

MODELISATION DE LA MOLECULE C_2H_6 PIEGEE EN MATRICE CRYOGENIQUE

Rita. KAKOU-YAO¹, N'Dédé. EBBY¹, Jean. POURCIN²

1 - Département de physique, Faculté de Sciences, Université de Cocody.

22 BP 582 ABIDJAN 22 Côte d'Ivoire

2 - Laboratoire de Physique des interactions ioniques et moléculaires

URA 773, Université de Provence Centre de St Jérôme Marseille

13397 MARSEILLE CEDEX 20, France.

(Reçu le 27 février 1999 - Révisé le 8 juin 1999)

Summary : The study of ethane trapped in rare gas matrix shows that the molecule suffer from several environmental influences in which it bath. So, we try to modelize it for to understand this behaviour

keys words : Modelization - Matrix Cryogenic - Site - Reversible -Irreversible.

I - INTRODUCTION

Le spectre expérimental de la molécule d'éthane piégée dans une matrice de gaz rare se présente sous forme de multiplet dû à l'influence du cristal "cryogénique" sur le spectre de vibrationnel. Pour appréhender le comportement de la molécule dans ce nouvel environnement, nous décrivons dans une première partie les résultats obtenus en faisant varier certaines conditions physiques (températures de dépôt et de recuit, orientation éventuelle) susceptibles d'influencer le spectre de la molécule.

Dans une seconde partie, nous proposons une modélisation des interactions entre la matrice (bain) et la molécule.

Trois hypothèses sont envisagées à cet effet :

- la matrice cristallise dans un système cubique à faces centrées et la molécule d'éthane se substitue à un atome de gaz rare (site à un trou).

- la matrice cristallise dans le système hexagonal compact et la molécule se substitue à un atome de gaz rare .

- la matrice cristallise dans un système cubique à faces centrées et la molécule d'éthane se substitue à deux atomes de gaz rare (site à deux trous).

II - DONNEES EXPERIMENTALES

I. 1 - Conditions experimentales

Le xénon et l'argon sont les gaz rares utilisés. L'éthane est enfermé dans une ampoule scellée sous atmosphère d'argon. L'ampoule est ensuite reliée au système dans lequel se fait le mélange gazeux. Ce dispositif est constitué d'une rampe à gaz et de ballons en pyrex. Les concentrations M/A (rapport du nombre de molécules d'éthane sur le nombre d'atomes de gaz rare) très faibles sont déduites de mesures de pression dans le ballon contenant le mélange gazeux. Une microfuite calibrée (vanne Air-Liquide) permet de contrôler la vitesse de dépôt de l'échantillon lors de sa projection. Le dépôt de la matrice se fait lentement (1 à 2 mmoles par heure) sur la lame de CsBr refroidie : 10 à 12 K pour l'argon et à 30 K pour le xénon.

II. 2 - Influence de l'environnement

La molécule subit, outre l'influence de la température de dépôt et de recuit, une interaction forte avec le site de piégeage.

Chaque site de piégeage correspond à une cage cependant la diversité des sites se traduit par une réponse spectrale généralement constituée de multiplets où chaque composante est la réponse spectrale du mode normal de vibration de la molécule dans l'environnement physique donné.

La nature et la diversité des sites de piégeage dépendent essentiellement de la vitesse de dépôt, de la température de dépôt et de la recristallisation éventuelle au cours d'une variation de la température.

La perturbation des niveaux d'énergie de la molécule d'éthane par la cage cristalline conduit à des déplacements de fréquence pour un même mode de vibration.

II. 2.1 - Influence de la température de dépôt

Ce paramètre s'est avéré très important. De façon générale, les dépôts à basse température entraînent une simplification des structures multiplets : aussi avons-nous enregistré tous les spectres à 10K.

Parmi les trois modes E_u , ce sont les modifications spectrales de la bande ν_9 , qui sont les plus spectaculaires pour les températures de dépôt de 10K, 15K, 20K et 25K. Les spectres enregistrés à 10K et 15K donnent des résultats très semblables, mais dès 20K les modifications deviennent majeures (Figure 1, Tableau I et II).

