

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Claude CERF



METHODE DE PREVISION DES FREQUENCES  
DE VIBRATION D'HALOGENURES MIXTES :  
justification d'un nouveau modèle moléculaire

Membres du Jury : MM. J. TILLIEU, Président  
J. HEUBEL, Examineur  
M. DELHAYE, Examineur  
E. WENDLING, Membre invité  
G. FLEURY, Membre invité

Soutenue le 23 Mai 1972



|                           |                           |
|---------------------------|---------------------------|
| GEHU Jean-Marie           | Institut Agricole         |
| GLACET Charles            | Chimie Organique          |
| GONTIER Gérard            | Mécanique                 |
| GUILLAUME Jean            | Biologie Végétale         |
| HEUBEL Joseph             | Chimie Minérale           |
| JOLY Robert               | Biologie Animale (Amiens) |
| Mme LENOBLE Jacqueline    | Physique Expérimentale    |
| MM. LOMBARD Jacques       | Sociologie                |
| MONTARIOL Frédéric        | Chimie Appliquée          |
| MONTREUIL Jean            | Chimie Biologie           |
| POUZET Pierre             | Informatique              |
| Mme SCHWARTZ Marie-Hélène | Analyse Supérieure        |
| MM. TILLIEU Jacques       | Physique Théorique        |
| TRIDOT Gabriel            | Chimie                    |
| VAILLANT Jean             | Mathématiques             |
| VIDAL Pierre              | Automatique               |
| VIVIER Emile              | Biologie Animale          |
| WERTHEIMER Raymond        | Physique                  |

*PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL*

|                    |                               |
|--------------------|-------------------------------|
| MM. BOUISSET Simon | Physiologie Animale           |
| DELHAYE Michel     | Chimie                        |
| FLATRES Pierre     | Géographie                    |
| LEBRUN André       | Electronique                  |
| LINDER Robert      | Botanique                     |
| LUCQUIN Michel     | Chimie Physique               |
| PARREAU Michel     | Mathématiques Appliquées      |
| PRUDHOMME Rémy     | Droit et Sciences Economiques |
| SCHILTZ René       | Physique                      |

*PROFESSEURS SANS CHAIRE*

|                      |                 |
|----------------------|-----------------|
| MM. BELLET Jean      | Physique        |
| BILLARD Jean         | Physique        |
| BODARD Marcel        | Botanique       |
| BOILLET Pierre       | Physique        |
| DERCOURT Jean-Michel | Géologie        |
| DEVRAINNE Pierre     | Chimie Minérale |
| GOUDMAND Pierre      | Chimie Physique |
| GRUSON Laurent       | Mathématiques   |
| GUILBAULT Pierre     | Biologie        |
| LACOSTE Louis        | Biologie        |
| LANDAIS Jean         | Chimie          |
| LEHMANN Daniel       | Mathématiques   |
| LOUCHEUX Claude      | Chimie          |
| MAES Serge           | Physique        |
| Mlle. MARQUET Simone | Mathématiques   |
| MM. MONTEL Marc      | Physique        |
| PANET Marius         | I.E.E.A.        |
| PROUVOST Jean        | Minéralogie     |

MAITRES DE CONFERENCES (et Chargés de fonctions)

|                          |                                   |
|--------------------------|-----------------------------------|
| MM. ADAM Michel          | Economie Politique                |
| ANDRE Charles            | Sciences Economiques              |
| ANGRAND Jean-Pierre      | Géographie                        |
| ANTOINE Philippe         | Mathématiques                     |
| AUBIN Thierry            | Mathématiques                     |
| BART André               | Biologie                          |
| BEGUIN Paul              | Mécanique des Fluides             |
| BKOUCHE Rudolphe         | Mathématiques                     |
| BOILLY Fénoni            | Biologie                          |
| BONNEMAIN Jean-Louis     | Biologie Végétale                 |
| BONNOT Ernest            | Biologie Végétale                 |
| BRUYELLE Pierre          | Géographie et Aménagement Spatial |
| CAPURON Alfred           | Biologie Animale                  |
| CARREZ Christian         | I.E.E.A.                          |
| CORDONNIER Vincent       | Informatique                      |
| CORTOIS Jean             | Physique                          |
| COULON Jean              | I.E.E.A.                          |
| DEBRABANT Pierre         | Sciences Appliquées               |
| DOUKHAN Jean-Claude      | Physique                          |
| DRIEUX Baudouin          | I.E.E.A.                          |
| DYMENT Arthur            | Mathématiques                     |
| ESCAIG Bertrand          | Physique                          |
| FONTAINE Jacques         | Génie Electrique                  |
| FROELICH Daniel          | Sciences Appliquées               |
| GAMBLIN André            | Géographie                        |
| GOBLOT Rémi              | Mathématiques                     |
| GOSSELIN Gabriel         | Sociologie                        |
| GRANELLE Jean-Jacques    | Sciences Economiques              |
| HERMAN Maurice           | Physique                          |
| HUARD DE LA MARRE Pierre | I.E.E.A.                          |
| JOURNAL Gérard           | Sciences Appliquées               |
| Mlle KOSMANN Yvette      | Mathématiques                     |
| MM KREMBEL Jean          | Chimie                            |
| LABLACHE COMBIER Alain   | Chimie                            |
| LAURENT François         | Automatique                       |
| LAVAGNE Pierre           | Sciences Economiques Et Sociales  |
| Mlle LEGRAND Denise      | Mathématiques                     |
| Mlle LEGRAND Solange     | Mathématiques                     |
| Mme LEHMANN Josiane      | Mathématiques                     |
| MM LENTACKER Firmin      | Géographie et Aménagement Spatial |
| LEROY Jean-Marie         | Chimie                            |
| LEROY Yves               | Electronique                      |
| LHENAFF René             | Géographie                        |
| LOCQUENEUX Robert        | Physique                          |
| LOUAGE Francis           | Sciences Appliquées               |
| Mme MAILLET Monique      | Sciences Economiques              |
| MM MAIZIERES Christian   | I.E.E.A.                          |
| MALAUSSENA Jean-Louis    | Sciences Economiques et Sociales  |
| MANBRINI Jean            | Biologie                          |
| MERIAUX Emile            | Sciences de la Terre              |
| MESSELYN Jean            | Physique                          |
| MIGEON Michel            | Chimie(Sciences Appliquées)       |
| MUSSCHE Guy              | Sciences Economiques              |
| NICOLE Jacques           | Chimie Analytique                 |
| OLIVEREAU Jean-Michel    | Biologie                          |
| OUZIAUX Roger            | Technologie des Machines          |

|                         |                                  |
|-------------------------|----------------------------------|
| MM. PAQUET Jacques      | Sciences Appliquées              |
| PARSY Fernand           | Mathématiques                    |
| PERROT Pierre           | Chimie                           |
| PONSOLLE Louis          | Chimie                           |
| POVY Jean-Claude        | Sciences Appliquées              |
| RACZY Ladislas          | Physique                         |
| Mme RENVERSEZ Françoise | Sciences Economiques et Sociales |
| MM. ROUSSEAU Jean-Paul  | Physiologie Animale              |
| SALMER Georges          | Radio Electricité Electronique   |
| SEGUIER Guy             | Electronique                     |
| SIMON Michel            | Psychologie                      |
| SLIMA Henri             | Chimie                           |
| SMET Pierre             | Physique                         |
| SOMME Jean              | Géographie                       |
| Mlle SPIK Geneviève     | Chimie Biologie                  |
| MM. TOULOTTE Jean-Marc  | Sciences Appliquées              |
| TREANTON Jean-René      | Sciences Economiques et Sociales |
| VANDORPE Bernard        | Chimie Physique                  |
| VILETTE Michel          | Génie Mécanique                  |
| WATRELOT Michel         | Géologie.                        |

A Mon Père,

*Témoignage de reconnaissance*

A Ma Femme et Mes Enfants

*Témoignage de vive affection,*

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie Raman de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur DELHAYE. Je suis heureux de pouvoir lui exprimer ici toute ma gratitude pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée et pour les grands moyens techniques dont il m'a fait bénéficier.

Qu'il me soit permis de rendre hommage à la mémoire de Mademoiselle le Professeur DELWAULLE dont la bienveillante autorité a éclairé mes débuts dans la recherche scientifique et dont les travaux m'ont inspiré le sujet de cette thèse.

Je remercie Monsieur le Professeur TILLIEU de me faire l'honneur de présider le Jury et d'apporter au présent travail la caution de sa haute autorité scientifique.

Je présente à Monsieur le Professeur HEUBEL ma respectueuse gratitude pour l'aide morale qu'il m'a prodiguée et l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Messieurs les Professeurs WENDLING et FLEURY pour avoir accepté de juger ce travail et m'avoir fait profiter de leur expérience par leurs conseils et encouragements. Je les remercie vivement de m'offrir la perspective d'une collaboration qui m'honore.

Je remercie Madame REMY pour l'aide qu'elle m'a apportée dans la partie programmation, ainsi que Mademoiselle LHOYEZ pour le soin avec lequel elle a mis en forme ce mémoire.

