



**HAL**  
open science

# Étude d'ensemble des spectres Raman des molécules pentatomiques tétraédriques. II

Marie-Louise Delwaulle, Félix François

► **To cite this version:**

Marie-Louise Delwaulle, Félix François. Étude d'ensemble des spectres Raman des molécules pentatomiques tétraédriques. II. *Journal de Physique et le Radium*, 1946, 7 (2), pp.53-58. 10.1051/jphys-rad:019460070205300 . jpa-00233954

**HAL Id: jpa-00233954**

**<https://hal.science/jpa-00233954>**

Submitted on 4 Feb 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**ÉTUDE D'ENSEMBLE DES SPECTRES RAMAN  
DES MOLÉCULES PENTATOMIQUES TÉTRAÉDRIQUES. II**

Par M<sup>lle</sup> MARIE-LOUISE DELWAULLE et M. FÉLIX FRANÇOIS.  
Faculté des Sciences de Lille.

**II. — Classification des raies et évolution des fréquences.**

Pour la résolution de ces deux problèmes, la connaissance du facteur de dépolarisation des raies joue un rôle primordial, l'étude de l'absorption infrarouge rend aussi de grands services. Il est bon d'aborder ces deux problèmes en même temps : le dédoublement d'une raie quand on passe d'un modèle à un autre démontre évidemment qu'elle était dégénérée dans le premier spectre. Il est également important de comparer des séries de spectres de composés homologues. Enfin l'existence de cas particuliers, faciles à interpréter, peut quelquefois servir de guide pour les cas plus difficiles.

**1. Molécules AX<sub>4</sub>. Symétrie T<sub>d</sub>.** — Le spectre comporte quatre raies : une simple, deux triplement dégénérées, une doublement dégénérée. La classification des raies de ce modèle ne présente aucune difficulté. L'étude du facteur de dépolarisation des raies et de l'absorption infrarouge permet l'attribution des quatre fréquences. On pourrait aussi, si ces mesures s'avéraient difficiles, déterminer la nature des dégénérescences en les faisant cesser. Par exemple l'étude du spectre de CCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> permettrait, si c'était nécessaire, de classer les fréquences de CCl<sub>4</sub> et de CBr<sub>4</sub> : deux fréquences 154 et 174 sont comprises entre 128 (CBr<sub>4</sub>) et 217 (CCl<sub>4</sub>), ces deux raies sont donc doublement dégénérées; trois fréquences : 230, 241, 261, sont comprises entre 182 (CBr<sub>4</sub>) et 313 (CCl<sub>4</sub>), ces deux raies sont triplement dégénérées.

L'examen du tableau de Kohlrausch (Tableau I) [1] montre que si l'on excepte les composés de l'hydrogène et du deutérium, l'ordre des quatre fréquences reste toujours le même. Rien ne change de ce point de vue si l'on passe de CBr<sub>4</sub>, où X est plus lourd que A, à SnCl<sub>4</sub> où c'est l'inverse. Quand on conserve le même atome X on peut même, comme le montre la figure 1, tracer pour une même famille une courbe, masse atomique, fréquences qui est régulière [1]. Ceci bien entendu si la configuration électronique reste du même type pour les éléments envisagés. Nous avons vu en effet que les spectres de TiCl<sub>4</sub> et de ZrCl<sub>4</sub>

se distinguaient de ceux des autres tétrachlorures de la famille du carbone.

**2. Modèle AX<sub>3</sub>Y. Symétrie C<sub>3v</sub>.** — Le spectre comporte six fréquences dont trois sont polarisées. Il dérive de celui du tétraèdre régulier par le passage



Les trois fréquences polarisées sont :  $\delta_3$ ,  $\nu_1$ ,  $\nu_4$ . Aucune difficulté ne se rencontre pour identifier  $\delta_3$  et  $\nu_1$  qui sont toujours fines, intenses et très polarisées.

$\nu_4$ , au contraire, est en général large, pas très intense, pas très polarisée, et il peut être difficile de la distinguer de  $\nu_{2,3}$  également large et pas très intense.