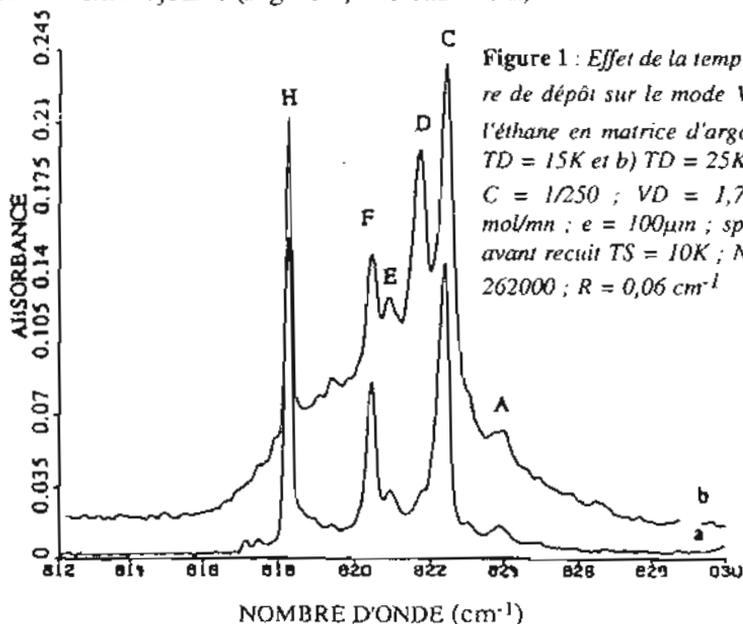


Figure 1 : Effet de la température de dépôt sur le mode ν_9 de l'éthane en matrice d'argon a) TD = 15K et b) TD = 25K ; C = 1/250 ; VD = $1,7 \cdot 10^{-5}$ mol/mn ; e = 100 μ m ; spectres avant recuit TS = 10K ; NTP = 262000 ; R = 0,06 cm^{-1}

Les phénomènes sont similaires dans le xénon.

II. 2 - Influence de la température de recuit

On observe des effets réversibles et des effets irréversibles.

Les recuits jusqu'à 25K induisent des effets parfaitement réversibles. Jusqu'à 30K les fréquences du mode ν_9 restent les mêmes, mais avec de légères variations dans les intensités (Tableau I).

Tableau I : Comparaison des intensités (en unité d'absorbance) du mode ν_9 de l'éthane en matrice d'argon recouverte d'un film de xénon effet réversible d'un recuit de 30 mn à 30K ($C = 1/250$; $TD = 15K$; $VD = 1,7 \cdot 10^{-5}$ mol/mm ; $e = 100\mu\text{m}$; $TS : 10K$; $NTP = 262000$; $R = 0,06 \text{ cm}^{-1}$; ap. : après recuit

	Fréquence (cm-1)	Avant recuit	10K ap. 30K
A	82,4	0,053	0,049
B	823,0	0,056	0,054
C	822,4	0,410	0,267
D	821,7	0,100	0,083
E	820,8	0,103	0,092
F	820,4	0,250	0,186
G	819,2	0,054	0,056
H	818,2	0,450	0,290

Les autres modes E_u présentent également à cette température une évolution réversible.

Nous avons focalisé cette partie de notre étude sur les effets irréversibles observés sur le mode ν_9 .

Afin d'augmenter la température de recuit jusqu'au domaine de sublimation de la matrice d'argon ($30 \pm 5 \text{ K}$)^[1], sans la détruire, on la

recouvre d'un film mince de xénon dont l'épaisseur est de l'ordre de 10mm.

La Figure 2 présente l'évolution irréversible du spectre lorsque la température de recuit atteint 40K. Le triplet à H, F, C (Figure 1) qui apparaît quelle que soit la température de dépôt, a pratiquement disparu. Par contre, on voit émerger un multiplet dont les fréquences sont reportées dans le Tableau II.

Figure 2 : Effet de la température de recuit dépôts sur le mode ν_9 de l'éthane en matrice d'argon a) TS = 10K après 30 mn 40K b) TS = 10K avant recuit ; C = 1/508 ; TD = 25 K ; VD = $2 \cdot 10^{-5}$ mol/mm ; NTP = 262000 ; R = $0,06 \text{ cm}^{-1}$