Que mes Collègues, le Personnel Technique du Laboratoire, ainsi que tous ceux de cette Université dont l'amitié m'a été précieuse dans les moments difficiles veuillent bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

## SOMMAIRE

|   |    |
|---|----|
| INTRODUCTION GENERALE.....  | 1  |
| - Partie I : RAPPELS THEORIQUES SUR LE CALCUL DES FREQUENCES DE VIBRATION . -   |    |
| Chapitre I . Principes et définitions.....  | 5  |
| 1. Coordonnées internes utilisées.....  | 7  |
| 2. Coordonnées internes de symétrie .....   | 8  |
| 3. Détermination des matrices G et F.....   | 8  |
| 4. Unités utilisées.....  | 9  |
| Chapitre II. Méthodes de détermination des constantes de force....  | 11 |
| 1. Obtention de données supplémentaires.....  | 12 |
| 2. Simplification de l'expression de la fonction potentielle.....   | 13 |
| 3. Résolution paramétrique.....   | 14 |
| 4. Conclusion.....  | 16 |
| - Partie II. CONSIDERATIONS EMPIRIQUES SUR LES FREQUENCES DE VIBRATION DES HALOGENURES.....                               | 19 |
| Chapitre I. Extension de la règle du produit de TELLER et REDLICH aux halogénures simples                                 |    |
| Introduction.....   | 20 |
| 1. Règle de TELLER et REDLICH.....  | 21 |
| 2. Comparaison entre les fréquences de vibration d'halogénures simples.....   | 21 |
| 3. Conclusions et applications.....   | 35 |
| Chapitre II. Extension de la règle du produit aux halogénures mixtes $AX_n Y_{n'}$  |    |
| 1. Généralités.....   | 39 |
| 2. Première catégorie $r = 0$ .....   | 41 |
| 3. Deuxième catégorie $r \neq 0$ .....  | 45 |
| 4. Applications.....  | 48 |
| 5. Conclusion.....  | 49 |
| Chapitre III. Extension de la règle de la somme aux halogénures mixtes.....   | 55 |
| 1. Energie de point zéro.....   | 56 |
| 2. Propriétés d'additivité de l'énergie de point zéro... 56   |    |
| 3. Application aux halogénures mixtes.....  | 57 |
| Chapitre IV. Relations entre constantes de force d'halogénures simples et mixtes. Problème de la coordonnée de redondance |    |
| 1. Mise en évidence des relations.....  | 61 |
| 2. Problème de la coordonnée de redondance.....   | 64 |
| Conclusion de la deuxième partie.....   | 72 |



|               |  |     |
|---------------|--|-----|
| - Partie III  | METHODE DE PREVISION DES FREQUENCES D'HALOGENURES MIXTES EN OPTIMALISANT LA VALEUR D'UN PARAMETRE....                  | 73  |
| Chapitre I.   | Exposé de la méthode dans le cas des halogénures tétraédriques $AX_nY_{4-n}$ .....                                     | 75  |
|               | 1. Choix du paramètre.....   | 76  |
|               | 2. Expression des constantes de force en fonction du paramètre.....  | 78  |
|               | 3. Zone d'existence du paramètre.....  | 78  |
|               | 4. Principes de la détermination du paramètre.....   | 86  |
| Chapitre II.  | Détermination du paramètre dans le cas des chlorobromométhanes.....  | 90  |
|               | Introduction.....  | 91  |
|               | 1. Expression des constantes de force des halogénures mixtes.....  | 92  |
|               | 2. Calcul des fréquences de vibration des chlorobromométhanes en fonction du paramètre.....                            | 94  |
|               | 3. Application aux spectres Raman.....   | 97  |
|               | 4. Comparaison des résultats obtenus avec ceux d'autres auteurs.....   | 101 |
| Chapitre III. | Cas des halogénures mixtes non fluorés du bore.....  | 105 |
|               | 1. Exposé de la méthode.....   | 106 |
|               | 2. Détermination du paramètre.....   | 108 |
|               | 3. Etude des spectres Raman.....   | 110 |
|               | 4. Discussion des résultats.....   | 116 |
| - Partie IV   | APPLICATIONS ET ESSAIS DE JUSTIFICATION DE LA VALEUR DU PARAMETRE.....   | 123 |
| Chapitre I.   | Prévision des fréquences de vibration des halogénures mixtes binaires non fluorés de silicium, germanium et étain..... | 124 |
|               | 1. Détermination des constantes de force.....  | 127 |
|               | 2. Calcul des fréquences de vibration.....   | 128 |
|               | 3. Discussion des résultats : étude des spectres Raman.....  | 131 |
|               | 4. Conclusion .....  | 134 |
| Chapitre II.  | Prévision des fréquences de vibration des chlorobromoiodures de bore, silicium, germanium et étain..                   | 149 |
|               | 1. Prévision et mise en évidence du spectre Raman BCl BrI.....   | 150 |
|               | 2. Application aux chlorobromoiodures de Si, Ge et Sn..  | 155 |
| Chapitre III. | Etude d'effets isotopiques - Utilisation à la justification de la valeur du paramètre.....                             | 159 |
|               | 1. Utilisation des effets isotopiques $^{10}B$ - $^{11}B$ à la justification de la valeur du paramètre.....            | 160 |
|               | 2. Etude des effets isotopiques $^{35}Cl$ - $^{37}Cl$ .....  | 161 |
|               | 3. Etudes des variations dans la matrice F.....  | 168 |

|   |     |
|---|-----|
| Chapitre IV. Utilisation des amplitudes moyennes de vibration<br>"observées" à la justification de la valeur du<br>paramètre..... | 177 |
| 1. Relations entre A.M.V. et p.....   | 177 |
| 2. Résultats.....   | 179 |
| 3. Discussion.....  | 179 |
| Chapitre V. Utilisation des constantes de CORIOLIS à la justifi-<br>cation de la valeur du paramètre.....                         | 183 |
| 1. Application aux halogénures.....   | 185 |
| 2. Discussion.....  | 185 |
| 3. Conclusion.....  | 186 |
| Chapitre VI. Causes d'erreur de la méthode et extension aux<br>fluorures.....   | 190 |
| 1. Validité de la méthode.....  | 190 |
| 2. Extension aux fluorures.....   | 193 |
| Chapitre VII. Comparaison de la valeur du paramètre avec les<br>divers champs de forces existants.....                            | 202 |
| - Partie V. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....  | 211 |
| Chapitre I. Préparation des composés.....   | 211 |
| 1. Halogénures mixtes du silicium.....  | 212 |
| 2. Chlorobromométhanes.....   | 212 |
| Chapitre II.  |     |
| 1. Mise en évidence des spectres Raman.....   | 216 |
| 2. Méthodes de calcul.....  | 217 |
| CONCLUSION GÉNÉRALE.....  | 219 |
| ANNEXE : COORDONNÉES DE SYMÉTRIE.....   | 221 |
| BIBLIOGRAPHIE.....  | 227 |

## INTRODUCTION

Le principal intérêt que présente pour le physicochimiste l'étude des structures moléculaires réside dans une meilleure compréhension des liaisons entre les atomes qui composent la molécule. La thermodynamique et la mécanique quantique se sont révélées jusqu'à présent insuffisantes à cet égard. La mesure de l'énergie de dissociation d'une liaison dépend trop des divers réarrangements qui interviennent dans les fragments moléculaires. Quant au calcul de la distribution des électrons de valence, il présente des difficultés mathématiques considérables.

Une des meilleures représentations d'une molécule dans son état normal est donnée par son champ de forces ou énergie potentielle<sup>105</sup>. Cette fonction qui fait intervenir les forces qu'il faut vaincre pour déplacer les atomes de leur position d'équilibre est accessible par l'étude des vibrations moléculaires.

Si les fréquences de vibration sont relativement faciles à obtenir expérimentalement par spectroscopie infrarouge ou Raman, leur relation avec les constantes de force des différentes liaisons de la molécule n'est pas simple. Ces fréquences dépendent en effet non seulement de la nature des liaisons, mais aussi de la masse des atomes, des distances interatomiques et des interactions entre les différents groupements chimiques.

Cependant, l'expérience montre que les constantes de force qui interviennent dans un groupement chimique sont très caractéristiques de ce groupement, puisqu'il est souvent possible d'interpréter le spectre de vibration d'une molécule complexe à partir de ceux de molécules plus petites contenant les mêmes groupements.

La connaissance des constantes de force permet de déterminer de nombreuses constantes moléculaires de diverse nature : fonctions thermodynamiques (C, S, G, H ...), moment dipolaire... Elle permet d'évaluer sur les spectres moléculaires l'influence de phénomènes comme la distorsion centrifuge, les forces de CORIOLIS, les effets de "shrinkage". L'interprétation théorique de l'intensité des raies de vibration nécessite aussi leur connaissance.

L'introduction de forces d'interaction dues au fait qu'il est impossible de faire varier dans une molécule une liaison ou un angle sans que cela influe sur la molécule entière permet d'expliquer les délocalisations électroniques et autres effets intramoléculaires.

