

CCA-637

535.375.5:547.672

## Modèle de «gaz orienté» appliqué à l'étude du spectre Raman externe du cristal d'anthracène

L. Colombo et K. Furić

Institut »Ruđer Bošković, Zagreb, Croatia, Yugoslavia

Reçu le 25 juillet 1970

Une étude du spectre Raman de basses fréquences est faite en utilisant l'excitation par un laser à gaz He—Ne.

Une méthode de mesure des intensités pour les spectres des cristaux est proposée. Les mesures d'intensité sont comparées avec les intensités calculées par le modèle de gaz orienté.

### INTRODUCTION

La spectroscopie Raman appliquée aux monocristaux permet de séparer chaque élément  $\alpha_{ij}$  du tenseur de polarisabilité, du fait que les molécules ou les ions y sont orientés. La forme du tenseur  $[\alpha]$  pour chaque type de vibration est donnée par la théorie des groupes<sup>1-3</sup>. Les transitions du même type de symétrie peuvent être distinguées, soit par un calcul des spectres d'énergie, soit par la connaissance des valeurs des termes du tenseur, ce qui correspond au calcul des intensités. Une approximation de ce dernier cas est donnée par la méthode du *gaz orienté*<sup>4-5</sup>. Les spectres calculés sont encore rares et cette dernière méthode offre une possibilité d'attribuer un grand nombre des spectres déjà enregistrés.

Nous avons appliqué le modèle du gaz orienté au cas du spectre Raman externe du cristal d'anthracène. Une méthode de mesure d'intensité est appliquée nous permettant d'obtenir les valeurs relatives pour les termes des tableaux d'intensité.

### CONDITIONS EXPERIMENTALES

Nos études antérieures sur l'anthracène<sup>7</sup> ont été faites avec un arc au mercure. Pour éviter la fluorescence dans le bleu, on a utilisé l'excitation par la raie 5641 Å assez faible et entourée par d'autres raies de mercure. Pour cette raison nous avons repris ce travail en utilisant cette fois-ci un laser He—Ne Spectra Physics Model 125, nous permettant en outre de faire une analyse de polarisation plus complète. Les spectres reproduits dans la Fig. 1, ont été enregistrés avec un double monochromateur Coderg PHL. Dans la notation d'orientation de l'échantillon et de la polarisation nous avons suivi le système donné par Porto<sup>8</sup>.

L'anthracène se cristallise en système monoclinique, groupe facteur  $C_{2h}$ , avec deux molécules dans la maille<sup>9,10</sup>. Par conséquent les seules vibrations actives en Raman seront les six pivotements des molécules autour de leurs axes d'inertie (voir Tableau I) que nous retrouvons dans cette étude. La puissance de la source utilisée et l'absence du fond continu nous ont permis de corriger certaines mesures des fréquences. Les résultats de cette étude sont donnés dans le Tableau II en même temps que mesures antérieures<sup>7</sup> et celles