Si l'on élimine momentanément les molécules où X, Y = H, D il est facile, connaissant les spectres de AX<sub>4</sub> et de AY<sub>4</sub> d'observer, quand on passe aux spectres de AX<sub>3</sub>Y et de AXY<sub>3</sub>, les dédoublements conduisant à  $\delta_3$  et  $\delta_{4,5}$  d'une part et à  $\nu_{2,3}$  et  $\nu_4$  d'autre part. Aucune difficulté donc pour classer  $\delta_{1,2}$ ,  $\delta_3$ ,  $\delta_{4,5}$ ,  $\nu_1$ . Pour  $\nu_4$  et  $\nu_{2,3}$  des difficultés se sont rencontrées pour les spectres de CBr<sub>3</sub>Cl et de CCl<sub>3</sub>Br où les facteurs de dépolarisation de ces raies sont pratiquement les mêmes. La comparaison de tous les autres spectres de ce type, pour lesquels l'attribution est facile, nous a montré que, lors du passage de AX<sub>4</sub> à AX<sub>3</sub>Y, si Y est plus lourd que X, on a la disposition  $\nu_4$ ,  $\nu_{2,3}$ , et que l'ordre inverse s'observe si Y est plus léger que X. En général d'ailleurs, la fréquence  $\nu_{2,3}$  de AX<sub>3</sub>Y est peu différente de la fréquence  $\nu_{2,3,4}$  de AX<sub>4</sub>. Il est donc normal qu'un alourdissement de la molécule donne une fréquence  $\nu_4$  qui, par rapport à  $\nu_{2,3,4}$ , se rapproche de l'excitatrice et que l'inverse s'observe lors d'un allègement. On se reportera par exemple [1] au tableau des fréquences des chlorobromures de silicium et d'étain ainsi qu'à CBr<sub>3</sub>F et CCl<sub>3</sub>F. Tant qu'il n'y a ni H, ni D dans la molécule l'ordre de  $\delta_{1,2}$ ,  $\delta_3$ ,

$\delta_{4,5}$ ,  $\nu_1$  reste le même quels que soient l'halogène et l'atome central pour tous les exemples étudiés.

*Cas particulier* :  $AX_3H$  et  $AX_3D$ . — La légèreté de H ou D entraîne une modification dans l'ordre des fréquences. Si l'on se reporte au spectre de ces types on voit que la seule difficulté est de distinguer  $\nu_{2,3}$  et  $\delta_{4,5}$ . On y arrive facilement en considérant, comme nous l'avons exposé plus haut [1], qu'au groupement  $AX_3$  s'adjoignait l'atome Y apportant les fréquences  $\nu_4$  et  $\delta_{4,5}$ . Il suffit alors de comparer, soit les spectres de  $AX_3Y$  et de  $AZ_3Y$  pour y chercher deux fréquences presque identiques; ou bien on comparera  $AX_3H$  et  $AX_3D$  et l'on cherchera les deux seules raies très perturbées par cette transformation. Pour les exemples cités : composés du silicium et du carbone, l'ordre des six fréquences reste le même. En particulier, comme il fallait s'y attendre, on a l'ordre  $\nu_{2,3}$ ,  $\nu_4$ .

3. **Modèles  $AX_2Y_2$ ,  $AX_2YZ$ ,  $AXYZT$ .** — Pour ces modèles il n'y a plus de dégénérescence et les spectres doivent comporter neuf fréquences.

**MODÈLE  $AX_2YZ$ .** — Le spectre doit comporter six fréquences polarisées. Parmi les exemples que nous avons étudié nous pouvons distinguer deux cas :

a. *Y est plus léger que X et Z.* — On considérera l'évolution des fréquences pour la suite des spectres de :  $AYX_3$ ,  $AYX_2Z$ ,  $AYXZ_2$ ,  $AYZ_3$ . Du point de vue théorique, puisque l'élément Y est le plus léger, on peut considérer les groupements  $AX_2Z$  et  $AXZ_2$  dérivant, les dégénérescences étant supprimées, du groupe  $AX_3$ . A ces groupes s'ajouterait ensuite l'atome Y avec ses fréquences propres. On aurait donc l'évolution

