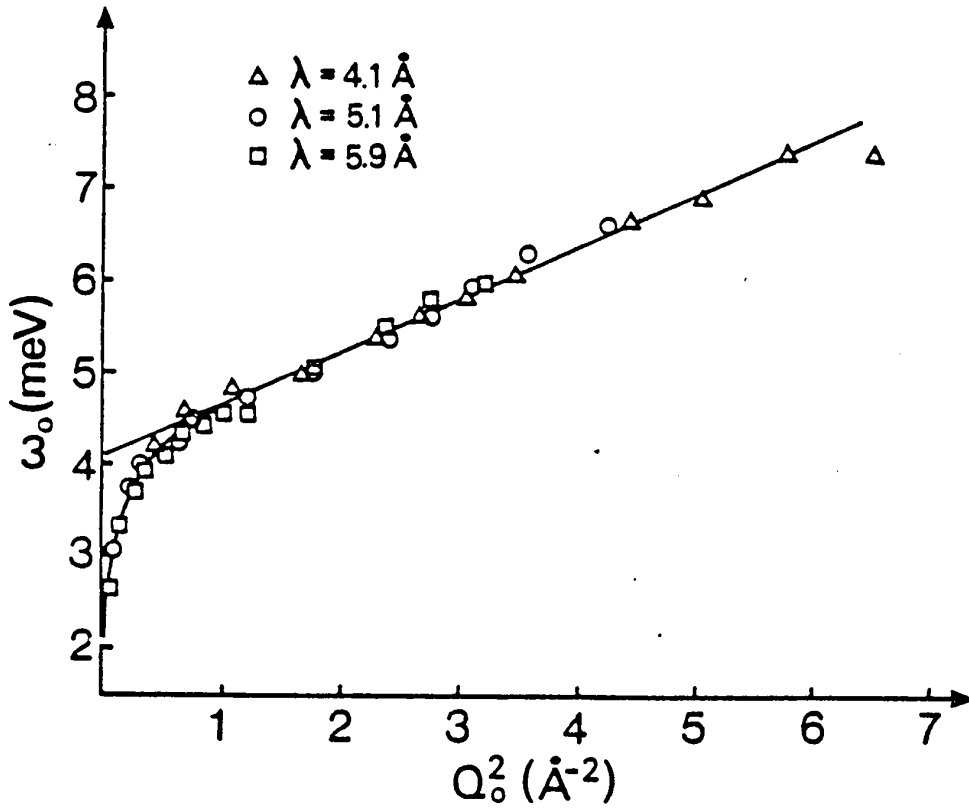


Fig. 10.9 : $\omega_0 = f(Q_0^2)$ pour l'oscillateur amorti associé à la partie basse fréquence de la diffusion inélastique et obtenue par affinement des données expérimentales pour les diverses longueurs d'onde incidentes.

On peut montrer que $\langle u^2 \rangle$ contrôle la proportion d'inélastique en fonction de Q^2 .

Les affinements doivent tenir compte de la résolution instrumentale et seront menés à partir :

- . des valeurs de ω_0 et δ obtenues pour chaque angle et considérées comme paramètres imposés
- . du modèle choisi pour décrire les mouvements des t.butyles

A côté du modèle B_6 de sauts de 60° utilisé précédemment et qui donnait des résultats corrects, on peut envisager un autre modèle, peut être plus réaliste, eu égard au fait que les pics inélastiques dans $P(\alpha, \beta)$ correspondant aux torsions des t.butyles s'estompent lorsqu'on passe de la phase basse température à la phase haute température. Cela conduit à la limite à un mouvement de diffusion rotationnelle que nous avons choisi comme modèle supplémentaire.

Dans la gamme d'énergie de l'instrument ce dernier modèle et le modèle B_6 conduisent pratiquement au même facteur de structure incohérent élastique mais, par contre, les lois de diffusion qui leur correspondent mettent en jeu des lorentziennes de largeurs très différentes. Les spectres sont, en effet, enregistrés à θ constant et non à \vec{Q} constant. Ils sont analysés entre -4 meV et $+10$ meV par rapport à l'énergie E_0 d'un neutron incident et, pour les valeurs importantes du transfert d'énergie $\hbar\omega = E_j - E_0$ atteintes, $\vec{Q}_{(j)}$ diffère largement de sa valeur \vec{Q}_0 pour $\hbar\omega = 0$ (fig. 10.10).

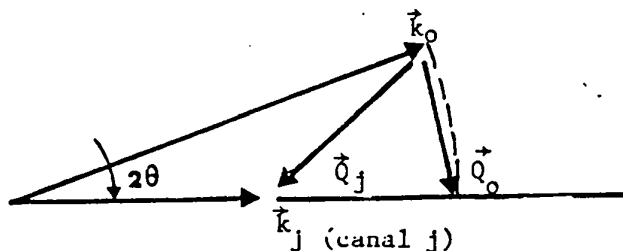


Fig. 10.10

Or le modèle de diffusion uniaxiale, aux grandes valeurs de Q , conduit à des contributions quasiélastiques larges, tandis que la largeur de la plus grande des lorentziennes du modèle de sauts de 60° est $\frac{2}{\tau_B}$ et l'intensité correspondante négligeable aux grandes valeurs de $\hbar\omega$.

L'absence de structure de la diffusion inélastique montre que les modes de torsion des groupements t.butyl dans leur puits de potentiel, associés aux sauts de 60° , sont fortement amortis. Leur comportement diffusif amène de l'intensité dans la région quasiélastique.

Finalement l'affinement a été menée en utilisant le modèle de diffusion uniaxiale avec les paramètres variables suivants :

- . temps de corrélation τ_B pour les t.butyles
- . facteur d'échelle
- . facteur de Debye Waller

Les figures 10.11 et 10.12 montrent la qualité de l'accord pour chaque longueur d'onde.

Le $\langle u^2 \rangle = 0,42 \text{ \AA}^2$ que l'on obtient ici à partir du facteur de Debye Waller est principalement le déplacement quadratique moyen d'un proton soumis aux oscillations de la molécule autour de son centre de masse.

Pour le dimère un proton donné est à l'une ou l'autre des deux distances $R_1 = 5,21 \text{ \AA}$ (pour 6 des 18 protons) ou $R_2 = 4,18 \text{ \AA}$ (pour 12 protons) du centre de masse d'où :

$$\langle u^2 \rangle = \left(\frac{1}{3} R_1 + \frac{2}{3} R_2 \right)^2 \cdot \langle \theta^2 \rangle \quad (10.6)$$

et $\langle \theta^2 \rangle = 20,5 \cdot 10^{-3} \text{ rad}^2$ d'où $\Delta\beta = \sqrt{\langle \theta^2 \rangle} \simeq 0,143 \text{ rad} \simeq 8,2^\circ$

Cette valeur est cohérente avec $\Delta\alpha = 10^\circ$ envisagée précédemment.

La figure 10.13 donne le rapport de l'intensité due aux librations à l'intensité totale obtenue dans différents cas.

Les symboles correspondent à une évaluation à partir de la lorentzienne de l'équation 10.2 a.

La ligne continue utilise l'équation 10.5 avec $\langle u^2 \rangle = 0,42 \text{ \AA}^2$. Si l'on tient compte que la lorentzienne conduit à des valeurs peu précises aux faibles comme aux fortes valeurs de Q (multiphonons) on voit que l'accord est acceptable au moins pour $Q < 2 \text{ \AA}^{-1}$.

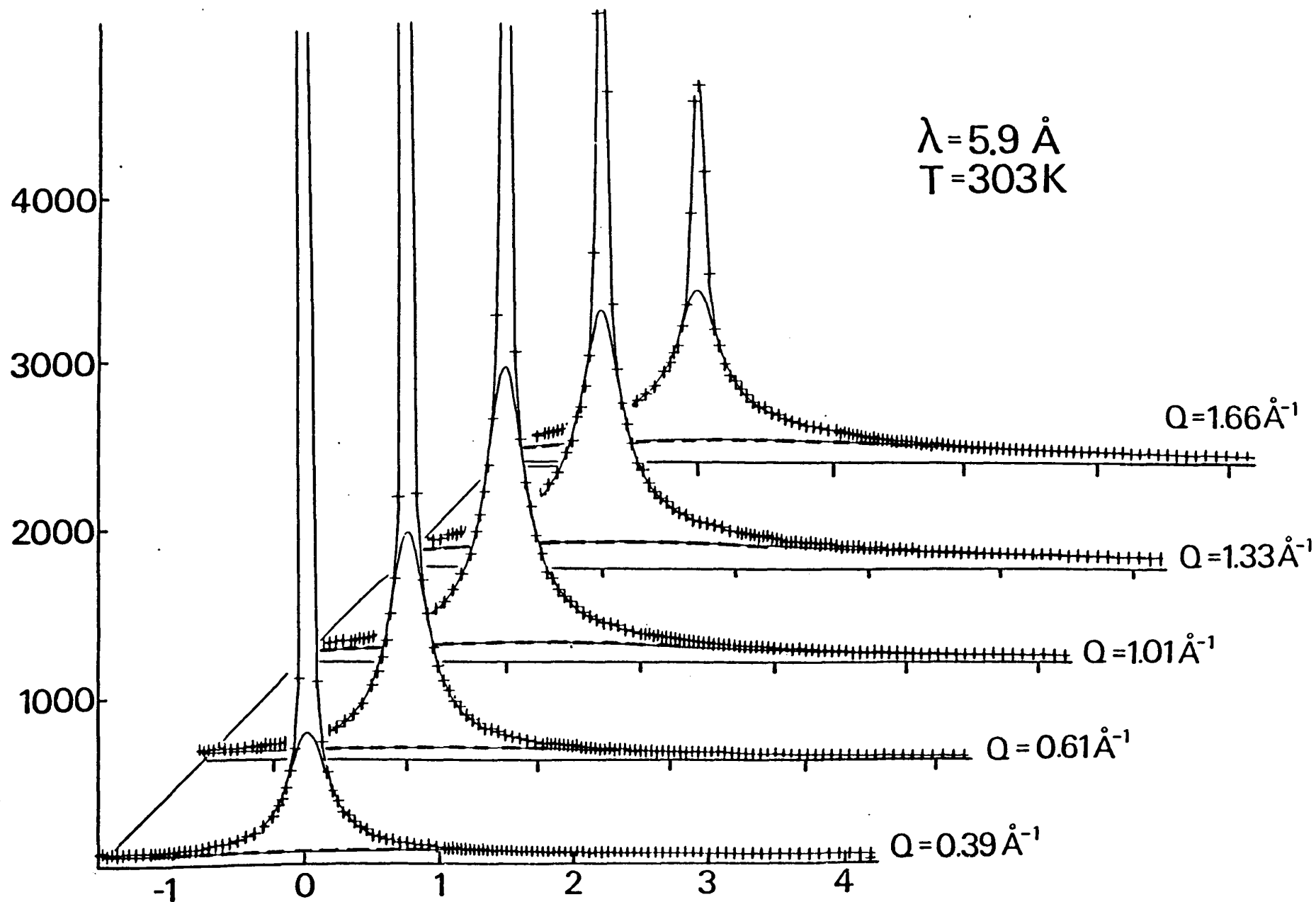


Fig. 10.11 : Affinement sur la base d'une rotation uniaxiale du t-butyl. Un oscillateur amorti tient compte de l'inélastique et un bruit de fond constant des vibrations internes (torsions des méthyles).

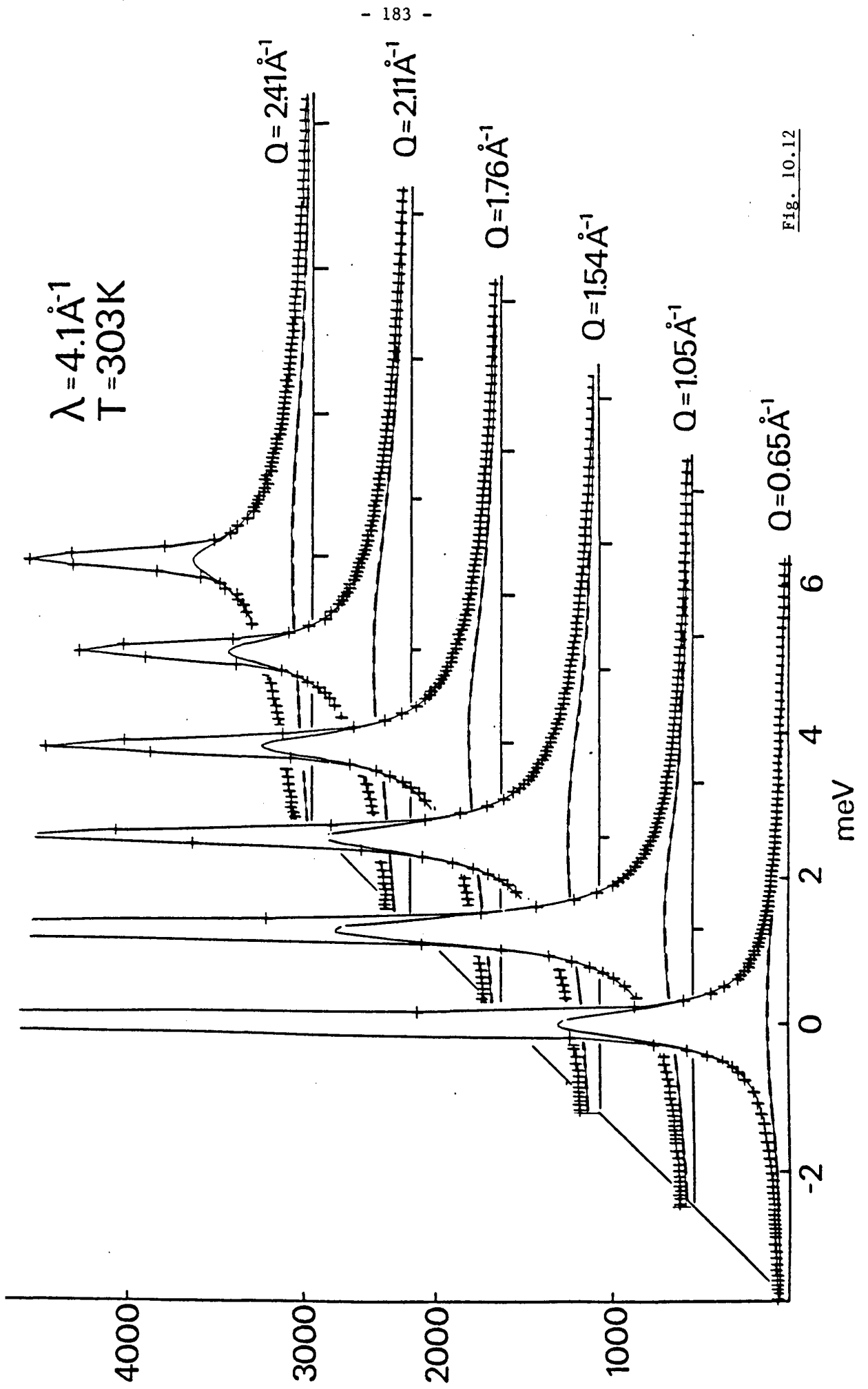


Fig. 10.12

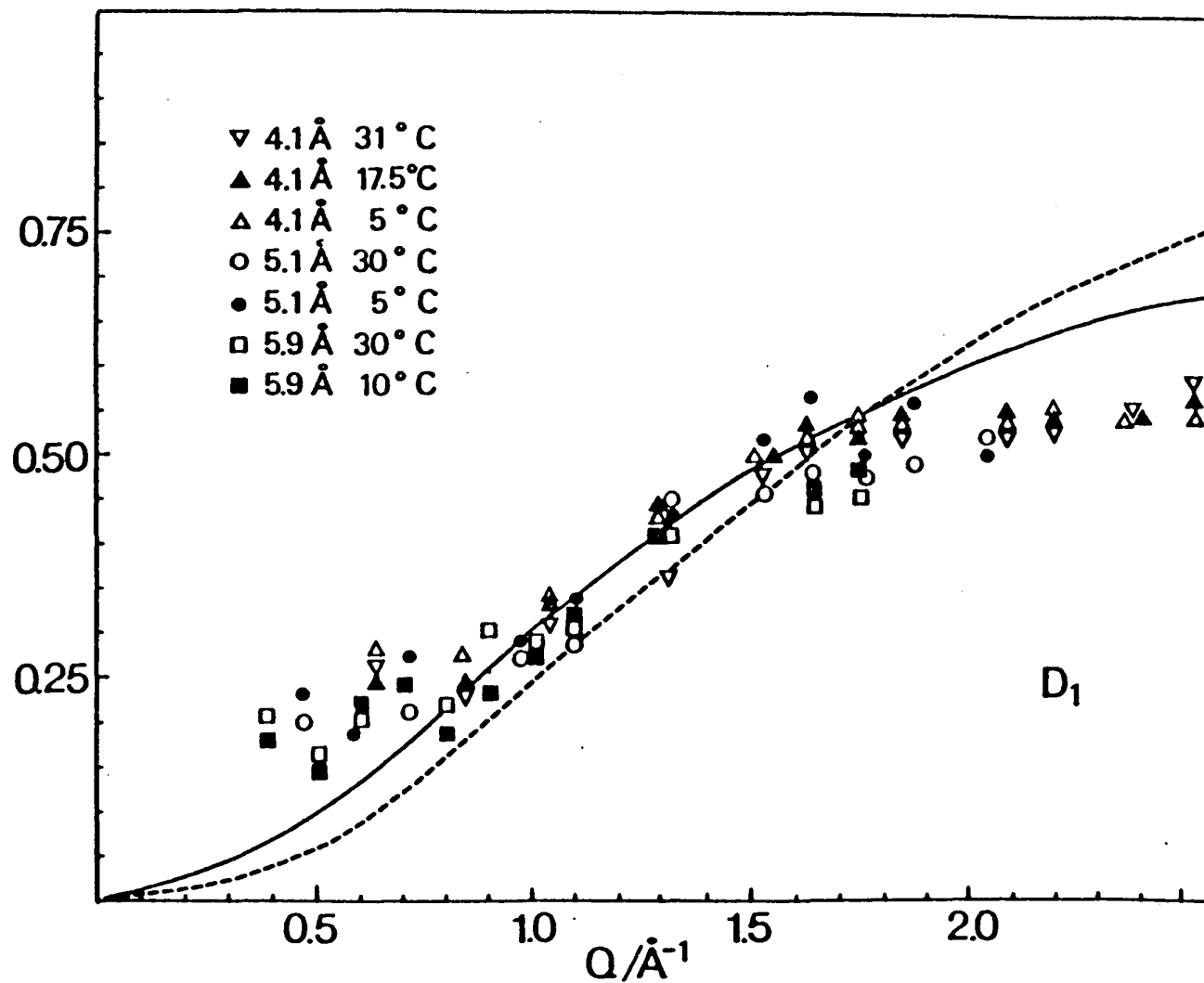


Fig. 10.13 : Proportion d'intensité diffusée inélastique en fonction de Q
 (trait plein : oscillateur amorti (eq 10.5); pointillé : fluctuation avec $\Delta\omega \approx 10$;
 symboles : lorentzienne (eq 10.2)

Un ultime affinement a été mené à partir des données à 30,5°C pour $\lambda = 5,9 \text{ \AA}$ en remplaçant la diffusion uniaxiale par le modèle de réorientation simultanée des t.butyles et des méthyles décrit précédemment.

En fait, le temps de corrélation pour les t.butyles obtenu à partir des mesures à $\lambda = 4,1 \text{ \AA}$ et $\lambda = 5,1 \text{ \AA}$ a été introduit sous forme de paramètre fixe.

Quant au modèle de rotation des méthyles on a choisi celui des sauts de 120° que l'on trouve à basse température. En effet, le potentiel correspondant à ces groupements est essentiellement intramoléculaire et on peut raisonnablement penser qu'il n'y aura pas de modifications majeures à la transition. Par ailleurs, dans la gamme de Q accessible le passage éventuel à des sauts de 60° serait peu sensible. On trouve pour la valeur finale de τ_{M_3} :

$$\tau_{M_3} = 1,03 \pm 0,5 \cdot 10^{-10} \text{ s}$$

en bon accord avec la valeur extrapolée à la même température à partir de la loi d'Arrhénius pour la phase basse température. Il faut toutefois noter que l'on est ici en deçà de la résolution expérimentale et que la valeur obtenue ne constitue qu'un ordre de grandeur. Ceci est toutefois suffisant pour indiquer qu'aucun changement important n'intervient à la transition dans le comportement dynamique des méthyles.

Pour les groupements t.butyl, par contre, on a vu que le comportement devenait plutôt diffusif. On calcule les temps de corrélation τ_{B_6} par la formule :

$$D_r = \frac{1}{2\tau_{B_6}} \quad (10.7)$$

valable si le nombre de sauts est supérieur ou égal à six et si $\vec{Q} \cdot \vec{r} < \pi$. La courbe fig.10.20 donne ceux ci en fonction de 1/T et permet d'écrire :

$$\tau_B = (3 \pm 0,7) \cdot 10^{-14} \exp(\Delta H_B/RT)$$

avec $\Delta H_B = 12 \pm 2 \text{ kJ.mole}^{-1}$.

Si l'on résume cette étude... laborieuse des mouvements des protons des groupements t.butyl on peut donc adopter la combinaison d'un mouvement uniaxial autour de l'axe de ces groupements avec des fluctuations du grand axe des dimères.

10.3. Résultats à partir des variétés d_9 et d_{10}

L'intensité incohérente diffusée par le produit d_9 vient essentiellement du proton acide du groupement carboxylique.

Mais l'intensité incohérente diffusée par les 9 deutériums, soit 17,64 barns, n'est pas négligeable devant les 79,76 barns du proton et l'intensité diffusée rendra également compte des mouvements du t.butyl.

Par ailleurs, compte tenu des sections de diffusions cohérentes du carbone, de l'oxygène et du deutérium, la diffusion cohérente soit 88,36 barns est tout à fait comparable à la diffusion incohérente de 97,57 barns.

Cependant, dans la mesure où on pourra évaluer les différentes contributions, la diffusion du proton permettra de voir les mouvements dans lesquels ce proton est impliqué :

- 1) rotation du groupe carboxylique autour de l'axe de la molécule
- 2) réorientation complète de la molécule
- 3) mécanisme éventuel d'échange entre deux puits de potentiel d'une même liaison hydrogène

Evaluer l'intensité de la diffusion cohérente nécessite le calcul de fonctions de corrélations du type :

$$\langle e^{iQ \cdot \vec{R}_i(0)} \cdot e^{-iQ \cdot \vec{R}_j(t)} \rangle$$

où les positions instantanées \vec{R}_i et \vec{R}_j sont relatives à deux atomes i et j appartenant ou non à la même molécule.

Ce calcul nécessite la connaissance des corrélations d'orientation et devient vite compliqué.

Il est donc plus satisfaisant de faire aussi une mesure sur le produit d_{10} pour lequel la contribution du groupement t.butyl à la diffusion est la même que pour la variété d_9 sans que la diffusion cohérente soit trop affectée.

La différence des spectres $d_9 - d_{10}$ rendra compte du mouvement du proton acide presque exclusivement.

Une telle méthode suppose pour les deux échantillons, une épaisseur, une masse et un taux de remplissage aussi comparables que possible et un traitement séparé des données brutes.

L'intensité diffusée par le proton acide s'écrit alors en fonction des intensités diffusées corrigées dues aux variétés d_9 et d_{10} :

$$S_{inc}^H(\theta, \omega) = \frac{S_9(\theta, \omega)}{m_9} - \frac{S_{10}(\theta, \omega)}{m_{10}} \quad (10.8)$$

où m_9 et m_{10} sont les masses de produit d_9 et d_{10} dans le faisceau.

Si l'on néglige l'intensité cohérente relative au proton acide, qui est faible, l'intégration sur toutes les valeurs de transfert d'énergie de $-E_0$ à $+\infty$ conduit à :

$$I(\theta) = \int_{-E_0}^{\infty} S_{inc}(\theta, \omega) \cdot d\omega \quad (10.9)$$

que l'on peut noter $I(Q_0)$ puisque $Q_0 = 2 k_0 \sin \theta$

Comme vu précédemment, la relation $\theta = \text{constante}$ n'entraîne pas $Q = \text{constante}$ et $I(\theta)$ ne coïncide pas exactement avec le terme de Debye Waller, $\exp(-2W)$, obtenu par l'intégration :

$$\int_{-E_0}^{\infty} S_{inc}(Q, \omega) \cdot d\omega = \exp(-2W) \int_{-E_0}^{\infty} S_{inc}^R(Q, \omega) d\omega + \int_{-E_0}^{\infty} S_{inc}^I(Q, \omega) d\omega \quad (10.10)$$

lorsque le terme inélastique $S_{inc}^I(Q, \omega)$ est supposé suffisamment petit pour être négligé.

$I(Q_0)$ devrait cependant être une fonction monotone décroissante de Q_0 , indépendante de la longueur d'onde incidente. Sur la fig. 10.14, on vérifie bien que $I(Q_0)$ est indépendante de la longueur d'onde et que, pour $Q_0 > 1 \text{ \AA}^{-1}$, la courbe est effectivement décroissante.

A $Q_0 < 1 \text{ \AA}^{-1}$, l'allure de la courbe pourrait s'expliquer par une différence, de type (10.8), de la diffusion cohérente entre les produits d_9 et d_{10} .

On se souvient en effet de l'important pic quasiélastique à basse fréquence où les effets cohérents prédominent.

Par ailleurs, la substitution isotopique modifie la mécanique de la liaison hydrogène et, donc, les oscillations relatives des deux monomères d'un dimère peuvent être différentes.

Les spectres obtenus par différence suivant (10.8) sont donnés fig. 10.15 et 10.16. La nécessité de conserver une bonne statistique après soustraction, malgré l'existence d'une faible section différentielle de diffusion incohérente, a conduit à des durées de mesures importantes et explique que l'expérience n'ait pu être menée qu'à la seule température $T = 283^\circ\text{K}$. On constate l'importance de la diffusion purement élastique même pour de grandes valeurs de Q : le nombre de positions d'équilibre du proton acide sera donc faible. Cependant, un élargissement quasiélastique est tout à fait visible dans la gamme de l'appareil.

L'utilisation d'un modèle de rotation de 180° du groupement carboxylique autour de l'axe du dimère permet d'extraire un EISF expérimental à partir de (9.4). On s'affranchit ici de la contribution inélastique en se limitant à la gamme -1 meV , $+1 \text{ meV}$ et en utilisant un bruit de fond constant comme paramètre d'affinement.