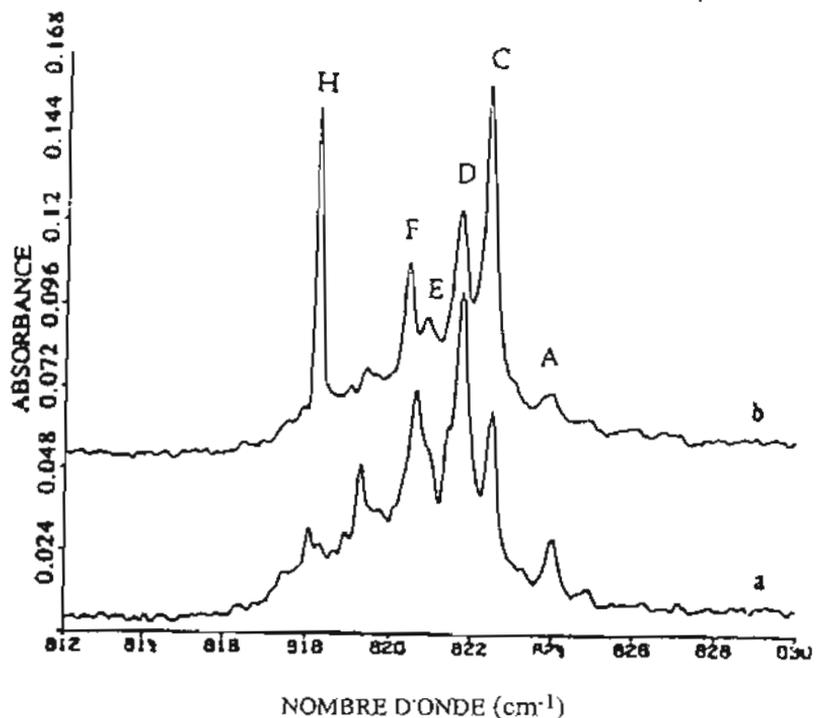


Tableau 2 : Comparaison des intensités (en unité d'absorbance) du mode ν_9 de l'éthane en matrice d'argon recouverte d'un film de xénon effet irréversible d'un recuit de 15 mn ($C = 1/250$; $TD = 25K$; $VD = 1,7 \cdot 10^{-5}$ mol/mm ; $e = 100\mu\text{m}$; $TS : 10K$; $NTP = 262000$; $R = 0,06 \text{ cm}^{-1}$; ap. : après recuit. ; av. avant recuit.

Fréquence (cm^{-1})	Av.	10K ap. 37K	10K ap. 39K	10K ap. 41K	
A	82,4	0,049	0,061	0,057	0,046
B	823,0	0,069	0,062	0,056	-
C	822,4	0,226	0,164	0,154	0,138
D	821,7	0,186	0,211	0,235	0,224
E	820,8	0,116	0,126		
I	820,6			0,167	0,164
F	820,4	0,136	0,127		
G	819,2	0,076	0,106	0,120	0,110
H	818,2	0,186	0,106	0,073	0,071

III - MODELISATION DE LA CAGE DE PIEGEAGE

Les effets expérimentaux décrits ci-dessus montrent que la molécule piégée dans le cristal subit différentes interactions de la part de son environnement. Plusieurs tentatives de modélisation de la cage ont été proposées^[2-5] pour décrire ces interactions. Nous développons dans ce qui suit une simplification de ces modèles dans le but d'évaluer les

degrés de liberté de rotation de la molécule piégée autour de son axe de plus grande symétrie.

III. 1 - Potentiels d'interaction

La géométrie optimale du système molécule-matrice est obtenue lorsque l'énergie d'interaction totale du système est minimale^[2-6]. Dans ces conditions, l'énergie potentielle du système s'exprime par la relation :

$$V = V_m + V_b + V_{mb}$$

V_m est l'énergie stérique de la molécule ;

V_b l'énergie potentielle d'interaction des atomes de gaz rares qui entourent la molécule d'éthane et en constituent le bain,

V_{mb} l'énergie potentielle d'interaction molécule-bain.

En supposant V_m constant, nous évaluons V_b et V_{mb} . Le potentiel d'interaction V_b a pour expression :

$$V_b = \frac{1}{2} \sum_{j=s}^n \sum_{i \neq s}^n V_{xx}(R_{ij}) \quad V_b^{f,s} \quad (\text{indice } f \text{ pour "fixe" ou non déformé})$$

$R_{ij} = |R_j - R_i|$ est la distance entre 2 atomes de gaz rare i et j ; V_{xx} est l'énergie potentielle entre 2 atomes de gaz rare i et j de type x , situés à la distance R_{ij} .

La somme porte sur tous les atomes de la matrice situés à une distance $R = a_0 \sqrt{2}$ d'un atome pris comme origine (a_0 paramètre de la maille cubique à faces centrées) ; s est le nombre d'atomes enlevés dans le réseau pour créer le site de piégeage. Au départ du calcul, on fixe $s = 1$, ce qui correspond au remplacement d'un atome de la matrice pris comme origine par la molécule d'éthane. On suppose en outre que le cristal n'est pas déformé et le barycentre des masses de la molécule est fixé à l'origine. Compte tenu de la symétrie de l'éthane, le centre de masse coïncide avec le centre d'interaction. Les énergies

potentielles sont obtenues à partir des relations du type :

- Lennard Jones^[7-12]:
$$V(R_{ij}) = 4\epsilon \left(\frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^{12} - \left[\left(\frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^6 - 1 \right]$$

ϵ est la profondeur du puits à son minimum pour 2 atomes situés à une distance d'équilibre r_0 ; σ est donnée en fonction de r_0 par :

$$\sigma = \frac{r_0}{2^{1/6}}$$

- Buckingham :
$$V(R_{ij}) = -AR_{ij}^{-6} + B \exp(-\alpha R_{ij})$$

A, B et α sont des constantes fonction de chaque type de couple d'atomes.