La fonction potentielle doit avoir une symétrie conforme à celle de la molécule. Sa détermination est donc facilitée par l'utilisation de la théorie des groupes de symétrie. Malheureusement une difficulté majeure réside dans son indétermination apparente due au fait qu'il existe généralement plus d'inconnues que de fréquences de vibration. Il nous faut donc faire des hypothèses sur la forme de la fonction potentielle. La plus simple consiste à considérer que les forces sont proportionnelles aux déplacements atomiques si ceux-ci restent faibles (approximation harmonique). Les hypothèses suivantes devraient se justifier par la déduction de résultats vérifiables expérimentalement.

Or même pour des composés de structure simple comme les halogénures, la multitude de valeurs numériques différentes données dans la littérature pour une même constante de force est impressionnante à tout utilisateur éventuel. Les données supplémentaires liées au champ de forces,

comme les effets isotopiques ou les amplitudes quadratiques moyennes de vibration, ne suffisent pas toujours à limiter le choix.

Nous montrerons dans ce travail qu'il est possible d'utiliser les fréquences de vibration d'halogénures mixtes pour la détermination et la vérification de constantes de force d'halogénures simples.

Après avoir fait le point sur les méthodes actuelles de détermination de la fonction potentielle, quelques considérations empiriques sur des spectres de vibration connus nous permettront de présenter une méthode originale et très sûre de prévision des fréquences de vibration des halogénures mixtes à partir de celles des halogénures simples correspondants. Les nombreuses applications de la méthode conduisent à des résultats intéressants sur la possibilité de transférer une constante de force d'un halogénure à l'autre ; la prévision d'effets isotopiques, d'amplitudes moyennes de vibration, de constantes de CORIOLIS.....

Les nombreux halogénures mixtes étudiés au laboratoire par spectroscopie Raman depuis une vingtaine d'années nous ont permis d'établir nos hypothèses. Nous les avons vérifiées sur des résultats expérimentaux nouveaux obtenus grâce aux progrès réalisés dans cette technique par l'utilisation de sources Laser et de spectrographes très dispersifs.

La comparaison des résultats obtenus avec ceux prévus par les nombreux champs de forces ou modèles moléculaires permettra de choisir ceux qui s'appliquent le mieux aux halogénures.

## Première Partie

### RAPPELS THEORIQUES SUR LE CALCUL DES FREQUENCES DE VIBRATION

-oo0oo-

#### CHAPITRE I

##### PRINCIPES ET DEFINITIONS

En considérant une molécule comme un ensemble de  $N$  points pesants (atomes) reliés par des forces les conservant près de leur position d'équilibre, il est possible de calculer les fréquences de vibration d'une molécule connaissant les deux fonctions fondamentales : l'énergie cinétique  $T$  et l'énergie potentielle  $V$ .

Pour que les coefficients qui interviennent dans l'expression de ces deux fonctions aient une signification physique concrète, on utilise généralement un système de coordonnées internes, directement reliées à la structure moléculaire, telle que la conçoit le chimiste<sup>7</sup>.

Le problème revient à résoudre l'équation séculaire de WILSON<sup>152</sup> :

$$|GF - E\Lambda| = 0 \quad (1)$$

dans laquelle :

G matrice inverse de la "matrice d'énergie cinétique",

F "matrice énergie potentielle",

E matrice unité,

$\Lambda$  matrice diagonale, dont les éléments sont les valeurs propres  $\lambda_i$ .

Celles-ci sont reliées aux nombres d'ondes  $\nu_i$  des vibrations normales par la relation :

$$\lambda_i = 4 \pi^2 C^2 \nu_i^2 \quad (2)$$

(C vitesse de la lumière).

Les halogénures qui ont nécessité au cours de ce travail la détermination complète de leurs matrices G et F se réduisent aux deux séries :

- 1)  $AX_3(D_{3h})$ ,  $AX_2Y(C_{2v})$  et  $AXYZ(C_s)$
- 2)  $AX_4(T_d)$ ,  $AX_3Y(C_{3v})$ ,  $AX_2Y_2(C_{2v})$  et  $AXYZ_2(C_s)$

Les halogénures de bore font partie de la première série, ce sont des molécules planes. A la deuxième série correspondent tous les halogénures tétraédriques penta-atomiques. Nous nous intéresserons surtout à ceux du carbone, silicium, germanium et étain.

Le tableau suivant rappelle le nombre et les espèces de vibration à attendre pour chaque type de molécule ; ainsi que leur activité en spectroscopie Raman et Infrarouge :

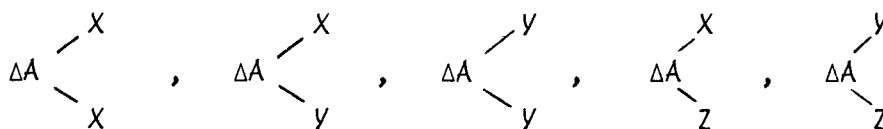
| Molécule | Groupe de symétrie | Vibrations normales attendues | Activité en I.R.        | Activité en Raman             |
|----------|--------------------|-------------------------------|-------------------------|-------------------------------|
| $AX_3$   | $D_{3h}$           | $A'_1 + A''_2 + 2 E'$         | $A''_2 + 2 E'$          | $A'_1 + 2 E'$                 |
| $AX_2Y$  | $C_{2v}$           | $3 A_1 + 2 B_1 + B_2$         | $3 A_1 + 2 B_1 + B_2$   | $3 A_1 + 2 B_1 + B_2$         |
| $AXYZ$   | $C_s$              | $5 A' + A''$                  | $5 A' + A''$            | $5 A' + A''$                  |
| $AX_4$   | $T_d$              | $A_1 + E + 2 F_2$             | $2 F_2$                 | $A_1 + E + 2 F_2$             |
| $AX_3Y$  | $C_{3v}$           | $3 A_1 + 3 E$                 | $3 A_1 + 3 E$           | $3 A_1 + 3 E$                 |
| $AX_2YZ$ | $C_{2v}$           | $4 A_1 + A_2 + 2 B_1 + 2 B_2$ | $4 A_1 + 2 B_1 + 2 B_2$ | $4 A_1 + A_2 + 2 B_1 + 2 B_2$ |
| $AX_2YZ$ | $C_s$              | $6 A' + 3 A''$                | $6 A' + 3 A''$          | $6 A' + 3 A''$                |

I. - Coordonnées internes utilisées . -

Pour ces sept types de molécules, trois sortes de coordonnées internes  $R_i$  peuvent intervenir :

(1) - La variation des longueurs des liaisons de valence :  $\Delta A-X$ ,  $\Delta A-Y$ ,  $\Delta A-Z$  que nous symboliserons par  $\Delta r$ ,  $\Delta r$ ,  $\Delta s$ . Le nombre de ces coordonnées internes est égal au nombre des liaisons.

(2) La déformation des angles valencielles :



que nous symboliserons par :  $\Delta \alpha$ ,  $\Delta \beta$ ,  $\Delta \gamma$ .

(3) - La variation de l'angle entre une liaison et un plan défini par deux autres liaisons dans le cas de molécules planes. Cette coordonnée interne sera symbolisée par  $\Delta \theta$ .

N.B. Dans les molécules étudiées n'interviendra jamais de coordonnée interne de torsion  $\Delta \tau$ , toutes les liaisons se rencontrant en un atome central.



II. - Coordonnées internes de symétrie . -

Elles sont reliées aux coordonnées internes par l'équation matricielle  $S = U R$  où  $U$  est une matrice réelle orthogonale.

Leur utilisation permet de simplifier la résolution de l'équation séculaire<sup>7</sup>. Les valeurs propres qui n'appartiennent pas aux mêmes représentations irréductibles du groupe de symétrie de la molécule se calculent séparément d'après :

$$|GF - \Lambda E| = \prod_{\gamma=1}^{\nu} |G^{\gamma} F^{\gamma} - \Lambda^{\gamma} E| = 0 \quad (3)$$

La méthode de détermination des coordonnées de symétrie est basée sur les propriétés de l'opérateur projection<sup>128</sup>. Ces coordonnées pour une même molécule peuvent différer d'un auteur à l'autre. Nous verrons ultérieurement ce qui a guidé notre choix (annexe ).

III. - Détermination des matrices G et F . -

La matrice  $U$  étant déterminée, la matrice  $G$  résulte de la relation matricielle  $G = U g \tilde{U}$  avec  $U \tilde{U} = E$ .

L'expression des éléments de la matrice  $g$  pour les types de molécules étudiées a été donnée par DECIUS<sup>40</sup>.

La matrice  $F$  se déduit de la relation  $F = U f \tilde{U}$  dans laquelle  $f$  est la matrice symétrique d'ordre  $3N-6$  dont les éléments représentent les constantes de force.