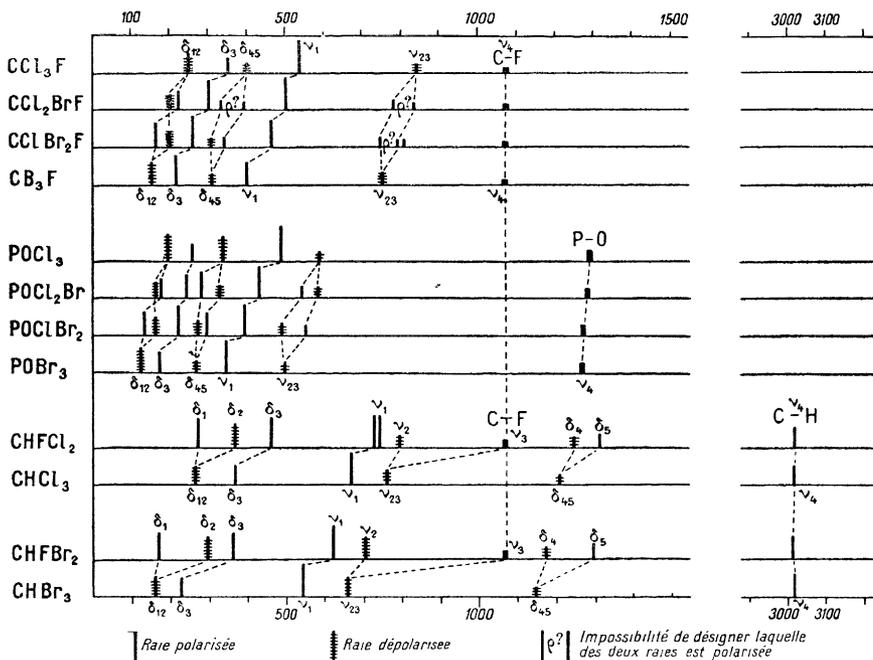
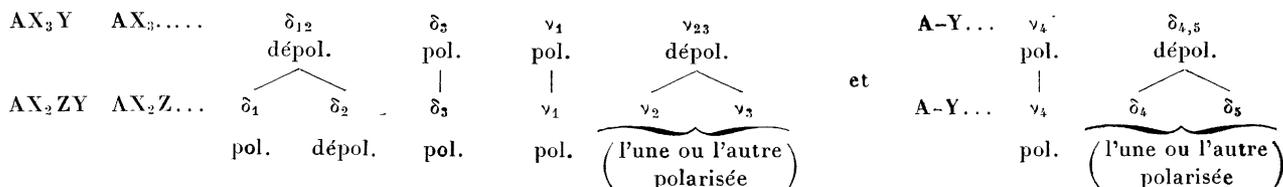


Fig. 6.

Les fréquences de l'atome Y peuvent varier dans une certaine mesure d'une molécule à une autre. Nous en avons donné des exemples [1] dans différents paragraphes : raies C-H, C-D, Si-H, Si-D, C-F, P-O.

Mais ces considérations permettent cependant d'établir sans ambiguïté une différence de signification entre  $\delta_3$  et  $\delta_4$ ,  $\delta_3$  et entre  $\nu_4$  et  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  pour  $AX_2YZ$ . C'est la même que celle qui existait

entre  $\delta_3$  et  $\delta_{1,3}$  et entre  $\nu_1$  et  $\nu_{2,3}$  dans  $AX_3Y$ .

Les résultats expérimentaux vont venir corroborer pleinement ce point de vue.

Nous avons deux exemples complets : l'un, celui des oxychlorobromures de phosphore pour lequel aucune anomalie n'est à relever en ce qui concerne le nombre de raies polarisées; l'autre, celui des fluorochlorobromures de carbone pour lequel on peut relever quelques anomalies de ce point de vue. Enfin nous avons des exemples pour lesquels nous n'avons étudié complètement qu'une partie seulement des passages : par exemple  $H\text{CBr}_3$  et  $\text{HCFBr}_2$  ou  $\text{HCCl}_3$  et  $\text{HCCl}_2\text{F}$ , etc. La figure 6 où les raies sont figurées à leur place a pour but de montrer, d'une façon plus suggestive que les tableaux de fréquences, un certain nombre de ces évolutions. La comparaison de tous ces exemples conduit aux conclusions suivantes : l'ordre des fréquences reste le même quand on passe du type  $C_{3v}$  au type  $C_s$ . On suit en particulier très bien le dédoublement de chacune des fréquences dégénérées. On constate sans ambiguïté, puisque ces raies sont faciles à suivre d'un spectre à l'autre, que les raies polarisées dans  $C_{3v}$  le restent dans  $C_s$ . Il en résulte que chaque raie dégénérée doit donner une raie polarisée et une raie dépolarisée; la classification est très simple lorsqu'il n'y a pas d'anomalie. Les exemples en sont assez nombreux pour qu'ils nous permettent de faire certaines remarques qui nous serviront pour les cas douteux. Examinons