On détermine l'énergie du réseau en considérant la différence de potentiel quand le cristal est complet ($s = 0$) et quand un atome est enlevé ($s = 1$) :

$$V(\text{Rés}) = \frac{1}{2} (V_b^{f,0} - V_b^{f,1})$$

Une évaluation plus précise des résultats de cette expression nécessite des corrections quantiques et la prise en compte de la contribution de l'énergie cinétique résiduelle ; ces corrections réduisent la valeur de $V(\text{Rés})$ quand la masse de l'atome augmente ; pour l'argon, cette réduction est de 10%^[1-2,12].

$V(\text{Rés})$ peut aussi s'obtenir avec la relation empirique : ^[1-2]

$$V(\text{Rés}) = -8,385 \cdot \epsilon$$

En prenant 3 couches (42 atomes) pour les calculs on obtient pour le cristal d'argon une énergie de réseau égale 1,83 kcal/mole ; ce résultat est conforme à celui publié par Buckingham (1,85 kcal/mole pour 3 couches et 2,01 kcal/mole pour une couche)^[1-2,10-12].

Ces résultats nous ont conduit à ne retenir que 3 couches pour le calcul de l'énergie potentielle totale.

Le potentiel d'interaction entre la molécule et les atomes de gaz rare s'écrit :

$$V_{mb} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=s}^n V_{kx}(R_{ij})$$

N : nombre d'atomes de la molécule ; n : nombre d'atomes dans la matrice;

k : type de l'atome i de la molécule. $V_{kx}(R_{ij})$: énergie potentielle entre l'atome i de la molécule et l'atome j du cristal rigide .

L'interaction de la molécule d'éthane, avec les atomes de la matrice est obtenue en tenant compte de l'interaction de chaque atome d'hydrogène H, ou de carbone C, avec chaque atome de gaz rare de la matrice.

Nous utilisons pour ce calcul, le potentiel de Lennard Jones où ϵ et σ (inconnus pour les paires H-Ar et C-Ar), sont évalués par les approximations suivantes [12-14] :

$$\epsilon_{AB} = (\epsilon_{AA} \cdot \epsilon_{BB})^{1/2} \quad A = \text{Ar} \quad \text{et} \quad B = \text{C ou H}$$

$$\sigma_{AB} = \left(\frac{\sigma_{AA} + \sigma_{BB}}{2} \right)$$

2-Repère de la molécule dans le cristal

Nous avons déterminé le potentiel V_{mb} en recherchant les positions stables de la molécule correspondant aux énergies minimales. La molécule est repérée par les angles d'Euler φ , θ et χ . Pour l'orientation préférentielle, la liaison C-C est placée suivant la direction [111] du système cubique à faces centrées, les angles φ et θ ont alors pour valeurs respectives 45° et 55° . Nous calculons le potentiel V_{mb} en fai-

sant varier l'angle χ qui repère la rotation autour de la liaison C-C. Ceci demande au préalable, la détermination de nouvelles coordonnées X, Y, Z des atomes de la molécule dans le repère du cristal hôte en fonction des anciennes coordonnées x, y, z dans le repère lié à la molécule^[15]. La géométrie de la molécule (longueur de liaison : C-C = 1,5351 Å, C-H = 1,094 Å^[16] angle de valence : CCH = 111,17°) permet de déduire :

- les coordonnées cartésiennes de chaque atome à partir des coordonnées internes :

- la distance R_j -C ou R_j -H et le potentiel correspondant sachant que, pour un atome du cristal avec une maille de paramètre a_0 donné, R

aura pour valeur $a_0/\sqrt{2}$, a_0 et $a_0\sqrt{3}/2$ respectivement pour la

première couche, la deuxième et la troisième couche^[2,13,17];

- la somme de tous les potentiels d'interaction V_{A-Mo} relatifs à un atome de gaz rare par rapport aux atomes de la molécule ;
- et enfin la somme V de ces potentiels étendue à tous les autres atomes de la matrice.

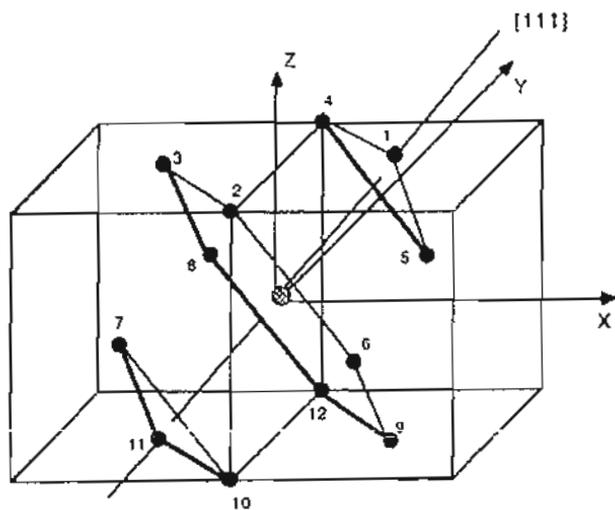
IV - RESULTATS ET DISCUSSION

1 - Système cubique à faces centrées

Le cristal obtenu est tel que la molécule occupe la place d'un atome (le milieu de la liaison C-C est exactement à la place de cet atome). On est dans le cas d'un site à un trou; initialement on suppose la molécule placée dans la direction [001] donc parallèlement à l'axe Z. On recherche ensuite les positions pour lesquelles l'interaction est minimum. Comme dans les calculs antérieurs faits par Mirsky, Günthard, S. Charbonnier^[2-5,11] sur des molécules du même type, nous observons que la molécule est dans une position stable quand la liaison C-C est parallèle à la direction [111] (Figure 3), c'est-à-dire pour les angles