Le champ de forces utilisé au cours de ce travail est le champ de forces de valence généralisé CFVG (cf.Chapitre II), l'expression de l'énergie potentielle est alors :

$$2 V = \sum_{i=1}^{3N-6} f_{ii} R_i^2 + \sum_{i \neq j=1}^{3N-6} f_{ij} R_i R_j \quad (4)$$

D'après cette expression, on peut classer les constantes de force en deux groupes :

(1) - Les constantes de force principales  $\delta_{ii}$  qui sont les constantes de force d'élongation des liaisons de valence :  $\delta_{rr}$  ( $R_i = \Delta r$ ), de déformation angulaire :  $\delta_{\alpha}$  ( $R_i = \Delta_{\alpha}$ ) et de déformation hors du plan :  $\delta_{\theta}$  ( $R_i = \Delta\theta$ )

(2) - Les constantes de force d'interaction  $\delta_{ij} = \delta_{ji}$  correspondent à deux coordonnées internes  $R_i$ ,  $R_j$  différentes. Nous en avons de trois sortes:

a) Interaction liaison-liaison :  $\delta_{rr}$ ,  $\delta_{rt}$ ,  $\delta_{tt}$  ...

b) Interaction angle-angle :

Les deux angles sont adjacents :  $\delta_{\alpha\alpha}$ ,  $\delta_{\alpha\beta}$ ,  $\delta_{\beta\gamma}$ ,  $\delta_{\gamma\gamma}$  ..

Les deux angles n'ont aucune liaison commune :  $\delta'_{\alpha\alpha}$ ,

$\delta'_{\alpha\beta}$ ,  $\delta'_{\beta\gamma}$ ,  $\delta'_{\gamma\gamma}$  .....

c) Interaction angle-liaison :

La liaison forme l'un des côtés de l'angle :  $\delta_{t\alpha}$ ,  $\delta_{r\gamma}$ ,

$\delta_{t\beta}$ ,  $\delta_{r\beta}$  .....

La liaison est extérieure à l'angle :  $\delta'_{t\alpha}$ ,  $\delta'_{r\gamma}$ ,

$\delta'_{t\beta}$ ,  $\delta'_{r\beta}$  .....

N.B. - Dans les molécules étudiées il n'y aura pas d'interaction avec  $R_i = \Delta\theta$

#### IV. - Unités utilisées . -

Les longueurs de liaison seront données en *angströms* Å<sup>0</sup> et les masses en u.m.a (base <sup>12</sup>C = 12).

L'unité la plus couramment utilisée pour les constantes de force sera le md/Å (= 10<sup>5</sup> dynes/cm).

Dans ces conditions les valeurs propres de l'équation séculaire

$|GF - E\lambda| = 0$  seront reliées aux nombres d'ondes en  $\text{cm}^{-1}$  par :

$$\lambda = 0,589141(\nu \cdot 10^{-3})^2$$

Les autres unités utilisées pour les constantes de force seront le  $\text{md}^{\circ}/\text{rad}^2$  (constantes de déformation angulaire) et le  $\text{md}/\text{rad}$  (constante d'interaction angle-liaison). Ces deux dernières unités dont l'intérêt s'explique par la difficulté de choisir la liaison associée à certaines déformations angulaires dans un halogénure mixte, seront toujours signalées par un astérisque \* .

## CHAPITRE II

### METHODES DE DETERMINATION DES CONSTANTES DE FORCE

La résolution de l'équation séculaire permet de calculer les nombres d'onde des vibrations fondamentales d'une molécule à condition de connaître tous les termes de la matrice  $f$ . Malheureusement la fonction potentielle d'une molécule ne peut encore être calculée à priori à partir d'une théorie physique. C'est le problème inverse que nous devons en fait résoudre en utilisant les fréquences de vibrations observées pour déterminer les constantes de force.

Or même en considérant des vibrations harmoniques, la fonction potentielle contient généralement plus de constantes de force indépendantes que l'on n'observe de fréquences de vibration. Après utilisation des propriétés de symétrie de la molécule, à  $n$  vibrations normales de même espèce, correspondent  $n(n + 1)/2$  constantes de force  $f_{ij}$  indépendantes.

En cas d'impossibilité d'obtenir des données expérimentales supplémentaires, il faut introduire quelques hypothèses sur la forme de la fonction potentielle pour rendre la résolution possible.

On peut considérer trois types de méthodes de détermination des constantes de force :

- 1) soit en obtenant des données supplémentaires,
- 2) soit en simplifiant l'expression de la fonction potentielle,
- 3) soit par une résolution paramétrique.

I. - OBTENTION DE DONNEES SUPPLEMENTAIRES . -

A. - Utilisation d'effets isotopiques :

Sous l'approximation de BORN-OPPENHEIMER on admet que la fonction potentielle  $V$  est la même pour toutes les molécules isotopiques. Seuls les changements de masse différencient leurs fréquences de vibration.

Cette méthode de détermination des constantes de force, limitée à certaines molécules nécessite l'utilisation de fréquences de vibration corrigées de leur anharmonicité<sup>60</sup>. L'erreur due à l'anharmonicité est d'autant plus importante que la substitution porte sur un atome terminal et non sur l'atome central<sup>25</sup>.

B. - Utilisation des effets d'interaction vibration-rotation :

L'étude des structures fines des raies de vibration-rotation de composés gazeux fait intervenir deux sortes de constantes d'interaction liées à la fonction potentielle :

- celles dues à la force centrifuge de la molécule dans un état rotationnel élevé  $D^{89}$  .
- celles dues aux forces de CORIOLIS<sup>103</sup>  $\zeta$  .

C. - Amplitudes moyennes de vibration :

Elles sont définies par :  $u_{ij} = \langle (R_{ij} - R_{ij}^e)^2 \rangle^{1/2}$   
où  $R_{ij} - R_{ij}^e$  représente la variation de la distance de deux atomes  $i$  et  $j$  par rapport à leur distance à l'équilibre  $R_{ij}^e$  .

Elles peuvent être déterminées par des études de diffraction électronique à l'état gazeux.

La relation entre ces amplitudes et la fonction potentielle

a surtout été étudiée par CYVIN<sup>39</sup>.

La méthode présente de grandes difficultés expérimentales, de calcul et d'interprétation des données de la diffraction électronique. Son principal intérêt réside encore dans la comparaison entre les valeurs "observées" et les valeurs "calculées" à partir d'un champ de forces (cf. partie IV, Chap. IV).

D. - Intensités de raies en spectroscopie Raman :

Méthode encore très peu utilisée. Seul l'exemple de  $\text{CCl}_4$  est bien connu<sup>26</sup>.

*Remarque :* Lorsque le nombre de données supplémentaires est supérieur à celui réellement nécessaire, il est possible de raffiner les constantes de force<sup>105</sup>. Un tel procédé a montré dans le cas des halogénures de méthyle<sup>1</sup> le bon agrément entre le champ de forces de valence généralisé et de nombreuses données expérimentales qui lui sont reliées.

II. - SIMPLIFICATION DE L'EXPRESSION DE LA FONCTION POTENTIELLE . -

Dans l'approximation harmonique la fonction potentielle quadratique générale d'une molécule s'écrit :

$$2V = \sum_{i,j} \delta_{ij} \xi_i \xi_j \quad (5)$$

où  $\xi_i$  représente une des coordonnées de déplacement et  $\delta_{ij}$  les constantes de force. Suivant le système de coordonnées choisi, on peut obtenir plusieurs expressions de la fonction potentielle. Ces expressions pourront ensuite être éventuellement simplifiées pour réduire le nombre de constantes indépendantes.

Nous ne détaillerons pas les très nombreux champs de forces qui ont été proposés. Une étude synoptique très complète en a été faite par WENDLING et MAHMOUDI<sup>143</sup>. Ces auteurs ont appliqué les divers champs de forces de valence simplifiés et orbitales ainsi que le champ de forces centrales à la détermination des constantes de force relatives à 41 halogénocomplexes de symétrie  $T_d$ . Il résulte de cette étude qu'aucun d'entre eux n'est pleinement satisfaisant du point de vue physique<sup>144,145</sup>.

### III. - RESOLUTION PARAMETRIQUE . -

Depuis 1965 on cherche à déterminer à priori des contraintes mathématiques qui permettent de définir un champ de forces à partir des seules fréquences de vibration : c'est la recherche d'un modèle moléculaire.

En utilisant les coordonnées normales  $Q$  au lieu des coordonnées internes de symétrie  $S$ , l'équation fondamentale de la théorie des vibrations devient<sup>105</sup> :

$$G F L = L \Lambda \quad (6) \quad \text{avec :} \quad S = L Q$$

En introduisant l'équation de normalisation  $LL^+ = G$  due à la définition des coordonnées normales, on obtient :

$$F = (L^{-1})^+ \Lambda L^{-1} \quad (7)$$

Cette dernière équation définit une infinité de matrices  $F$  qui reproduisent les fréquences expérimentales par substitution dans l'équation (6). En effet si  $L$  est une matrice satisfaisant à l'équation de normalisation, on peut définir une nouvelle matrice  $L' = LR$  où  $R$  est une matrice orthogonale quelconque qui satisfera aussi cette équation :

$$\begin{aligned} LL^+ = G &\implies L^{-1} G (L^{-1})^+ = E \\ (L')^{-1} G (L')^{-1} &= R^+ L^{-1} G (L^{-1})^+ R = R^+ R = E \end{aligned}$$

Cela signifie que la reproduction des fréquences expérimentales par une certaine matrice  $F$  ne peut servir de preuve que cette matrice corresponde à la véritable matrice cherchée.