l'évolution de chacune des fréquences dégénérées : la fréquence  $\delta_{1,2}$  se dédouble en deux fréquences dont l'une  $\delta_1$  est polarisée, et l'autre  $\delta_2$  dépolarisée. La comparaison des modèles  $C_{3v}$  et  $C_s$  (se reporter aux petits tableaux de l'introduction) [1] montre que la signification de ces deux raies est nettement différente. A part le spectre de  $\text{CHCl}_2\text{Br}$  où l'on ne trouve qu'une seule fréquence au lieu de deux, dans tous les autres cas on peut toujours distinguer les deux fréquences. On constate que  $\delta_1$  est toujours la plus intense, elle est la première du spectre si Z est plus léger que X et la seconde dans le cas contraire. On a donc une inversion dans l'ordre des deux fréquences quand on passe de  $\text{AYX}_2\text{Z}$  à  $\text{AYXZ}_2$ , puisqu'on remplace alors dans  $\text{AYZ}_3$  l'atome Z par l'atome X plus lourd que lui. La fréquence  $\delta_{1,3}$  se dédouble en deux fréquences de signification analogue. L'une des fréquences garde à peu près la valeur de  $\delta_{4,5}$  et elle est comme celle-ci dépolarisée. L'autre s'écarte ou s'approche de l'excitatrice suivant que Z est plus léger ou plus lourd que X. Il y a donc inversion de l'ordre : polarisation, dépoliarisation ou l'inverse quand on passe de  $\text{XAY}_2\text{Z}$  à  $\text{AYXZ}_2$ . C'est le changement du miroir  $\sigma_x$  en  $\sigma_v$  qui détermine cette inversion. On peut donc laisser l'ordre  $\delta_4, \delta_5$  le même pour les deux molécules. Les mêmes considérations se retrouvent point par point pour les deux fréquences  $\nu_2$  et  $\nu_3$  qui dérivent de  $\nu_{2,3}$ .

Sans préjuger de l'ordre des fréquences dans  $\text{AYX}_3$ , on aura donc toujours si  $X > Z$  (Tableau XXI) :

TABLEAU XXI.

|                              |                           |                    |                          |                 |                       |                 |
|------------------------------|---------------------------|--------------------|--------------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|
| $\text{AYX}_3 \dots$         | $\delta_{1,2}$<br>dépol.  | $\delta_3$<br>pol. | $\delta_{1,3}$<br>dépol. | $\nu_1$<br>pol. | $\nu_{2,3}$<br>dépol. | $\nu_4$<br>pol. |
| $\text{AYX}_2\text{Z} \dots$ | $\delta_1$ dépol.<br>pol. | pol.               | dépol. pol.              | pol.            | dépol. pol.           | pol.            |
| $\text{AYXZ}_2 \dots$        | dépol. pol.               | pol.               | pol. dépol.              | pol.            | pol. dépol.           | pol.            |
| $\text{AYZ}_3 \dots$         | $\delta_{1,2}$<br>dépol.  | $\delta_3$<br>pol. | $\delta_{4,5}$<br>dépol. | $\nu_1$<br>pol. | $\nu_{2,3}$<br>dépol. | $\nu_4$<br>pol. |

**b. X est le plus léger.** — Pour rattacher le modèle  $C_s$  au modèle  $C_{3v}$ , il faudrait considérer une série où le nombre d'atomes légers varierait de 3 à 2, à 1, à 0. Par exemple la série  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_2\text{BrCl}$ ,  $\text{CHBrCl}_2$ ,  $\text{CBrCl}_3$ . L'ordre des fréquences serait profondément modifié quand on passerait d'un des spectres au suivant et le problème de l'évolution des fréquences deviendrait trop compliqué. Nous n'avons étudié comme exemple que des molécules  $\text{CH}_2\text{YZ}$ . La discussion de ce modèle a été faite dans le paragraphe des dérivés dihalogénés du méthane [1] : sept

fréquences sur neuf sont faciles à attribuer. Nous y reviendrons, après avoir classé les fréquences des molécules  $\text{AX}_2\text{Y}_2$ , pour montrer comment on peut passer de  $\text{CH}_2\text{YZ}$  (symétrie  $C_s$ ) à  $\text{CHY}_3$  (symétrie  $C_{3v}$ ).

**MOLECULES  $\text{AXYZT}$ .** — Toutes les fréquences doivent être polarisées. Elles le sont effectivement dans le seul exemple étudié  $\text{CHFClBr}$ . Pour classer les fréquences il faut encadrer ce spectre entre ceux de molécules voisines ici  $\text{CHFCl}_2$  et  $\text{CHFBr}_2$ . On

suivra alors chaque fréquence. Des renseignements intéressants sont d'ailleurs obtenus par la mesure des intensités des raies, de leur largeur, du facteur de dépolarisation qui, bien que toujours inférieur à 6/7 varie quand même pratiquement dans le même sens que pour les raies correspondantes des spectres des molécules voisines (Tableau XII) [1].