φ et θ ayant des valeurs respectives de 45° et 55° . Nous recherchons alors l'énergie potentielle totale minimale en faisant tourner la molécule autour de l'axe $[111]$.

Figure 3 : Le système cubique à faces centrées : représentation pour le site à un trou



Nous considérons dans un premier temps que la molécule et le cristal ne sont pas déformés et nous calculons l'énergie totale du système (V_{mb}) en fonction de l'angle de rotation χ du cristal d'argon ou de xénon. $\chi = 0$ pour un enchaînement HCCH anti dans le plan des atomes 1, 0, 11, les deux hydrogènes étant à proximité des atomes 1 et 11.

Nous constatons que :

- dans le cas du cristal d'argon rigide, $\Delta E = 20909 \text{ cm}^{-1}$ (60 kcal/mol). Le site est encombré et la molécule a plus de difficulté à tourner;
- dans le cas du xénon, la cage est beaucoup plus grande, la barrière est plus petite : $\Delta E = 3600 \text{ cm}^{-1}$ (10,3 kcal/mol). Ce résultat est comparable à celui trouvé par S.Charbonnier⁽²⁾ pour le cristal de xénon.

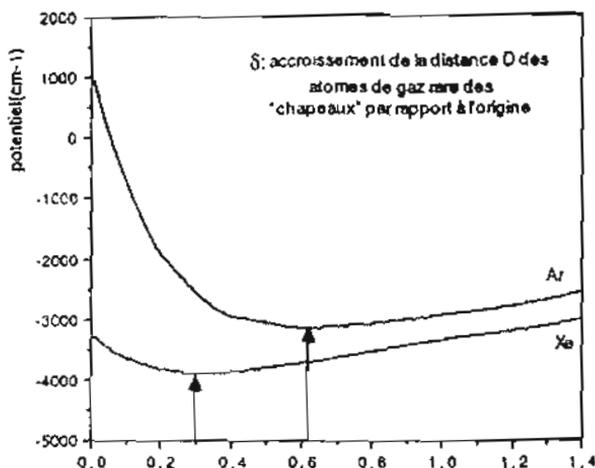
Le système ne peut pas être complètement rigide. Pour simplifier, on peut considérer que c'est la molécule qui se déforme, le cristal restant rigide, ou le contraire. Dans la première hypothèse, nous nous intéressons à la variation de l'énergie totale en fonction de l'angle de valence CCH. On constate que l'énergie totale varie très peu quand on déforme CCH de 1 degré $\Delta E = 140 \text{ cm}^{-1}$ dans l'argon et $\Delta E = 70 \text{ cm}^{-1}$ dans le xénon ce qui confirme l'hypothèse avancée par Günthard dans une étude similaire sur le 1,2- difluoroéthane [3-5].

Dorénavant dans notre modèle, nous considérerons que la molécule est rigide.

Nous nous intéressons maintenant à la déformation du cristal. La Figure 4 montre la variation de l'énergie totale du système en fonction de la modification de la distance des atomes de la première couche du cristal par rapport au centre de la molécule. Aussi bien pour le xénon que pour l'argon nous atteignons un minimum de l'énergie totale. Cette variation de la distance Δ est obtenue en déformant simultanément les deux ensembles de 3 atomes qui forment des "chapeaux" de part et d'autre de la ceinture des 6 autres proches voisins qui sont maintenus fixes. En effet, des calculs de mécanique moléculaire^[18] montrent qu'une déformation de la "ceinture" n'entraîne qu'une très faible modification de la barrière de potentiel donc que la molécule subit essentiellement des contraintes dues aux atomes des "chapeaux" (atomes 1,4,5 et 7,10,11) (Figure 3)^[19].

Si maintenant nous nous intéressons à la variation de l'énergie potentielle autour de ces minimums (déformation des distances $D + \delta$) en fonction de l'angle de rotation χ , nous constatons que, dans le cas du cristal déformé (d'une distance maximum correspondant au minimum de potentiel, (Figure 4) la barrière de potentiel est beaucoup plus faible que dans le cas du cristal rigide. On a le même ordre de grandeur pour le cristal d'argon ($\Delta E = 770 \text{ cm}^{-1}$) et pour celui de xénon ($\Delta E = 821 \text{ cm}^{-1}$).