TAYLOR<sup>136</sup> a montré que la solution générale s'écrivait :  
 $F = (L^{-1})^+ U \Lambda U^+ L^{-1}$  où  $U$  représente une matrice unitaire de dimension  $n$  qui contient au plus  $n(n-1)/2$  paramètres librement choisis.

La recherche du modèle qui permet de rendre compte de l'interaction des différentes coordonnées normales dans les vibrations de même espèce a surtout été faite dans les molécules  $AX_n$ . Ces molécules ne contenant qu'un seul type de liaison, la seule combinaison possible consiste en un mode normal d'élongation de valence et un mode normal de déformation angulaire.

La matrice  $F$  a alors la forme simple :  $F = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} \\ F_{21} & F_{22} \end{pmatrix}$   
et la matrice unitaire peut s'écrire :

$$U = \begin{pmatrix} \cos \chi & \sin \chi \\ \sin \chi & \cos \chi \end{pmatrix}$$

$\chi$  est le paramètre à choisir<sup>116</sup>.

La valeur du paramètre dépend du critère physique choisi pour lever l'indétermination du problème. Puisque les seules données considérées sont les matrices  $G$  et  $\Lambda$ , les divers critères physiques sont relatifs à la forme de la matrice  $F$  ou de la matrice  $L$ , ou du produit matriciel  $GF$ .

ALIX<sup>2</sup> a étudié et comparé les différents modèles proposés jusqu'à présent dans le cas de molécules faiblement et fortement couplées. Les modèles les plus connus sont ceux de : LARNAUD<sup>93</sup>, BILLES<sup>13</sup>, HERRANZ et CASTANO<sup>79</sup>, STREY<sup>134</sup>, BECHER et BALLEIN<sup>8</sup> ...



A côté de ces modèles définis à priori, plusieurs auteurs proposent des méthodes itératives pour l'obtention du potentiel moléculaire. Ainsi, SAWODNY, FADINI et BALLEIN<sup>126</sup>, BECHER et MATTES<sup>9</sup>, KOPTEV et TATEVSKIY<sup>90</sup>, KREBS, MULLER et FADINI<sup>91</sup>, WENDLING et MAHMOUDI<sup>144</sup>... écrivent que la véritable matrice  $F$  est de la forme  $F = F_N + X$  où  $F_N$  est une matrice approchée et  $X$  une légère correction fonction des matrices  $G$  et  $F_N$ . Ces auteurs utilisent des méthodes par itération différentes pour minimiser la valeur de  $X$ .

#### IV. - CONCLUSION . -

Cette liste des méthodes de détermination des constantes de force d'une molécule n'est pas exhaustive. D'autres méthodes, particulières aux halogénures étudiés, seront vues au cours de ce travail. Pour permettre de mieux juger de la difficulté de choisir une méthode satisfaisante, nous avons résumé dans le tableau suivant la valeur de constantes de force symétriques correspondant aux modes de vibration d'espèce  $F_2$  d'une molécule bien connue  $CCL_4$ .

| METHODE  | Réf. | $F_{33} \text{ md/Å}^2$<br>( $\delta_t - \delta_{tt}$ ) | $F_{34} \text{ md/Å}^2$<br>$\sqrt{2}(\delta_{t\alpha} - \delta'_{t\alpha})$ |
|--|------|---|---|
| <i>I. Données supplémentaires :</i>  |      |   |   |
| Intensités des raies Raman   | 27   | 2,703   | 0,405   |
| Amplitudes de vibration  | 106  | 3,35  | 0,52  |
| <i>II. Simplification de l'expression de la fonction potentielle:<br/>(autant d'équations que d'inconnues)</i> |      |   |   |
| Champ de forces UREY-BRADLEY   | 108  | 2,50  | 0,37  |
|  | 145  | 2,534   | 0,361   |
|  | 129  | 2,649   | 0,394   |
| Champ de forces de valence orbitalaire modifié   | 145  | 2,651   | 0,381   |

| M E T H O D E                                      | Réf. | $F_{33} \text{md}/\text{Å}$<br>$(\delta_t - \delta_{tt})$ | $F_{34} \text{md}/\text{Å}$<br>$\sqrt{2}(\delta_{t\alpha} - \delta'_{t\alpha})$ |
|--|------|---|---|
| champ de forces de valence général simplifié par : |      |   |   |
| UHLIG  | 144  | <i>impossible</i>   | -   |
| MEISTER et CLEVELAND                               | 144  | 4,400   | 0,893   |
| PISTORIUS  | 144  | <i>impossible</i>   | -   |

### III. Résolution paramétrique

Modèle moléculaire de :

|                 |     |      |       |
|-----------------|-----|------|-------|
| BILLES          | 116 | 8,54 | 4,02  |
| HERRANZ-CASTANO | 116 | 7,87 | 2,85  |
| STREY           | 116 | 3,55 | 0,62  |
| BECHER-BALLEIN  | 116 | 2,62 | 0,395 |
| PFEIFFER        | 116 | 2,55 | 0,31  |

Méthode itérative de :

|                     |     |             |             |
|---------------------|-----|-------------|-------------|
| KREBS-MULLER-FADINI | 91  | 2,54        | 0,38        |
| BECHER-MATTES       | 116 | 2,89 à 3,10 | 0,44 à 0,49 |
| WENDLING-MAHMOUDI   | 144 | 2,996       | 0,452       |

Ces valeurs ont été relevées dans la littérature depuis 1960. Bien que quelques uns de ces auteurs ne partent pas tout à fait des mêmes valeurs pour les fréquences de vibration, les écarts entre les constantes de force proposées expliquent la difficulté du choix pour un utilisateur. Il semble qu'il n'y ait encore aucune méthode générale, totalement satisfaisante. La plupart des méthodes précédentes sont basées sur une hypothèse "plausible" qui permet d'attribuer (en général) une valeur numérique à chacune des constantes de force, sans que l'hypothèse avancée soit toujours confirmée par de nouvelles prévisions contrôlables expérimentalement.

Cette critique a été formulée récemment par AVERBUKH, MAYANTS et SHALTUPER<sup>5</sup>. Ces auteurs ont montré que beaucoup des méthodes précédentes sont "mathématiquement incorrectes". Ils pensent qu'une méthode de construction de la matrice d'énergie potentielle ne peut être

satisfaisante que si elle conduit à des résultats d'une utilité pratique, c'est-à-dire que la matrice  $F$  ainsi déterminée doit décrire d'une manière satisfaisante les spectres de vibration de toutes les espèces isotopiques de la molécule.

Les éléments de cette matrice doivent pouvoir aussi être étendus à des séries homologues de composés et naturellement compatibles avec les résultats de données supplémentaires ( $D$ ,  $\zeta$ , amplitudes de vibration....).

C'est de cet esprit que nous nous inspirerons pour établir notre méthode de prévision des fréquences de vibration d'halogénures mixtes. Les constantes de force des halogénures simples auxquelles elle nous permettra d'accéder seront ensuite contrôlées à l'aide de données supplémentaires.

## Deuxième Partie

### CONSIDERATIONS EMPIRIQUES SUR LES FREQUENCES DE VIBRATION DES HALOGENURES

Quelques auteurs ont mis en évidence des relations empiriques entre les fréquences de vibration ou les constantes de force des halogénures simples et mixtes. Cependant ces auteurs ne se sont intéressés qu'à la seule famille des halogénométhanés<sup>10,119</sup> ou à la seule constante de force d'élongation de valence<sup>82,156</sup>.

Nous allons généraliser ces relations empiriques à tous les halogénures quels que soient leur structure et le mode de vibration envisagé. Cette généralisation permettra d'établir des relations simples entre les constantes de force des halogénures.

## CHAPITRE I

### EXTENSION DE LA REGLE DU PRODUIT DE TELLER ET REDLICH AUX HALOGENURES SIMPLES

#### - . INTRODUCTION . -

Le produit des  $m$  racines de l'équation séculaire :  
 $|GF - E\lambda| = 0$  est égal au produit des déterminants des matrices  $G$  et  $F$  ,  
soit :

$$\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_m = |G| |F| \quad (8)$$

Considérons une molécule  $AX_n$  pour laquelle on écrit :  
 $\lambda_1^X \lambda_2^X \dots \lambda_m^X = |G_X| |F_X|$  et une autre molécule de même atome central  $AY_n$   
et de même symétrie pour laquelle on aura :  $\lambda_1^Y \lambda_2^Y \dots \lambda_m^Y = |G_Y| |F_Y|$  .

Nous allons dans ce chapitre rechercher une relation empirique entre les matrices  $F_X$  et  $F_Y$  pour des halogénures  $AX_n$  et  $AY_n$  dont les spectres vibrationnels sont connus. Nous essaierons d'étendre ensuite cette relation aux spectres d'halogénures mixtes  $AX_nY_n$  . Nous rappellerons tout d'abord le cas simple, où  $X$  et  $Y$  sont des isotopes d'un même halogène (ex :  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$ ).