MODÈLE AX<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>, SYMÉTRIE C<sub>2v</sub>. — Quatre fré-

|                                      |                |                |                |                       |                |                |                       |                |                |
|--------------------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------|----------------|----------------|-----------------------|----------------|----------------|
| AX <sub>2</sub> Y <sub>2</sub> ..... | δ <sub>1</sub> | δ <sub>2</sub> | δ <sub>3</sub> | δ <sub>4</sub>        | δ <sub>5</sub> | ν <sub>1</sub> | ν <sub>2</sub>        | ν <sub>3</sub> | ν <sub>4</sub> |
|                                      | pol.           | dépol.         | pol.           | dépol.                | dépol.         | pol.           | dépol.                | dépol.         | pol.           |
| AX <sub>2</sub> YZ.....              | δ <sub>1</sub> | δ <sub>2</sub> | δ <sub>3</sub> | δ <sub>4</sub>        | δ <sub>5</sub> | ν <sub>1</sub> | ν <sub>2</sub>        | ν <sub>3</sub> | ν <sub>4</sub> |
|                                      | pol.           | dépol.         | pol.           | l'une ou l'autre pol. |                | pol.           | l'une ou l'autre pol. |                | pol.           |

Ceci quelles que soient les valeurs relatives des masses de X, Y, Z, mais sans préjuger de la position relative des différentes fréquences.

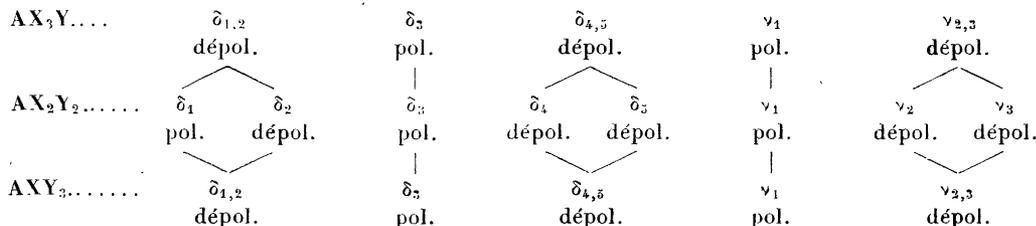
En particulier les quatre fréquences polarisées dans AX<sub>2</sub>Y<sub>2</sub> sont celles qui le sont à la fois dans AX<sub>2</sub>YZ de miroir σ<sub>x</sub> et AXTY<sub>2</sub> de miroir σ<sub>y</sub>. Il n'y a pas de difficulté à distinguer d'une façon théorique : d'une part, δ<sub>1</sub> (pol.) et δ<sub>2</sub> (dépol.) qui n'ont pas du tout la même signification dans C<sub>2v</sub>, d'autre part, δ<sub>3</sub> des deux fréquences à signification analogie δ<sub>4</sub> et δ<sub>5</sub> et enfin, pour la même raison, ν<sub>4</sub> de ν<sub>2</sub> et ν<sub>3</sub>. Nous allons voir maintenant comment par l'intermédiaire du modèle C<sub>3v</sub>

quences doivent être polarisées. On cherchera à rattacher ce modèle soit à AX<sub>3</sub>Y, soit plutôt à AX<sub>2</sub>YZ pour éviter d'introduire un axe ternaire.

PASSAGE DE AX<sub>2</sub>Y<sub>2</sub> A AX<sub>3</sub>YZ. — Le modèle C<sub>2v</sub> se rattache sans aucune difficulté au modèle C<sub>3v</sub>. Il suffit de se reporter aux petits tableaux donnés au début de ce mémoire [1] pour en déduire l'évolution des fréquences :

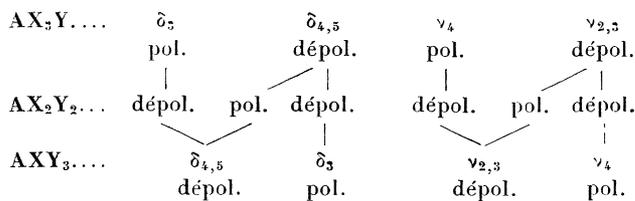
on peut passer du modèle C<sub>2v</sub> au modèle C<sub>3v</sub>.

PASSAGE DE AX<sub>2</sub>Y<sub>2</sub> AU MODÈLE C<sub>3v</sub>. — Appelons Y l'élément le plus léger des atomes situés au sommet du tétraèdre. Considérons la molécule AX<sub>2</sub>YZ, telle que Z soit lui aussi plus lourd que Y. Nous avons vu plus haut qu'il était facile de suivre l'évolution des spectres quand on passe de cette molécule à AX<sub>3</sub>Y. Il suffira donc de passer par l'intermédiaire de AX<sub>2</sub>YZ pour rattacher AX<sub>2</sub>Y<sub>2</sub> à AX<sub>3</sub>Y. Ceci quel que soit l'atome léger Y. Si nous supposons maintenant que Y ne représente ni H, ni D nous savons passer de AX<sub>3</sub>Y à AXY<sub>3</sub>, nous encadrerons donc AX<sub>2</sub>Y<sub>2</sub> entre AX<sub>3</sub>Y et AXY<sub>3</sub>



ceci sans préjuger de l'ordre des fréquences.