Les résultats sont donnés fig. 10.17 et comparés à différents modèles (fig. 10.15 et 10.16) :

- rotation de 180°

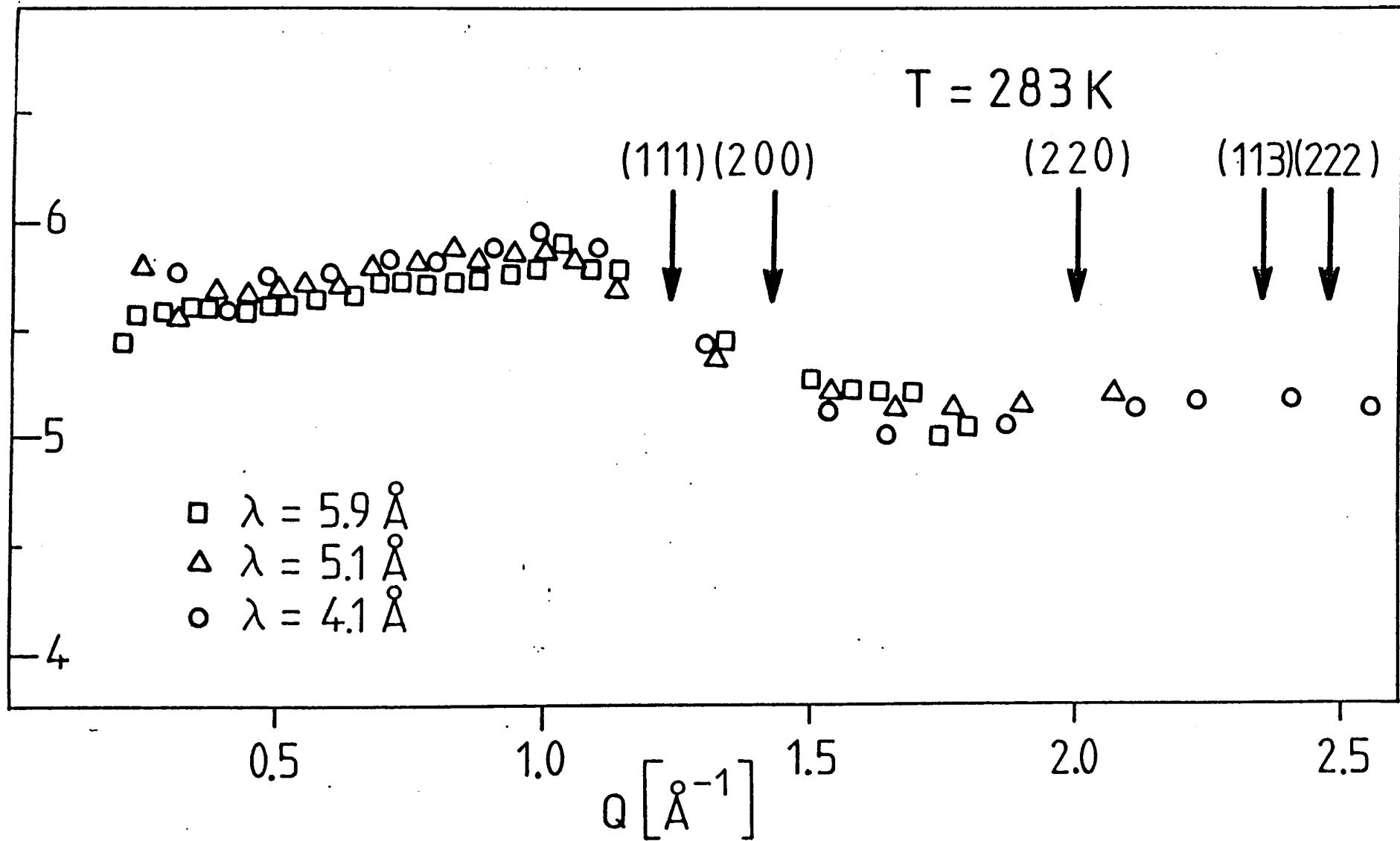


Fig. 10.14 : intégrale d'énergie obtenue à partir des différences pour d_9 et d_{10} : (cf eq 10.8 et 10.9)

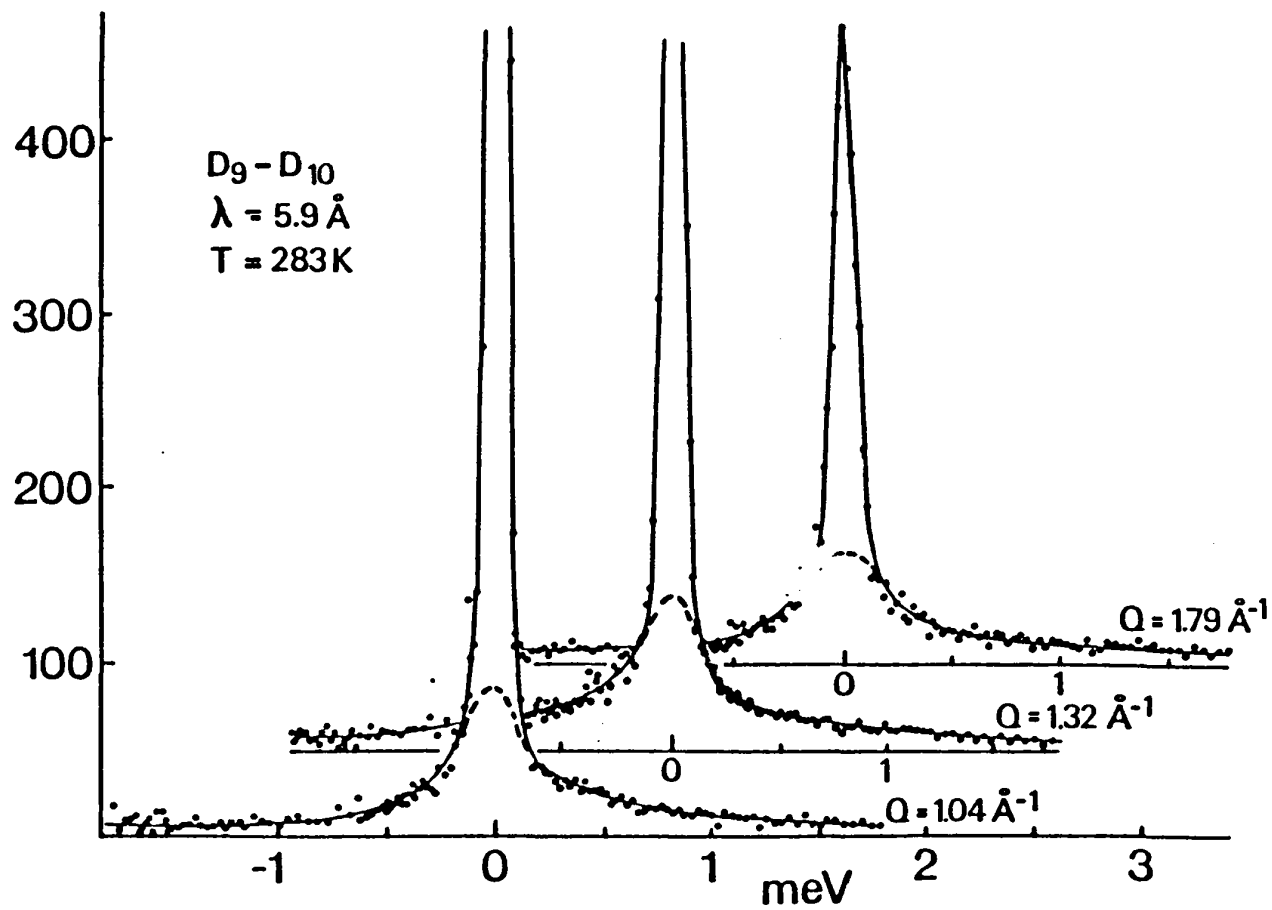


Fig. 10.15 : Diffusion neutronique obtenue par différence à partir des spectres pour les produits d_9 et d_{10} (trait plein : affinement sur la base de sauts de 180° du groupe carboxylique; tireté : séparation élastique-quasiélastique).

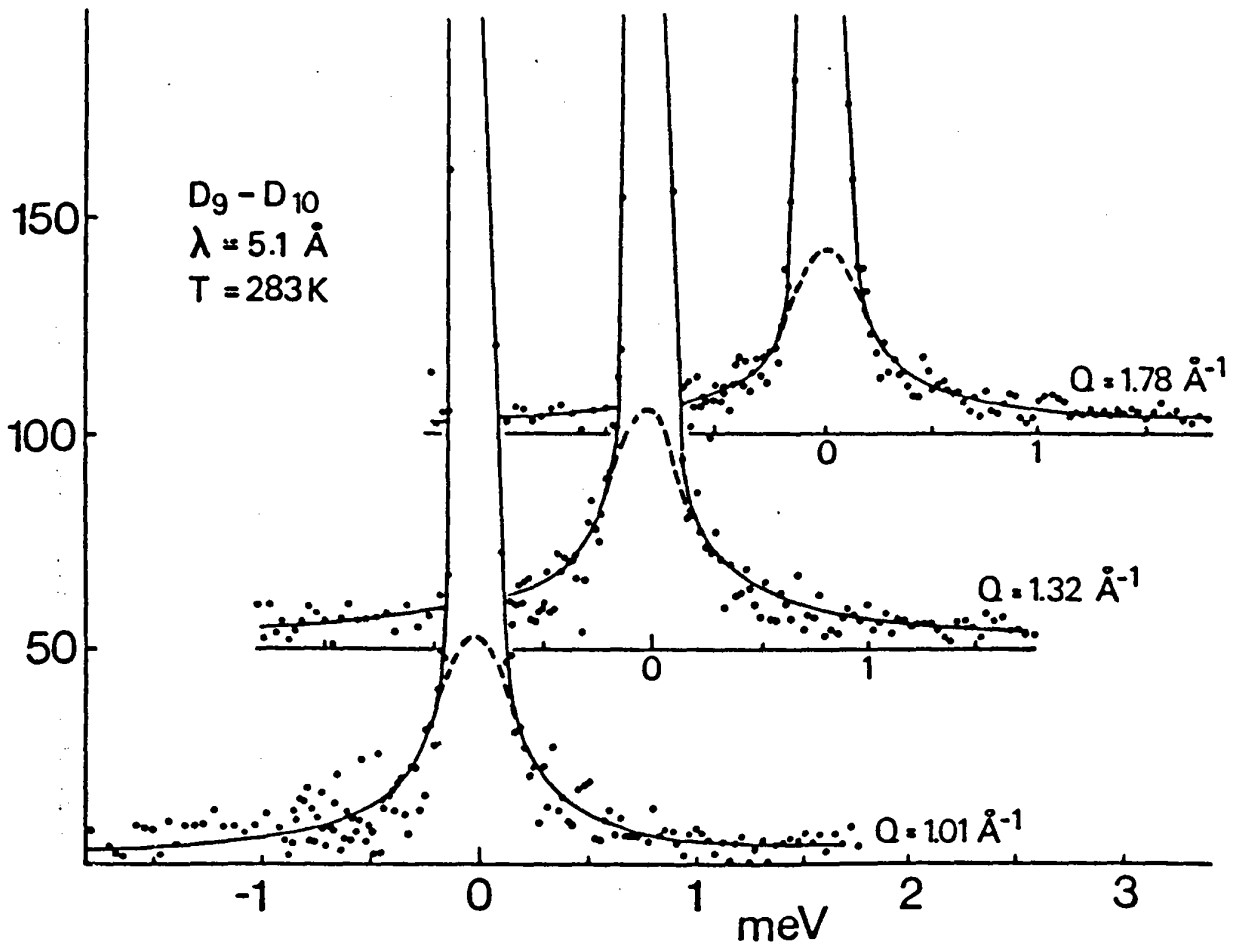


Fig. 10.16

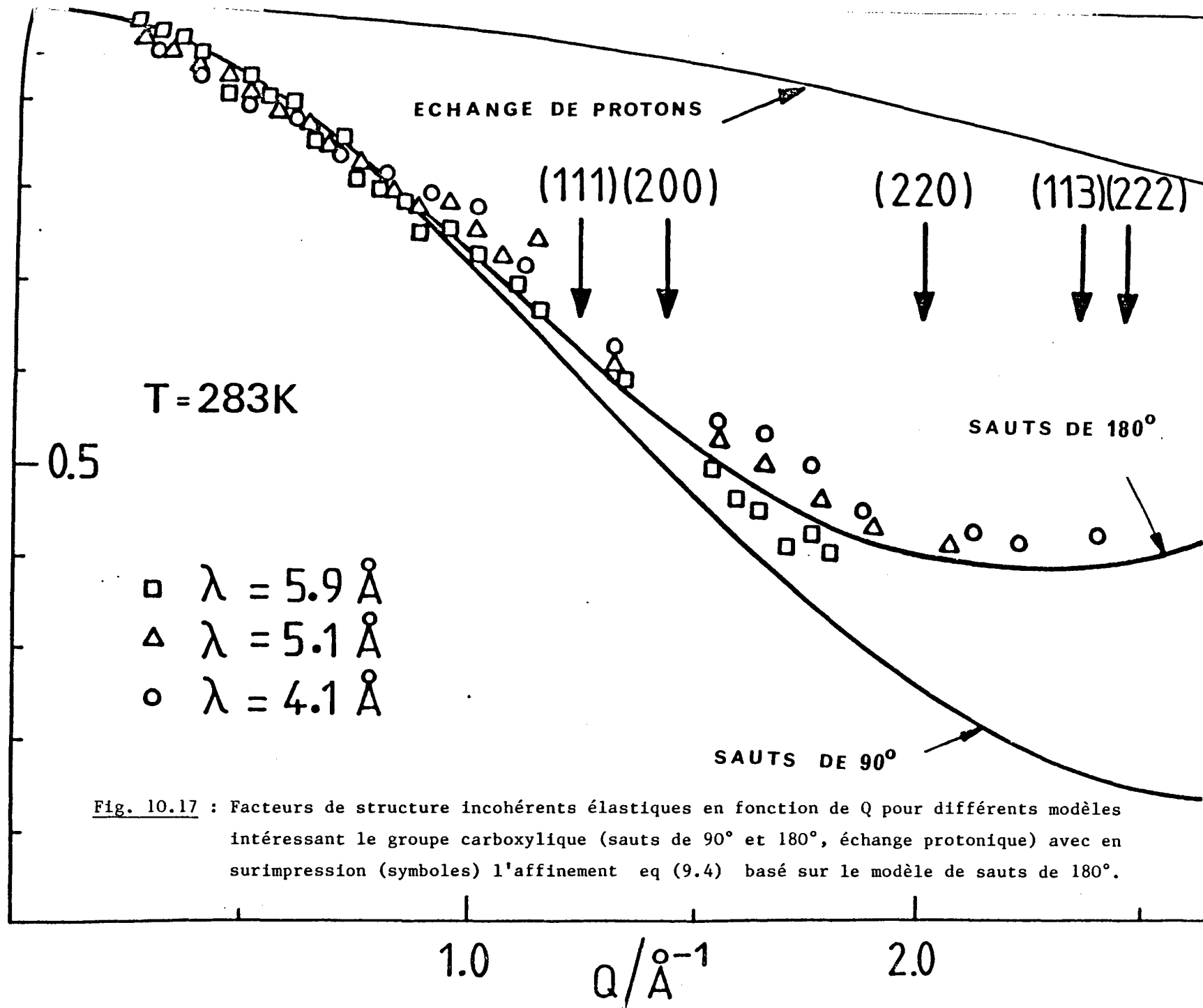


Fig. 10.17 : Facteurs de structure incohérents élastiques en fonction de Q pour différents modèles intéressant le groupe carboxylique (sauts de 90° et 180°, échange protonique) avec en surimpression (symboles) l'affinement eq (9.4) basé sur le modèle de sauts de 180°.

- rotation de 90°
- échange de proton

On voit que la rotation de 90° est exclue expérimentalement dans la mesure où elle correspondrait à une intensité élastique théorique bien moindre. La rotation de 90° (tout comme celle de 120°) est d'ailleurs en contradiction avec la symétrie du site.

Le mécanisme d'échange du proton d'une liaison hydrogène entre ses deux puits de potentiel, du type de celui observé par Meier et Coll (10.5) sur l'acide p.toluïque (ILL : IN 13), est également exclu par l'expérience. Il correspondrait à une intensité élastique théorique plus forte. Il faut cependant se garder d'écarter définitivement la possibilité de ce mouvement. On peut en effet imaginer que, plus lent, il serait en dehors de la gamme expérimentale.

En définitive, si l'on affine simultanément tous les spectres correspondant à une même longueur d'onde, on voit que c'est le modèle de sauts de 180° qui rend bien compte des résultats expérimentaux et le temps de corrélation s'écrit :

$$\tau_H = 1,65 \pm 0,4 \cdot 10^{-12} \text{ s} \quad \text{à } T = 283^\circ \text{K}$$

10.4. Résultats à partir de la variété d_0

Les spectres de la variété d_0 , entièrement hydrogénée, doivent refléter l'ensemble des mouvements examinés avec les variétés d_1 et " d_9-d_{10} ". De même la différence " d_0-d_1 " doit donner une vue du proton acide.

On peut remarquer que la diffusion élastique et quasiélastique est dûe essentiellement aux t.butyles. C'est pourquoi on n'aperçoit de différence que pour des valeurs suffisantes de Q . Ainsi à $Q = 1,32 \text{ \AA}^{-1}$ (fig. 10.18) et à 303 K, les spectres de d_0 et d_1 se différencient principalement par la diffusion purement élastique dûe au mouvement du groupement carboxylique qui reste importante (fig. 10.17), même aux grandes valeurs de Q .

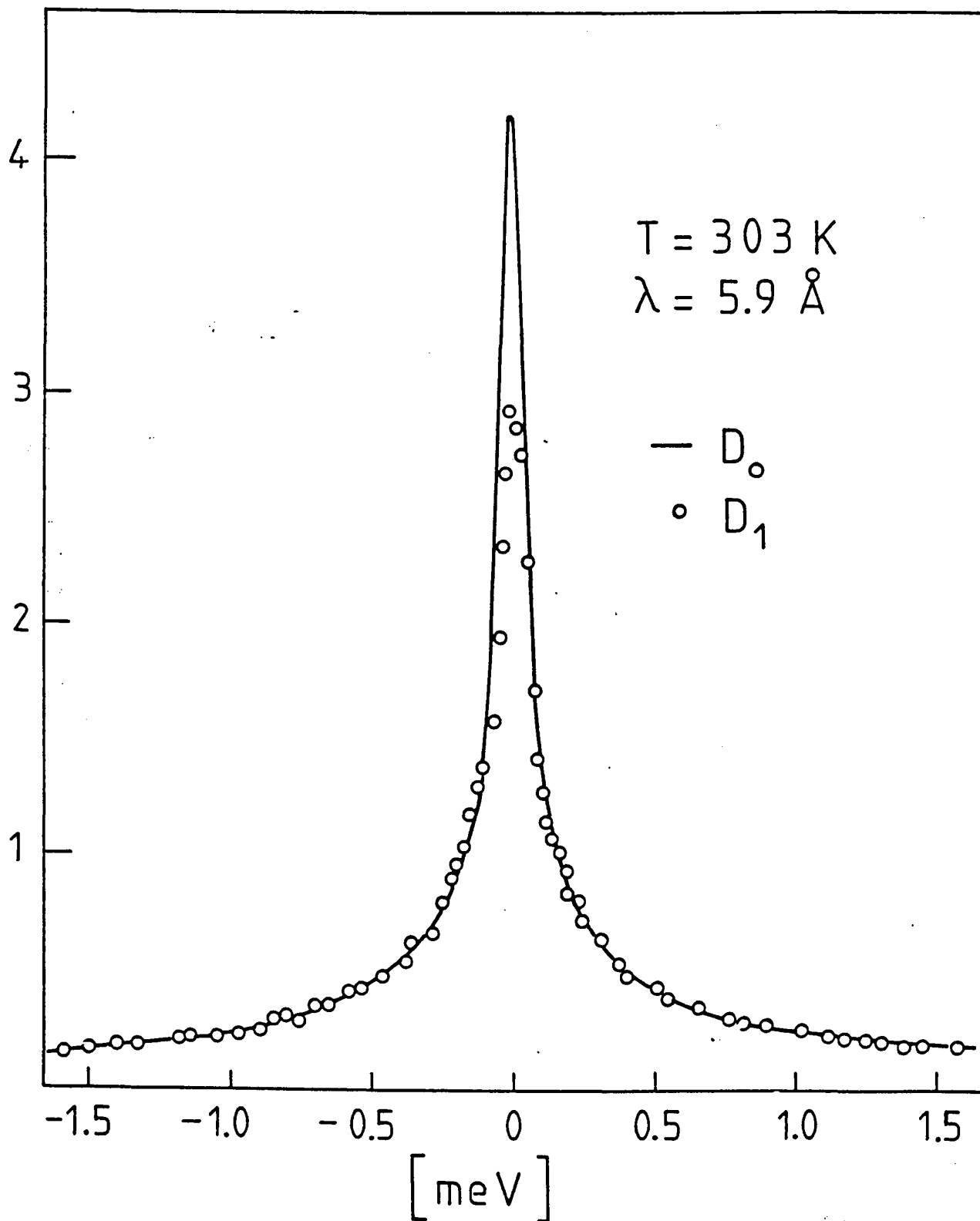


Fig. 10.18 : Comparaison des spectres obtenus pour les produits d_0 et d_1 à la même température ($T = 303 \text{ K}$) et au même $Q (= 1,32 \text{ \AA}^{-1})$.

L'élargissement quasi élastique, par contre, est similaire pour d_0 et d_1 et l'on voit donc que la deutériation du groupement carboxylique ne modifie pas de façon significative la dynamique de la partie t.butyl de la molécule.

Les valeurs expérimentales du facteur de structure incohérent élastique ont été calculées par la méthode décrite pour le produit d_1 (eq.9.4) en ajoutant à la diffusion rotationnelle uniaxiale des groupements t.butyles, les réorientations de 180° du groupement carboxylique.

L'intensité inélastique a été prise en compte, une fois encore, par une lorentzienne large et unique (eq. 10.2a). Les résultats sont donnés fig.10.19.

Comme pour d_1 , une autre approche du EISF a été obtenue en introduisant la contribution inélastique dans le terme quasiélastique (10.2b). La comparaison avec le modèle (B6) complété par des fluctuations de l'axe du dimère donne une amplitude moyenne $\Delta \alpha \simeq 10^\circ$ pour ce mouvement, comme précédemment.

Si l'on analyse toujours la contribution inélastique au moyen de $P(\alpha, \beta)$ on ne rencontre aucune modification par rapport au produit d_1 .

Plus particulièrement, la partie basse fréquence conduit aux mêmes valeurs ω_0 et δ pour l'oscillateur amorti utilisé.

Mais il n'est pas possible pour les affinements correspondant à d_0 d'obtenir des valeurs précises à la fois de τ_B et de τ_H . Ce dernier temps de corrélation a en effet un poids très faible dans la fonction ajustée. Si, par contre, on se fixe pour τ_H la valeur trouvée dans l'étude de d_9 et d_{10} , soit $1,65 \cdot 10^{-12}$ s, quelque soit la température, on peut calculer τ_B et reporter leurs valeurs sur la fig. 10.20. On trouve que la valeur de ΔH_B est la même que pour d_1 . Comme précédemment pour $\delta = 5,9 \text{ \AA}$ et $T = 303 \text{ K}$ on atteint

$$\tau_{M_3} = 0,95 \pm 0,5 \cdot 10^{-10} \text{ s}$$

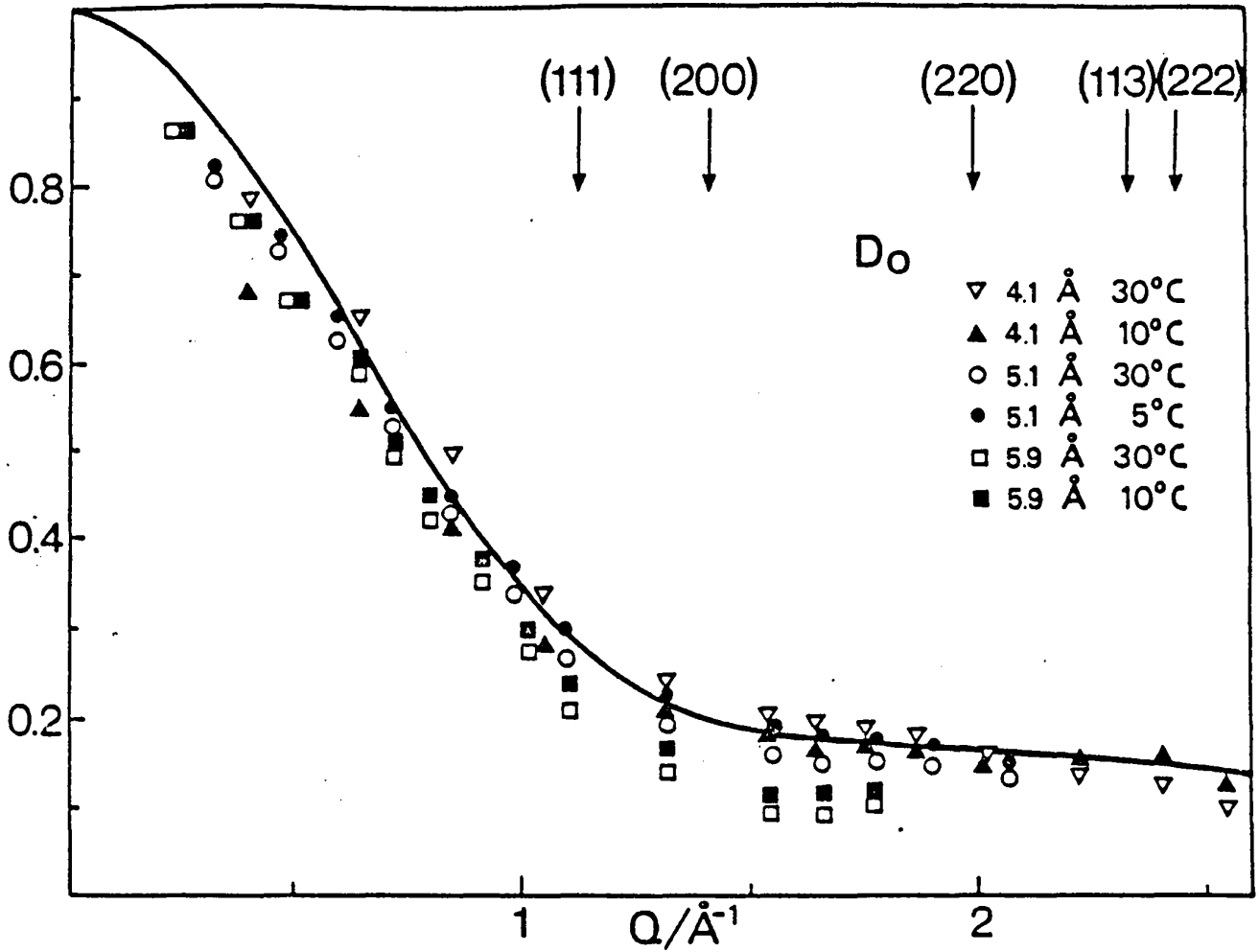
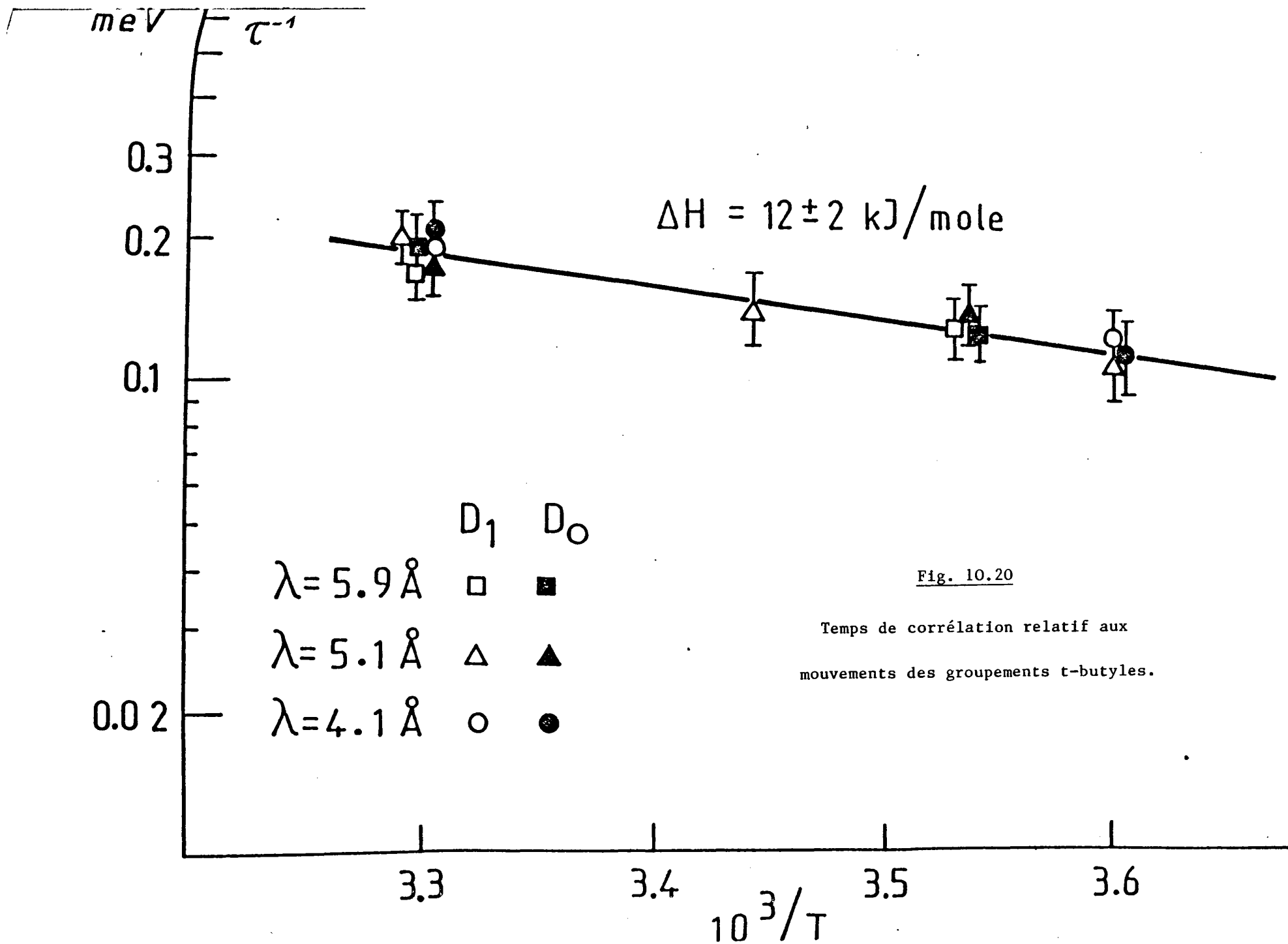


Fig. 10.19 : Facteurs de structure incohérents élastiques en fonction de Q pour le produit d_0 dans la phase plastique. Le modèle correspond à des méthyles fixes et des sauts de 60° et 180° respectivement pour les groupements t-butyles et carboxylique.