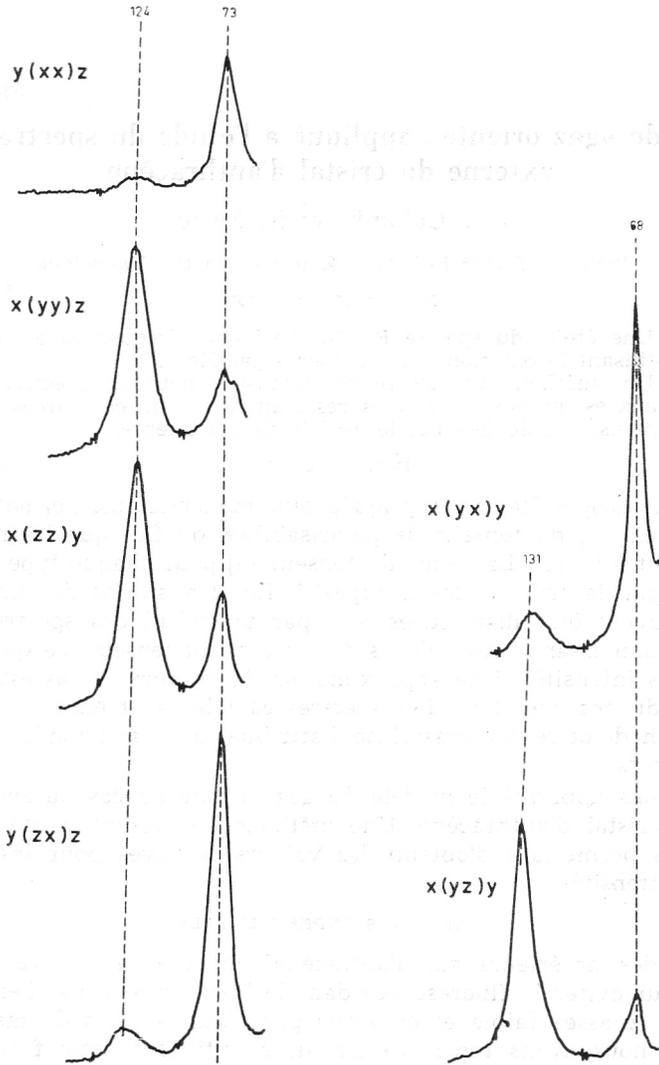


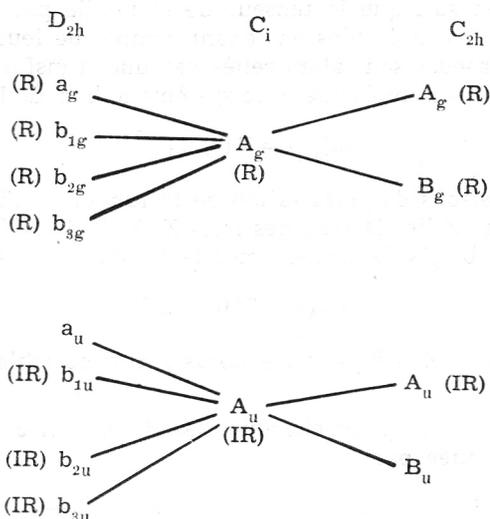
Fig. 1. Les spectres de diffusion d'un monocristal d'anthracène. Les notations de l'orientation du cristal et des polarisation des faisceaux, incidents et diffusés sont données suivant Porto<sup>8</sup>.

de Suzuki *et al.*<sup>6</sup>. Le tableau contient également les résultats de calculs des fréquences externes du réseau d'anthracène obtenu par Weuelersse<sup>11</sup> et par Pawley<sup>12</sup>, faits par la méthode et avec le potentiel proposées par Kitaigorodski<sup>13,14</sup>.

Nous avons corrigé la fréquence  $90 \text{ cm}^{-1}$  trouvée auparavant et notre dernier résultat est en meilleur accord avec les mesures de Suzuki *et al.*<sup>6</sup> et les calculs.

TABLEAU I

La corrélation entre les groupes de symétrie de la molécule ( $D_{2h}$ ), du site ( $C_i$ ) et de la maille ( $C_{2h}$ ) d'anthracène



Vibrations du réseau:

$$3A_g(R) + 3B_g(R) + 1A_u(IR) + 2B_u(IR)$$

TABLEAU II

Fréquences de pivotement dans la maille d'anthracène

Axe de pivotement	U		V		W	
	$A_g$	$B_g$	$A_g$	$B_g$	$A_g$	$B_g$
Mesure actuelle	124	129	73	68	35	44
Réf. 7	90	130	73	68	30	44
Réf. 6	121	125	73	65	35	45
Réf. 11 calc.	105	135	79	71	37	47
Réf. 12 calc.	143	161	83	66	44	48

U et V désignent les axes longs et courts dans le plan de la molécule, tandis que W est normal à ce plan.