C'est la classification qu'on trouve exposée par Langseth [2] et par Lecomte [3]. C'est celle que nous avons toujours adoptée. Il y a lieu en ce qui concerne la partie ayant trait à δ<sub>3</sub>, δ<sub>4</sub>, δ<sub>5</sub> et ν<sub>2</sub>, ν<sub>3</sub>, ν<sub>4</sub> de rectifier la classification proposée par Kahovec [4] qui indiquait :



On peut de plus passer d'un modèle C<sub>s</sub> contenant deux atomes également légers au modèle C<sub>3v</sub>, ce qui n'avait pas été possible dans le paragraphe précédent.

PASSAGE DE AXTY<sub>2</sub> À AX<sub>3</sub>Y (Y PLUS LÉGER QUE X ET T). — On sait passer de AX<sub>2</sub>Y<sub>2</sub> à AXTY<sub>2</sub> pour lequel T est comme X supérieur à Y. On considérera alors la suite pour laquelle aucun passage ne présente de difficulté : AXTY<sub>2</sub>, AX<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>, AX<sub>3</sub>Y.

ATTRIBUTION DES FRÉQUENCES POUR LA MOLÉCULE AX<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>. — a. La molécule ne contient ni H, ni D. — Il suffit de se reporter par exemple [1] aux tableaux donnant les fréquences des différents chlorobromures de carbone, de silicium (étudiés complètement), d'étain et de titane (spectres incomplets) et à celui de CF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. On n'a aucune difficulté, les spectres étant encadrés par ceux des molécules AX<sub>3</sub>Y et AXY<sub>3</sub>, à distinguer les ensembles : δ<sub>1</sub>, δ<sub>2</sub>; δ<sub>3</sub>, δ<sub>4</sub>, δ<sub>5</sub>; ν<sub>1</sub>; ν<sub>2</sub>, ν<sub>3</sub>, ν<sub>4</sub>.

δ<sub>1</sub>, δ<sub>2</sub>. — Dans les spectres de CCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> et de SiCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> ces deux fréquences sont très voisines. Le coefficient de dépolarisation est le même et ne peut servir à

les distinguer. Pour  $\text{CF}_2\text{Br}_2$  ces raies sont plus écartées et la classification est facile : c'est la première et la plus forte qui est polarisée. Dans  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  et  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , où  $\delta_1$  et  $\delta_2$  sont encore beaucoup plus écartées, on a aussi l'ordre :  $\delta_1$  (F) (pol.),  $\delta_2$  (f) (dépol.). Dans  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$  et  $\text{SiCl}_2\text{Br}_2$  d'ailleurs c'est aussi la raie la plus forte qui est la première. Enfin dans les molécules  $\text{AX}_2\text{YZ}$  où l'une seulement des deux fréquences doit être aussi polarisée, c'est toujours la plus intense qui a ce caractère. Il semble donc qu'on doive retenir l'ordre  $\delta_1, \delta_2$ . L'écart entre ces deux fréquences diminue quand A s'alourdit : 20 pour  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$ , 11 pour  $\text{SiCl}_2\text{Br}_2$ . Il augmente rapidement si, pour A et Y fixes, la masse atomique de X diminue : 116 pour  $\text{CF}_2\text{Br}_2$ , 818 pour  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ .

$\delta_3, \delta_4, \delta_5$ . — On sait que  $\delta_3$  est la seule polarisée, les deux autres dépolarisées ont des significations analogues entre elles.  $\delta_3$  est facile à identifier. On

constate qu'elle est toujours la plus forte, qu'elle est très polarisée et qu'elle se situe toujours entre les autres.

$\nu_1$ . — Elle est en général très fine, très forte et très polarisée.

$\nu_2, \nu_3, \nu_4$ . — La fréquence  $\nu_4$  est la seule polarisée, elle se distingue bien des autres. Ces trois raies sont en général assez larges et peu intenses.  $\nu_4$  est toujours entre les deux autres.