Cette valeur ne constitue toujours qu'un ordre de grandeur.

Pour compléter nos mesures nous avons également déterminé la diffusion incohérente de la phase liquide à 330°K (57°C) du produit d_0 . Les valeurs expérimentales du facteur de structure incohérent élastique sont dans ce cas données fig.10.21. Le fait que le EISF tende vers 1 pour Q tendant vers zéro indique qu'aucune diffusion translationnelle n'est visible dans la gamme instrumentale. Par ailleurs, les points se placent au voisinage immédiat de la courbe théorique correspondant au modèle de réorientation de 180° de l'ensemble du dimère autour de son centre de masse. Ce dernier continuant à osciller autour de sa position d'équilibre.

On observe toujours sur la fig.10.21 qu'à $Q = 1,32 \text{ \AA}^{-1}$ la diffusion est plus importante que celle calculée par le modèle. Ceci est à rapprocher de l'existence dans la phase plastique de deux pics de Bragg à $Q_0 = 1,23 \text{ \AA}^{-1}$ (111) et $Q = 1,44 \text{ \AA}^{-1}$ (200). L'importance de l'intensité élastique vers $Q = 1,32 \text{ \AA}^{-1}$ semble confirmer l'existence d'un ordre résiduel à longue portée dans le liquide.

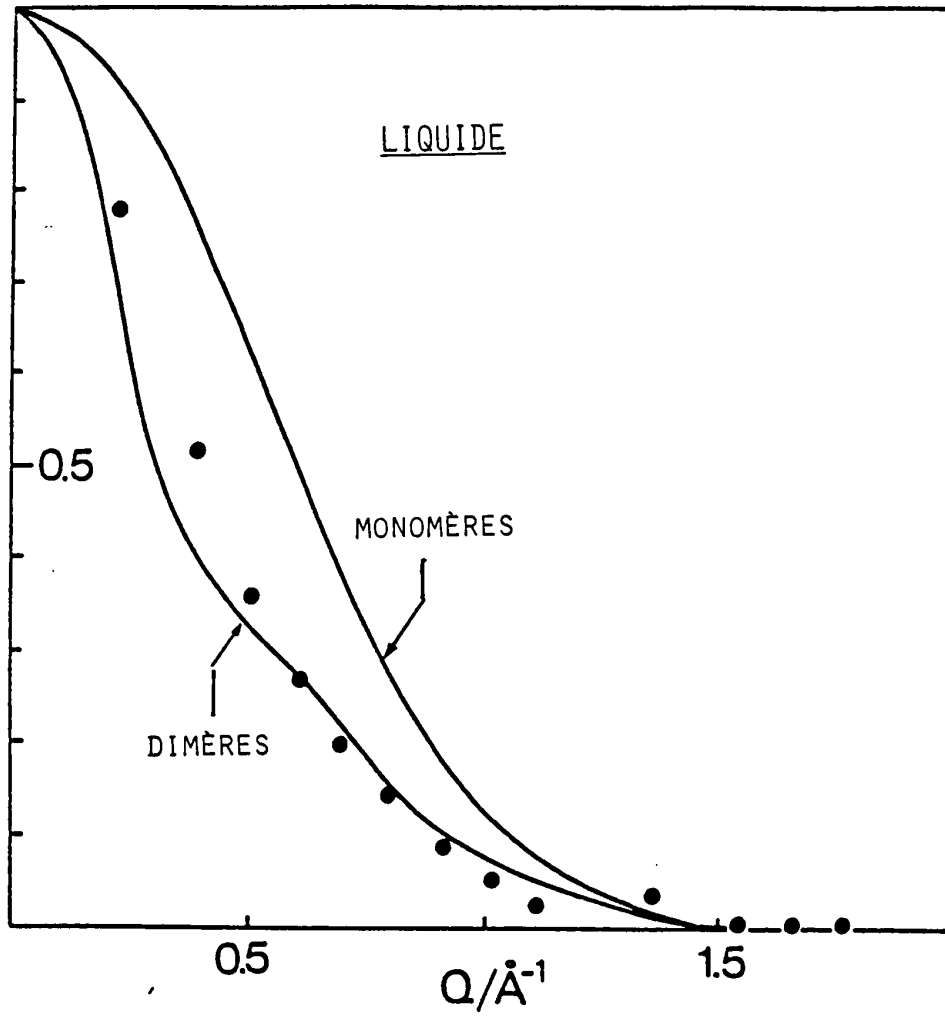


Fig. 10.21 : Facteurs de structure incohérents élastiques en fonction de Q pour le produit d_0 liquide ($T = 330\text{K}$)
On note que les valeurs expérimentales sont voisines du modèle théorique de réorientation complète des dimères.

10.5. NOUVELLES CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les expériences qui précèdent et leur analyse ont permis d'obtenir la dynamique des groupements t.butyles et une bonne approche de celle des groupements carboxyliques dans la phase plastique. les résultats concernant les groupements méthyles sont plus pauvres et la diffusion éventuelle du proton acide dans le cristal n'a pas été envisagée.

Il est donc intéressant d'utiliser également pour cette phase le spectromètre à rétrodiffusion IN 10, connu pour sa très bonne résolution. Malheureusement cet instrument dispose d'une gamme réduite en énergie et, de plus, le faible flux disponible a nécessité de se limiter à une seule température (300 K) et a utilisé seulement les deux variétés isotopiques d_1 et d_0 .

Une capsule cylindrique plate de 50 mm de diamètre intérieur contenait l'échantillon polycristallin compact sur une épaisseur de 0,3 mm.

Le plan de ce porte échantillon était maintenu à 115° du faisceau incident sauf pour la mesure de la transmission à 90° , trouvée égale à 0,85.

L'efficacité des cristaux analyseurs et des détecteurs a été obtenue par les mesures classiques au vanadium en début et fin d'expérience ; le calcul des raies de Bragg ayant permis d'occulter au cadmium les régions correspondantes de l'analyseur pour la longueur d'onde d'étude soit

$$\lambda = 6,28 \text{ \AA} \quad (E = 2,076 \text{ meV})$$

La résolution instrumentale a été mesurée à 4 K sur les échantillons d_0 et d_1 entre deux mesures à 300 K, toutes choses égales par ailleurs.

Le tableau 10.1 donne la résolution pour les différentes valeurs de 2θ et Q_0 .

Table 10.1

$2\theta^\circ$	9,8	16,3	25,9	31,35	58	71	101	104
$Q_0 (\text{Å}^{-1})$	0,171	0,283	0,448	0,540	0,970	1,161	1,543	1,879
$\Delta E (\mu\text{eV})$	2,003	2,478	1,383	1,883	1,722	2,149	2,095	1,667

Les valeurs de la résolution ont été déterminées par l'examen des spectres du vanadium dans les mêmes conditions.

10.6. MOUVEMENT DES METHYLES

L'utilisation du produit d_1 permet de s'affranchir au maximum de la diffusion due au proton acide. L'intensité intégrée obtenue fig.10.22, comparable à l'EISF obtenu sur IN 6, montre une forte décroissance aux grandes valeurs de Q . Cela correspond bien à la décroissance de la partie "élastique" des spectres obtenus sur IN 6 qui contenait en fait la part quasiélastique actuelle qui a été intégrée.

Cet élargissement supplémentaire compte tenu des résultats décrits ci-dessus, peut avoir deux causes :

- a) le retournement des monomères après rupture des liaisons hydrogène
- b) une réorientation des groupements méthyles autour de leur axe d'ordre 3, comme le suggère la discussion établie lors de l'étude à basse température.

La distinction entre ces deux mouvements à partir du facteur de structure incohérent élastique expérimental à 300 K est rendue difficile à cause de l'étroitesse de la fenêtre en énergie de IN 10. Il en découle une incertitude sur l'ensemble des spectres quasiélastiques et donc sur l'intensité diffusée totale.

Une autre méthode doit donc être envisagée. Si l'on admet que, dans la fenêtre de IN 10, pour le produit d_1 , on ne voit que le mouvement des méthyles on peut écrire l'intensité à 300 K sous la forme d'une lorentzienne :

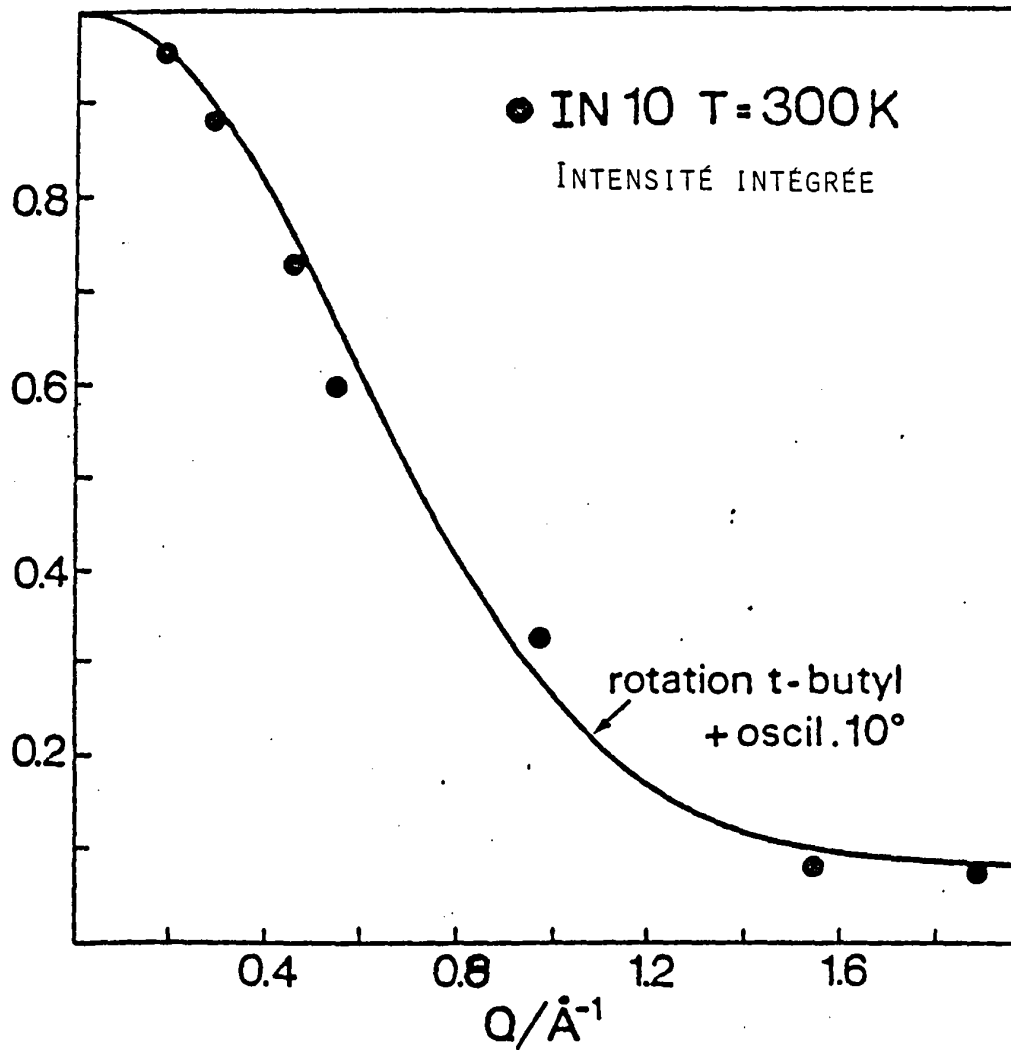


Fig. 10.22 : Comparaison entre l'intensité intégrée, en fonction de Q , pour le produit d_1 à 300 K et le EISF du modèle de rotation uniaxial des groupements t-butyles associée à une oscillation de grande amplitude ($\Delta\alpha \approx 10^\circ$) des axes de ces groupements.

$$I_{T(K)}(Q) = \left[A_o \cdot \delta(\omega) + (1-A_o) \mathcal{L}(\omega) \right] \cdot A \cdot \exp(-Q^2 \langle u^2 \rangle) \quad (10.11)$$

où $A_o(Q)$ est le facteur de structure élastique pour la réorientation des méthyles que nous voulons déterminer

avec
$$A_o \cdot \delta(\omega) + (1-A_o) \mathcal{L}(\omega) = 1$$

La mesure à 300K sur IN 6 a donné $\langle u^2 \rangle \simeq 0,42 \text{ \AA}^2$ d'où $\exp(-Q^2 \langle u^2 \rangle)$.

Si l'on descend à 4 K, tous les mouvements sont gelés et toute la diffusion est condensée dans le pic élastique. Le Debye Waller tend vers 1 et on a :

$$I_{4K}(Q) = A \quad (10.12) \text{ que l'on peut mesurer}$$

Donc en revenant à 300 K, l'intensité élastique I_{el} s'écrit :

$$I_{el_{300K}}(Q) = A_o \cdot \delta(\omega) \cdot A \cdot \exp(-Q^2 \langle u^2 \rangle) \quad (10.13)$$

Elle est extraite par affinement et, à partir de I_{el} , A et du Debye Waller on tire $A_o(Q)$ en fonction de Q :

$$A_o(Q) = \frac{I_{el}(Q)}{I_{4K}(Q) \cdot \exp(-\langle u^2 \rangle Q^2)} \quad (10.14)$$

Le résultat (fig.10.23) est plus en accord avec un mouvement des méthyles qu'avec un retournement des monomères.

L'élargissement quasiélastique est pratiquement constant en fonction de Q et, comme les autres mouvements se situent nettement hors de la gamme de IN 10, on peut l'attribuer essentiellement aux réorientations des méthyles.

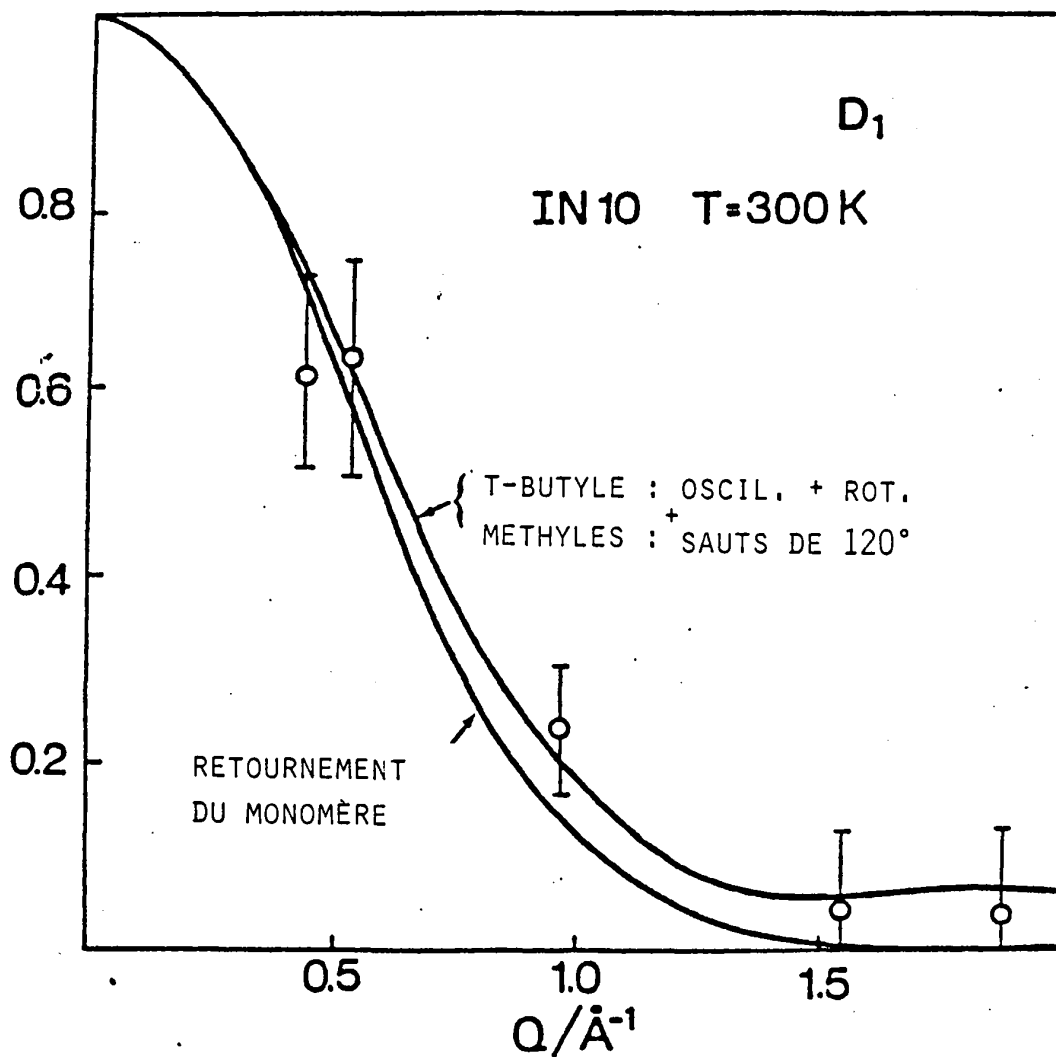


Fig. 10.23 : Comparaison entre les valeurs expérimentales du EISF pour le produit d_1 à 300 K et celles des modèles

- . de rotation uniaxiales des t-butyles, associée à une oscillation, et de sauts de 120° des méthyles
- . retournement des monomères

Si on envisage un modèle de sauts de 120° , une seule lorentzienne est en jeu et on trouve une demi largeur à mi hauteur $\Delta E_{M_3} = 2,5 \pm 0,5 \mu \text{ eV}$ correspondant à un temps de résidence entre sauts τ_{M_3} .

tel que :

$$\tau_{M_3} = \frac{1}{\Delta E_{M_3}} = 2,6 \pm 0,4 \cdot 10^{-10} \text{ s} \quad (\text{cf } 9.2)$$

On est loin du temps caractéristique des groupements t.butyles.

ΔE_{M_3} est de l'ordre du dixième de la résolution de IN 6 pour $\lambda = 5,9 \text{ \AA}$. L'hypothèse selon laquelle pour cette longueur d'onde le facteur de structure incohérent élastique était influencé par les réorientations des méthyles se voit donc confirmée.

10.7. DIFFUSION DU PROTON ACIDE

Les nouvelles conditions expérimentales vont permettre encore la comparaison des spectres obtenus pour les espèces d_0 et d_1 . On peut espérer en déduire la diffusion éventuelle du proton acide compte tenu de la très bonne résolution de l'instrument.

Si on se place à faible Q ($0,17 \text{ \AA}^{-1}$ et $0,28 \text{ \AA}^{-1}$), on voit fig.10.24 qu'à 300K les spectres pour d_0 sont élargis par rapport à ceux pour d_1 .

Ces derniers sont purement élastiques dans la mesure où ils coïncident avec les spectres analogues du vanadium de référence. Si on descend à 4 K, l'élargissement pour le produit d_0 disparaît et réapparaît dès que l'on remonte à 300 K. Il est clair que ce phénomène relève du comportement dynamique du proton acide. Les sauts réorientationnels de 180° des cycles carboxyliques des dimères correspondent, on l'a vu, à un élargissement de l'ordre de $200 \mu \text{ eV}$ hors de cause ici. L'instrument actuel a en effet une largeur en énergie de $\pm 12 \mu \text{ eV}$.

On sait par ailleurs, en diffusion neutronique quasiélastique incohérente, que tout mouvement lié induit un élargissement important pour

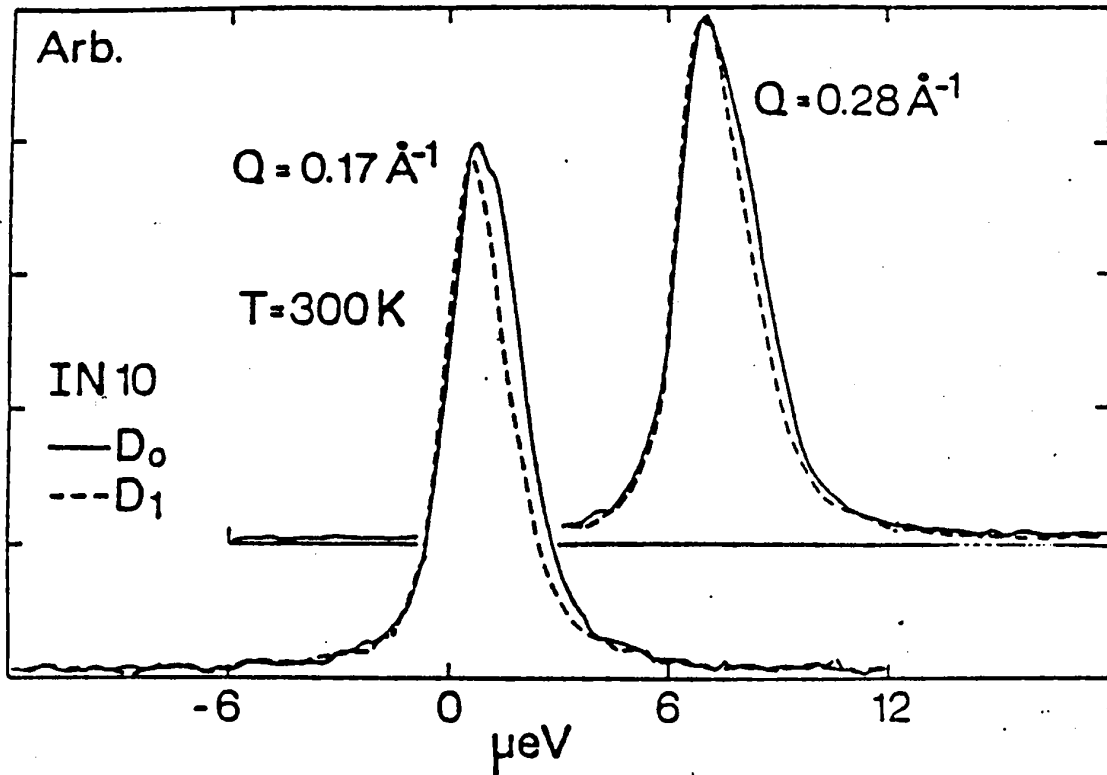


Fig. 10.24 : Comparaison entre les spectres à 300K pour les produits d_0 et d_1 . Les spectres ont été décalés artificiellement pour indiquer plus clairement la différence d'élargissement.

$Q \cdot d \simeq \pi$ où d est la distance de saut.

Aux faibles valeurs de Q où l'on observe le phénomène on peut donc écarter :

- la réorientation des cycles ($d = 2,21 \text{ \AA}$)
- l'échange de proton le long d'une liaison hydrogène ($d = 0,56 \text{ \AA}$)
- le retournement complet du dimère autour de son centre de masse ($d = 0,37 \text{ \AA}$)
- la réorientation des méthyles

On peut aussi rejeter la contribution des t.butyles à cette diffusion car les spectres obtenus avec le produit d_1 n'indiquent par ailleurs aucun élargissement significatif à faible Q malgré les neuf protons diffuseurs.

La seule attribution cohérente de cet élargissement à faible Q est donc une certaine diffusion du proton acide liée à la rupture d'un ou plusieurs dimères et à leur recombinaison.

Si on veut que les protons acide se déplacent sur des distances importantes il faut associer à ces mécanismes le mouvement de ces protons le long des liaisons hydrogène (fig. 10.25).

C'est ce phénomène de ruptures qui permet d'interpréter certains résultats de RMN (10.6)(10.7).

On note évidemment que les résultats de diffusion neutronique incohérente quasiélastique obtenus par la technique du temps de vol vont dans le même sens.

On se souvient en effet des oscillations de grande amplitude des groupements t.butyl d'un dimère l'un par rapport à l'autre associées à une déformation du cycle carboxylique. Cela ne peut que favoriser la rupture.