I. - REGLE DE TELLER ET REDLICH . -

On écrit  $|F_X| = |F_Y|$  si X et Y sont deux isotopes d'un même atome d'où :

$$\frac{\lambda_1^X \lambda_2^X \dots \lambda_m^X}{\lambda_1^Y \lambda_2^Y \dots \lambda_m^Y} = \frac{|G_X|}{|G_Y|} \quad (9)$$

TELLER et REDLICH<sup>34</sup> ont explicité ce rapport en fonction du nombre n d'atomes et du groupe de symétrie G des molécules :

$$\frac{\lambda_1^X \lambda_2^X \dots \lambda_m^X}{\lambda_1^Y \lambda_2^Y \dots \lambda_m^Y} = \left( \frac{M AX_n}{M AY_n} \right)^t \left( \frac{I_x^X}{I_x^Y} \right)^{rx} \left( \frac{I_y^X}{I_y^Y} \right)^{ry} \left( \frac{I_z^X}{I_z^Y} \right)^{rz} \prod_j \left( \frac{mY}{mX} \right)^{n_X^Y} \quad (10)$$

Dans cette expression :

-  $M AX_n$  et  $M AY_n$  représentent les masses moléculaires des édifices  $AX_n$  et  $AY_n$ .

-  $I_x^X, I_y^X, I_z^X, I_x^Y, \dots$  sont les moments principaux d'inertie.

-  $t, rx, ry, rz$ , le nombre de composantes du vecteur translation et rotation de la molécule appartenant à la représentation irréductible  $\gamma$  considérée.  $m$  représente le nombre de vibrations normales appartenant à cette représentation. (Tous les atomes de la molécule participent), alors que  $n_X^Y$  ou  $n_Y^Y$  représente le nombre de celles dans lesquelles interviennent uniquement les atomes X ou Y.

II. - COMPARAISON ENTRE LES FREQUENCES DE VIBRATION D'HALOGENURES SIMPLES .-

Si X et Y sont deux atomes différents, en l'occurrence deux halogènes, alors  $|F_X| \neq |F_Y|$ , mais  $|G_X|$  et  $|G_Y|$  peuvent encore être

connus. On se propose dans cette première étude de rechercher le rapport de proportionnalité existant entre  $F_X$  et  $F_Y$  par l'équation :

$$\frac{|F_X|}{|F_Y|} = \frac{|G_Y|}{|G_X|} \frac{\lambda_1^X \lambda_2^X \dots \lambda_m^X}{\lambda_1^Y \lambda_2^Y \dots \lambda_m^Y} \quad (11)$$

à l'aide de spectres de vibration d'halogénures  $AX_n$  connus.

Il existe des halogénures du type  $AX_n$  pour  $n$  de 1 à 9, mais ceux ayant des spectres de vibration bien connus se réduisent essentiellement à  $n = 1, 2, 3, 4$  et 6. Aucune correction d'anharmonicité ne sera effectuée. On peut en effet considérer que les halogénures ont des masses suffisamment importantes, tout au moins à partir du chlorure, pour que ces corrections soient négligeables sur les rapports calculés.

Les valeurs expérimentales sont celles données dans des ouvrages ou articles fondamentaux<sup>108, 111, 132</sup>. Seules sont indiquées les références bibliographiques de composés dont le spectre de vibration a été obtenu plus récemment.

La valeur du rapport  $|G_Y| / |G_X|$  sera tout d'abord donnée par la même expression que dans la règle de TELLER et REDLICH. En conséquence, il est intéressant de considérer plusieurs cas possibles :

A. - Premier cas :  $t = r_x = r_y = r_z = 0$  :

C'est le cas le plus simple. En effet quel que soit le groupe de symétrie de la molécule, pour les vibrations de représentation irréductible  $\alpha$  dont ne font partie ni les translations, ni les rotations, et qui en général n'apparaissent qu'une seule fois ( $m = 1$ ), on a :

$$\frac{|G_X|}{|G_Y|} = \frac{m_Y}{m_X}$$

$$\text{d'où : } \frac{|F_X|}{|F_Y|} = \frac{\lambda_\alpha^X}{\lambda_\alpha^Y} \cdot \frac{m_X}{m_Y} = k_{XY}^2, \text{ soit : } \frac{\nu_\alpha^X}{\nu_\alpha^Y} = k_{XY} \left( \frac{m_Y}{m_X} \right)^{1/2} \quad (12)$$

Le tableau II-1 résume les données utilisées.

En portant sur un graphique  $\nu_\alpha^X$  en fonction de  $\nu_\alpha^Y$ , on peut conclure que  $k_{XY}$  semble indépendant :

- de l'atome A,
- du groupe de symétrie de la molécule,
- du nombre  $n$ ,
- de la représentation irréductible  $\alpha$  à laquelle appartient la vibration.

Ceci est très caractéristique pour les comparaisons Cl/Br et Br/I (Fig.1), où l'équation (12) est toujours respectée en admettant une imprécision sur les fréquences  $|\Delta\nu| < 5 \text{ cm}^{-1}$ .

La comparaison F/Cl (Fig.2) montre déjà le rôle particulier que joue le fluor parmi les halogènes, l'accord étant moins évident :  $|\Delta\nu| < 10 \text{ cm}^{-1}$ .

A partir de la pente des meilleures droites des figures 1 et 2, on obtient :

$$k_{FCl} = 1,405 \pm 0,035$$

$$k_{ClBr} = 1,120 \pm 0,020$$

$$k_{BrI} = 1,165 \pm 0,030$$

Les autres valeurs peuvent se déduire des relations évidentes :

$$k_{XZ} = k_{XY} k_{YZ}$$

$$k_{XY} = \frac{1}{k_{YX}}$$

-. CONCLUSION .-

Les halogénocomplexes les plus courants sont ceux de formule brute  $AX_4$  et de structure tétraédrique. Dans ces composés les fréquences  $\nu(A_1)$  et  $\nu(E)$  caractérisent respectivement la vibration de valence



symétrique de la liaison A-X et de la vibration dégénérée de déformation de l'angle  $\begin{matrix} & X \\ & / \\ A & \\ & \backslash \\ & X \end{matrix}$ . La première fait intervenir la constante de force d'élongation de la liaison A-X, la seconde la constante de force de déformation de l'angle  $\begin{matrix} & X \\ & / \\ A & \\ & \backslash \\ & X \end{matrix}$ . Or, en négligeant les constantes d'interaction, ce sont les seuls éléments qui composent la matrice énergie potentielle  $F_X$  de la molécule  $AX_4$ .

Le fait qu'en comparant deux halogénures  $AX_4$  et  $AY_4$ , on obtienne la même valeur pour le coefficient de proportionnalité  $k_{XY}$  pour deux types de vibrations aussi différents, laisse présager que l'on puisse écrire :

$$F_X \approx k_{XY}^2 F_Y \quad (13)$$

relation dans laquelle, toutes les constantes de force sont décrites avec la même unité ( $md/\text{Å}$ ).

Pour simplifier les comparaisons nous essaierons de vérifier cette équation (13) dans les autres cas.

B. - Deuxième cas :  $t = 1, \kappa_x = \kappa_y = \kappa_z = 0$  :

Les molécules qui appartiennent à ce cas se subdivisent en deux catégories suivant  $m$  qui peut prendre les valeurs 1 ou 2. Les tableaux II-2 et II-3 résument les données utilisées.

(1) .  $m = 1$  :

L'équation (13) donne :

$$\frac{\nu_\alpha^X}{\nu_\alpha^Y} = k_{XY} \left( \frac{m_Y}{m_X} \cdot \frac{M_{AX_n}}{M_{AY_n}} \right)^{1/2} \quad (14)$$

Les exemples connus sont essentiellement les fréquences de vibration des hydracides et celles des vibrations "hors de plan" des molécules planes  $AX_3 (D_{3h})$  et  $AX_4 (D_{4h})$ . Pour ces dernières, les valeurs trouvées pour