*b. Molécule contenant deux atomes très légers; exemple d'évolution des fréquences quand on passe d'un modèle à un autre.* — Nous avons particulièrement étudié le spectre de  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ . Nous avons discuté l'attribution des fréquences de ce spectre au paragraphe concernant les dérivés dihalogénés du méthane [1]. Nous suivrons ici l'évolution des fréquences  $\delta_1, \delta_3, \nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$  pour les spectres des molécules :  $\text{CH}_2\text{BrCl}, \text{CH}_2\text{Br}_2, \text{CHFBr}_2, \text{CHBr}_3$ .

TABLEAU XXII.

|                                |   |                             |                           |                          |   |                            |                              |                            |                         |
|--------------------------------|---|-----------------------------|---------------------------|--------------------------|---|----------------------------|------------------------------|----------------------------|-------------------------|
| $\text{CH}_2\text{BrCl}$ ..... | Group <sup>t</sup> C $\begin{cases} \text{Br} \\ \text{Cl} \end{cases}$ | $\delta_1$<br>227<br>pol.   | $\nu_1$<br>602<br>pol.    | $\nu_2$<br>728<br>pol.   | Group <sup>t</sup> C $\begin{cases} \text{H} \\ \text{H} \end{cases}$ | $\delta_5$<br>1404<br>pol. | $\nu_4$<br>2984<br>pol.      | $\nu_3$<br>3050<br>dépol.  |                         |
| $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ..... | Group <sup>t</sup> C $\begin{cases} \text{Br} \\ \text{Br} \end{cases}$ | $\delta_1$<br>174<br>pol.   | $\nu_1$<br>576<br>pol.    | $\nu_2$<br>639<br>dépol. | Group <sup>t</sup> C $\begin{cases} \text{H} \\ \text{H} \end{cases}$ | $\delta_3$<br>1390<br>pol. | $\nu_4$<br>2988<br>pol.      | $\nu_4$<br>3060<br>dépol.  |                         |
| $\text{CHFBr}_2$ .....         | Group <sup>t</sup> C $\begin{cases} \text{Br} \\ \text{Br} \end{cases}$ | $\delta_1$<br>172<br>pol.   | $\nu_1$<br>620<br>pol.    | $\nu_2$<br>707<br>dépol. | Group <sup>t</sup> C $\begin{cases} \text{H} \\ \text{F} \end{cases}$ | $\delta_3$<br>359<br>pol.  | $\nu_4$<br>3015<br>pol.      | $\nu_3$<br>1063<br>pol.    |                         |
| $\text{CHFBr}_2$ {             | $\delta_1$<br>172<br>pol.   | $\delta_2$<br>296<br>dépol. | $\delta_3$<br>359<br>pol. | $\nu_1$<br>620<br>pol.   | $\nu_2$<br>704<br>dépol.  | $\nu_3$<br>1063<br>pol.    | $\delta_4$<br>1171<br>dépol. | $\delta_5$<br>1295<br>pol. | $\nu_4$<br>3015<br>pol. |
| $\text{CHBr}_3$ ... {          | $\rho$ .....  | 154                         | 222                       | 539                      | 655   | 1144                       | 3021                         |                            |                         |
|                                | $\delta_{12}$   | 0,77                        | 0,11                      | 0,06                     | 0,53  | 6/7                        | 0,24                         |                            |                         |
|                                |   | $\delta_3$                  | $\nu_1$                   | $\nu_2$                  | $\delta_{45}$   | $\nu_4$                    |                              |                            |                         |