#### L'APPROXIMATION DU MODÈLE DE »GAZ ORIENTÉ«

L'attribution des fréquences de pivotement a été faite avant<sup>7</sup> et cette fois ci aussi, à la base du modèle de *gaz orienté* donnée par Kastler<sup>4</sup> et récemment repris par Ito<sup>15</sup>. Dans ce modèle la molécule est considérée un corps rigide, orienté dans le champ cristallin par des faibles forces agissant entre les molécules voisines. Ces conditions sont réalisées dans le cas des cristaux molé-

culaires où les fortes liaisons intramoléculaires assurent la stabilité de chaque molécule et ne sont pas perturbées par les faibles forces Van der Waals intermoléculaires<sup>5</sup>. Suivant cette approximation le tenseur de polarisabilité dérivée de la molécule dans la maille n'est pas déformé par rapport à celui de la molécule libre. Il en suit que le tenseur de la maille pourra être construit à partir des tenseurs des molécules en tenant compte de leurs positions dans la maille. Les deux tenseurs sont alors reliés par une transformation T reliant le système U, V, W fixé à la molécule et le système a, b, c' de la maille cristalline.

$$[\alpha]_{abc'} = T [\alpha]_{UVW} \tilde{T} \quad (1)$$

Comme, pour des raisons de polarisation de la lumière à l'intérieur du cristal, nos échantillons sont taillés le long des axes X, Y, Z de l'ellipsoïde de réfractivité, nous sommes obligés de transformer le tenseur  $[\alpha]$  dans ce système:

$$[\alpha]_{XYZ} = T' [\alpha]_{UVW} \tilde{T}' \quad (2)$$

(X = bissectrice aiguë, Z = bissectrice obtuse, Y = normale au plan des axes optiques).

La transformation T' pour chacune des deux molécules dans la maille monoclinique est donnée par

$$T'_1 = \begin{vmatrix} x_U & x_V & x_W \\ y_U & y_V & y_W \\ z_U & z_V & z_W \end{vmatrix} \quad T'_2 = \begin{vmatrix} -x_U & -x_V & -x_W \\ y_U & y_V & y_W \\ -z_U & -z_V & -z_W \end{vmatrix} \quad (3)$$

x, y, z étant le cosinus directeurs des axes U, V, W dans le système X, Y, Z.

Le tenseur des polarisabilités dérivées d'une molécule libre par rapport à une coordonnée normale Q sera

$$[\alpha]_m(Q) = \begin{vmatrix} \alpha'_{UU} & \alpha'_{UV} & \alpha'_{UW} \\ \alpha'_{VU} & \alpha'_{VV} & \alpha'_{VW} \\ \alpha'_{WU} & \alpha'_{WV} & \alpha'_{WW} \end{vmatrix} \quad (4)$$

ou  $\alpha'_{ij} = \partial \alpha_{ij} / \partial Q$ .

A l'aide des transformations T' on obtient les tenseurs de chaque molécule exprimés dans les coordonnées XYZ du cristal.

$$\begin{aligned} \alpha'_{m1} &= T'_1 \alpha'_m \tilde{T}'_1 && \text{pour la molécule 1} \\ \alpha'_{m2} &= T'_2 \alpha'_m \tilde{T}'_2 && \text{pour la molécule 2} \end{aligned} \quad (5)$$

Le modèle de gaz orienté nous donne la polarisabilité de la maille comme somme des polarisabilités des deux molécules libres. On peut donc écrire:

$$\Delta \alpha'_c = \alpha'_{m1} Q_1 + \alpha'_{m2} Q_2 \quad (6)$$

Les coordonnées normales peuvent être exprimées à l'aide des coordonnées symétriques<sup>16</sup>. Pour une maille de symétrie C<sub>2h</sub> et à deux molécules, elles sont données par les relations suivantes:

$$\begin{aligned} Q_1 &= (S_{A_g} + S_{B_g})/\sqrt{2} \\ Q_2 &= (S_{A_g} - S_{B_g})/\sqrt{2} \end{aligned} \quad (7)$$

qu'on peut introduire dans la (6).