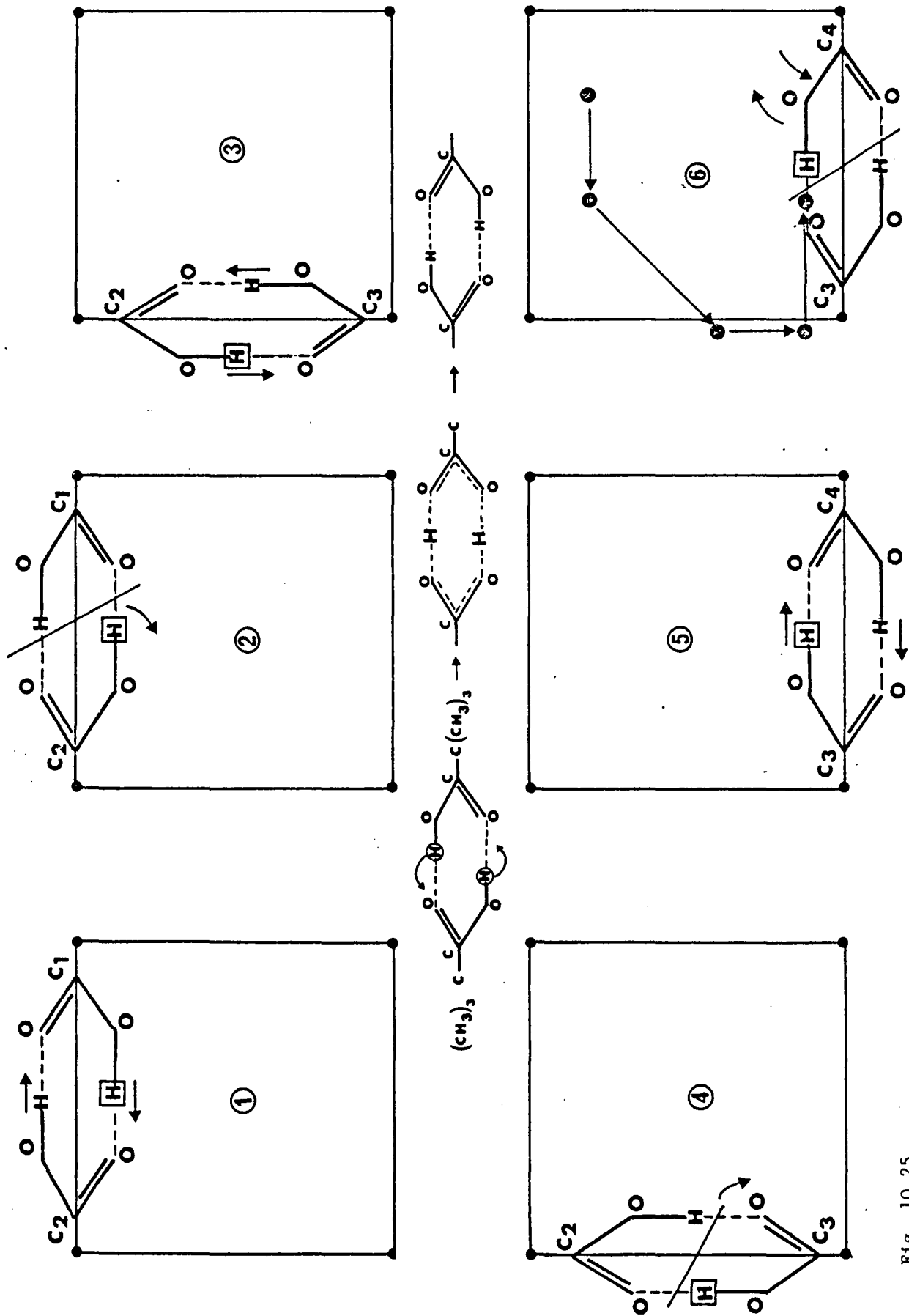


Fig. 10.25

Notons que la diffusion à longue distance d'un proton n'est possible que si pendant une certaine durée deux dimères voisins sont à l'état de monomères et qu'au moins provisoirement un troisième type de dimère est formé.

Les spectres Raman indiquent un faible nombre de monomères et on pourrait penser que la probabilité de cette double rupture locale sera faible. Mais, à la réflexion, toute rupture crée une perturbation locale de l'arrangement moléculaire qui ne peut que faciliter une nouvelle rupture voisine.

De toutes façons, même si deux monomères venant de se séparer se recombinent, comme c'est probable, les protons n'en n'ont pas moins eu le temps d'explorer localement l'espace.

La recherche du temps caractéristique τ associé à ce mouvement passe par l'écriture d'un modèle.

La diffusion due au proton acide peut s'écrire sous la forme classique :

$$S_A(Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{DQ^2}{\omega^2 + D^2Q^4} \quad (10.15)$$

Celle des autres protons, disons d'une molécule du type d_1 , s'écrit :

$$S_{d_1}(Q, \omega) = a_o(Q) \cdot \delta(\omega) + (1-a_o(Q)) \cdot \frac{1}{\pi} \frac{\tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2}$$

(10.16)

où $a_o(Q)$ et τ_1 peuvent être extraits des expériences sur IN 6 relatives aux groupements t.butyles. Un affinement à partir de ce modèle et des spectres actuels (IN 10) pour le produit d_1 montre qu'il peut bien en être ainsi. Pour ce modèle, la diffusion élastique est prééminente aux faibles valeurs de Q envisagées: $a_o(Q) = 0,88$ pour $Q = 0,3 \text{ \AA}^{-1}$. Par ailleurs l'élargissement quasiélastique est important (cf IN 6).

$S_{d_1}(Q, \omega)$, dans la gamme d'analyse en énergie de IN 10, apparaît donc comme un pic purement élastique perché sur un bruit de fond sensiblement plat de faible amplitude. De là découle la similitude avec le spectre du vanadium.

Compte tenu des poids respectifs des hydrogène des groupements t.butyl et carboxylique la loi pour le produit d_0 s'écrit :

$$S_{d_0}(Q, \omega) = \frac{9}{10} \cdot S_{d_1}(Q, \omega) + \frac{1}{10} S_A(Q, \omega) \quad (10.17)$$

La comparaison de ce modèle avec les spectres expérimentaux conduit à une valeur de la constante D de diffusion:

$$D = 0,56 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

De là, le modèle de diffusion de Chudley-Elliott (10.8) permet d'atteindre le temps caractéristique entre deux sauts

$$\tau = \frac{l^2}{6 \cdot D} \quad (10.18)$$

où l est la distance de saut.

Suivant que l'on a affaire à la réorientation d'un monomère d'une direction cristallographique $\langle 110 \rangle$ à une autre, voisine ou diamétralement opposée (retournement complet), l évolue entre 1,336 et 5,55 Å (cf. fig. 5.2). Parallèlement τ varie de $0,53 \cdot 10^{-10}$ s à $9,2 \cdot 10^{-10}$ s.

Comme on le voit cette nouvelle étude sur IN 10 permet d'atteindre les temps caractéristiques probables pour :

- le mouvement des méthyles
- la diffusion des protons acide

Ils sont tous deux de l'ordre de 10^{-10} s.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 10

1. Leadbetter A.J. et Turnbull A., J. Chem. Phys. 73 (1977) 1788
2. Bee M. et Amoureux J.P., Mol. Phys. 41,2 (1980) 287
Bee M. ILL Scientific Report 83 BE 175
3. Volino F., Dianoux A.J. et Hervet H., J. Physique Colloq 37 (1976) C3-55
4. Longueville W., Fontaine H. et Vergoten G., J. of Raman Spec.
13,3 (1982) 213
5. Meier B.H., Meyer R, Ernst R.R, Stochkli A., Furrer A., Halg W. et
Anderson J., Chem. Phys. Letters 108,5 (1984) 522
6. Jackson L.R. et Strange J.H., Mol. Phys. 22 (1971) 313
7. Asknes D.W. Kintys L.L., Acta Chem. Scandinavia A 34 (1980) 589
8. Chudley G.T et Elliott R.J., Proc. Phys. Soc., 77 (1961) 353

CHAPITRE 11 . CONCLUSION

Si l'on tente de rassembler les résultats les plus importants que constate-t-on ?

Au chapitre des structures tout d'abord :

- la phase BT est triclinique $P\bar{1}$ et les molécules sont des dimères empilés de façon orthogonale.

- la transition, nettement du premier ordre, conduit à une phase plastique $Fm\bar{3}m$ également de dimères

. alignés le long des axes $\langle 110 \rangle$ du cristal

. et dont les plans de cycle sont dans les plans (100).

La structure est une structure moyenne et, pour une orientation donnée, les centres de masses des monomères sont décalés par rapport aux sites cristallins. De plus, le facteur d'agitation thermique est très important. On a vraiment affaire à un "hyperplastique"!

- dans tous les cas la longueur de la liaison ^{hydrogène} est de l'ordre de 2,7 Å.

Du côté de la diffusion Raman la dimérisation est aussi nettement marquée.

Les trois phases BT, plastique et liquide ont pu être explorées; dans les deux derniers cas pour quatre variétés isotopiques. Cela permet une affectation de très bonne qualité et l'obtention de constantes de force fiables. La partie basse fréquence, en phase BT, permet clairement de sortir de "l'indivision" de l'aile de la raie Rayleigh. Un regret bien sur : ne pas avoir pu disposer suffisamment longtemps de très beaux cristaux BT parfaitement orientés pour une étude plus systématique des basses fréquences et l'obtention plus claire des vibrations externes.

Au plan didactique la visualisation des modes normaux est d'un intérêt certain.

La diffusion quasi élastique incohérente des neutrons enfin a permis d'atteindre un nombre de renseignements très importants.

A basse température tout d'abord les méthyles et les t-butyles subissent des sauts uniaxiaux de $\pm 120^\circ$ mais, selon toute vraisemblance, les méthyles sont plus lents que les t-butyles. Les temps de corrélation et les énergies d'activation correspondant aux deux mouvements sont atteints et sont cohérents avec la diffusion Raman.

Par contre la lenteur des méthyles n'est en accord qu'avec certaines mesures de RMN. Il y a là matière à vérification et à priori il est raisonnable de penser que ce phénomène est lié à certains produits et pas à d'autres.

Dans la phase H.T on atteint le mouvement des t-butyles que l'on peut représenter par exemple par des sauts de 60° conjointement à des fluctuations de l'axe des dimères.

Le mouvement des méthyles reste celui de sauts de 120° . S'agissant d'un mouvement intramoléculaire il est d'ailleurs à priori logique de penser qu'il n'est pas fortement affecté par la transition ($\tau_M^{-1} \sim 2,5 \mu\text{ev}$).

Finalement cette transition correspond pour les t-butyles au passage d'un modèle de sauts de 120° à celui de "sauts de 60° + fluctuations". L'énergie d'activation est peu modifiée mais les temps de corrélation τ_B , de l'ordre 10^{-10} s juste en dessous de T_c , sont divisés par un facteur de l'ordre de 10 juste au dessus. Cette augmentation d'activité paraît bien sûr tout à fait normale, mais, en valeur relative, les méthyles deviennent encore plus lents.

Si l'on quitte les protons des t-butyles pour passer aux protons acides on trouve un mouvement de sauts de 180° avec un temps de l'ordre de 10^{-12} s à 283 K.

Par ailleurs il est clair que ces protons acides diffusent à travers le cristal en parfait accord avec les résultats antérieurs d'autodiffusion et de RMN.

Cela met en jeu un mécanisme de type mésomérie et une réorientation des monomères vers une autre direction privilégiée $\langle 110 \rangle$ après rupture d'un dimère.

Deux autres études ont pu être engagées. Une première concerne les phonons du produit d_0 en phase plastique. Elle est donnée en Annexe avec les modes acoustiques, seuls aisément observables : on en déduit des vitesses de propagation et les constantes acoustiques C_{ij} . Les vitesses sont dans leur majorité plus grandes que celles observées en Brillouin par d'autres auteurs.

La seconde a porté sur la diffusion diffuse des rayons X et des neutrons avec les difficultés que supposent l'obligation de travailler dans un conteneur, notamment aux rayons X.

Ces deux points mériteraient un prolongement : en particulier le second, comme y incite une récente expérience sur le diffractomètre à temps de vol IN6. Une théorie reste à adapter...

A N N E X E S

P	P. 217	PHONONS
S1	227	PROBABILITÉS ET STRUCTURES
S2	228	PROGRAMME MULTAN (DÉTERMINATION DE PHASES) FIGURES DE MÉRITE
S3	230	FACTEURS DE TEMPÉRATURE ISOTROPES ET ANISOTROPES
R1	234	DENOMBREMENT DES MODES NORMAUX DE VIBRATION D'UNE MOLECULE
R2	235	DENOMBREMENT DES MODES NORMAUX DE VIBRATION POUR LA PHASE BT
R3	236	CHAMP DE FORCES D'UREY BRADLEY
R4	240	JUSTIFICATION THÉORIQUE DU CALCUL DES MODES NORMAUX (NCTB)
R5	245	REPRESENTATION GRAPHIQUE DES MODES
R6	246	RELATION DEPLACEMENT-FRÉQUENCE
R7	248	COORDONNÉES DE SYMÉTRIE DU CYCLE
R8	251	DISTRIBUTION DE L'ÉNERGIE POTENTIELLE
Q1	257	OSCILLATION DE L'AXE D'UNE MOLECULE AUTOUR D'UN POINT
Q2	259	DIFFUSION INÉLASTIQUE ET OSCILLATEUR AMORTI
Q3	261	CARACTÉRISTIQUES DE IN10
Q4	263	CARACTÉRISTIQUES DE IN6

P. PHONONS

I - INTRODUCTION

Les vibrations de réseau à $\vec{q} = \vec{Q} - \vec{c} = \vec{0}$ s'obtiennent en général conjointement par diffusion Brillouin et Raman. Malheureusement, pour l'acide pivalique, cristal très plastique, les raies correspondantes, en Raman, se recouvrent pour former ce que l'on appelle parfois "l'aile de la raie Rayleigh". Comme on le voit par ailleurs, ce recouvrement, pour les raies Stokes, s'étend sur près de 100 cm^{-1} .

D'autres techniques doivent donc être envisagées pour pallier les insuffisances de la diffusion Raman et compléter éventuellement les résultats de la diffusion Brillouin (vibrations dites acoustiques) vers les hautes fréquences (vibrations optiques).

L'étude des courbes de fréquences des vibrations de réseau à $\vec{q} \neq \vec{0}$, qui généralise par ailleurs les résultats à $\vec{q} \rightarrow \vec{0}$ se fait de façon efficace par diffusion neutronique cohérente inélastique.

Ses résultats, par extrapolation, pourraient donner sujet à comparaison avec les résultats de Brillouin et donner par ailleurs une indication en lieu et place du Raman défaillant.

Toutefois l'espoir est faible sur ce dernier point.

II - DIFFUSION NEUTRONIQUE COHERENTE INELASTIQUE (1)

Le neutron incident interagit avec le noyau (nucleus) des atomes par l'intermédiaire de forces nucléaires.

Une onde neutronique agissant sur un noyau conduira à une onde diffusée. Si plusieurs noyaux sont en cause les ondes diffusées pourront interférer et les effets pour un monocristal à noyaux fixes seront soumis aux conditions de Bragg bien connues.

Si au contraire les atomes sont en mouvement, leurs déplacements peuvent eux-même être représentés par une superposition d'ondes produisant des modulations périodiques (phonons).

(1) Dynamics of perfect crystals par G. Venkataraman et Coll. MIT Press(1975)

Il s'en suit l'existence de reflexions satellites correspondant à un effet Doppler caractéristique.

Leur étude conduit à la connaissance de la fréquence $\omega_j(\vec{q})$ des phonons.

Si a est l'amplitude diffusée par un noyau donné on peut introduire deux autres amplitudes dites cohérentes (a_{coh}) et incohérente (a_{inc}) telles que :

$$\langle a^2 \rangle = a_{inc}^2 + a_{coh}^2 \text{ avec } a_{coh} = \langle a \rangle$$

les crochets correspondant à la moyenne sur les états de spins (et la distribution isotopique).

On peut montrer que l'intensité cohérente rend essentiellement compte des mouvements coopératifs des différents noyaux d'où son intérêt pour notre problème de vibrations de réseau.

Nous limiterons donc les quelques rappels théoriques qui suivent à cette seule diffusion cohérente

Soit donc un neutron incident de masse m_n , d'énergie E_i et de moment $\hbar \vec{k}_i$.

S'il est diffusé avec l'énergie E_d et le moment $\hbar \vec{k}_d$, on définit facilement la fréquence et le vecteur d'onde par

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m_n} (k_d^2 - k_i^2) \text{ et } \vec{Q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$$

La section efficace de diffusion cohérente peut se développer suivant :

$$\left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega \cdot dE_d} \right)_{coh} = \left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega \cdot dE_d} \right)_{coh}^{(0)} + \left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega \cdot dE_d} \right)_{coh}^{(1)} + \dots$$

les termes en (0), (1) etc... correspondant aux processus à 0, 1... phonons.

Le terme en (0) correspond à la diffraction de Bragg et s'écrit par exemple pour N noyaux

$$\left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega \cdot dE_d} \right)_{coh}^{(0)} = \frac{1}{\hbar} \frac{k_d}{k_i} \cdot N^2 \cdot \left| F^{(0)}(\vec{Q}) \right|^2 \cdot \Delta(\vec{Q}) \cdot \delta(\omega)$$

avec $\Delta(\vec{Q}) = 1$ si $\vec{Q} = \vec{C}$ et zéro sinon

$$\text{et } F^{(0)}(\vec{Q}) = \sum_{k=1}^n a_{\text{coh}}^k \cdot \exp(-i \vec{Q} \cdot \vec{r}(k)) \cdot \exp(-W_k(\vec{Q}))$$

où $w_k(\vec{Q}) = \frac{1}{2} \langle \vec{Q} \cdot \vec{u}(k) \rangle_T^2$ est le facteur de Debye Waller lié au déplacement u_k du noyau k de la maille 1 et a_{coh}^k l'amplitude de diffusion du noyau considéré.

Le terme en (1) correspond au processus de diffusion à un phonon et peut se mettre sous la forme :

$$\left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE_d}\right)_{\text{coh}}^{(1)} = \frac{1}{n} \frac{k_d}{k_i} N^2 \sum_{\vec{q}, j} \left| F^{(1)}(\vec{Q}, \vec{q}, j) \right|^2 \Delta_3$$

$$\text{avec } \Delta_3 = \Delta(\vec{Q}-\vec{q}) \cdot \left\{ \left[1 + \langle n(\vec{q}) \rangle_T \right] \cdot \delta(\omega + \omega_j(\vec{q})) + \langle n(\vec{q}) \rangle_T \cdot \delta(\omega - \omega_j(\vec{q})) \right\}$$

où $\Delta(\vec{Q}-\vec{q}) = 1$ si $\vec{Q} = \vec{C} + \vec{q}$ et zéro sinon

$$\text{et } F^{(1)} = \sum_{k=1}^n \left(\frac{f}{2 \cdot m_k \cdot \omega_j(\vec{Q})} \right)^{1/2} \cdot a_{\text{coh}}^k \cdot \exp(-i \cdot \vec{Q} \cdot \vec{r}(k)) \cdot \exp(-W_k(\vec{Q})) \cdot \vec{Q} \cdot \vec{e}(k | \vec{q}_j)$$

L'expression $\langle n(\vec{q}) \rangle_T$ vaut $(\exp[\beta \hbar \omega_j(\vec{q})] - 1)^{-1}$ avec $\beta = (k_B T)^{-1}$ et les $\vec{e}(k | \vec{q}_j)$ sont des vecteurs unitaires.

Le calcul de $|F^{(1)}|^2$ pour \vec{Q} et \vec{e} colinéaires, permettrait de déterminer les zones favorables lors de la recherche des phonons le long d'axes particuliers par exemple.

III - CONDITIONS EXPERIMENTALES

L'expérience a été menée sur le spectromètre à 3 axes IN2 de l'Institut Laue Langevin de Grenoble (cf fig.) installé sur un faisceau de neutrons thermiques.

Le monocristal de produit d_{10} , était protégé de la sublimation par un conteneur cylindrique hermétique en AU3G. L'épaisseur des parois soumises aux neutrons était de 0,3 mm x 2.

Le cristal se présentait sous la forme d'un cylindre de 10 mm de diamètre, de volume approximatif 1 cm^3 , maintenu par un piston.

Sa mosaïcité mesurée, η_E , était d'environ 20' (pleine largeur à mi hauteur).

Les conditions expérimentales sont résumées ci-dessous.

Monochromateur	$k_o (\text{Å}^{-1})$	Filtre	Nbre cas	Analyseur	Résolution (GHz) (fwhm)
GP (002) $\eta_H = 35'$	1,54	Be refroidi (N ₂ liq.)	15	GP (002) $\eta_A = 35'$	45
	1,54	Graphite	2		250
	1,46	Graphite	2		250

Pour le graphite pyrolitique on a $d = 3,3535 \text{ Å}$. Dans tous les cas les collimations étaient les suivantes :

Collimation in pile	120'
" monochr. échantillon	40'
" échantillon-analyseur	60'
" analyseur-détecteur	60'

IV - CONSTANTES ELASTIQUES

Pour de petits déplacements atomiques on peut développer la fonction potentiel ϕ en série de Taylor et si on se limite au terme du second ordre (approximation harmonique) on obtient le hamiltonien :

$$H = T + \phi = \sum_{1k\alpha} p_\alpha^2 \left(\frac{1}{k}\right) / 2m_k + \phi^{(0)} + \phi^{(1)} + \phi^{(2)} \quad \begin{array}{l} k = 1, \dots, n \\ \alpha = x, y, z \end{array}$$

avec $\phi^{(1)} = 0$ pour une configuration à l'équilibre

$$\phi^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{1k\alpha} \sum_{1'k'\beta} \phi_{\alpha\beta} \left(\frac{1}{k} \frac{1'}{k'}\right) u_\alpha \left(\frac{1}{k}\right) u_\beta \left(\frac{1'}{k'}\right)$$

et

$$\phi_{\alpha\beta} \left(\frac{1}{k} \frac{1'}{k'}\right) = \frac{\partial^2 \phi}{\partial u_\alpha \left(\frac{1}{k}\right) \partial u_\beta \left(\frac{1'}{k'}\right)}$$

$\phi_{\alpha\beta} \left(\frac{1}{k} \frac{1'}{k'}\right)$, compte tenu des équations de Hamilton est telle que :

$$-\dot{p}_\alpha^2 \left(\frac{1}{k}\right) = m_k \ddot{u}_\alpha \left(\frac{1}{k}\right) = \sum_{1'k'\beta} \phi_{\alpha\beta} \left(\frac{1}{k} \frac{1'}{k'}\right) u_\beta \left(\frac{1'}{k'}\right) \quad (\text{équation du mouvement})$$

C'est une constante de force. Elle mesure l'opposée de la force exercée sur l'atome $\left(\frac{1}{k}\right)$ dans la direction α pour un déplacement unitaire de

l'atome $(\frac{1}{k'})$ dans la direction β .

La périodicité cristalline suggère pour les déplacements $u_{\alpha}(\frac{1}{k})$ des solutions du type :

$$u_{\alpha}(\frac{1}{k}) = \frac{1}{\sqrt{m_k}} \cdot U_{\alpha}(k | \vec{q}) \cdot \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}(1)) \cdot \exp(-i \omega(\vec{q}) \cdot t)$$

où \vec{q} est le vecteur d'onde et $\omega(\vec{q})$ la pulsation associée. L'amplitude complexe $U_{\alpha}(k, \vec{q})$ ne dépend pas de la maille incriminée.

L'introduction de ces solutions dans les équations de mouvements conduit aux $3n$ équations simultanées

$$\begin{aligned} \omega^2(\vec{q}) \cdot U_{\alpha}(k, \vec{q}) &= \frac{1}{\sqrt{m_k}} \sum_{k', \beta} \frac{1}{\sqrt{m_{k'}}} \phi_{\alpha\beta}(\frac{1}{k} | \frac{1}{k'}) \cdot \exp(i \vec{q} \cdot [\vec{r}(1') - \vec{r}(1)]) U_{\beta}(k', \vec{q}) \\ &= \sum_{k', \beta} D_{\alpha\beta}(\vec{q} | \frac{1}{kk'}) U_{\beta}(k', \vec{q}) \end{aligned}$$

où les $D_{\alpha\beta}(\vec{q} | \frac{1}{kk'})$ sont les $9n^2$ éléments de la matrice carrée $[D(\vec{q})]$ dite matrice dynamique.

Si l'on s'intéresse à $[U(\vec{q})]$, matrice colonne des $3n$ amplitudes $U_{\alpha}(k, \vec{q})$ on peut écrire

$$\omega^2(\vec{q}) \cdot [U(\vec{q})] = [D(\vec{q})] \cdot [U(\vec{q})]$$

L'équation séculaire $\|D(\vec{q}) - \omega^2(\vec{q})\| = 0$ qui annule le déterminant des coefficients $U_{\alpha}(\vec{q})$ conduit aux $3n$ valeurs propres $\omega_j(\vec{q})$ distinctes ou non et de là aux vecteurs propres $U_{\alpha}(k | \frac{1}{j})$ que l'on peut écrire $A(\frac{1}{j}) \cdot e_{\alpha}(k | \frac{1}{j})$

Le vecteur $\vec{e}(k | \frac{1}{j})$ est le vecteur de polarisation

Si pour un mode donné les vecteurs de polarisation pour tous les atomes sont parallèles à \vec{q} , le mode est longitudinal. S'ils lui sont perpendiculaires, le mode est transverse

Pour tenir compte de la superposition des solutions, et si N est le nombre total de mailles primitives du cristal, on peut écrire :

$$u_{\alpha}(\frac{1}{k}) = \frac{1}{\sqrt{Nm_k}} \sum_{\vec{q}} \sum_j e_{\alpha}(k | \frac{1}{j}) \cdot A(\frac{1}{j}) \cdot \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}(1)) \cdot \exp(-i \omega_j(\vec{q}) t)$$

et le passage de $D_{\alpha\beta}(\vec{q} | \frac{1}{kk'})$ en $M_{\alpha\beta}(\vec{q} | \frac{1}{kk'})$ par division par N .

Si l'on envisage le problème sous l'angle de l'élasticité du cristal, considéré comme milieu continu, les équations de mouvement

$$\rho \ddot{u}_\alpha = \sum_{\gamma, \beta, \lambda} C_{\alpha\gamma, \beta\lambda} \frac{\partial^2 u_\beta}{\partial x_\lambda \partial x_\gamma}$$

où u_α est le déplacement dans la direction x_α et ρ la masse volumique conduisent à une relation du type :

$$\rho \omega^2 (\vec{q}) \cdot [u(\vec{q})] = [N(\vec{q})] \cdot [u(\vec{q})]$$

Et si l'on pose $[M(\vec{q})] = \frac{1}{\rho} [N(\vec{q})]$, il vient :

$$M_{\alpha\beta}(\vec{q}) = \frac{1}{\rho} \sum_{\gamma, \lambda} C_{\alpha\gamma, \beta\lambda} q_\gamma q_\lambda$$

Les coefficients $C_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ sont les constantes élastiques.

Leurs propriétés permettent d'en simplifier l'écriture et dans la notation correspondante de Voigt :

$\alpha\gamma$	11	22	33	23,32	13,31	12,21
↓						
i	1	2	3	4	5	6

on voit que le cas général est couvert par 36 constantes C_{ij} .

Dans le cas d'un cristal cubique la symétrie les ramène à 3 constantes indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} suivant le tableau :

C_{11}	C_{12}	C_{12}	0	0	0
C_{12}	C_{11}	C_{12}	0	0	0
C_{12}	C_{12}	C_{11}	0	0	0
0	0	0	C_{44}	0	0
0	0	0	0	C_{44}	0
0	0	0	0	0	C_{44}

et la matrice dynamique peut s'écrire :

$$[M(\vec{q})] = \frac{1}{\rho} \begin{pmatrix} C_{11} \cdot q_x^2 + C_{44} (q_y^2 + q_z^2) & (C_{12} + C_{44}) q_x \cdot q_y & (C_{12} + C_{44}) q_x \cdot q_z \\ (C_{12} + C_{44}) q_x \cdot q_y & C_{11} q_y^2 + C_{44} (q_x^2 + q_z^2) & (C_{12} + C_{44}) q_y \cdot q_z \\ (C_{12} + C_{44}) q_x \cdot q_z & (C_{12} + C_{44}) q_y \cdot q_z & C_{11} q_z^2 + C_{44} (q_x^2 + q_y^2) \end{pmatrix}$$

La résolution de l'équation séculaire correspondante va conduire aux $\omega_j^2(q)$ et, par $\frac{\omega}{q} = v \cdot \lambda = V$, aux constantes élastiques par l'intermédiaire des vitesses.