TABLEAU II - 1

DONNEES UTILISEES :  $t = rx = ry = rz = 0$ 

| $AX_n$         | $X = F$   | $X = C\ell$                                     | $X = B\ell$                                     | $X = I$   |
|----------------|---|---|---|---|
| $AX_3(D_{3h})$ | $\nu_1(A'_1)$                                   | $\nu_1(A'_1)$                                   | $\nu_1(A'_1)$                                   | $\nu_1(A'_1)$                                   |
| 1 $BX_3$       | 888   | 471   | 278   | 190   |
| 2 $HgX_3$      | -   | 294   | 179   | 125   |
| $AX_4(Td)$     | $\nu_1(A_1)$ $\nu_2(E)$                         | $\nu_1(A_1)$ $\nu_2(E)$                         | $\nu_1(A_1)$ $\nu_2(E)$                         | $\nu_1(A_1)$ $\nu_2(E)$                         |
| 3 $CX_4$       | 908 435   | 459 217   | 268 127   | 178 90  |
| 4 $SiX_4$      | 800 268   | 424 150   | 249 90  | 168 63  |
| 5 $GeX_4$      | 738 (205)                                       | 397 132   | 234 78  | 159 60  |
| 6 $SnX_4$      | -   | 368 106   | 220 64  | 149 47  |
| 7 $TlX_4$      | -   | 388 119   | 235 74  | -   |
| 8 $BX_4$       | 769 353   | 405 190   | 243 117   | -   |
| 9 $GaX_4$      | -   | 346 114   | 210 71  | 145 52  |
| 10 $InX_4$     | -   | 321 89  | 197 55  | 139 42  |
| 11 $ZnX_4$     | -   | 282 (100)                                       | 172 61  | 122 44  |
| 12 $CdX_4$     | -   | -   | 166 52  | 117 36  |
| $AX_4(D_{4h})$ | $\nu_1(A_{1g})$ $\nu_2(B_{1g})$ $\nu_4(B_{2g})$ | $\nu_1(A_{1g})$ $\nu_2(B_{1g})$ $\nu_4(B_{2g})$ | $\nu_1(A_{1g})$ $\nu_2(B_{1g})$ $\nu_4(B_{2g})$ | $\nu_1(A_{1g})$ $\nu_2(B_{1g})$ $\nu_4(B_{2g})$ |
| 13 $AuX_4$     | 347   | 347 171 324                                     | 212 102 196                                     | -   |
| 14 $PdX_4$     | 310   | 310 275 198                                     | 192 165 125                                     | -   |
| 15 $PtX_4$     | 333   | 333 306 196                                     | 205 190 125                                     | -   |
| $AX_6(O_h)$    | $\nu_1(A_g)$ $\nu_2(E_g)$ $\nu_5(F_{2g})$       | $\nu_1(A_g)$ $\nu_2(E_g)$ $\nu_5(F_{2g})$       | $\nu_1(A_g)$ $\nu_2(E_g)$ $\nu_5(F_{2g})$       | $\nu_1(A_g)$ $\nu_2(E_g)$ $\nu_5(F_{2g})$       |
| 16 $SnX_6$     | 578   | 311 229 158                                     | 185 138 95                                      | -   |
| 17 $PtX_6$     | -   | 344 320 162                                     | 207 190 97                                      | -   |



TABLEAU II - 2 DONNEES UTILISEES :  $t = 1$ ,  $rx = ry = rz = 0$ ,  $m = 1$

| $AX_n$         | $X = F$            | $X = CL$             | $X = Br$           | $X = I$            |
|----------------|--------------------|----------------------|--------------------|--------------------|
| $AX(\infty v)$ | $\nu_1 (\Sigma^+)$ | $\nu_1 (\Sigma^+)$   | $\nu_1 (\Sigma^+)$ | $\nu_1 (\Sigma^+)$ |
| HX             | 3 961              | 2 886                | 2 559              | 2 230              |
| $AX_3(D_{3h})$ | $\nu_2 (A''_2)$    | $\nu_2 (A''_2)$      | $\nu_2 (A''_2)$    | $\nu_2 (A''_2)$    |
| $BX_3$         | 691(g) ou 661(Liq) | 460(g) ou 448,5(Liq) | 376 (Liq)          | 308 (Liq)          |
| $AX_4(D_{4h})$ | $\nu_4 (A_{2u})$   | $\nu_4 (A_{2u})$     | $\nu_4 (A_{2u})$   | $\nu_4 (A_{2u})$   |
| $PdX_4$        | -                  | 170                  | 130                | -                  |
| $PtX_4$        | -                  | 168                  | 135                | 105                |



TABLEAU II - 3 DONNEES UTILISEES t = 1, rx = ry = rz = 0, m = 2

| AX <sub>n</sub>                    | X = F        |              |                 | X = CL       |              |                 | X = BR       |              |                 | X = I        |              |                |
|------------------------------------|--------------|--------------|-----------------|--------------|--------------|-----------------|--------------|--------------|-----------------|--------------|--------------|----------------|
|                                    | $\nu_3(E')$  | $\nu_4(E')$  | R <sub>F</sub>  | $\nu_3(E')$  | $\nu_4(E')$  | R <sub>CL</sub> | $\nu_3(E')$  | $\nu_4(E')$  | R <sub>BR</sub> | $\nu_3(E')$  | $\nu_4(E')$  | R <sub>I</sub> |
| AX <sub>3</sub> (D <sub>3h</sub> ) | 1505         | 482          | 297,7           | 995          | 244          | 150,0           | 856          | 150          | 90,1            | 737          | 100          | 61,5           |
| 1 BX <sub>3</sub> (B 10)           | 1454         | 480          | 290,9           | 956          | 243          | 146,4           | 802          | 150          | 87,2            | 692          | 100          | 59,1           |
| 2 BX <sub>3</sub> (B 11)           |              |              |                 |              |              |                 |              |              |                 |              |              |                |
| AX <sub>3</sub> (C <sub>3v</sub> ) | $\nu_1(A_1)$ | $\nu_2(A_1)$ | R <sub>F</sub>  | $\nu_1(A_1)$ | $\nu_2(A_1)$ | R <sub>CL</sub> | $\nu_1(A_1)$ | $\nu_2(A_1)$ | R <sub>BR</sub> | $\nu_1(A_1)$ | $\nu_2(A_1)$ | R <sub>I</sub> |
| 3 NX <sub>3</sub>                  | 1032         | 647          | 281,5           | 536          | 347          | 130,2           | -            | -            | -               | -            | -            | -              |
| 4 PX <sub>3</sub>                  | 892          | 487          | 215,7           | 507          | 260          | 106,1           | 392          | 161          | 61,9            | 303          | 111          | 40,7           |
| 5 AsX <sub>3</sub>                 | 707          | 341          | 144,9           | 412          | 194          | 77,0            | 784          | 128          | 45,3            | 216          | 94           | 30,8           |
| 6 SbX <sub>3</sub>                 | -            | -            | -               | 377          | 164          | 64,0            | 254          | 105          | 37,5            | -            | -            | -              |
| AX <sub>4</sub> (Td)               | $\nu_3(F_2)$ | $\nu_4(F_2)$ | R <sub>F</sub>  | $\nu_3(F_2)$ | $\nu_4(F_2)$ | R <sub>CL</sub> | $\nu_3(F_2)$ | $\nu_4(F_2)$ | R <sub>BR</sub> | $\nu_3(F_2)$ | $\nu_4(F_2)$ | R <sub>I</sub> |
| 7 CX <sub>4</sub>                  | 1281         | 628          | 311,2           | 778          | 315          | 140,6           | 673          | 182          | 82,2            | 555          | 123          | 54,7           |
| 8 SiX <sub>4</sub>                 | 1010         | 390          | 206,7           | 608          | 221          | 101,5           | 487          | 137          | 59,8            | 405          | 94           | 40,6           |
| 9 GeX <sub>4</sub>                 | 800          | 260          | 135,2           | 451          | 171          | 72,6            | 328          | 111          | 42,9            | 264          | 80           | 29,6           |
| 10 SnX <sub>4</sub>                | -            | -            | -               | 403          | 134          | 57,8            | 279          | 88           | 34,2            | 216          | 63           | 23,3           |
| 11 TiX <sub>4</sub>                | -            | -            | -               | 498          | 139          | 70,9            | 383          | 91           | 42,4            | -            | -            | -              |
| 12 BX <sub>4</sub>                 | 1075         | 524          | 245,7           | 688          | 274          | 123,5           | 605          | 166          | 74,3            | -            | -            | -              |
| 13 GaX <sub>4</sub>                | -            | -            | -               | 386          | 149          | 62,9            | 278          | 102          | 37,5            | -            | -            | -              |
| 14 InX <sub>4</sub>                | -            | -            | -               | 337          | 112          | 48,5            | 239          | 79           | 30,1            | 185          | 53           | 19,8           |
| 15 ZnX <sub>4</sub>                | -            | -            | -               | 292          | 100          | 45,0            | 210          | 82           | 29,6            | 170          | 62           | 21,0           |
| 16 CdX <sub>4</sub>                | -            | -            | -               | -            | -            | -               | 183          | 62           | 23,4            | 146          | 45           | 16,2           |
| AX <sub>4</sub> (D <sub>4h</sub> ) | $\nu_6(E_u)$ | $\nu_7(E_u)$ | R <sub>CL</sub> | $\nu_6(E_u)$ | $\nu_7(E_u)$ | R <sub>BR</sub> | $\nu_6(E_u)$ | $\nu_7(E_u)$ | R <sub>I</sub>  | $\nu_6(E_u)$ | $\nu_7(E_u)$ | R <sub>I</sub> |
| 17 PdX <sub>4</sub>                | 336          | 193          | 64,2            | 260          | 140          | 42,0            | -            | -            | -               | -            | -            | -              |
| 18 PtX <sub>4</sub>                | 321          | 191          | 57,8            | 232          | 135          | 37,2            | 180          | 127          | 29,4            | -            | -            | -              |