Les tenseurs de polarisabilité dérivée seront donnés par:

$$\begin{aligned} \alpha'_c(S_{A_g}) &= \frac{\partial \alpha_c}{\partial S_{A_g}} = (T'_1 \alpha'_m \tilde{T}'_1 + T'_2 \alpha'_m \tilde{T}'_2)/\sqrt{2} \\ \alpha'_c(S_{B_g}) &= \frac{\partial \alpha_c}{\partial S_{B_g}} = (T'_1 \alpha'_m \tilde{T}'_1 - T'_2 \alpha'_m \tilde{T}'_2)/\sqrt{2} \end{aligned} \quad (8)$$

Finalement, en introduisant les valeurs de (3) et (4) dans la relation (8) on obtient la forme des tenseurs de polarisabilité dérivée pour les vibrations de type  $A_g$  et  $B_g$  de la maille de groupe facteur  $C_{2h}$

$$\begin{aligned} \alpha'_c(S_{A_g}) &= \begin{vmatrix} \alpha'_{XX} & 0 & \alpha'_{XZ} \\ 0 & \alpha'_{YY} & 0 \\ \alpha'_{XZ} & 0 & \alpha'_{ZZ} \end{vmatrix} \\ \alpha'_c(S_{B_g}) &= \begin{vmatrix} 0 & \alpha'_{XY} & 0 \\ \alpha'_{XY} & 0 & \alpha'_{ZY} \\ 0 & \alpha'_{ZY} & 0 \end{vmatrix} \end{aligned}$$

L'intensité des bandes Raman étant proportionnelle au carré des termes du tenseur  $[\alpha']$ , il est possible de calculer la distribution des termes à l'intérieur du tableau d'intensité de chaque transition active en diffusion.

Nous avons voulu nous rendre compte à quel point cette méthode de calculer les tableaux d'intensité est valable, en l'appliquant au cas du spectre externe d'anthracène.

#### MESURE D'INTENSITÉ DES RAIES RAMAN DES CRISTAUX

Dès qu'on commence à traiter le problème de mesure d'intensité ou de rapport d'intensité (les facteurs de dépolarisation  $\rho$ ) dans la spectroscopie Raman, on se heurte au problème de la polarisation de la lumière par le système dispersif (prisme ou réseau) des monochromateurs mêmes. Les méthodes différentes ont été proposées pour éliminer l'erreur introduite par ce phénomène et une étude très détaillée sur ce sujet a été faite récemment par Claassen *et al.*<sup>17</sup> Les méthodes données permettent de déterminer le facteur

de dépolarisation  $\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}$ . Il est prévu que les conditions optiques dans le

volume diffusant restent les mêmes aux cours des mesures, ce qui est réalisé en cas des liquides ou des poudres. La situation est plus compliquée quand on a affaire à des mesures sur un monocristal, car on est obligé de changer l'orientation de l'échantillon au cours de la mesure. Cela introduit des erreurs dues aux changements des conditions optiques dans le volume diffusant et sur les surfaces d'entrée et de sortie. Pour construire le tenseur complet il faut avoir, au moins, trois orientations différentes du cristal. Les conditions optiques changent de telle façon qu'une comparaison directe entre les intensités mesurées n'est pas possible. Pour cette raison Krauzman<sup>18</sup>, a donné une

méthode de mesure d'intensité qui permet à obtenir des valeurs relatives entre les termes du tableau d'intensité d'une bande donnée.

La méthode exige, pour chaque orientation du cristal et chaque polarisation du faisceau incident, la prise de trois spectres de diffusion: deux de ces mesures contiennent les spectres dont le vecteur  $\vec{E}$  est normal ou couché sur le plan de diffusion, tandis que la troisième donne le spectre de diffusion non polarisé. Si on emploie l'enregistrement photoélectrique, l'écartement de la plume A, B, C sera proportionnel à l'intensité de la bande  $(\alpha_{ij})^2$ . Les facteurs de proportionnalité  $\beta, \gamma, \delta$  sont fonctions des conditions électroniques et optiques. On peut supposer qu'au cours d'un seul enregistrement ces conditions ne changent pas et on peut écrire, pour deux bandes différentes du même spectre, les relations suivantes