Si on se limite aux directions $[100]$, $[110]$ et $[111]$ on obtient des relations très simples.

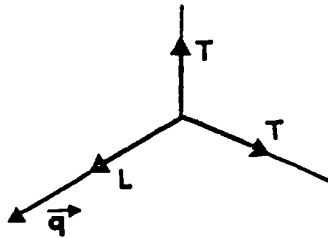
Soit par exemple une onde longitudinale se déplaçant le long de x ($// [100]$) du type $u_x = u_{ox} \exp(i q_x \cdot x) \cdot \exp(-i \omega t)$ elle conduit à

$$v^2_{100} = \frac{1}{\rho} C_{11}$$

Une onde transversale se déplaçant également le long de x créant un déplacement des particules le long de y soit

$$u_y = u_{oy} \exp(i q_x \cdot x) \cdot \exp(-i \omega t) \text{ donne}$$

$$v^2_{T [100]} = \frac{1}{\rho} \cdot C_{44} \quad \text{Ce mode est deux fois dégénéré.}$$



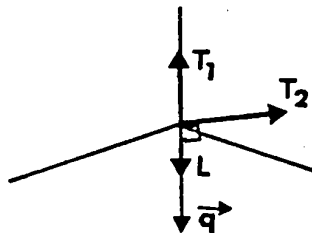
De la même façon pour la direction $[110]$:

$$v^2_{L[110]} = \frac{1}{2\rho} \cdot (C_{11} + C_{12} + 2 C_{44})$$

$$v^2_{T1 [110]} = \frac{1}{\rho} \cdot C_{44}$$

$[100]$

$$v^2_{T2 \begin{matrix} [110] \\ [110] \end{matrix}} = \frac{1}{2\rho} \cdot (C_{11} - C_{12})$$

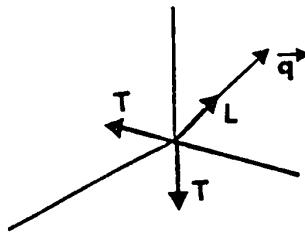


Et pour la direction $[111]$

$$v_L^2 [111] = \frac{1}{3\rho} (C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})$$

$$v_T^2 [111] = \frac{1}{3\rho} (C_{11} - C_{12} - C_{44})$$

(2 fois dégénéré)



V - RESULTATS

A 22°C (295 K) seuls les fréquences des phonons acoustiques ont pu être mesurées.

L'extraction de ces valeurs conduit aux courbes de dispersion ci-dessous :

Pour $a = 8,876 \text{ \AA}$ on peut en déduire les vitesses :

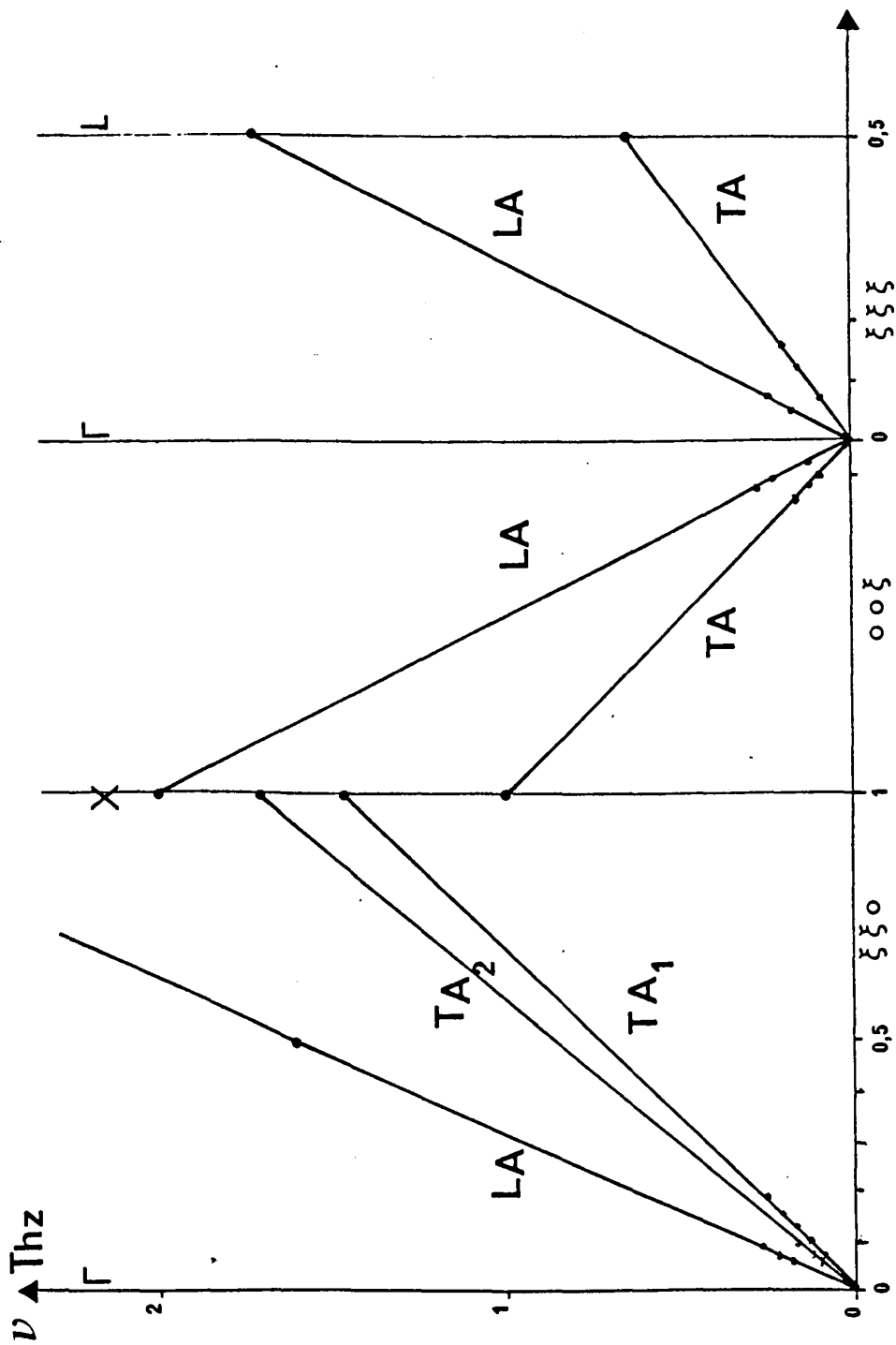
$V < 100 > L$	=	1775 ms^{-1}	(1770)
$V < 100 > T$	=	888 ms^{-1}	(777)
$V < 110 > L$	=	2008 ms^{-1}	(1699)
$V < 110 > T_1$	=	916 ms^{-1}	(777)
$V < 110 > T_2$	=	1067 ms^{-1}	(928)
$V < 111 > L$	=	1763 ms^{-1}	(1676)
$V < 111 > T$	=	676 ms^{-1}	(880)

(Les quantités entre parenthèses sont celles déduites de la diffusion Brillouin(2) à la même température).

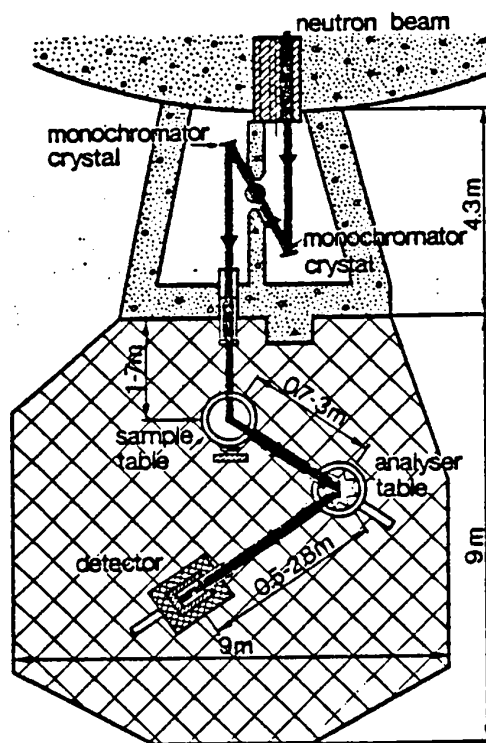
Ces vitesses, pour un composé d_{10} de masse volumique $\rho = 1,076 \text{ g.cm}^{-3}$, conduisent aux constantes élastiques :

$$\begin{aligned} C_{11} &= 3,39 \cdot 10^9 \text{ SI} & (3,39 \cdot 10^9) \\ C_{44} &= 0,87 \cdot 10^9 \text{ SI} & (0,6510^9) \\ \text{et } C_{12} &= 2,6 \cdot 10^9 \text{ SI} & (1,53 \cdot 10^9) \end{aligned}$$

(2) Bird, Jackson, Powles, Mol. Phys. 25.5 (1973) 1051



Il aurait été intéressant de mesurer les valeurs des vitesses par une expérience Brillouin sur le même cristal d_{10} . A défaut il est sans doute hasardeux de tirer trop de conclusions mais il faut cependant remarquer que la dispersion (faible) de nos valeurs pour une direction de propagation donnée ne peut expliquer les fortes variations constatées entre la diffusion Brillouin et la diffusion neutronique, à la hausse sauf pour $V \langle 111 \rangle T$.



S1. PROBABILITES ET STRUCTURES

Les travaux de Sayre, Hughes, Cochran, Woolfson conduisent aux équations probabilistes dites Σ_2 (1).

Pour une structure centrosymétrique il vient

$$\text{Signe de } F(\vec{X}) \cdot \text{Signe de } F(\vec{X}') \cdot \text{Signe de } F(\vec{X}-\vec{X}') \simeq +$$

$$\text{Si on pose } \sigma_n = \sum_{j=1}^N (Z_j)^n$$

où Z_j est le numéro atomique de l'atome j et si pour un vecteur \vec{X} donné, on connaît les produits $E(\vec{X}')$, $E(\vec{X}-\vec{X}')$ pour un ensemble de vecteurs \vec{X}' associés à des E de modules élevés, la probabilité que le signe de $E(\vec{X})$ soit positif s'écrit :

$$P_+(\vec{X}) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \text{th} \left\{ \sigma_3 \cdot \sigma_2^{-3/2} |E(\vec{X})| \cdot \sum_{\vec{X}'} E(\vec{X}') \cdot E(\vec{X}-\vec{X}') \right\}$$

Pour une structure non centrosymétrique on aurait :

$$\text{Phase de } \vec{X} \cdot \text{Phase de } \vec{X}' \cdot \text{Phase de } (\vec{X}-\vec{X}') = 0$$

Karle et Karle montrent que pour un \vec{X} donné et les phases $\varphi(\vec{X}')$ et $\varphi(\vec{X}-\vec{X}')$ connues pour un ensemble de \vec{X}' la probabilité maxima est obtenue pour la valeur $\beta(\vec{X})$ de la phase $\varphi(\vec{X})$ telle que :

$$\text{tg } \beta(\vec{X}) = \frac{\sum_{\vec{X}'} K(\vec{X}, \vec{X}') \cdot \sin(\varphi(\vec{X}') + \varphi(\vec{X}-\vec{X}'))}{\sum_{\vec{X}'} K(\vec{X}, \vec{X}') \cdot \cos(\varphi(\vec{X}') + \varphi(\vec{X}-\vec{X}'))}$$

$$\text{où } K(\vec{X}, \vec{X}') = 2 \sigma_3 \cdot \sigma_2^{-3/2} |E(\vec{X}) \cdot E(\vec{X}') \cdot E(\vec{X}-\vec{X}')|$$

et la "variance" associée et la déviation standard s'écrivent respectivement

$$\begin{aligned} \cdot V(\vec{X}, \vec{X}') &= \langle \phi^2(\vec{X}) \rangle - \langle \phi(\vec{X}) \rangle^2 \\ &= \frac{\pi^2}{3} + \frac{4}{I_0(K)} \cdot \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p^2} \cdot I_p(K) \end{aligned}$$

où $I_0(K)$ est une fonction de Bessel modifiée de seconde espèce

$$\cdot \sigma(\vec{X}) = V(\vec{X})^{1/2}$$

(1) Sayre D. Acta. Cryst. 5 (1952) 60

S2. PROGRAMME MULTAN - FIGURES DE MERITE (DÉTERMINATIONS DE PHASES)

Ce programme, introduit au laboratoire par M.F. Baert, comporte 3 sous programmes :

1. SIGMA 2

qui recherche les relations de phases \sum_2 , $\phi_{\vec{X}} + \phi_{\vec{X}'} + \phi_{\vec{X}-\vec{X}'} = \delta$, après classement des réflexions par ordre décroissant de facteurs de structure et, pour chaque réflexion, établissement des invariants

$$I = F(\vec{X}) \cdot F(\vec{X}') \cdot F(\vec{X}-\vec{X}') \quad (\text{et des valeurs } K(\vec{X}, \vec{X}'))$$

que l'on peut former à l'aide de l'ensemble des autres réflexions, en tenant compte de la symétrie.

2. CONVERGE

qui détermine les réflexions de définition de l'origine, les formules \sum_1 du groupe spatial et les valeurs des phases de réflexions spéciales ($0, \pi, -\frac{\pi}{2}, +\frac{\pi}{2}$), connues au signe près.

CONVERGE calcule les probabilités P pour chacune des réflexions intervenant dans \sum_1 en vue du choix.

Les coefficients $K(\vec{X}, \vec{X}')$ donnent une mesure de la valeur des relations de phase.

$\alpha_e(X)$, α estimé, obtenu par la formule de Germain, Main et Woolfson.

$$\langle \alpha_e^2(\vec{X}) \rangle = \sum_{\vec{X}'} K(\vec{X}, \vec{X}')^2 + \sum_{\vec{X}'} \sum_{\vec{X}'' \neq \vec{X}'} K_{\vec{X}}(\vec{X}, \vec{X}') \cdot K_{\vec{X}''}(\vec{X}, \vec{X}'') \frac{I_1(K_{\vec{X}'})}{I_0(K_{\vec{X}'})} \frac{I_1(K_{\vec{X}''})}{I_0(K_{\vec{X}''})}$$

en l'absence d'information plus précise sur les phases, donne la confiance à accorder à la phase $\varphi(\vec{X}')$ déterminée par la formule de la tangente.

La réflexion qui correspond à la plus petite valeur de $\alpha_e(\vec{X})$ est éliminée ainsi que toutes les relations de phase correspondantes. On recalcule alors les $\alpha_e(\vec{X})$ et ainsi de suite jusqu'à la "convergence" vers un ensemble de triplets de départ satisfaisant.

CONVERGE ajoute ensuite $n = NG + NS$ réflexion de phases inconnues où NG est le nombre de réflexions du type général et NS celui de réflexions

du type spécial.

Cela conduira à $N = 4^{NG} + 2^{NS}$ ensembles de départ.

3. FASTAN

génère ces N ensembles, détermine et affine les phases par la formule de la tangente pondérée

$$\operatorname{tg} \varphi(\vec{X}) = \frac{\sum_{\vec{X}'} w(\vec{X}') \cdot w(\vec{X}-\vec{X}') |E(\vec{X}') \cdot E(\vec{X}-\vec{X}')| \cdot \sin(\varphi(\vec{X}') + \varphi(\vec{X}-\vec{X}'))}{\sum_{\vec{X}'} w(\vec{X}') \cdot w(\vec{X}-\vec{X}') |E(\vec{X}') \cdot E(\vec{X}-\vec{X}')| \cdot \cos(\varphi(\vec{X}') + \varphi(\vec{X}-\vec{X}'))} = \frac{S(\vec{X})}{C(\vec{X})}$$

et le poids $w(\vec{X})$, associé à $\varphi(\vec{X})$, s'écrit :

$$w(\vec{X}) = \operatorname{th} \frac{\alpha(\vec{X})}{2} \text{ avec } \alpha^2(\vec{X}) = E^2(\vec{X}) \cdot (S^2(\vec{X}) + C^2(\vec{X}))$$

4. FIGURES DE MERITE

Pour tester les résultats de MULTAN, 4 figures de mérite ont été introduites.

4.1 ABS FOM (figure de mérite absolue)

Elle est définie par :

$$\text{ABS FOM} = \frac{\sum_{\vec{X}} \alpha(\vec{X}) - \sum_{\vec{X}} \alpha_r(\vec{X})}{\sum_{\vec{X}} \alpha_e(\vec{X}) - \sum_{\vec{X}} \alpha_r(\vec{X})}$$

avec $\sum_{\vec{X}} \alpha_r(\vec{X}) = \sum_{\vec{X}} \sum_{\vec{X}'} K^2(\vec{X}, \vec{X}')^{1/2}$ (distribution au hasard des phases)

et $\alpha(\vec{X})$ donné ci-dessus.

Compte tenu de la pondération introduite dans la formule de la tangente la valeur de ABS FOM est de l'ordre de 1,2 à 1,1 (valeur idéale 1)

4.2 TEST PSI ZERO ET RESID

$\Psi_0 = \sum_{\vec{X}} | \sum_{\vec{X}'} E(\vec{X}') \cdot E(\vec{X}-\vec{X}') |$ correspondant à des réflexions (\vec{X}) d'intensité faible.

et $\text{RESID} = R = E(\vec{X}) - \langle E(\vec{X}') \cdot E(\vec{X}-\vec{X}') \rangle \cdot \frac{\sum_{\vec{X}} E(\vec{X})}{\sum_{\vec{X}} | \langle E(\vec{X}') \cdot E(\vec{X}-\vec{X}') \rangle |}$ doivent être les plus petites possibles.

4.3. COMBINED FOM

Cette figure est définie par

$$\frac{\text{ABS FOM} - \text{ABS FOM}(\min)}{\text{ABS FOM}(\max) - \text{ABS FOM}(\min)} + \frac{\Psi_0(\max) - \Psi_0}{\Psi_0(\max) - \Psi_0(\min)} + \frac{R(\max) - R}{R(\max) - R(\min)}$$

Sa valeur doit tendre vers 3.

S3. FACTEURS DE TEMPERATURE ISOTROPE ET ANISOTROPE

On se souvient que si les vibrations atomiques sont isotropes (et dépendantes des atomes considérés) :

$$F(\vec{X}) = \sum_j f_j'(\vec{X}) \exp(i2\pi\vec{X} \cdot \vec{r}_j) = \sum_j f_j \cdot D_{T,j}(\vec{X}) \exp(i2\pi\vec{X} \cdot \vec{r}_j)$$

avec $D_{T,j}(\vec{X}) = \exp(-2\pi^2 \bar{u}_j^2 X^2)$

on a donc $D_{T,j}(\vec{X}) = \exp(-2\pi^2 \bar{u}_j^2 \cdot 4 \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}) = \exp(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2})$

avec $B_j = 8\pi^2 \cdot \bar{u}_j^2$, facteur de température isotrope de l'atome j.

Dans ce cas, bien entendu, les amplitudes quadratiques moyennes \bar{u}_j^2 d'un atome donné sont indépendantes de la direction d'agitation observée. La surface représentative de l'agitation est une sphère centrée sur la position d'équilibre de l'atome. Si, au contraire, les vibrations atomiques sont anisotropes, \bar{u}_j^2 s'écrit, dans la direction repérée par le vecteur unitaire \vec{n} :

$$\bar{u}_j^2 = \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 U_{ik}^j n_i n_k$$

où les U_{ik}^j sont les composantes d'un tenseur symétrique U et les n_i (et n_k) les composantes de \vec{n} .

On a donc :

$$\begin{aligned} f_j' &= f_j \cdot \exp(-2\pi^2 \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 U_{ik}^j n_i \cdot n_k \cdot X^2) \\ &= f_j \cdot \exp(-2\pi^2 \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 U_{ik}^j n_i \cdot n_k \cdot 4 \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} X) \\ &= f_j \cdot \exp(-\sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 B_{ik}^j \cdot n_i \cdot n_k \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} X) \end{aligned}$$

avec

$$B_{ik}^j = 8\pi^2 \cdot U_{ik}^j$$

Si on se place dans un repère défini par la base :

$\vec{a}, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ du réseau réciproque (de vecteurs unitaires \vec{u}_1^*, \vec{u}_2^* et \vec{u}_3^*) et si \vec{n} est porté par \vec{X} alors :

$$\vec{X} (= h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*) = X_1 \cdot \vec{u}_1^* = X_2 \cdot \vec{u}_2^* + X_3 \cdot \vec{u}_3^* = X_1 \cdot \frac{\vec{a}^*}{|\vec{a}^*|} + X_2 \frac{\vec{b}^*}{|\vec{b}^*|} + X_3 \frac{\vec{c}^*}{|\vec{c}^*|}$$

$$f'_j = f_j \cdot \exp \left(-2\pi^2 \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 U_{ik}^j \cdot \frac{X_i}{|\vec{X}|} \frac{X_k}{|\vec{X}|} |\vec{X}|^2 \right)$$

$$= f_j \cdot \exp \left(-2\pi^2 \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 U_{ik}^j X_i X_k \right)$$

soit, si on pose $A_1 = |\vec{a}^*|$, $A_2 = |\vec{b}^*|$ et $A_3 = |\vec{c}^*|$:

$$f'_j = f_j \exp \left[-2\pi^2 (h^2 A_1^2 U_{11}^j + k^2 A_2^2 U_{22}^j + l^2 A_3^2 U_{33}^j + 2hk A_1 A_2 U_{12}^j + 2hl A_2 A_3 U_{23}^j + 2lh A_3 A_1 U_{31}^j) \right]$$

$$\text{d'où } f'_j = f_j \exp \left[-\frac{1}{4} (h^2 A_1^2 B_{11}^j + k^2 A_2^2 B_{22}^j + l^2 A_3^2 B_{33}^j + 2hk A_1 A_2 B_{12}^j + 2kl A_2 A_3 B_{23}^j + 2lh A_3 A_1 B_{31}^j) \right]$$

$$\text{et } f'_j = f_j \exp \left[-(h^2 \beta_{11}^j + k^2 \beta_{22}^j + l^2 \beta_{33}^j + 2hk \beta_{12}^j + 2kl \beta_{23}^j + 2lh \beta_{31}^j) \right]$$

$$\text{avec } \beta_{ik}^j = 2\pi^2 A_i A_k U_{ik}^j = \frac{1}{4} A_i A_k B_{ik}^j$$

où les β_{ik}^j , comme les U_{ik} et les B_{ik}^j sont symétriques.

	X/A	Y/B	Z/C	β_{iso}	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C50	-.05789	1.03034	-.95687		1171	835	1015	170	-27	141
C45	.7351	.94520	.93159		1051	956	2433	258	348	72
C30	.14764	.94088	-.1.14324		1802	1523	3387	547	496	8
C35	.03013	.80935	-.88372		1949	993	5144	615	1265	1901
C40	.17018	1.00119	-.76125		1584	1633	6511	572	-1079	194
O26	-.18066	.98867	-.94707		990	808	3772	75	115	418
O50	-.02996	1.15199	-.98149		1323	729	3592	-34	-367	535
H50	-.11345	1.22201	-.99676	4						
H41	.25534	.95326	-.78058	6.1						
H42	.10581	.95502	-.63582	6.1						
H43	.19679	1.08900	-.82289	6.1						
H31	.23133	.87970	-1.14819	5.7						
H32	.07089	.87857	-1.26052	5.7						
H33	.18380	1.03582	-1.18596	5.7						
H36	.11140	.75176	-.88684	5.8						
H37	-.06807	.76213	-.94627	5.8						
H38	-.01337	.79413	-.72396	5.8						

MONOMERE 1 dans le repère S_2 (trirectangle)

Les paramètres sont respectivement $A=a=9.32 \text{ \AA}$, $B=\sin \gamma \cdot b = 0,967 b = 10,33 \text{ \AA}$ et $C = \frac{K}{\sin \gamma} \cdot c = 0,928 \cdot c = 6,07 \text{ \AA}$

$$K = (1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma)^{1/2} = 0,897$$

\vec{A} , \vec{B} , \vec{C} sont respectivement parallèles à \vec{a} , \vec{c}^* , \vec{a}^* et \vec{c}^*

	X/A	Y/B	Z/C	β_{iso}	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C65	.33046	.37648	-.58885		1783	868	3645	-398	-139	541
C70	.19059	.37521	-.46259		1339	654	1992	- 99	-150	-168
C55	.08676	.47941	-.53312		2395	507	3629	- 31	-1338	591
C60	.22156	.39649	-.23187		2299	1050	2469	-314	401	-193
C75	.12032	.24294	-.48621		1284	660	766	- 98	169	406
O51	-.00084	.22633	-.55029		1250	634	2132	-119	-418	485
O75	.20470	.14630	-.43281		1209	670	4113	- 20	-168	661
H75	.16861	.05679	-.45312	4						
H66	.39697	.30647	-.54966	4.9						
H67	.28151	.38850	-.74104	4.9						
H68	.36803	.46174	-.56024	4.9						
H61	.28741	.32362	-.16963	5.0						
H62	.12534	.39173	-.13477	5.0						
H63	.26086	.48013	-.18275	5.0						
H56	.06666	.46818	-.69176	4.9						
H57	-.02858	.47124	-.46474	4.9						
H58	.13086	.56465	-.49521	4.9						

MONOMERE 2 dans le repère S_2 (trirectangle)

R1. DENOMBREMENT DES MODES NORMAUX DE VIBRATION D'UNE MOLECULE

Pour l'ensemble des vibrations d'une molécule de symétrie donnée, le dénombrement des différentes représentations irréductibles peut se faire par une formule du type :

$$N_i = \frac{1}{N_g} \sum_R N_e \chi(R) \chi_i^*(R) \text{ avec}$$

N_i : Nombre de fois que la $i^{\text{ème}}$ représentation apparaît au cours de la réduction

N_g : Ordre du groupe (nombre total d'éléments)

R : Classe du groupe

N_e : Nombre d'éléments de la classe considérée

$\chi(R)$: Caractère pour la classe envisagée dans la représentation réductible (totale)

$\chi_i(R)$: Caractère pour la classe envisagée dans la représentation irréductible

$\chi(R)$ s'écrit par exemple pour l'ensemble des vibrations (y compris translations et rotations pures) :

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

où U_R est le nombre d'atomes invariants par la classe R et ϕ l'angle correspondant à chaque classe ($\phi_E = 0^\circ$; $\phi_{C_2} = 180^\circ$; $\phi_I = 180^\circ$; $\phi_6 = 0^\circ$); on choisit le coefficient $+1$ pour les opérations propres et -1 pour les opérations impures.

R2. DENOMBREMENT DES MODES NORMAUX DE VIBRATION POUR LA PHASE BT

En dessous de la température de transition on a vu que le cristal était ordonné et correspondait au groupe spatial $P\bar{1} \equiv C_1^1$

Le nombre de dimères dans la maille réduite (ici la maille primitive) est $Z = 2$ et le nombre d'atomes par dimère $p = 34$.

Le nombre d'atomes par maille réduite est donc $n = Z.p = 68$ et le nombre total de degrés de liberté $3n = 204$.

Cela va correspondre à :

3 translations d'ensemble (modes acoustiques) et

$3Z - 3 = 3$ modes externes de translation

$3Z = 6$ modes externes de libration et

$Z(3p-6) = 192 = 2 \times 96$ modes internes

La formule :

$$N_i = \frac{1}{N_g} \sum_R N_e \chi(R) \chi_i^*(R)$$

où N_g est ici l'ordre du groupe facteur C_1 conduit à

3 modes Au acoustique,

3 modes Au externes de translation,

6 modes Ag externes de libration,

96 modes Ag et 96 modes Au internes correspondant respectivement aux (28 modes Ag + 20 Bg) et (21 modes Au et 27 modes Bu) de la phase plastique.