Figure 4 : Variation de l'énergie potentielle en fonction de la déformation de la distance des atomes de la première couche



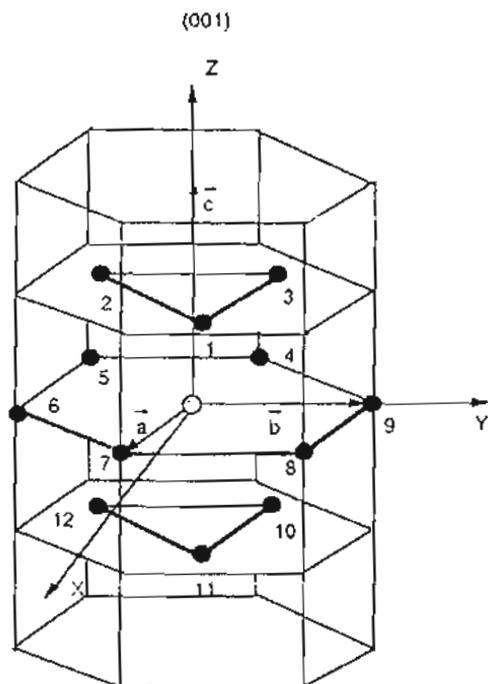
Faisons à présent tourner un seul groupement CH_3 par rapport à l'autre autour de la liaison C-C (rotation interne à la molécule), en déformant les 2 chapeaux de $\delta = 0,2\text{Å}$, nous obtenons $V_{\text{CH}_3\text{b}} = V_{\text{mb}}/2 = 410,5 \text{ cm}^{-1}$ pour le cristal de xénon; il en est de même du cristal d'argon.

2-Système hexagonal compact

On suppose à présent que la molécule est piégée dans un système hexagonal compact, hypothèse envisagée par Lennard Jones et collaborateurs^[20].

La molécule dans ce système est parallèle à l'axe \vec{c} (ici nous avons pris l'axe Z/c) (Figure 5). Nous procédons aux mêmes calculs que précédemment mais, le changement de repère se fait avec φ et θ nuls et nous calculons le potentiel V_{mb} en fonction de l'angle χ dans le cas où le système est complètement rigide.

Figure 5 : Le système hexagonal compact : représentation des 12 proches voisins pour un site à un trou



Nous obtenons, pour le cristal d'argon, plusieurs positions stables. On constate en outre que contrairement au système cubique à faces centrées, la barrière de potentiel est beaucoup plus faible 2179,2 cm^{-1} pour l'argon et 222 cm^{-1} pour le xénon.

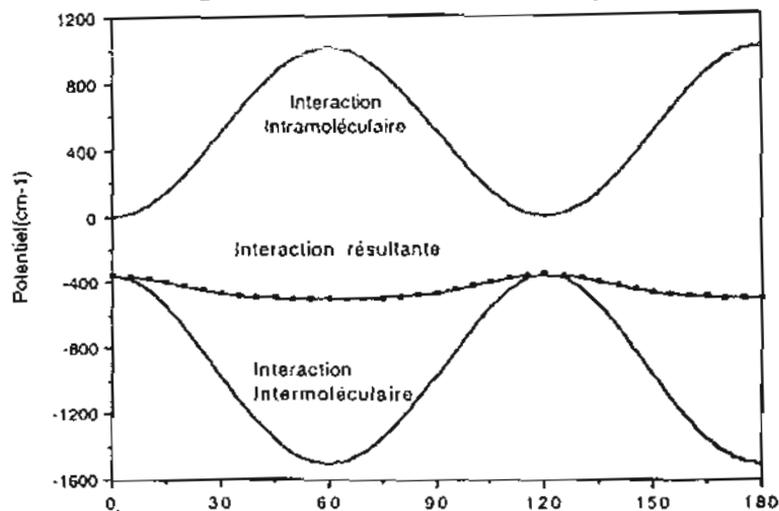
Quand nous déformons les 2 "chapeaux" (atomes 1,2,3 et 10,11,12) (Figure 5) d'une distance de 0,4Å (0,15Å pour le xénon) comme le suggèrent Allouche et Pourcin^[18], la barrière de potentiel chute considérablement et atteint une valeur de 78,13 cm^{-1} (on a approximativement la même valeur pour le xénon 79 cm^{-1}).

La déformation des 6 atomes de la "base" (les atomes 4 à 9) d'une distance de 0,02 Å augmente l'énergie de la barrière de 2 cm⁻¹. Alors que dans le système cubique à faces centrées, cette même déformation de distance qui est d'ailleurs dix fois plus importante (0,2Å) n'entraîne aucun changement dans l'énergie de la barrière.