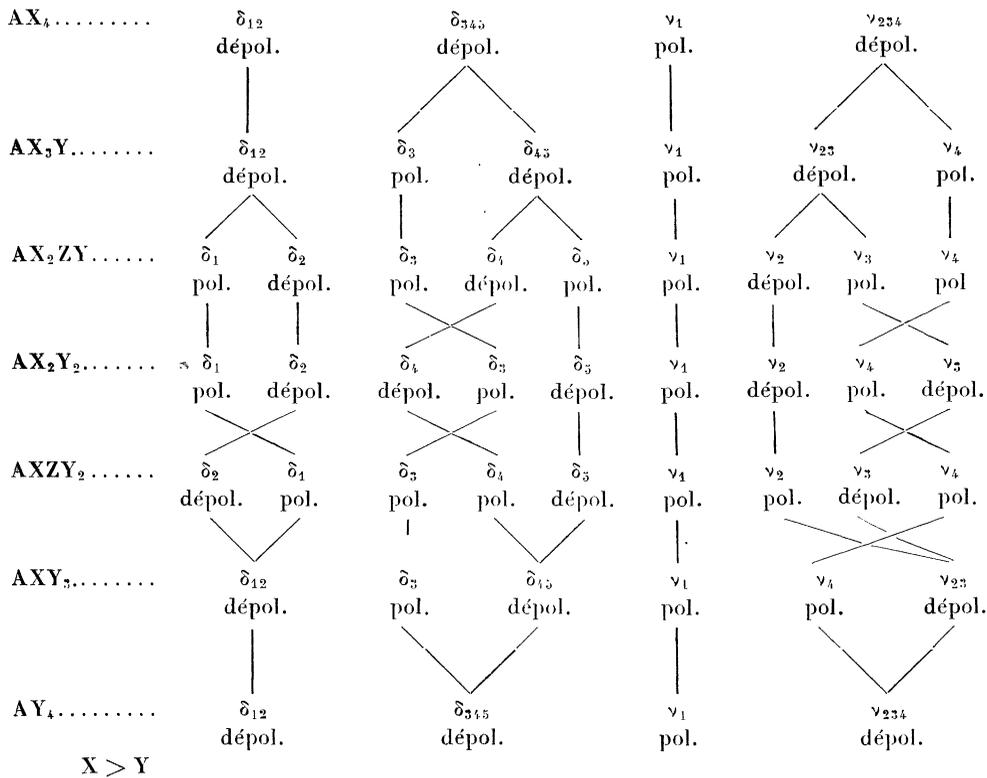
Les fréquences du groupement  $\text{CH}_2$  sont faciles à identifier puisqu'elles sont communes à tous les dérivés dihydrogénés. Le point le plus délicat est le passage de ces fréquences à celles de  $\widehat{\text{HCF}}$ . Les deux vibrations de valence sont bien choisies puisqu'elles représentent précisément la raie C—H trouvée pour tous les composés monohydrogénés et la raie C—F trouvée pour tous les composés monofluorés. Pour conserver à  $\nu_4$  et  $\nu_3$  la même signification que dans  $\text{CH}_2$  il suffit de considérer que c'est l'atome F qui est remplacé par H, c'est donc la raie 1063 qui passe de polarisée à dépolarisée et elle doit s'appeler  $\nu_3$ . La raie 3015 de  $\text{CHFBr}_2$  correspond sans ambiguïté à 3021 de  $\text{CHBr}_3$ . On a donc suivi la raie  $\nu_4$  de  $\text{CHBr}_3$  à  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  puis à  $\text{CH}_2\text{BrCl}$ . Pour le choix de  $\delta_3$  dans le spectre de  $\text{CHFBr}_2$  il suffit de remarquer qu'elle représente

une vibration de déformation polarisée. On pourrait donc hésiter entre 359 et 1295. La fréquence de déformation devant être plus faible que les fréquences de valence c'est bien 359 qu'il fallait choisir. La signification de  $\delta_3$  est bien la même pour  $\text{CHFBr}_2, \text{CH}_2\text{Br}_2, \text{CH}_2\text{BrCl}$ . Comme le passage de  $\text{CHFBr}_2$  à  $\text{CHBr}_3$  est facile à suivre, on a donc homologué  $\delta_3$  dans  $\text{CHBr}_3, \text{CH}_2\text{Br}_2, \text{CH}_2\text{BrCl}$ .

**4. Tableau général de l'évolution des fréquences.** — Nous terminons ce travail par un tableau général (Tableau XXIII) indiquant l'évolution des fréquences lorsqu'on passe d'un modèle à un autre pour toutes les molécules tétraédrique à cinq atomes.

Ce tableau est général quant à l'évolution des fréquences, avec la réserve suivante : nous excluons

TABLEAU XXIII.



pour l'instant les dérivés contenant trois et quatre atomes d'hydrogène que nous n'avons pas étudiés.

En ce qui concerne l'ordre des fréquences rencontrées, il correspondrait par exemple à X = Br; Y = Cl; Z = F.

Pour placer AXYZT il faudrait le situer entre AXTZ<sub>2</sub> et AXTY<sub>2</sub>.

En terminant nous remercions vivement M. le Professeur Cabannes pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail et pour les discussions fructueuses que nous avons eues avec lui.

Manuscrit reçu le 19 novembre 1945.

BIBLIOGRAPHIE.

- |   |  |
|---|--|
| [1] M. L. DELWAULLE et F. FRANÇOIS, <i>J. de Physique</i> , 1946, <b>7</b> , p. 15.<br>[2] LANGSETH, <i>Z. Physik</i> , 1931, <b>72</b> , p. 350. | [3] LECOMTE, <i>Annales de Physique</i> , 11 <sup>e</sup> série, 1941, <b>15</b> , p. 258.<br>[4] KAHOVEC, <i>Z. physikalische Chemie</i> , B, 1941, <b>48</b> , p. 188. |
|---|--|