$$\begin{aligned} A_1 &= \beta \alpha'_{liz}{}^2 & A_2 &= \beta \alpha'_{2iz}{}^2 \\ B_1 &= \gamma \alpha'_{lix}{}^2 & B_2 &= \gamma \alpha'_{2ix}{}^2 \\ C_1 &= \delta (\alpha'_{lix}{}^2 + \alpha'_{liz}{}^2) & C_2 &= \delta (\alpha'_{2ix}{}^2 + \alpha'_{2iz}{}^2) \end{aligned}$$

Les indices z et x indiquent les composantes verticales et horizontales du faisceau diffusé, tandis que i indique la polarisation du faisceau incident. Si on introduit la transformation

$$\varepsilon_1 = \frac{\alpha'_{liz}{}^2}{\alpha'_{lix}{}^2} \quad \text{et} \quad \varepsilon_2 = \frac{\alpha'_{2iz}{}^2}{\alpha'_{2ix}{}^2}$$

ce système peut être résolu relativement à  $\varepsilon$  et on aura

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \frac{A_1}{B_1} \times \frac{B_1 C_2 - B_2 C_1}{A_2 C_1 - A_1 C_2} \\ \varepsilon_2 &= \frac{A_2}{B_2} \times \frac{B_2 C_1 - B_1 C_2}{A_1 C_2 - C_1 A_2} \end{aligned}$$

De cette manière nous pouvons déterminer les intensités relatives des deux termes d'un tableau. De proche en proche, en prenant deux à deux termes, nous pouvons obtenir le tableau entier en le normalisant à un terme choisi.

Vu que cette méthode implique la mesure des vibrations verticales et horizontales prises soit séparément soit simultanément il est nécessaire que le spectrographe utilisé ne polarise pas le faisceau qui le traverse.

Or, les spectrographes, et surtout les spectromètres à réseaux, présentent une forte polarisation.

Nous voulons présenter ici une méthode qui permettrait de faire des mesures d'intensité par la méthode de Krauzman en éliminant l'effet de polarisation dû au spectrographe.

Une lame demi-onde placée devant la fente sous l'angle de  $45^\circ$ , nous permet de faire tourner la composante verticale de  $\pi/2$  et de telle manière la lumière transverse le système dans les mêmes conditions. Enfin, pour faire entrer les deux composantes dans le spectrographe, simultanément et sous les mêmes conditions, on place la lame demi-onde sous l'angle de  $\pi/8 = 22^\circ 30'$  de

façon à faire tourner le plan de polarisation des ondes incidentes de  $\pi/4$ . Avant d'entrer dans le spectrographe la lumière est analysée par un polarisateur horizontal. Ainsi les amplitudes sont réduites de facteur  $1/\sqrt{2}$ , c'est à dire les intensités seront réduites à moitié. Il suffit donc de multiplier par deux chaque composante ainsi obtenue pour en avoir la valeur réelle. La méthode de Krauzman est ainsi applicable.

## DISCUSSION

Les cosinus directeurs du trièdre U, V, W dans le système de la maille sont donnés par Robertson<sup>9</sup> tandis que les cosinus directeurs des axes optiques X, Y, Z dans ce même système ont été donnés avant<sup>7</sup>. A partir de ces données on obtient facilement la matrice de transformation  $T'_1$

$$T'_1 = \begin{vmatrix} -0,991 & -0,122 & -0,034 \\ -0,138 & 0,894 & 0,436 \\ 0,022 & -0,430 & 0,901 \end{vmatrix}$$

Le calcul des tenseurs correspondant aux vibrations de type  $A_g$  ou  $B_g$  se fait suivant les relations (8).