Nous nous intéressons maintenant à la variation d'énergie potentielle V_{CH_3b} d'un seul des 2 groupements CH₃ que nous comparons au potentiel de torsion $V_3(\chi) = V_0/2(1 - \cos 3\chi)$ avec $V_0 = 1012\text{cm}^{-1}$ [16,21-24]. La forme décalée est obtenue pour $\chi = 0^\circ$ et la forme éclipsée pour $\chi = 60^\circ$. Le calcul de la barrière pour un seul groupement CH₃ dans le cristal hexagonal déformé d'argon (un seul chapeau est déformé), nous donne une valeur de 1150 cm⁻¹. Si nous calculons l'énergie totale (Figure 6) :

$$V(\chi) = V_0/2(1 - \cos 3\chi) + V_{CH_3b}(\chi)$$

Figure 6 : Comparaison des barrières de potentiel



Nous constatons que la barrière d'énergie liée à l'énergie totale est suffisamment faible ($141,79 \text{ cm}^{-1}$) pour permettre une rotation d'un des groupements CH_3 par rapport l'autre (celui-ci étant fixe). Cette rotation entraîne une interconversion de la molécule d'une position stable de la forme décalée à une nouvelle position stable, de la molécule dans la forme éclipsée de l'éthane comme le montre la Figure 6. Ces mêmes calculs effectués dans le cristal de xénon nous ont donné des résultats du même ordre de grandeur ($\Delta E = 155,87 \text{ cm}^{-1}$) pour la barrière de $V(X)$. Ceci tend à prouver que dans le système hexagonal, c'est la forme éclipsée qui serait la plus stable.

Il nous a été impossible d'observer ce phénomène susceptible de provoquer de forts glissements en fréquence dans l'étude expérimentale. Par conséquent nous écartons l'hypothèse de la molécule piégée dans le système hexagonal compact.

Une autre hypothèse, envisagée par plusieurs auteurs, tend à montrer que la molécule d'éthane dans le cristal se trouve dans un site à 2 trous [2].

3-Etude du site à 2 trous

Nous reprenons l'étude avec le cristal cubique à faces centrées dans lequel nous enlevons 2 atomes comme le montre la Figure 7.

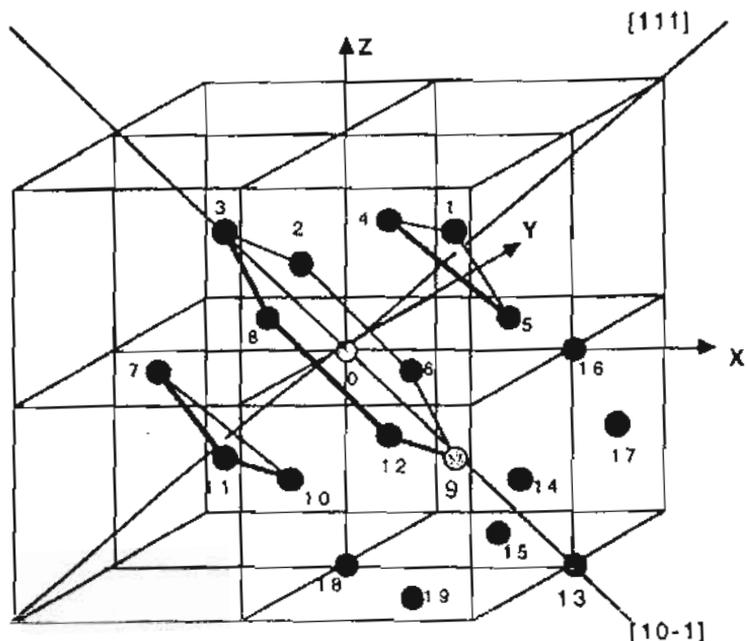
Dans le site à 2 trous, le calcul de l'énergie totale du cristal isolé pour les 20 plus proches voisins à des distances inférieures à 10\AA , donne les énergies suivantes :

$$- V_b^{f,0} = 6078,06 \text{ cm}^{-1} \text{ (pour le cristal complet) ;}$$

$$- V_b^{f,2} = 4065,05 \text{ cm}^{-1} \text{ (pour le cristal avec 2 atomes en moins) ;}$$

donc $\Delta E = 2013 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 5,75 \text{ kcal/mol}$) est l'énergie nécessaire pour enlever les 2 atomes (0 et 9) du cristal.

Figure 7 : Le site à 2 trous dans le système cubique à faces centrées



Ce nouveau système, cristal-molécule, est constitué de 18 atomes d'argon répartis comme le montre la Figure 7; les 8 atomes de la molécule d'éthane sont orientés suivant la direction des atomes 0 et 9 (c'est-à-dire la direction $\overline{[101]}$) conformément aux résultats des calculs de mécanique moléculaire^[3-5,10] dans la recherche des nouvelles positions stables des molécules de 2-fluoroéthanol et d'éthane. Nous constatons que cette nouvelle direction $\overline{[101]}$ est perpendiculaire à l'ancienne direction privilégiée $[111]$ et cette fois avec des angles φ et θ respectivement égaux à 0° et 135° . Le centre de la liaison C-C se place parallèlement à $\overline{[101]}$ entre 0-9. Nous prenons comme origine du nouveau repère le centre du segment 0-9 et, nous recalculons les

coordonnées de tous les atomes du cristal. Nous évaluons enfin l'énergie du système en fonction de l'angle χ ; le minimum d'énergie est obtenu pour $\chi = 30^\circ$; donc le potentiel est de symétrie C_6 . Le cristal n'est pas déformé; on a une barrière $\Delta E = 905 \text{ cm}^{-1}$ pour le cristal d'argon et $288,26 \text{ cm}^{-1}$ pour celui de xénon.