R3. CHAMP DE FORCES D'UREY BRADLEY

Le champ de forces d'Urey Bradley (1) donne pour l'énergie potentielle

$$V = \sum_i K'_i r_{i0} \Delta r_i + \sum_{i < j} H'_{ij} r_{ij0}^2 \Delta \alpha_{ij} + \sum_{i < j} F'_{ij} q_{ij0} \Delta q_{ij} \\ + \frac{1}{2} \sum_i K_i \Delta r_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i < j} H_{ij} r_{ij0}^2 \Delta \alpha_{ij}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i < j} F_{ij} \Delta q_{ij}^2$$

où r_{i0} , r_{ij0} , q_{ij0} sont respectivement les longueurs des liaisons r_i à l'équilibre, les expressions $(r_{i0} \cdot r_{j0})^{1/2}$ et les distances q_{ij} entre atomes non liés à l'équilibre.

Les α_{ij} sont les angles de liaison et un Δ indique une variation par rapport à l'équilibre.

K'_i et K_i sont les constantes d'élongation, H'_{ij} et H_{ij} les constantes de déformation angulaire et $F'_{ij} = \left(\frac{1}{q_{ij}} \cdot \frac{\partial V_{inter}}{\partial q_{ij}} \right)_{q_{ij} = q_{ij0}}$ et $F_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V_{inter}}{\partial q_{ij}^2} \right)_{q_{ij} = q_{ij0}}$ les constantes de répulsion. On remplace les K'_i et H'_{ij} en introduisant des tensions intramoléculaires κ (2).

En effet pour deux liaisons r_i et r_j séparées de l'angle α_{ij} on a :

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

et par développement au deuxième ordre :

$$\Delta q_{ij} \sim s_{ij} \Delta r_i + s_{ji} \Delta r_j + (t_{ij} t_{ji})^{1/2} r_{ij} \Delta \alpha_{ij} \\ + \frac{1}{2q_j} t_{ij}^2 \Delta r_i^2 + t_{ji}^2 \Delta r_j^2 - s_{ij} s_{ji} r_{ij}^2 \Delta \alpha_{ij}^2 - 2t_{ij} t_{ji} \Delta r_i \Delta r_j \\ + 2 t_{ij} \cdot s_{ji} \cdot \Delta r_i \cdot r_j \cdot \Delta \alpha_{ij} + 2 t_{ji} \cdot s_{ij} \Delta r_j \cdot r_i \Delta \alpha_{ij}$$

(1) H.C. Urey and C.A. Bradley Phys. Rev. 38 (1931) p. 1969-1978.

(2) T. Simanouti J. Chem.Phys. 17,3 (1949) p. 245-248

$$\begin{aligned} \text{où } s_{ij} &= \frac{1}{q_{ij}} \left[r_i - r_j \cos \alpha_{ij} \right] \\ s_{ji} &= \frac{1}{q_{ij}} \left[r_j - r_i \cos \alpha_{ij} \right] \\ t_{ij} &= \frac{1}{q_{ij}} \cdot r_j \sin \alpha_{ij} \\ t_{ji} &= \frac{1}{q_{ij}} r_i \sin \alpha_{ij} = t_{ij} \cdot \frac{r_i}{r_j} \end{aligned}$$

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

d'où une nouvelle écriture de l'énergie potentielle

$$\begin{aligned} V &= \sum_i K'_i \cdot r_{i0} \Delta r_i + \sum_{i < j} H'_{ij} r_{ij0}^2 \Delta \alpha_{ij} + \sum_i \sum_{j \neq i} F'_{ij} \cdot q_{ij0} s_{ij} \Delta r_i \\ &+ \sum_{i < j} F'_{ij} q_{ij0} (t_{ij} t_{ji})^{1/2} r_{ij0} \Delta \alpha_{ij} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} F'_{ij} t_{ij}^2 r_i^2 \\ &- \frac{1}{2} \sum_{i < j} F'_{ij} s_{ij} s_{ji} r_{ij0}^2 \Delta \alpha_{ij}^2 \\ &- \sum_{i < j} F'_{ij} t_{ij} t_{ji} \Delta r_i \Delta r_j \\ &+ \sum_{i \neq j} F'_{ij} t_{ij} s_{ji} \frac{r_{j0}}{r_{i0}}^{1/2} r_{ij0} \Delta \alpha_{ij} \Delta r_j \\ &+ \frac{1}{2} \sum_i K_i \Delta r_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i < j} H_{ij} r_{ij0}^2 \Delta \alpha_{ij}^2 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} F_{ij} s_{ij}^2 \Delta r_i^2 \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i < j} F_{ij} t_{ij} t_{ji} r_{ij0}^2 \Delta \alpha_{ij}^2 \\ &+ \sum_{i < j} F_{ij} s_{ij} s_{ji} \Delta r_i \Delta r_j \\ &+ \sum_{i \neq j} F_{ij} t_{ji} s_{ij} \frac{r_{j0}}{r_{i0}}^{1/2} r_{ij0} \Delta \alpha_{ij} \Delta r_j \end{aligned}$$

où les α_{ij} sont dépendants.

V peut se concentrer en :

$$\begin{aligned}
 V = & \sum_i (K'_i r_{i_0} + \sum_{j \neq i} F'_{ij} q_{ij} s_{ij}) \Delta r_i \\
 & + \sum_{i < j} (H'_{ij} r_{ij} + F'_{ij} q_{ij} (t_{ij} t_{ji})^{1/2}) r_{ij} \Delta \alpha_{ij} \\
 & + \frac{1}{2} \sum_i (K_i + \sum_{j \neq i} (F'_{ij} \cdot t_{ij}^2 + F_{ij} s_{ij}^2)) \Delta r_i^2 \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{i < j} (H_{ij} - F'_{ij} \cdot s_{ij} s_{ji} + F_{ij} t_{ij} t_{ji}) r_{ij}^2 \Delta \alpha_{ij}^2 \\
 & + \sum_{i < j} (-F'_{ij} t_{ij} t_{ji} + F_{ij} s_{ij} s_{ji}) \Delta r_i \Delta r_j \\
 & + \sum_{i \neq j} (F'_{ij} t_{ij} s_{ji} + F_{ij} t_{ji} s_{ij}) \left(\frac{r_{j_0}}{r_{i_0}} \right)^{1/2} r_{ij} \Delta \alpha_{ij} \Delta r_i
 \end{aligned}$$

Le terme en Δr_i est interdit dans la mesure où les atomes sont en vibration autour d'une position d'équilibre stable (dérivées premières nulles). D'où une première relation :

$$K'_i = - \frac{1}{r_i} \sum_{j \neq i} F'_{ij} s_{ij} q_{ij}$$

qui permet l'élimination des constantes K'_i .

Par ailleurs les constantes H'_{ij} peuvent s'éliminer par l'introduction de constantes κ (Kappa) dites constantes de tension intramoléculaire définies par :

$$-\kappa = H'_{ij} r_{ij}^2 + F'_{ij} \cdot r_{ij} q_{ij} (t_{ij} t_{ji})^{1/2}$$

Si par exemple on s'intéresse à quatre liaisons mettant en jeu à l'équilibre, des angles tous égaux à $109^\circ 28'$ (tétraèdre), la redondance (3) (4) entre les différents angles peut s'écrire (redondance "arbre") :

$$\sum_{i < j} \Delta \alpha_{ij} + \frac{\sqrt{2}}{8} (3 \cdot \sum_{i < j} \Delta \alpha_{ij}^2 + 4 \sum_{i \neq j \neq k} \Delta \alpha_{ij} \Delta \alpha_{ik}) = 0$$

d'où

$$\begin{aligned}
 \sum_{i < j} (H'_{ij} r_{ij} + F'_{ij} q_{ij} (t_{ij} t_{ji})^{1/2}) r_{ij} \Delta \alpha_{ij} &= - \sum_{i < j} \kappa r_{ij} \Delta \alpha_{ij} \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{i < j} \kappa \cdot \frac{3}{\sqrt{8}} \frac{1}{r_{ij}^2} \cdot r_{ij}^2 \Delta \alpha_{ij}^2 + \sum_{i \neq j \neq k} \frac{\kappa}{\sqrt{2}} \frac{1}{r_{ij} r_{iko}} r_{ij} \Delta \alpha_{ij} r_{iko} \Delta \alpha_{ik}
 \end{aligned}$$

V s'écrit alors :

$$\begin{aligned}
 V = & \frac{1}{2} \sum_i (K_i + \sum_{h \neq i} (F'_{ih} \cdot t_{ih}^2 + F_{ih} s_{ih}^2)) \Delta r_i^2 \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{i < j} (H_{ij} - F'_{ij} s_{ij} s_{ji} + F_{ij} t_{ij} t_{ji} + \frac{3}{\sqrt{8}} \kappa \frac{1}{r_{ij}^2}) r_{ij}^2 \Delta \alpha_{ij}^2
 \end{aligned}$$

(3) T. Onishi Ph D (1964) Tokyo Japon

(4) Vergoten Th d'Etat (1977) USIL

$$\begin{aligned} & + \sum_{i < j} (-F'_{ij} t_{ij} t_{ji} + F_{ij} s_{ij} s_{ji}) \Delta r_i \Delta r_j \\ & + \sum_{i \neq j} (F'_{ij} t_{ij} s_{ji} + F_{ij} t_{ij} s_{ji}) \left(\frac{r_{jo}}{r_{io}} \right)^{1/2} r_{ijo} \Delta \alpha_{ij} \Delta r_i \\ & + \sum_{i \neq j \neq k} \frac{\kappa}{\sqrt{2}} \frac{1}{r_{ijo} r_{iko}} r_{ijo} \Delta \alpha_{ij} r_{iko} \Delta \alpha_{ik} \end{aligned}$$

R4. JUSTIFICATION THEORIQUE DU CALCUL DES MODES NORMAUX (NCTB)

L'énergie cinétique T d'un système de N atomes peut se mettre sous la forme

$$2 T = \sum_{i,j=1}^{3N} m_{ij} \cdot \dot{q}_i \cdot \dot{q}_j$$

où les valeurs m_{ij} sont des fonctions des masses des atomes et les valeurs q_i sont les coordonnées des écarts des atomes par rapport à leurs positions d'équilibre dans n'importe quel système de coordonnées indépendantes. Si X est le vecteur à 3N composantes représentant les variations des coordonnées cartésiennes des atomes et M est la matrice diagonale, d'ordre 3N, des masses des atomes, présentes chacune 3 fois, alors :

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

L'énergie potentielle V du même système s'écrit :

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

on prend alors $V_0 = 0$; par ailleurs $\left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 = 0$ et dans l'approximation harmonique on s'arrête au terme en $q_i q_j$ d'où :

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

ou pour : $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 = f_{ij}$, constante de force :

$$2V = \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j$$

Si R est le vecteur à 3N composantes représentant les coordonnées internes des atomes et tel que $R = B_{(R)} \dot{X}$, avec $B_{(R)}$ matrice de passage d'ordre 3N, et F est une matrice carrée symétrique dont les éléments F_{ij} sont les constantes de forces f_{ij} pour $q_i = R_i$, soit $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} \right)_0 = F_{ij}$, alors :

$$2 V = \sum_{i,j=1}^{3N} F_{ij} R_i R_j$$

et

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

L'équation matricielle $R = B.X$ entraîne

$$X = B^{-1}R, \dot{X} = B^{-1} \dot{R} \text{ d'où } \ddot{X} = \ddot{R} B^{-1}$$

et

$$2 T = \dot{X}^T M \dot{X} = \dot{R}^T B^{-1} M B^{-1} \dot{R}$$

Si l'on pose $G^{-1} = B^{-1} M B^{-1}$ d'où $G = B M^{-1} B$, carrée symétrique

$$\text{alors } 2 T = \dot{R}^T G^{-1} \dot{R} = \sum_{i,j=1}^{3N} (G^{-1})_{ij} \dot{R}_i \dot{R}_j$$

L'équation de Lagrange :

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

s'écrit :

$$\sum_{j=1}^{3N} m_{ij} \ddot{q}_j + \sum_{j=1}^{3N} f_{ij} \cdot q_j = 0 = \sum_{j=1}^{3N} (G^{-1})_{ij} \ddot{R}_j + \sum_{j=1}^{3N} F_{ij} \cdot R_j$$

Ces 3 N équations en q_j (une par valeur de i) ont pour solutions générales

$$q_j = q_{mj} \sin(\omega t + \phi) \text{ avec } \omega = 2\pi\nu$$

ou

$$R_j = R_{mj} \cdot \sin(\omega t + \phi)$$

L'introduction de ces solutions dans les équations de Lagrange conduit au système de 3N équations linéaires homogènes dites équation séculaires :

$$\sum_{j=1}^{3N} (f_{ij} - m_{ij} \cdot \omega^2) \cdot q_{mj} = 0$$

ou

$$\sum_{j=1}^{3N} (F_{ij} - (G^{-1})_{ij} \cdot \omega^2) \cdot R_{mj} = 0$$

On obtient pour ces q_{mj} (ou R_{mj}) des solutions non triviales si le déterminant séculaire correspondant est nul soit pour des valeurs précises de $\lambda = \omega^2$

Dans le cas de coordonnées internes le déterminant séculaire s'écrira :

$$|F - G^{-1}\lambda| = 0 \text{ ou encore } |GF - I\lambda| = 0$$

où I est la matrice identité.

L'équation séculaire sera :

$$FGL = L \Lambda$$

où L est la matrice des vecteurs propres L_i associée aux valeurs propres λ_i de la matrice diagonale Λ .

La résolution de cette équation séculaire, si on se limite aux coordonnées internes, passe par plusieurs étapes.

Tout d'abord on diagonalise la matrice asymétrique G par la transformation orthogonale L_G (t.q $L_G^{-1} = L_G^{\sim}$) d'où

$$GL_G = L_G \Lambda_G$$

On en tire : $G L_G L_G^{-1} = L_G \Lambda_G L_G^{-1}$

Soit : $G = L_G \Lambda_G L_G^{\sim} = L_G \Lambda_G^{1/2} \Lambda_G^{1/2} L_G^{\sim}$

On pose $L_G \Lambda_G^{1/2} = L_G^{\circ}$ donc $L_G^{\sim} = \Lambda_G^{1/2} L_G^{\sim}$ et $G = L_G^{\circ} L_G^{\circ}$

On transforme ensuite la matrice symétrique F par L_G° en la matrice symétrique

$$F_G = L_G^{\circ} F L_G^{\circ}$$

que l'on diagonalise enfin par la transformation orthogonale L_C (t.q $L_C^{-1} = L_C^{\sim}$) d'où :

$$F_C L_C = L_C \Lambda_C$$

ou encore

$$L_G^{\circ} F L_G^{\circ} L_C = L_C \Lambda_C$$

et $L_G^{\circ} L_G^{\sim} F L_G^{\circ} L_C = L_G^{\circ} L_C \Lambda_C$

soit $G F L_G^{\circ} L_C = L_G^{\circ} L_C \Lambda_C$

ou $GF L = L \Lambda$

pour $L = L_G^{\circ} L_C$ et $\Lambda = \Lambda_C$

Les vecteurs propres L_{ij} de la matrice L correspondant aux valeurs propres λ_i de Λ font passer de coordonnées internes R aux coordonnées normales Q.

On a $R = L \cdot Q$ ou $R_i = \sum L_{ij} Q_j$

On les choisit pour que $2 T = \sum \dot{Q}_k^2$ et $2 V = \sum \lambda_k Q_k^2$

L'équation de Lagrange $\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_k} \right) + \frac{\partial V}{\partial Q_k} = 0$ a pour solutions

$Q_k = Q_k^{\circ} \sin(2\pi \nu_k t + \alpha_k)$ avec $\lambda_k = (2\pi \nu_k)^2$ soit $\nu_k = \frac{\lambda_k^{1/2}}{2\pi}$

Si l'on utilise les coordonnées de symétrie (interne) S, on peut écrire :

$$S = U \cdot R = U B_{(R)} X = B_S X$$

où U et B_S sont les matrices orthogonales de passage, respectivement entre les coordonnées internes et les coordonnées de symétrie et les coordonnées cartésiennes et les coordonnées de symétrie.

$$U^{-1} = \tilde{U} \text{ d'où } R = \tilde{U} \cdot S \text{ et}$$

$$2 V = \tilde{R} F R = \tilde{S} \cdot U F \tilde{U} \cdot S = \tilde{S} F_S S \quad \text{pour } F_S = U F \tilde{U}$$

$$2 T = \tilde{R} G^{-1} \dot{R} = \tilde{S} U G^{-1} \dot{\tilde{U}} \dot{S} = \tilde{S} G_S^{-1} \dot{S} \quad \text{pour } G_S^{-1} = U G^{-1} \tilde{U}$$

on a donc la même structure de formule que précédemment et l'équation séculaire s'écrira :

$$G_S F_S L_S = L_S \Lambda_S$$

$$\text{avec } G_S = (U G^{-1} \tilde{U})^{-1} = \tilde{U}^{-1} \cdot G \cdot U^{-1}$$

$$\text{soit } G_S = U G \tilde{U} = U B_{(R)} M^{-1} B_{(R)} \tilde{U} = B_S \cdot M^{-1} B_S$$

Comme précédemment on suit le schéma :

a) Diagonalisation de G_S : G_S L_{G(S)} = L_{G(S)} · Λ_{G(S)}

b) Ecriture de L_G^o(S) = L_{G(S)} · Λ_{G(S)}^{1/2}

c) Transformation de F_S en F_{C(S)} = L_{G(S)}^o · F_S · L_{G(S)}^o

d) Diagonalisation de F_{C(S)} : F_{C(S)} L_{C(S)} = L_{C(S)} · Λ_{C(S)}

et on aboutit à la diagonalisation de G_SF_S par

$$L_S = L_{G(S)}^o \cdot L_{C(S)}$$

$$\text{et } \Lambda_S = \Lambda_{C(S)}$$

Les valeurs propres λ_i contenues dans Λ_S permettent le passage aux fréquences ν_i par

$$\nu_{i \text{ s}^{-1}} = \frac{\lambda_i^{1/2}}{2\pi}$$

ou encore

$$\sigma_i \text{ cm}^{-1} = \frac{\lambda_i^{1/2}}{2\pi c}$$

Si on appelle A la matrice inverse de B on obtient :

$$X = A.R$$

$$R = L.Q$$

et puisque :

$$\underline{X} = A.L.Q = \underline{L_X}.Q \text{ si on pose } L_X = A.L$$

on a donc :

$$B.A = E = G.G^{-1} = \underline{B.M^{-1}.B.} G^{-1}$$

d'où

$$A = M^{-1}.B.G^{-1}$$

et :

$$L_X = M^{-1}.B.G^{-1}.L = M^{-1}.B. \underline{FL \Lambda^{-1}}$$

R5. REPRESENTATION GRAPHIQUE DES MODES

A partir de $X = L_X \cdot Q$ on peut écrire le mouvement du $j^{\text{ième}}$ atome pendant la vibration normale i par

$$x_j^i - x_j^o = a \cdot \left[L_x \right]_{xj}^i \cdot \sin 2\pi c \bar{\nu}_i t$$

$$y_j^i - y_j^o = a \cdot \left[L_x \right]_{yj}^i \cdot \sin 2\pi c \bar{\nu}_i t$$

$$z_j^i - z_j^o = a \cdot \left[L_x \right]_{zj}^i \cdot \sin 2\pi c \bar{\nu}_i t$$

où x_j^o , y_j^o et z_j^o sont les coordonnées de l'atome j au repos.

Les amplitudes

$$\Delta x_j^i = a \cdot \left[L_x \right]_{xj}^i$$

$$\Delta y_j^i = a \cdot \left[L_x \right]_{yj}^i$$

$$\Delta z_j^i = a \cdot \left[L_x \right]_{zj}^i$$

sont calculées directement par le programme NCTB pour une température T donnée, par exemple $T = 300^\circ\text{K}$.

Ceci permet le calcul des positions atomiques pour différentes valeurs de $\theta = 2\pi c \bar{\nu}_i t$ telles que $\sin \theta$ soit compris entre -1 et $+1$.

La molécule peut alors être visualisée en projection sur les plans (x, y) , (y, z) et (z, x) au moyen d'un ordinateur graphique.

R6. RELATION DEPLACEMENT-FREQUENCE

Les énergies possibles d'un oscillateur harmonique à une dimension s'écrivent en mécanique quantique :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu$$

où le nombre quantique n peut prendre les valeurs 0, 1, 2...

Si cet oscillateur est un atome de masse m repéré, par rapport à une origine donnée, par une distance r qui devient r_e à l'équilibre, il vient

$$E_{\text{vib}} = \frac{1}{2} F (r-r_e)_{\text{max}}^2 \quad (= \frac{1}{2} F x_{\text{max}}^2)$$

énergie potentielle maxima correspondant à une énergie cinétique nulle.

La constante de force F est telle que

$$F = 4 \pi^2 \nu^2 m$$

d'où

$$E_{\text{vib}} = 2 \pi^2 \nu^2 m (r-r_e)_{\text{max}}^2$$

Or la probabilité $P(E_n)$ pour que cet oscillateur soit d'énergie E_n dépend de kT par

$$P(E_n) = \frac{e^{-\frac{E_n}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{E_n}{kT}}} = \frac{e^{-(n + \frac{1}{2}) \frac{h\nu}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n + \frac{1}{2}) \frac{h\nu}{kT}}}$$

et, à la température T , l'énergie moyenne \bar{E} de cet oscillateur à une dimension (mais deux degrés de liberté : vitesse et déplacement d'où $\bar{E} = \frac{1}{2}(m\mathbf{v}_x^2 + Fx^2)$) sera :

$$\bar{E} = \sum_{n=0}^{\infty} E_n \cdot P(E_n)$$

Et on peut montrer (1) que

$$\bar{E} = h\nu \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e \frac{h\nu}{kT} - 1} \right) = E_{\text{vib}}$$

(1) par exemple Jancovici:Thermodynamique et physique statistique

d'où

$$(r-r_e)_{\max}^2 = \frac{2 \, h\nu}{F} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\frac{h\nu}{kT} - 1} \right) = \frac{h}{2\pi^2 \, m \nu} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\frac{h\nu}{kT} - 1} \right) \quad (\text{SI})$$

. Si $h\nu \ll kT$ alors :

.e $\frac{h\nu}{kT} - 1$ est de l'ordre de $\frac{h\nu}{kT}$

. $\frac{1}{2}$ est négligeable devant $\frac{kT}{h\nu}$ d'où

$$\bar{E} = kT = E_{\text{vib}}$$

et $(r-r_e)_{\max}^2 = \frac{kT}{2\pi^2 \, m \nu^2} \quad (\text{SI})$

Si l'on veut exprimer $(r-r_e)_{\max}$ en Å, ν en cm^{-1} et m en unité de masse atomique unifiée (soit $\frac{1}{1836} \text{ kg} = \frac{10^{-25}}{6,0249} \text{ kg}$) :

$$(r-r_e)_{\max} \text{ (Å)} = \frac{10^{10} \cdot \sqrt{m} \text{ (SI)}}{c \text{ (cm s}^{-1}\text{)}} \cdot \frac{1}{\pi} \cdot \sqrt{\frac{k \text{ (SI)}}{2}} \cdot \sqrt{\frac{T}{m \text{ (u)}}} \cdot \frac{1}{\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}}$$

Soit

$$(r-r_e)_{\max} \text{ (Å)} = 6,842 \sqrt{\frac{T}{m \text{ (u)}}} \cdot \frac{1}{\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}}$$

. Sinon, pour utiliser les mêmes unités :

$$(r-r_e)_{\max} \text{ (Å)} = \frac{10^{10} \cdot \sqrt{m} \text{ (SI)}}{\sqrt{c \text{ (cm}^{-1}\text{)}}} \cdot \frac{1}{\pi} \cdot \sqrt{\frac{h}{2}} \text{ (SI)} \cdot \frac{1}{\sqrt{m \text{ (u)}}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}}} \cdot B$$

avec

$$B = \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{R}{kT}} - 1}} \text{ et } R = h\nu/kT$$

soit

$$(r-r_e)_{\max} \text{ (Å)} = 8,210 \frac{1}{\sqrt{m \text{ (u)}}} \frac{1}{\sqrt{\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}}} \cdot B$$

R7. COORDONNEES DE SYMETRIE DU CYCLE

(Les nombres entre parenthèses sont les n° des coordonnées internes impliquées)

Type A'

$$S_{49} = a[(1) + (18)] + b[(5) + (22)] + c[(6) + (23)] + d[(16) + (33)] + e[(17) + (34)] \\ + f[(41) + (70)] + g[(42) + (71)] + h[(43) + (72)] + i[(62) + (91)] + j[(63) + (92)] \\ + k[(93) + (95)]$$

$$S_{49} \equiv S_{50} \equiv S_{52} \equiv S_{56} \equiv S_{61} \equiv S_{62} \equiv S_{67} \equiv S_{68} \equiv S_{70}$$

$$S_{51} = a[(1) - (18)] + b[(5) - (22)] + c[(6) - (23)] + d[(16) - (33)] + e[(17) - (34)] \\ + f[(41) - (70)] + g[(42) - (71)] + h[(43) - (72)] + i[(62) - (91)] + j[(63) - (92)] \\ + k[(93) - (95)]$$

$$S_{51} \equiv S_{53} \equiv S_{54} \equiv S_{57} \equiv S_{58} \equiv S_{59} \equiv S_{65} \equiv S_{66}$$

$$S_{55} = a[(41) + (42) + (43)]$$

S_{55} est une redondance

$$S_{60} = a[(70) + (71) + (72)]$$

S_{60} est une redondance

$$S_{63} = a[(5) - (22)] + b[(6) - (23)] + c[(16) - (17) - (33) + (34)] + d[(41) + (42)] \\ + e(43) + f(62) + g(63) + h[(70) + (71)] + i(72) + j(91) + k(92) + l(93) + m(95)$$

$$S_{63} \equiv S_{64} \equiv S_{69}$$

S_{63} , S_{64} et S_{69} sont des redondances.

Type A''

$$S_{103} = a[(94) + (96)] + b[(97) + (98)] + c[(103) + (109)] + d[(104) + (110)]$$

$$S_{103} \equiv S_{107} \equiv S_{108} \equiv S_{110}$$

$$S_{104} = a[(94) - (96)] + b[(97) - (98)] + c[(103) - (109)] + d[(104) - (110)]$$

$$S_{104} \equiv S_{105} \equiv S_{106} \equiv S_{109}$$

S_{105} est une redondance.

Valeurs des coefficients pour les coordonnées de symétrie du cycle.