Dans notre étude sur l'intensité nous n'allons traiter que les quatre bandes (131, 122, 73 et 68  $\text{cm}^{-1}$ ) du spectre d'anthracène qui se trouvent suffisamment écartées de l'excitatrice, car les bandes proches (44 et 35  $\text{cm}^{-1}$ ) se trouvent déjà sur sa pente et la mesure d'intensité est imprécise. Les intensités calculées et mesurées sont données dans le Tableau III. Les vibrations de type  $A_g$  sont

TABLEAU III

Axe de pivotement\*

Vibration symétrique				Vibration antisymétrique				
$A_g$				U	$B_g$			
124 $\text{cm}^{-1}$					129 $\text{cm}^{-1}$			
calculé		observé			calculé		observé	
$3 \cdot 10^{-3}$	1	0,30	1		0,014	1	0,09	1
44		20		0,014				
1	11	1	6		1		1	
73 $\text{cm}^{-1}$				V	68 $\text{cm}^{-1}$			
$2 \cdot 10^{-3}$	1	0,25	1		18		5	
$1,4 \cdot 10^{-2}$		0,53		18				
1	$4 \cdot 10^{-3}$	1	0,14		1	5	1	1

\* U et V indiquent l'axe long et court couché dans le plan de la molécule

calculées relativement aux termes  $(\alpha_{XZ})^2 = 1$  et les vibrations  $B_g$  relativement aux termes  $(\alpha_{ZY})^2 = 1$ .

Les rapports entre les différents termes à l'intérieur d'un même tableau d'intensité sont en bon accord avec ceux prévus par la théorie. L'écart entre les intensités calculées est plus important dans le cas des bandes très polari-

sées comme c'était le cas avec la bande 73 Ag où certains termes deviennent très faibles. Il faut noter, pourtant, qu'en ce même cas la distribution des intensités suit très bien celles prévues par la théorie. Suzuki *et al.*<sup>6</sup> ont aussi appliqué le modèle de *gaz orienté* pour l'attribution des fréquences observées. Leurs échantillons étaient orientés le long des axes cristallographiques a, b, c'. Il est possible que la différence entre leurs intensités calculées et observées provienne partiellement du fait que la polarisation du faisceau à l'intérieur du cristal n'était plus linéaire. En effet, les axes a et c' sont tournés par rapport aux X et Z d'un angle de 28°<sup>7</sup> autour de l'axe binaire Y  $\equiv$  b. L'existence d'un couplage plus prononcé des pivotements autour des axes V et W entr'eux, ainsi qu'avec certaines vibrations intramoléculaires, que ces auteurs suggèrent, est une explication de certaines anomalies et une question qui devrait être étudiée. Des erreurs peuvent être introduites dans ces mesures d'intensité, soit par une mauvaise orientation de l'échantillon par rapport au trièdre X, Y, Z, soit par un mauvais placement du cristal par rapport au faisceau incident. Supposons le cristal tourné d'un angle  $\Theta$  autour de son axe parallèle au faisceau incident. Si on définit dans le plan de l'onde électromagnétique les composantes verticale (v), horizontale (h) et normale (n) des moments induits, on calcule facilement l'expression qui donne les composantes de  $[\alpha]$  en fonction de l'angle  $\Theta$ .

$$\alpha'_{vv} = \alpha'_{vv} \cos^2 \Theta + \alpha'_{hh} \sin^2 \Theta + \alpha'_{vh} \sin 2\Theta$$

$$\alpha'_{vn} = \alpha'_{vn} \cos \Theta + \alpha'_{hn} \sin \Theta$$

$$\alpha'_{hn} = \alpha'_{hn} \cos \Theta - \alpha'_{nv} \sin \Theta$$

$$\alpha'_{vh} = \alpha'_{vh} \cos 2\Theta + (\alpha'_{hh} - \alpha'_{nv}) 1/2 \sin 2\Theta$$

Si l'angle  $\Theta$  ne dépasse pas 2—3° cette erreur ne sera pas très importante, c'est donc la limite de précision dans l'orientation des échantillons.