Dans le site à deux trous, la barrière de potentiel est faible (dans le cas du cristal rigide); la molécule a suffisamment de place pour tourner autour de la liaison C-C. On n'a donc pas envisagé, le cas de la déformation du cristal. Si elle a lieu, cette fois-ci, c'est la déformation de la "ceinture" qui risque d'apporter une variation du potentiel et ceci du fait de la nouvelle orientation de la molécule.

V - CONCLUSION

Nous avons étudié, les effets spectraux dus à l'interaction du solide cryogénique sur la molécule d'éthane. Plusieurs sites de piégeage ont été mis en évidence. La nature des sites dépend des conditions expérimentales dans lesquelles le cristal a été élaboré. En général, le spectre d'un mode de vibration se présente sous la forme d'un multiplet caractéristique de plusieurs sites.

Afin d'évaluer les contraintes exercées par l'environnement sur la molécule piégée, nous avons procédé à une modélisation du site de piégeage dans un cristal cubique à faces centrées et dans un cristal hexagonal compact.

La symétrie D_{3d} de la molécule d'éthane est parfaitement bien adaptée à celle d'un site monosubstitué du cristal cubique à faces centrées dans lequel le centre de masse de la molécule peut prendre la place d'un atome.

L'hypothèse d'un site disubstitué est aussi envisagé.

Dans l'un et l'autre cas, une rotation de la molécule autour de la liaison C-C met en œuvre des énergies de même ordre.

Bien que n'ayant pas pu être mis en évidence expérimentalement, on étudie aussi l'hypothèse d'un cristal atomique de structure hexagonal compact.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] - Kittel C., "Introduction à la physique à l'état du solide",
Dunod Université 1979
- [2] - Charbonnier S., "Thèse de l'Université de Provence" 1988
- [3] - Gunde R. and Günthard H.H., *Chem.Phys.* 1987 **111** 339
- [4] - Gunde R. and Günthard H.H., *Chem.Phys.* 1988 **126** 229
- [5] - Gunde R. Felder P. and Günthard H.H., *Chem.Phys.* 1982 **64** 313
- [6] - Allinger N.L., *J.Am.chem.Soc.* 1977 **99** 8127
- [7] - Lennard J.E.. Jones Proc R.Soc, London, Ser A. 1924 **106** 463
- [8] - Allinger N.L., rebble M.T.T, Millerand M.A., Hwertz D.,
J.Am.Chem. 1971 **93** 1637
- [9] - Buckingham and Utting B.D., *Ann. Rev.Phys.Chem.* 1970 **21** 287
- [10] - Mauz J. and Mirsky K., *Chem.Phys.* 1980 **46** 457
- [11] - Mauz J. and Mirsky K., *Chem.Phys.* 1980 **46** 445
- [12] - Bernades. *Phys.Rev.* 1958 **112** 1534
- [13] - Mirskaya K.V, Koslova I.E. and Bereznitskay V.F.,
Phys Stat. Sol(B). 1974 **62** 291
- [14] - Kitaisorodsky A.I., Mirskaya K.V. and Nauchitel V.V.,
Soviet. Phys. Crystallog. 1971 **14** 769
- [15] - Papousek D. "Molecular Vibrational-Rotational Spectra"
(Elsevier Scientific Publishing Amsterdam 1982)
- [16] - Hirota E., Endo Y., Saito S. and Duncan J.L., *Mol J.. Spect.*
1981 **89** 285
- [17] - Barret C.S. and Meyer L., *Chem.Phys.* 1964 **41** 1048 ;
Phys. Rev. 1966 **150** 703
- [18] - Allouche A. et Pourcin J., en Publication *J.Mol.Spect.* 1990

- [19] - Kakou R. *thèse de l'université Marseille* 1990
- [20] - Jones L.H., Ekberg S.A., Swanson B.L. *J.Chem.Phys.* 1986 **85** 3203
- [21] - Weiss S. and Leroi G.E., *J. Chem.Phys.* 1936 **48** 962
- [22] - Susskind J., *Mol J. Spect.* 1974 **49** 331
- [23] - Moazzen-Ahmadi N. et al, *J.Chem. Phys.* 1988 **88** 563
- [24] - Hirota E., Endo Y. and Saito S., *Mol J. Spect.* 1979 **71** 1183