S ₄₉	a = -.029012 e = -.042722 i = .305702	b = -.297816 f = -.324285 j = -.253018	c = .085488 g = .357493 k = -.019477	d = .097035 h = -.033208
S ₅₀	a = .573487 e = -.277519 i = .033700	b = .029914 f = .016553 j = .010253	c = .029585 g = .088927 k = .061528	d = -.260765 h = -.105480
S ₅₁	a = .121147 e = .111882 i = -.362115	b = .083465 f = -.335198 j = .126492	c = -.221436 g = .068308 k = .282142	d = .042658 h = .266890
S ₅₂	a = .153834 e = .069264 i = -.277216	b = -.046170 f = -.182427 j = -.354786	c = -.013317 g = -.164539 k = .285036	d = .067250 h = .346967
S ₅₃	a = -.023523 e = -.340178 i = .076492	b = .368273 f = .122234 j = -.139410	c = -.291262 g = -.143209 k = .081472	d = .308955 h = .020975
S ₅₄	a = .013012 e = .241575 i = -.183512	b = .209551 f = .251940 j = .176932	c = -.263645 g = -.244786 k = -.282883	d = -.244138 h = -.007154
S ₅₅	a = .577350			
S ₅₆	a = .052913 e = .108892 i = -.221123	b = .158161 f = -.382388 j = .260834	c = -.292453 g = .262822 k = -.159327	d = -.053539 h = .119566
S ₅₇	a = -.163684 e = -.078304 i = .054494	b = .152408 f = .078290 j = .418928	c = -.048304 g = .254442 k = .263279	d = -.110219 h = -.332733
S ₅₈	a = .331612 e = -.018865 i = .305704	b = -.298573 f = -.042796 j = .170815	c = -.397086 g = .068841 k = -.094861	d = .063043 h = -.026046
S ₅₉	a = -.531011 e = -.142676 i = .041381	b = -.263916 f = -.081498 j = .020484	c = -.238494 g = -.102165 k = -.006043	d = -.134763 h = .183663
S ₆₀	a = .577350			
S ₆₁	a = -.007220 e = -.449235 i = .035079	b = .208753 f = .001397 j = -.040452	c = -.207329 g = -.011400 k = -.004631	d = .456567 h = .010003
S ₆₂	a = .049264 e = .194921 i = .148221	b = -.094228 f = .161409 j = -.146750	c = -.569197 g = .005673 k = .165609	d = -.042224 h = -.167082
S ₆₃	a = .147167 e = .015801 i = -.023211 m = -.319607	b = -.127563 f = .320107 j = -.331222	c = -.285285 g = -.312032 k = .300916	d = -.007900 h = .011606 l = .308492
S ₆₄	a = .019872 e = .271913 i = .218840 m = .368845	b = .016017 f = .400161 j = .335970	c = -.004285 g = .390285 k = .345845	d = -.135956 h = -.109420 l = .367286

Valeurs des coefficients pour les coordonnées de symétrie du cycle (suite)

S ₆₅	a = .081738	b = -.245727	c = .099648	d = .100296
	e = .034806	f = .317052	g = -.371285	h = .054233
	i = -.041662	j = .137169	k = .387130	
S ₆₆	a = .243287	b = -.001130	c = .050927	d = -.466236
	e = -.451598	f = -.008137	g = -.055662	h = .063799
	i = -.078161	j = -.038280	k = .045691	
S ₆₇	a = .308306	b = .175778	c = .168104	d = .395446
	e = .396435	f = .046133	g = .084076	h = -.130209
	i = .058069	j = .044017	k = .028121	
S ₆₈	a = -.022188	b = .455877	c = -.002916	d = -.189459
	e = .077997	f = -.065855	g = -.084672	h = .150528
	i = .319283	j = -.275095	k = -.194718	
S ₆₉	a = -.221440	b = -.225128	c = -.000281	d = .154838
	e = -.309676	f = -.311653	g = -.307504	h = -.174396
	i = .348791	j = .370326	k = .366177	l = .098613
	m = -.039940			
S ₇₀	a = -.213970	b = .303468	c = .104274	d = -.112643
	e = -.038124	f = -.026966	g = .268186	h = -.241220
	i = -.121610	j = -.069242	k = .432073	

S ₁₀₃	a = -.352387	b = .332351	c = -.297268	d = .420711
S ₁₀₄	a = -.259641	b = -.431556	c = .154661	d = -.154661
S ₁₀₅	a = -.443822	b = -.022927	c = .385919	d = .391872
S ₁₀₆	a = .476921	b = -.340379	c = .359046	d = .166645
S ₁₀₇	a = -.504506	b = .178164	c = .228279	d = -.402020
S ₁₀₈	a = .348277	b = .594490	c = .031096	d = -.155943
S ₁₀₉	a = -.090284	b = -.444270	c = -.445233	d = .310226
S ₁₁₀	a = -.000693	b = .066200	c = .598794	d = .370220

ν_{obs} (cm^{-1})	R.8 ν_{calc} (cm^{-1})	$d_1 A'$	Attribution
	2969	$S_2(32) S_{14}(32) S_{26}(32)$	CH_3 val.dégen.
2969	2969	$S_8(32) S_{20}(32) S_{32}(32)$	CH_3 val.dégen.
	2938	$S_7(33) S_{19}(33) S_{31}(33)$	CH_3 val.sym.
2938	2938	$S_1(33) S_{13}(33) S_{25}(33)$	CH_3 val.sym.
	2915	$S_2(46) S_8(20) S_{14}(12) S_{26}(11)$	CH_3 val.dégen.
	2915	$S_2(20) S_8(46) S_{20}(12) S_{32}(11)$	CH_3 val.dégen.
2914	2914	$S_{20}(50) S_{32}(50)$	CH_3 val.dégen.
	2914	$S_{14}(50) S_{26}(50)$	CH_3 val.dégen.
2893	2890	$S_{19}(50) S_{31}(50)$	CH_3 val.sym.
	2890	$S_{13}(50) S_{25}(50)$	CH_3 val.sym.
	2880	$S_7(66) S_{19}(17) S_{31}(17)$	CH_3 val.sym.
2877	2880	$S_1(66) S_{13}(17) S_{25}(17)$	CH_3 val.sym.
	2250	$S_{59}(12) S_{66}(80)$	cyc [$\nu(\text{O}-\text{D})$]
	2249	$S_{61}(82)$	cyc [$\nu(\text{O}-\text{D})$]
	1651	$S_{51}(11) S_{53}(15) S_{57}(50) S_{65}(12)$	cyc [$\nu(\text{O}-\text{D})$]
1645	1649	$S_{52}(13) S_{56}(35) S_{61}(14) S_{70}(29)$	cyc [$\nu(\text{O}-\text{D})$]
	1488	$S_4(7) S_{10}(23) S_{16}(7) S_{22}(21) S_{28}(7) S_{34}(21)$	CH_3 déf.dégen.
	1488	$S_4(22) S_{10}(7) S_{16}(21) S_{22}(7) S_{28}(21) S_{34}(7)$	CH_3 déf.dégen.
	1481	$S_{10}(60) S_{22}(16) S_{34}(16)$	CH_3 déf.dégen.
	1481	$S_4(60) S_{16}(16) S_{28}(16)$	CH_3 déf.dégen.
	1480	$S_{22}(46) S_{34}(46)$	CH_3 déf.dégen.
1483	1480	$S_{16}(46) S_{28}(46)$	CH_3 déf.dégen.
1463	1468	$S_{15}(49) S_{27}(49)$	CH_3 déf.sym.
	1468	$S_{21}(49) S_{33}(49)$	CH_3 déf.sym.
1453	1454	$S_3(31) S_{15}(31) S_{27}(31)$	CH_3 déf.sym.
	1454	$S_9(31) S_{21}(31) S_{33}(31)$	CH_3 déf.sym.
	1450	$S_3(19) S_9(44) S_{15}(5) S_{21}(11) S_{27}(5) S_{33}(11)$	CH_3 déf.sym.
	1450	$S_3(44) S_9(19) S_{15}(11) S_{21}(5) S_{27}(11) S_{33}(5)$	CH_3 déf.sym.
1339	1346	$S_{50}(8) S_{52}(41) S_{56}(22)$	cyc [$\nu(\text{C}-\text{C}), \nu(\text{C}-\text{O}), \delta(\text{O}-\text{C}-\text{H})$]
	1342	$S_{51}(20) S_{57}(25) S_{58}(14)$	cyc [$\nu(\text{C}-\text{C}), \nu(\text{C}-\text{O}), \delta(\text{O}-\text{C}-\text{H})$]
1231	1245	$S_5(8) S_{11}(8) S_{17}(6) S_{23}(6) S_{29}(6) S_{35}(6) S_{39}(7) S_{45}(7) S_{50}(10) S_{56}(9)$	CH_3 rot.dégen. + cyc
	1242	$S_5(8) S_{11}(8) S_{17}(5) S_{23}(5) S_{29}(5) S_{35}(5) S_{39}(6) S_{45}(6) S_{59}(24)$	CH_3 rot.dégen. + cyc
	1122	$S_{38}(20) S_{44}(18) S_{49}(8) S_{52}(12)$	CC_3 val.dégen. + cyc
	1121	$S_{38}(21) S_{44}(22) S_{53}(11)$	CC_3 val.dégen. + cyc
1083	1074	$S_{52}(29) S_{56}(11) S_{70}(52)$	cyc [$\delta(\text{OD})$]
	1056	$S_{51}(23) S_{57}(40) S_{65}(33)$	cyc [$\delta(\text{OD})$]
1033	1023	$S_{23}(46) S_{35}(46)$	CH_3 rot.dégen.
	1023	$S_{17}(46) S_{29}(46)$	CH_3 rot.dégen.
	1004	$S_5(21) S_{11}(23)$	CH_3 rot.dégen.
	1003	$S_5(23) S_{11}(24)$	CH_3 rot.dégen.
	870	$S_{51}(14) S_{59}(20) S_{65}(18)$	cyc [$\nu(\text{C}-\text{C}), \delta(\text{C}-\text{C}-\text{H})$]
859	866	$S_{50}(14) S_{62}(11) S_{70}(21)$	cyc [$\nu(\text{C}-\text{C}), \delta(\text{C}-\text{C}-\text{H})$]
	751	$S_{51}(31) S_{58}(35) S_{65}(21)$	cyc
722	722	$S_{56}(6) S_{62}(34) S_{68}(13) S_{70}(35)$	cyc
582	594	$S_{37}(20) S_{43}(20) S_{50}(29) S_{61}(9)$	CC_3 val.sym. + cyc
	591	$S_{37}(21) S_{43}(22) S_{51}(9) S_{53}(8) S_{58}(19) S_{59}(10)$	CC_3 val.sym. + cyc
	531	$S_{53}(43) S_{59}(7) S_{65}(21) S_{66}(13)$	cyc
521	508	$S_{49}(21) S_{56}(10) S_{68}(12) S_{70}(20)$	cyc
	420	$S_{40}(25) S_{46}(25) S_{53}(24) S_{65}(7) S_{66}(10)$	CC_3 déf.dégen. + cyc
	410	$S_{40}(31) S_{46}(31) S_{68}(9) S_{70}(11)$	CC_3 déf.dégen. + cyc
357	352	$S_{39}(11) S_{45}(11) S_{50}(27) S_{61}(23) S_{67}(18)$	cyc + CC_3 déf.sym.
	322	$S_{39}(32) S_{45}(32) S_{58}(11) S_{59}(18)$	CC_3 déf.sym. + cyc
	272	$S_{41}(9) S_{47}(9) S_{53}(32) S_{54}(16) S_{66}(18)$	cyc [$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{C})$]
247	253	$S_{68}(47) S_{70}(24)$	cyc [$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{C})$]
127	126	$S_{50}(10) S_{61}(31) S_{62}(10) S_{67}(41)$	cyc [$\nu(\text{O} \dots \text{H})$]
	106	$S_{49}(21) S_{68}(53) S_{69}(16)$	cyc
	87	$S_{53}(26) S_{54}(44) S_{66}(20)$	cyc [$\nu(\text{O} \dots \text{H})$]

$d_1 A''$

ν_{obs} (cm^{-1})	ν_{calc} (cm^{-1})	Distribution de l'énergie potentielle (%)	Attribution
	2985	S ₇₄ (65) S ₈₀ (17) S ₈₆ (16)	CH ₃ val.dégén.
	2985	S ₇₁ (65) S ₇₇ (17) S ₈₃ (16)	CH ₃ val.dégén.
	2983	S ₇₇ (50) S ₈₃ (50)	CH ₃ val.dégén.
2983	2983	S ₈₀ (50) S ₈₆ (50)	CH ₃ val.dégén.
	2827	S ₇₄ (30) S ₈₀ (30) S ₈₆ (30)	CH ₃ val.dégén.
	2827	S ₇₁ (30) S ₇₇ (30) S ₈₃ (30)	CH ₃ val.dégén.
	1484	S ₇₂ (14) S ₇₅ (46) S ₈₁ (12) S ₈₇ (11)	CH ₃ déf.dégén.
	1484	S ₇₂ (46) S ₇₅ (14) S ₇₈ (12) S ₈₄ (11)	CH ₃ déf.dégén.
	1482	S ₇₈ (45) S ₈₄ (45)	CH ₃ déf.dégén.
	1482	S ₈₁ (45) S ₈₇ (45)	CH ₃ déf.dégén.
	1479	S ₇₂ (9) S ₇₅ (22) S ₇₈ (9) S ₈₁ (22) S ₈₄ (9) S ₈₇ (22)	CH ₃ déf.dégén.
	1479	S ₇₂ (22) S ₇₅ (9) S ₇₈ (22) S ₈₁ (9) S ₈₄ (22) S ₈₇ (9)	CH ₃ déf.dégén.
1212	1212	S ₇₃ (12) S ₇₆ (13) S ₈₉ (19) S ₉₂ (20)	CC ₃ val.dégén. + CH ₃ rot.dégén.
	1212	S ₇₃ (13) S ₇₆ (12) S ₈₉ (20) S ₉₂ (19)	CC ₃ val.dégén. + CH ₃ rot.dégén.
	1058	S ₇₉ (46) S ₈₅ (46)	CH ₃ rot.dégén.
	1058	S ₈₂ (46) S ₈₈ (46)	CH ₃ rot.dégén.
	1018	S ₇₃ (31) S ₇₉ (31) S ₈₅ (31)	CH ₃ rot.dégén.
	1018	S ₇₆ (31) S ₈₂ (31) S ₈₈ (31)	CH ₃ rot.dégén.
943	937	S ₇₃ (15) S ₇₆ (16) S ₈₉ (22) S ₉₂ (24)	CC ₃ val.dégén. + CH ₃ rot.dégén.
	937	S ₇₃ (16) S ₇₆ (15) S ₈₉ (24) S ₉₂ (22)	CC ₃ val.dégén. + CH ₃ rot.dégén.
	646	S ₁₀₃ (84)	cyc [$\tau(C-O)$, Γ , H_1 , $\tau(C=O)$]
	605	S ₁₀₄ (67) S ₁₀₆ (14)	cyc [$\tau(C-O)$, Γ , H_1]
	555	S ₉₁ (8) S ₉₄ (8) S ₁₀₆ (70)	cyc + CC ₃ rot.dégén.
	533	S ₉₁ (12) S ₉₄ (12) S ₁₀₃ (16) S ₁₀₈ (53)	cyc + CC ₃ rot.dégén.
	385	S ₉₀ (43) S ₉₃ (43)	CC ₃ déf.dégén.
383	381	S ₉₀ (44) S ₉₃ (44)	CC ₃ déf.dégén.
	303	S ₉₁ (19) S ₉₄ (19) S ₁₀₄ (17) S ₁₀₆ (18)	CC ₃ rot.dégén. + cyc
283	279	S ₉₁ (9) S ₉₄ (9) S ₉₆ (21) S ₁₀₀ (21) S ₁₀₈ (19)	torsion C-C + CC ₃ rot.dégén. + c ₂
	266	S ₁₀₁ (50) S ₁₀₂ (50)	torsion C-C
	266	S ₉₇ (50) S ₉₈ (50)	torsion C-C
	260	S ₉₆ (31) S ₉₇ (32) S ₉₈ (32)	torsion C-C
	260	S ₁₀₀ (31) S ₁₀₁ (32) S ₁₀₂ (32)	torsion C-C
	258	S ₉₆ (28) S ₁₀₀ (28)	torsion C-C
	238	S ₉₁ (12) S ₉₄ (12) S ₉₆ (12) S ₁₀₀ (12) S ₁₀₈ (37)	cyc + torsion C-C + CC ₃ rot.dégén.
	128	S ₉₅ (23) S ₉₉ (23) S ₁₁₀ (46)	cyc + torsion C-C
	105	S ₁₀₉ (77)	cyc
	90	S ₉₅ (43) S ₉₉ (43) S ₁₀₉ (14)	torsion C-C + cyc
	37	S ₉₅ (19) S ₉₉ (19) S ₁₁₀ (49)	cyc + torsion C-C
	32	S ₁₀₇ (78) S ₁₀₈ (11)	cyc [H_1 et $\tau(C-O)$]

$d_9 A'$

ν_{obs} (cm^{-1})	ν_{calc} (cm^{-1})	Distribution de l'énergie potentielle (%)	Attribution
	3098	S_{59} (14) S_{66} (80)	cyc [$\nu(\text{O}-\text{H})$]
	3098	S_{61} (81)	cyc [$\nu(\text{O}-\text{H})$]
2231	2231	S_8 (23) S_{20} (23) S_{32} (23)	CH_3 val.dégén.
	2231	S_2 (23) S_{14} (23) S_{26} (23)	CH_3 val.dégén.
	2172	S_2 (42) S_8 (24) S_{14} (10) S_{26} (10)	CH_3 val.dégén.
	2172	S_2 (24) S_8 (42) S_{20} (10) S_{32} (10)	CH_3 val.dégén.
2169	2169	S_{20} (49) S_{32} (49)	CH_3 val.dégén.
	2169	S_{14} (49) S_{26} (49)	CH_3 val.dégén.
2133	2133	S_1 (31) S_{13} (31) S_{25} (31)	CH_3 val.sym.
	2133	S_7 (31) S_{19} (31) S_{31} (31)	CH_3 val.sym.
2099	2088	S_{19} (48) S_{31} (48)	CH_3 val.sym.
	2088	S_{13} (48) S_{25} (48)	CH_3 val.sym.
2058	2070	S_1 (43) S_7 (22) S_{13} (11) S_{25} (11)	CH_3 val.sym.
	2070	S_1 (22) S_7 (43) S_{19} (11) S_{31} (11)	CH_3 val.sym.
	1667	S_{51} (20) S_{57} (64)	cyc [$\nu(\text{C}=\text{O})$]
1655	1660	S_{52} (34) S_{56} (39)	cyc [$\nu(\text{C}=\text{O})$]
1431	1433	S_{52} (41) S_{62} (12) S_{70} (40)	cyc [$\delta(\text{O}-\text{H})$]
	1412	S_{57} (40) S_{65} (43)	cyc [$\delta(\text{O}-\text{H})$]
	1290	S_{51} (54) S_{65} (24)	cyc
1287	1288	S_{56} (25) S_{70} (58)	cyc
1205	1196	S_{37} (8) S_{39} (7) S_{43} (8) S_{45} (7) S_{50} (16)	cyc + CC_3 val.sym + CC_3 déf.
	1194	S_{37} (7) S_{39} (6) S_{43} (7) S_{45} (6) S_{59} (25)	cyc + CC_3 val.sym + CC_3 déf.
	1153	S_3 (24) S_9 (9) S_{38} (28) S_{44} (10)	CC_3 val.dégén + CH_3 déf.sym
1154	1153	S_3 (9) S_9 (24) S_{38} (11) S_{44} (29)	CC_3 val.dégén + CH_3 déf.sym
	1118	S_{21} (48) S_{33} (48)	CH_3 déf.sym.
	1118	S_{15} (48) S_{27} (48)	CH_3 déf.sym.
	1111	S_3 (8) S_9 (9) S_{15} (16) S_{21} (17) S_{27} (16) S_{33} (17)	CH_3 déf.sym.
	1111	S_3 (8) S_9 (8) S_{15} (17) S_{21} (16) S_{27} (17) S_{33} (16)	CH_3 déf.sym.
	1072	S_4 (22) S_{16} (31) S_{28} (31)	CH_3 déf.dégén.
1083	1072	S_{10} (23) S_{22} (31) S_{34} (31)	CH_3 déf.dégén.
	1071	S_4 (53) S_{10} (15) S_{16} (9) S_{28} (9)	CH_3 déf.dégén.
	1071	S_4 (15) S_{10} (53) S_{22} (9) S_{34} (9)	OH_3 déf.dégén.
	1069	S_{16} (48) S_{28} (48)	CH_3 déf.dégén.
	1069	S_{22} (48) S_{34} (48)	CH_3 déf.dégén.
	1058	S_3 (20) S_9 (18)	CH_3 déf.sym.
	1058	S_3 (19) S_9 (20)	CH_3 déf.sym.
	823	S_{51} (26) S_{58} (42) S_{65} (16) S_{66} (6)	cyc
	801	S_{62} (42) S_{68} (18) S_{70} (28)	cyc
780	777	S_{23} (53) S_{35} (42)	CH_3 rot.dégén.
	777	S_5 (28) S_{11} (26) S_{17} (24) S_{35} (11)	CH_3 rot.dégén.
	777	S_{17} (32) S_{29} (54)	CH_3 rot.dégén.
	777	S_5 (31) S_{11} (31) S_{17} (6) S_{23} (6) S_{29} (9) S_{35} (8)	CH_3 rot.dégén.
	691	S_5 (6) S_{11} (6) S_{17} (6) S_{23} (6) S_{29} (6) S_{35} (6) S_{37} (11) S_{43} (11) S_{50} (18)	CH_3 rot.dégén + CC_3 val.sym + cyc
703	691	S_5 (6) S_{11} (6) S_{17} (6) S_{23} (6) S_{29} (6) S_{35} (6) S_{37} (11) S_{43} (11) S_{51} (6)	CH_3 rot.dégén. + CC_3 val.sym. + cyc
		S_{58} (20) S_{59} (9)	
547	556	S_{37} (18) S_{43} (18) S_{50} (35) S_{61} (12)	cyc + CC_3 val.sym.
	552	S_{37} (14) S_{43} (14) S_{51} (7) S_{53} (24) S_{58} (11) S_{66} (9)	cyc + CC_3 val.sym.
	518	S_{53} (42) S_{59} (12) S_{65} (18) S_{66} (12)	cyc
488	493	S_{49} (19) S_{56} (12) S_{68} (15) S_{70} (20)	cyc
	413	S_{40} (27) S_{46} (27) S_{53} (21) S_{66} (8)	CC_3 déf.dégén. + cyc
	404	S_{40} (31) S_{46} (31) S_{68} (11) S_{70} (10)	CC_3 déf.dégén. + cyc
313	321	S_{39} (10) S_{45} (10) S_{50} (23) S_{61} (24) S_{67} (22)	cyc + CC_3 déf.sym.
	291	S_{39} (34) S_{45} (34) S_{59} (13)	CC_3 déf.sym. + cyc
	254	S_{41} (9) S_{47} (9) S_{53} (32) S_{54} (19) S_{66} (18)	cyc + CC_3 rot.dégén.
245	238	S_{68} (49) S_{70} (22)	cyc [$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{C})$]
118	119	S_{50} (10) S_{61} (30) S_{62} (10) S_{67} (40)	cyc [$\nu(\text{O} \dots \text{H})$]
	102	S_{49} (21) S_{52} (7) S_{68} (53) S_{70} (16)	cyc
	82	S_{53} (26) S_{54} (44) S_{66} (20)	cyc

ν_{obs} (cm^{-1})	ν_{calc} (cm^{-1})	Distribution de l'énergie potentielle (%)	Attribution
	2239	$S_{71}(45) S_{74}(21) S_{77}(11) S_{83}(11)$	CH_3 val.dégén.
2241	2239	$S_{71}(21) S_{74}(45) S_{80}(11) S_{86}(11)$	CH_3 val.dégén.
	2233	$S_{77}(44) S_{83}(44)$	CH_3 val.dégén.
2231	2233	$S_{80}(44) S_{86}(44)$	CH_3 val.dégén.
	2095	$S_{71}(28) S_{77}(28) S_{83}(28)$	CH_3 val.dégén.
	2095	$S_{74}(28) S_{80}(28) S_{86}(28)$	CH_3 val.dégén.
1173	1181	$S_{89}(32) S_{92}(32)$	CC_3 val.dégén.
	1181	$S_{89}(32) S_{92}(32)$	CC_3 val.dégén.
	1073	$S_{75}(63) S_{81}(16) S_{87}(16)$	CH_3 déf.dégén.
	1073	$S_{72}(63) S_{78}(16) S_{84}(16)$	CH_3 déf.dégén.
	1070	$S_{78}(47) S_{84}(47)$	CH_3 déf.dégén.
	1070	$S_{81}(47) S_{87}(47)$	CH_3 déf.dégén.
	1068	$S_{72}(32) S_{78}(32) S_{84}(32)$	CH_3 déf.dégén.
1056	1068	$S_{75}(32) S_{81}(32) S_{87}(32)$	CH_3 déf.dégén.
827	828	$S_{103}(73) S_{108}(25)$	cyc [$\tau(C-0)$, H ₁]
	826	$S_{79}(45) S_{85}(45)$	CH_3 rot.dégén.
	826	$S_{82}(45) S_{88}(45)$	CH_3 rot.dégén.
	801	$S_{104}(46) S_{106}(53)$	cyc [$\tau(C-0)$, H ₁]
772	776	$S_{73}(29) S_{76}(18) S_{89}(14) S_{92}(9)$	CH_3 rot.dégén. + CC_3 val.dégén.
	776	$S_{73}(18) S_{76}(29) S_{89}(9) S_{92}(14)$	CH_3 rot.dégén. + CC_3 val.dégén.
	771	$S_{73}(31) S_{79}(31) S_{85}(31)$	CH_3 rot.dégén.
758	771	$S_{76}(31) S_{82}(31) S_{88}(31)$	CH_3 rot.dégén.
	580	$S_{91}(24) S_{94}(24) S_{104}(18) S_{106}(23)$	CC_3 rot.dégén. + cyc
	562	$S_{91}(21) S_{94}(22) S_{108}(48)$	CC_3 rot.dégén. + cyc
	344	$S_{90}(37) S_{93}(37)$	CC_3 déf.dégén.
342	339	$S_{90}(42) S_{93}(42)$	CC_3 déf.dégén.
	299	$S_{91}(21) S_{94}(21) S_{104}(21) S_{106}(16)$	CC_3 rot.dégén. + cyc
263	265	$S_{91}(21) S_{94}(21) S_{108}(44)$	CC_3 rot.dégén. + cyc
	193	$S_{97}(50) S_{98}(50)$	torsion C-C
	193	$S_{101}(50) S_{102}(50)$	torsion C-C
	189	$S_{96}(30) S_{100}(30)$	torsion C-C
185	185	$S_{96}(13) S_{97}(17) S_{98}(17) S_{100}(15) S_{101}(19) S_{102}(19)$	torsion C-C
	185	$S_{96}(18) S_{97}(18) S_{98}(18) S_{100}(15) S_{101}(15) S_{102}(15)$	torsion C-C
185	183	$S_{96}(32) S_{100}(32)$	torsion C-C
	126	$S_{95}(22) S_{99}(22) S_{110}(48)$	cyc + torsion C-C
	103	$S_{109}(74)$	cyc [$\tau(C=0)$, Γ]
	88	$S_{95}(41) S_{99}(41) S_{109}(16)$	torsion C-C + cyc
	34	$S_{95}(9) S_{99}(9) S_{107}(39) S_{110}(33)$	cyc + torsion C-C
	30	$S_{95}(11) S_{99}(11) S_{107}(58)$	cyc + torsion C-C