Dans la méthode que nous avons utilisée une source d'erreurs dans la mesure de l'intensité peut provenir d'un léger changement de l'angle  $\beta = 22^\circ 30'$ . En effet, si on calcule les projections des composantes pour un angle  $\beta' = (22^\circ 30' + \Delta\beta)$  on voit que l'erreur dans l'intensité ainsi détectée est une fonction de  $(\frac{1}{2}(M_z - M_y) \sin 4\beta)$ ,  $M_z$  et  $M_y$  étant les composantes verticale et horizontale du moment induit. Par conséquent quand il s'agit donc de composantes dont les amplitudes sont très différentes (il y en a qui diffèrent d'un facteur de  $10^2 - 10^3$ ) une faible erreur de  $\beta$  peut faire varier l'intensité enregistrée.

#### CONCLUSIONS

Nous avons répété l'étude du spectre Raman externe que nous avons faite auparavant<sup>7</sup> avec l'excitation par la raie de mercure 5461 Å. Cette fois nous avons utilisé comme source un laser He—Ne. Ayant une polarisation plus complète, nous avons essayé de comparer les intensités mesurées avec celles calculées par la méthode de gaz orienté.

Bien que la méthode de mesure subit plusieurs erreurs dans l'orientation et le placement du cristal ainsi que dans le calcul des rapports des intensités très différentes, on peut dire que les résultats sont satisfaisants. Elle indique un chemin à suivre dans la recherche sur la mesure de l'intensité des bandes Raman des cristaux.

*Remerciements.* Nous remercions M. Le Professeur J. P. Mathieu qui nous a bien voulu prêter son appareillage et nous a aidé avec ses conseils. Nous remercions M. le Dr. M. Krauzman de ces précieuses discussions et des suggestions au cours de ce travail.

## BIBLIOGRAPHIE

1. J. P. Mathieu, *Spectres de vibrations*, Hermann, Paris, 1945.
2. G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1959.
3. M. M. Suscinski, *Spektry kombinacionnogo rassejanija molekul i kristallov*, Nauka, Moskva, 1969.
4. A. Kastler et A. Rousset, *J. Phys. Radium* **2** (1941) 49.
5. A. Rousset, *La diffusion de la lumière par les molécules rigides*, CNRS, 1947, p. 37.
6. M. Suzuki, T. Yokoyama et M. Ito, *Spectrochim. Acta* **24 A** (1968) 1091.
7. L. Colombo et J. P. Mathieu, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.* **83** (1960) 250.
8. T. C. Damen, S. P. S. Porto et S. P. Tell, *Phys. Rev.* **142** (1966) 570.
9. J. M. Robertson, *Structure Reports* **13** (1950) 555.
10. D. W. J. Cruickshank, *Acta Cryst.* **9** (1956) 915.
11. P. Weulersse, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.* **90** (1967) 517.
12. G. S. Pawley, *Phys. Status Solidi* **20** (1967) 347.
13. A. Kitaigorodskii et K. V. Mirskaya, *Kristallographia* **9** (1964) 174.
14. A. Kitaigorodskii, *J. Chim. Phys.* **63** (1966) 9.
15. M. Ito, M. Suzuki et T. Yokoyama dans A. B. Zahlan, *Excitons, Magnons and Phonons in Molecular Crystals*, Cambridge University Press, Cambridge, 1968, 1.
16. E. B. Wilson, J. C. Decius et P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw Hill, New York, 1955.
17. H. H. Claassen, H. Selig et J. Shamir, *Appl. Spectroscopy* **23** (1969) 8.
18. M. Krauzman, Thèse, Paris 1969.

## IZVOD

**Model »orijentiranog plina« primijenjen na proučavanje vanjskog Raman-spektra kristala antracena**

L. Colombo i K. Furić

Proučavan je Raman-spektar niskih frekvencija koristeći pobuđenje pomoću plinskog He-Ne lasera.

Predložena je metoda mjerenja intenziteta za spektre kristala. Izmjereni intenziteti uspoređeni su s intenzitetima izračunatim na osnovu modela orijentiranog plina.

INSTITUT »RUĐER BOŠKOVIĆ«  
ZAGREB

Primljeno 25. srpnja 1970.