ν_{obs} (cm ⁻¹)	ν_{calc} (cm ⁻¹)	Distribution de l'énergie potentielle (%)	Attribution
	2250	S ₅₉ (12) S ₆₆ (80)	cyc [ν (O-D)]
	2249	S ₆₁ (82)	cyc [ν (O-D)]
	2231	S ₂ (19) S ₈ (14) S ₁₄ (19) S ₂₀ (14) S ₂₆ (19) S ₃₂ (14)	CH ₃ val.dégén.
2231	2231	S ₂ (14) S ₈ (19) S ₁₄ (14) S ₂₀ (19) S ₂₆ (14) S ₃₂ (19)	CH ₃ val.dégén.
	2172	S ₂ (51) S ₈ (14) S ₁₄ (13) S ₂₆ (13)	CH ₃ val.dégén.
	2172	S ₂ (14) S ₈ (51) S ₂₀ (13) S ₃₂ (13)	CH ₃ val.dégén.
	2169	S ₂₀ (49) S ₃₂ (49)	CH ₃ val.dégén.
2169	2169	S ₁₄ (49) S ₂₆ (49)	CH ₃ val.dégén.
2133	2133	S ₁ (23) S ₁₃ (23) S ₂₅ (23)	CH ₃ val.sym.
	2133	S ₇ (23) S ₁₉ (23) S ₃₁ (23)	CH ₃ val.sym.
	2088	S ₁₃ (48) S ₂₅ (48)	CH ₃ val.sym.
2099	2088	S ₁₉ (48) S ₃₁ (48)	CH ₃ val.sym.
2058	2070	S ₁ (54) S ₇ (12) S ₁₃ (13) S ₂₅ (13)	CH ₃ val.sym.
	2070	S ₁ (12) S ₇ (54) S ₁₉ (13) S ₃₁ (13)	CH ₃ val.sym.
	1651	S ₅₁ (12) S ₅₃ (15) S ₅₇ (50) S ₆₅ (12)	cyc [ν (C=O)]
1648	1649	S ₅₂ (13) S ₅₆ (36) S ₆₁ (14) S ₇₀ (29)	cyc [ν (C=O)]
1354	1341	S ₅₂ (47) S ₅₆ (26)	cyc [ν (C-O), δ (O-C=O)]
	1337	S ₅₁ (24) S ₅₇ (29) S ₅₈ (15)	cyc [ν (C-O), δ (O-C=O)]
1206	1196	S ₃₇ (7) S ₃₈ (6) S ₃₉ (6) S ₄₃ (8) S ₄₄ (6) S ₄₅ (7) S ₅₀ (15) S ₅₆ (8)	cyc + CC ₃ val.sym + CC ₃ val.dégén. + CC ₃ déf.sym.
	1194	S ₃₇ (7) S ₃₈ (6) S ₃₉ (6) S ₄₃ (7) S ₄₄ (6) S ₄₅ (6) S ₅₉ (25)	cyc + CC ₃ val.sym + CC ₃ val.dégén. + CC ₃ déf.sym.
1154	1154	S ₃ (17) S ₉ (16) S ₃₈ (20) S ₄₄ (19)	CC ₃ val.dégén. + CH ₃ déf.sym.
	1153	S ₃ (16) S ₉ (17) S ₃₈ (18) S ₄₄ (20)	CC ₃ val.dégén. + CH ₃ déf.sym.
	1118	S ₁₅ (48) S ₂₇ (48)	CH ₃ déf.sym.
	1118	S ₂₁ (48) S ₃₃ (48)	CH ₃ déf.sym.
	1111	S ₁₅ (16) S ₂₁ (16) S ₂₇ (16) S ₃₃ (16)	CH ₃ déf.sym.
	1111	S ₁₅ (17) S ₂₁ (17) S ₂₇ (17) S ₃₃ (17)	CH ₃ déf.sym.
	1077	S ₅₂ (29) S ₅₆ (11) S ₇₀ (43)	cyc [δ (O-D)]
	1072	S ₁₆ (18) S ₂₂ (18) S ₂₈ (18) S ₃₄ (18)	CH ₃ déf.dégén.
	1072	S ₄ (34) S ₁₀ (35)	CH ₃ déf.dégén.
1084	1071	S ₄ (38) S ₁₀ (37)	CH ₃ déf.dégén.
	1071	S ₁₆ (15) S ₂₂ (15) S ₂₈ (15) S ₃₄ (15) S ₅₂ (9) S ₇₀ (14)	CH ₃ déf.dégén. + cyc
	1069	S ₁₆ (48) S ₂₈ (48)	CH ₃ déf.dégén.
	1069	S ₂₂ (48) S ₃₄ (48)	CH ₃ déf.dégén.
	1062	S ₃ (9) S ₉ (9) S ₅₁ (13) S ₅₃ (7) S ₅₇ (28) S ₆₅ (11)	cyc + CH ₃ déf.sym.
	1054	S ₃ (10) S ₉ (10) S ₅₂ (10) S ₇₀ (31)	cyc + CH ₃ déf.sym.
	1050	S ₅₁ (20) S ₅₇ (32) S ₆₅ (36)	cyc [δ (O-D)]
	780	S ₅₁ (30) S ₅₈ (23) S ₆₅ (22)	cyc
	777	S ₅ (29) S ₁₁ (29)	CH ₂ rot.dégén.
	777	S ₂₃ (48) S ₃₅ (49)	CH ₃ rot.dégén.
780	777	S ₁₇ (48) S ₂₉ (49)	CH ₃ rot.dégén.
	776	S ₅ (18) S ₁₁ (18) S ₅₁ (17) S ₅₈ (16) S ₆₅ (18)	CH ₃ rot.dégén. + cyc
	750	S ₆₂ (32) S ₆₈ (11) S ₇₀ (39)	cyc
	688	S ₅ (5) S ₁₁ (5) S ₁₇ (5) S ₂₃ (5) S ₂₉ (5) S ₃₅ (5) S ₃₇ (10) S ₄₃ (10) S ₅₁ (12) S ₅₈ (24)	CH ₃ rot.dégén. + CC ₃ val.sym. + cy
692	683	S ₅₀ (12) S ₆₂ (19) S ₆₈ (9) S ₇₀ (16)	cyc
546	555	S ₃₇ (17) S ₄₃ (17) S ₅₀ (34) S ₆₁ (12)	cyc + CC ₃ val.sym.
	552	S ₃₇ (13) S ₄₃ (13) S ₅₃ (25) S ₅₈ (12)	cyc + CC ₃ val.sym.
	512	S ₅₃ (39) S ₅₉ (12) S ₆₅ (20) S ₆₆ (12)	cyc
487	489	S ₄₉ (20) S ₅₆ (9) S ₆₈ (15) S ₇₀ (21)	cyc
	412	S ₄₀ (27) S ₄₆ (27) S ₅₃ (22)	CC ₃ déf.dégén. + cyc
	402	S ₄₀ (30) S ₄₆ (30) S ₆₈ (11) S ₇₀ (12)	CC ₃ déf.dégén. + cyc
312	320	S ₃₉ (10) S ₄₅ (10) S ₅₀ (23) S ₆₁ (24) S ₆₇ (21)	cyc + CC ₃ déf.sym.
	289	S ₃₉ (34) S ₄₅ (34) S ₅₈ (8) S ₅₉ (13)	CC ₃ déf.sym. + cyc
	251	S ₅₃ (31) S ₅₄ (18) S ₆₆ (18)	cyc [δ (C-C-C)]
245	235	S ₆₈ (49) S ₇₀ (23)	cyc [δ (C-C-C)]
118	119	S ₅₀ (9) S ₆₁ (30) S ₆₂ (10) S ₆₇ (40)	cyc [ν (O ... D)]
	101	S ₇₀ (21) S ₇₂ (7) S ₇₃ (53) S ₇₄ (16)	cyc [ν (O ... D)]

$d_{10} A''$

ν_{obs} (cm^{-1})	ν_{calc} (cm^{-1})	Distribution de l'énergie potentielle (%)	Attribution
	2239	S ₇₁ (44) S ₇₄ (22) S ₇₇ (11) S ₈₃ (11)	CH ₃ val.dégén.
2241	2239	S ₇₁ (22) S ₇₄ (44) S ₈₀ (11) S ₈₆ (11)	CH ₃ val.dégén.
2231	2233	S ₇₇ (49) S ₈₃ (49)	CH ₃ val.dégén.
	2233	S ₈₀ (49) S ₈₆ (49)	CH ₃ val.dégén.
	2095	S ₇₁ (32) S ₇₇ (32) S ₈₃ (32)	CH ₃ val.dégén.
	2095	S ₇₄ (32) S ₈₀ (32) S ₈₆ (32)	CH ₃ val.dégén.
1174	1181	S ₈₉ (32) S ₉₂ (31)	CC ₃ val.dégén.
	1181	S ₈₉ (32) S ₉₂ (32)	CC ₃ val.dégén.
	1073	S ₇₂ (62) S ₇₈ (15) S ₈₄ (15)	CH ₃ déf.dégén.
	1073	S ₇₅ (62) S ₈₁ (15) S ₈₇ (15)	CH ₃ déf.dégén.
	1070	S ₈₁ (47) S ₈₇ (47)	CH ₃ déf.dégén.
	1070	S ₇₈ (47) S ₈₄ (47)	CH ₃ déf.dégén.
	1068	S ₇₅ (23) S ₈₁ (24) S ₈₇ (24)	CH ₃ déf.dégén.
1056	1068	S ₇₂ (23) S ₇₈ (23) S ₈₄ (24)	CH ₃ déf.dégén.
	826	S ₇₉ (47) S ₈₅ (47)	CH ₃ rot.dégén.
	826	S ₈₂ (47) S ₈₈ (47)	CH ₃ rot.dégén.
772	776	S ₇₃ (24) S ₇₆ (24) S ₈₉ (12) S ₉₂ (11)	CH ₃ rot.dégén. + CC ₃ val.dégén.
	776	S ₇₃ (24) S ₇₆ (24) S ₈₉ (11) S ₉₂ (12)	CH ₃ rot.dégén. + CC ₃ val.dégén.
	772	S ₇₃ (32) S ₇₉ (31) S ₈₅ (31)	CH ₃ rot.dégén.
758	772	S ₇₆ (32) S ₈₂ (31) S ₈₈ (31)	CH ₃ rot.dégén.
	646	S ₁₀₃ (85)	cyc [$\tau(C-O)$, τ]
	605	S ₁₀₄ (68) S ₁₀₆ (14)	cyc [$\tau(C-O)$, τ]
	555	S ₉₁ (9) S ₉₄ (9) S ₁₀₄ (8) S ₁₀₆ (71)	cyc + CC ₃ rot.dégén.
	532	S ₉₁ (13) S ₉₄ (13) S ₁₀₃ (16) S ₁₀₈ (53)	cyc + CC ₃ rot.dégén.
	343	S ₉₀ (37) S ₉₃ (37)	CC ₃ déf.dégén.
342	338	S ₉₀ (42) S ₉₃ (42)	CC ₃ déf.dégén.
	298	S ₉₁ (21) S ₉₄ (21) S ₁₀₄ (19) S ₁₀₆ (19)	CC ₃ rot.dégén. + cyc
260	260	S ₉₁ (19) S ₉₄ (19) S ₁₀₈ (49)	CC ₃ rot.dégén. + cyc
	193	S ₁₀₁ (50) S ₁₀₂ (50)	torsion C-C
	193	S ₉₇ (50) S ₉₈ (50)	torsion C-C
	189	S ₉₆ (30) S ₁₀₀ (30)	torsion C-C
184	185	S ₉₆ (14) S ₉₇ (18) S ₉₈ (18) S ₁₀₀ (14) S ₁₀₁ (18) S ₁₀₂ (18)	torsion C-C
	185	S ₉₆ (17) S ₉₇ (17) S ₉₈ (17) S ₁₀₀ (17) S ₁₀₁ (17) S ₁₀₂ (17)	torsion C-C
184	183	S ₉₆ (32) S ₁₀₀ (32)	torsion C-C
	127	S ₉₅ (22) S ₉₉ (22) S ₁₁₀ (48)	cyc + torsion CC
	102	S ₁₀₉ (76)	cyc [$\tau(C=O)$]
	87	S ₉₅ (43) S ₉₉ (43) S ₁₀₉ (13)	torsion CC + cyc
	34	S ₉₅ (11) S ₉₉ (11) S ₁₀₇ (36) S ₁₁₀ (35)	cyc + torsion C-C
	30	S ₉₅ (10) S ₉₉ (10) S ₁₀₇ (61) S ₁₀₈ (8) S ₁₁₀ (6)	cyc + torsion C-C

Q1. OSCILLATION DE L'AXE D'UNE MOLECULE

Dans la mesure où la rotation des méthyles ne semble pas visible dans la gamme de temps de l'instrument, on peut imaginer le modèle suivant :

. La rotation des méthyles autour de leurs axes est négligée et les t-butyles sont donc "rigides".

. S'agissant de diffusion incohérente à laquelle chaque proton contribue individuellement, on peut même ne s'intéresser qu'à des dimères "rigides" dont l'axe est sensiblement en coïncidence avec les axes de rotation d'ordre 3 des t-butyles. De ce point de vue et pour les oscillations d'un dimère autour du point O, milieu du cycle et porté par la direction cristallographique $\langle 110 \rangle$, cela est même compatible avec la "flexibilité" des dimères dont il est fait mention plus haut.

Soit donc des protons en rotation autour de l'axe d'un dimère, lui même animé d'oscillations autour du point O.

Si l'on imagine une distribution angulaire normalisée du type (1)

$$f(\theta) = \frac{\delta}{2 \cdot \text{sh} \delta} e^{\delta \cos \theta}$$

où θ est l'angle polaire entre l'axe et la direction $\langle 110 \rangle$ et δ un paramètre agissant sur la largeur de la distribution.

et si $P_\ell(X) = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2\ell - 1)}{\ell!} (x^\ell - \frac{\ell(\ell-1)}{2(2\ell-1)} x^{\ell-2} + \frac{\ell(\ell-1)(\ell-2)(\ell-3)}{2 \cdot 4(2\ell-1)(2\ell-3)} x^{\ell-4} + \dots)$

est le polynome de Legendre d'ordre ℓ on peut définir les paramètres d'ordre successifs :

$$\begin{aligned} S_\ell(\delta) &= \langle P_\ell(\cos \theta) \rangle = \int_0^\pi P_\ell(\cos \theta) \cdot \sin \theta \cdot f(\theta) \cdot d\theta \\ &= \frac{\delta}{2 \cdot \text{sh} \delta} \int_0^\pi P_\ell(\cos \theta) \exp(\delta \cos \theta) \sin \theta \cdot d\theta \end{aligned}$$

avec :

$$\begin{aligned} S_0 &= 1 & (P_0 &= 1) \\ S_1 &= \coth \delta - \frac{1}{\delta} & (P_1(\cos \theta) &= \cos \theta) \end{aligned}$$

puis

$$S_{\ell+1}(\delta) = -\frac{2\ell-1}{\delta} \cdot S_\ell(\delta) + S_{\ell-1}(\delta)$$

(1) Volino F., Dianoux A.J. et Hervet H., J. Phys. Colloq 37 (1976) C3.55

Le facteur de structure incohérent élastique de ce modèle, dans le cas d'un échantillon de poudre, s'écrit alors pour un proton (...):

$$A_o(Q) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) \cdot j_l^2(Q \cdot r) \cdot S_l^2(\delta) P_l^2(\cos\phi)$$

où

$j_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}}$ $J_{n+\frac{1}{2}}(x)$ est la fonction de Bessel pour coordonnées sphériques

r est la distance du proton M à l'origine O
et ϕ l'angle entre OM et l'axe oscillant.

Q2. DIFFUSION INELASTIQUE ET OSCILLATEUR AMORTI

Pour un diffuseur la fonction de diffusion inélastique peut s'écrire

$$S_{inc}^I(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{i\vec{Q} \cdot \vec{u}(t)} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{u}(0)} \rangle e^{-i\omega t} dt$$

où $\vec{u}(t)$ est le déplacement du diffuseur par rapport à sa position d'équilibre

$S_{inc}^I(\vec{Q}, \omega)$ se transforme au premier ordre en : (1,2)

$$S_{inc}^I(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{Q^2}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2w} \cdot \langle \vec{u}(t) \cdot \vec{u}(0) \rangle e^{-i\omega t} dt$$

où e^{-2w} est le facteur de Debye-Waller

ou encore, en introduisant la susceptibilité dynamique $\chi = \chi' + i\chi''$

$$S_{inc}^I(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \cdot \chi''_{uu}(\vec{Q}, i\omega) \cdot \frac{1}{e^{\beta h\omega} - 1}$$

avec $\beta = \frac{1}{kT}$ et χ'' partie dissipative de χ

Si l'angle $\theta(t)$ formé, à l'instant t , par l'axe d'un dimère et sa position moyenne, soit la direction cristallographique [110], est supposé satisfaire à l'équation de Langevin généralisée, il vient^(3,4)

$$\ddot{\theta}(t) + \int_0^t \mathcal{M}(t-t') \cdot \dot{\theta}(t) \cdot dt' + \omega_0^2 \cdot \theta(t) = \mathcal{F}(t)$$

où $\mathcal{F}(t)$, $\mathcal{M}(t)$ et ω_0 sont respectivement :

- le torseur stochastique ($\langle \mathcal{F}(t) \cdot \theta(0) \rangle = 0$)
- la fonction mémoire pour $\theta(t)$ telle que $\mathcal{M}(t) = \langle \mathcal{F}(t) \cdot \mathcal{F}(0) \rangle$
- la fréquence moyenne de l'oscillateur amorti

Si $\mathcal{F}(t)$ a un temps de corrélation faible alors

$$\mathcal{M}(t) = 2\gamma \cdot \delta(t)$$

(1) Egelstaff P.A. Thermal Neutron Scattering (Ac. Press London) 1965

(2) Marshall W., Lovesey S.W., Theory of thermal Neutron Scattering (Clarendon, Oxford) 1971

(3) Kato T. et Takenaka T. Mol. Phys. 43,5 (1981) 1083

(4) Besnard M., Lascombe J. et Cavagnat R. J. Physique 42 (1981) 593

où γ est le coefficient d'amortissement.

Si l'on introduit le déplacement quadratique moyen

$$\langle u^2 \rangle = \frac{I}{M} \langle \theta^2(o) \rangle$$

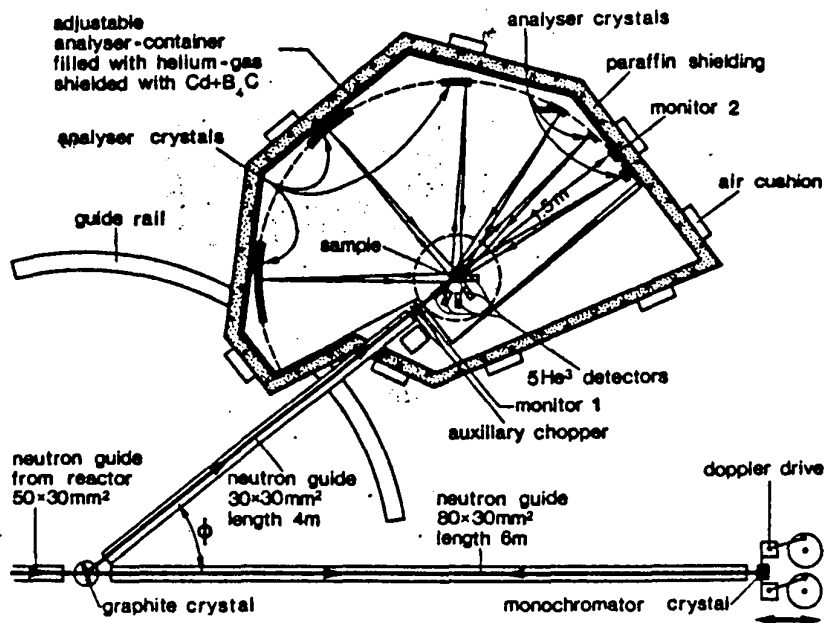
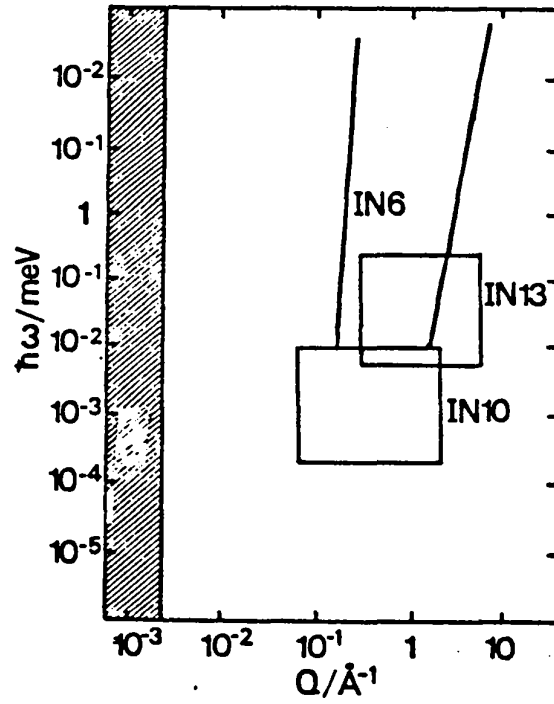
avec I et M respectivement moment d'inertie et masse du diffuseur alors (5)

$$S_{inc}^I(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \cdot e^{-2w \cdot Q^2 \langle u^2 \rangle} \cdot \frac{\omega \gamma}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega \gamma^2} \cdot \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

(5) Lovesey S.W., Theory of Neutron Scattering from condensed Matter Vol. 1
(Clarendon Press, Oxford) 1984

Q3.

CARACTERISTIQUES DE IN10



Mouvements observables : 10 Mhz - 10 Ghz

Monochromateur : $2\theta_{Mmax} = 180^\circ$

Monocristaux de silicium (111); $d_1 = 3,1375 \text{ \AA} \Rightarrow \lambda_1 = 6,275 \text{ \AA}$

silicium (311); $d_2 = 1,63725 \text{ \AA} \Rightarrow \lambda_2 = 3,2745 \text{ \AA}$

Rapport des intensités (111)/(311) : 10

Energie E des neutrons incidents : $E_{(meV)} = 82,4/\lambda^2(\text{A}) \Rightarrow \text{Si}(111) \Rightarrow E=2,08 \text{ meV}$

$\text{Si}(311) \Rightarrow E=7,63 \text{ meV}$

Gamme d'énergie $E \pm \Delta E$ (effet Doppler) : Si (111) $\Rightarrow -15 \mu\text{eV} < \Delta E < 15 \mu\text{eV}$

Si (311) $\Rightarrow -28 \mu\text{eV} < \Delta E < 28 \mu\text{eV}$

Résolution en énergie : Si (111) $0,3 \mu\text{eV} < \delta E < 2 \mu\text{eV}$

Si (311) $2 \mu\text{eV} < \delta E < 4 \mu\text{eV}$

Dimension du faisceau à l'échantillon : $3 \times 3 \text{ cm}^2$

Analyseur : $2\theta_{A \text{ max}} = 180^\circ$

$2^\circ < \theta_{\text{Ech}} < 90^\circ$

Gamme en Q (= $\frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ ech)

$\lambda_1 \Rightarrow 0,07 \text{ \AA}^{-1} < Q < 2 \text{ \AA}^{-1}$

$\lambda_2 \Rightarrow 0,13 \text{ \AA}^{-1} < Q < 3,83 \text{ \AA}^{-1}$

Résolution en Q

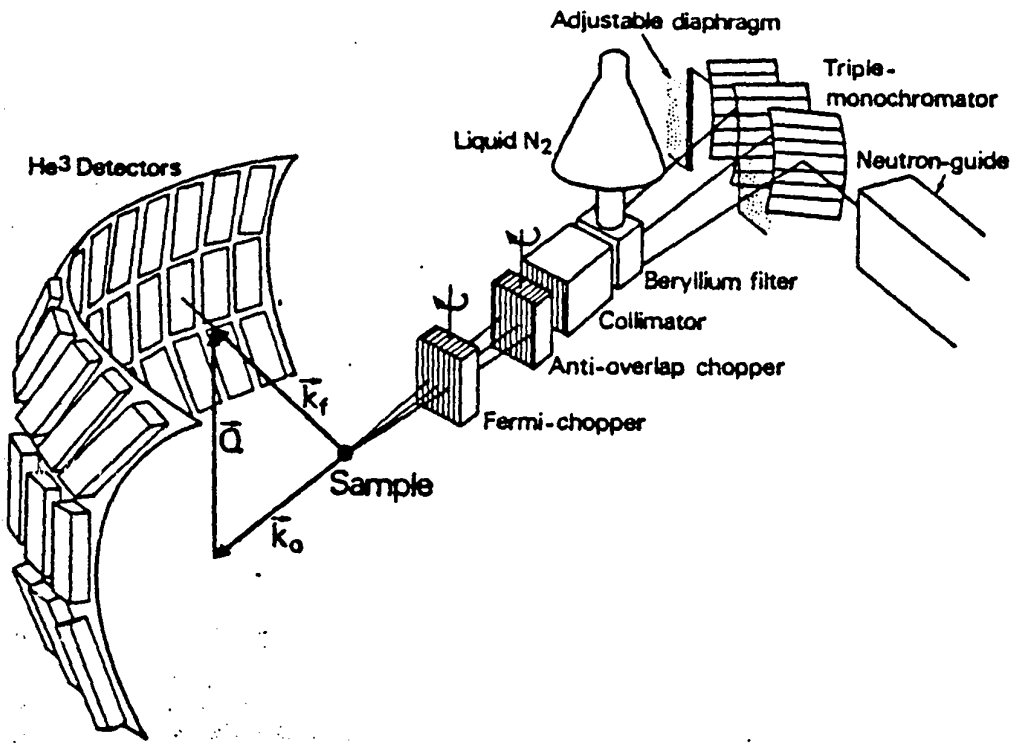
$\lambda_1 \Rightarrow 0,05 \text{ \AA}^{-1}$

$\lambda_2 \Rightarrow 0,1 \text{ \AA}^{-1}$

Détecteurs au ^3He

Q4.

CARACTERISTIQUES DE IN6



Monochromateur

3 cristaux de graphite pyrolitique (focalisation verticale)

Longueurs d'onde disponibles	$\lambda_1 = 5,9\text{\AA}$	$E_1 = 2,37 \text{ meV}$
(et énergie E des neutrons incidents)	$\lambda_2 = 5,1\text{\AA}$	$E_2 = 3,17 \text{ meV}$
	$\lambda_3 = 4,6\text{\AA}$	$E_3 = 3,83 \text{ meV}$
	$\lambda_4 = 4,1\text{\AA}$	$E_4 = 4,90 \text{ meV}$

Gamme d'énergie $E \pm \Delta E$

$$\Delta E = \frac{2,8 \cdot 10^5}{\lambda^3(\text{\AA}) n_{ch}(\text{tpm})}$$

Résolution en énergie (dépend des dimensions de l'échantillon, de son orientation et de θ_{Ech})

$$\lambda_1 + \delta_{E_1} \sim 70 \mu\text{eV} ; \lambda_2 + \delta_{E_2} \sim 100 \mu\text{eV} ; \lambda_3 + \delta_{E_3} \sim 140 \mu\text{eV} ; \lambda_4 + \delta_{E_4} \sim 170 \mu\text{eV}$$

Dimension du faisceau à l'échantillon $3 \times 5 \text{ cm}^2$

$$10^\circ < \theta < 115^\circ$$

Ech

Gamme en Q : $\lambda_1 \rightarrow 0,37 < Q < 1,93 \text{ \AA}^{-1}$; $\lambda_2 \rightarrow 0,43 < Q < 2,23 \text{ \AA}^{-1}$; $\lambda_3 \rightarrow 0,47 < Q < 2,475 \text{ \AA}^{-1}$;
 $\lambda_4 \rightarrow 0,53 < Q < 2,78 \text{ \AA}^{-1}$

Détecteurs au ^3He