TABLEAU II - 4 DONNEES UTILISEES :  $t = 1$ ,  $(rx, ry) = 1$ ,  $rz = 0$

| $AX_3$            | $\nu_3 (E)$ | $\nu_4 (E)$ | $I^X = I^Y (g \cdot cm^2)$ | $S_X$             |
|-------------------|-------------|-------------|----------------------------|-------------------|
| NF <sub>3</sub>   | 905         | 493         | $76,0 \cdot 10^{-40}$      | $84,7 \cdot 10^6$ |
| NCL <sub>3</sub>  | 638         | 256         | 235,7                      | 47,7              |
| PF <sub>3</sub>   | 860         | 344         | 104,3                      | 67,6              |
| PCL <sub>3</sub>  | 494         | 189         | 324,5                      | 35,4              |
| PBr <sub>3</sub>  | 392         | 116         | 787,1                      | 21,4              |
| PI <sub>3</sub>   | 325         | 79          | 1 571,7                    | 14,7              |
| AsF <sub>3</sub>  | 644         | 274         | 142,8                      | 50,5              |
| AsCL <sub>3</sub> | 370         | 155         | 396,8                      | 27,8              |
| AsBr <sub>3</sub> | 275         | 98          | 957,4                      | 17,0              |
| AsI <sub>3</sub>  | 221         | 70          | 1 754,9                    | 12,0              |
| SbCL <sub>3</sub> | 356         | 128         | 495,6                      | 23,8              |
| SbBr <sub>3</sub> | 245         | 81          | 1 164,8                    | 14,4              |



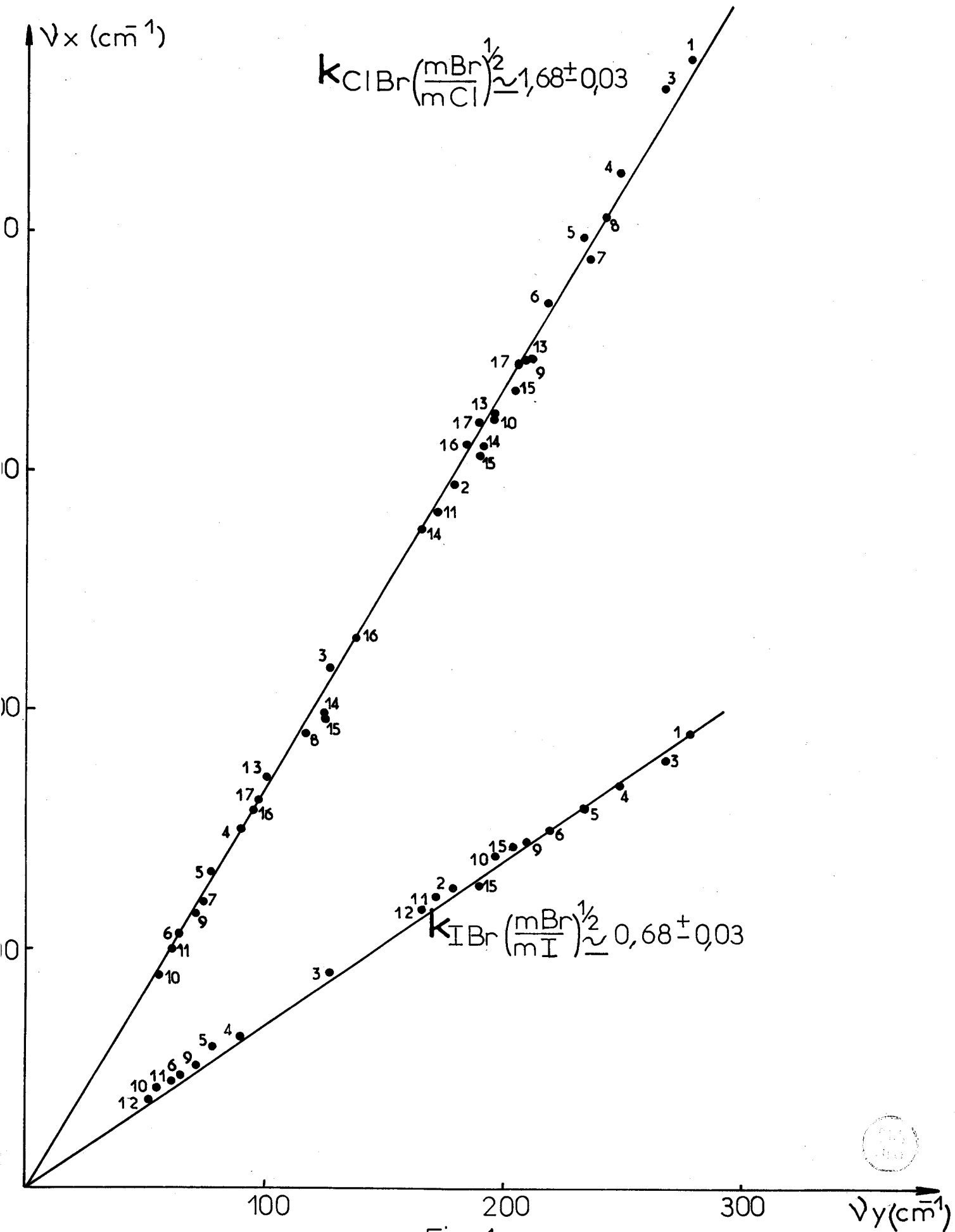


Fig: 1

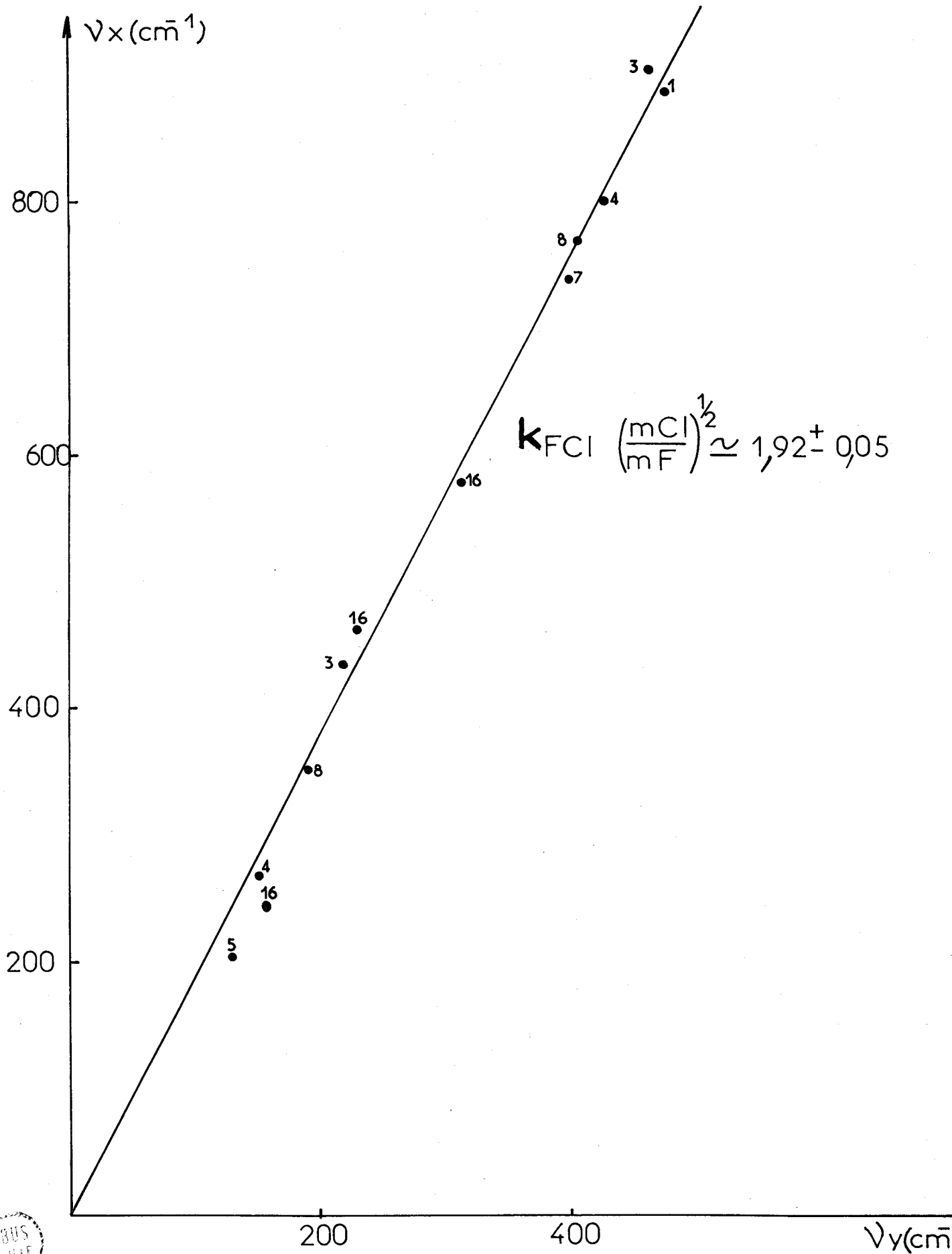


Fig:2



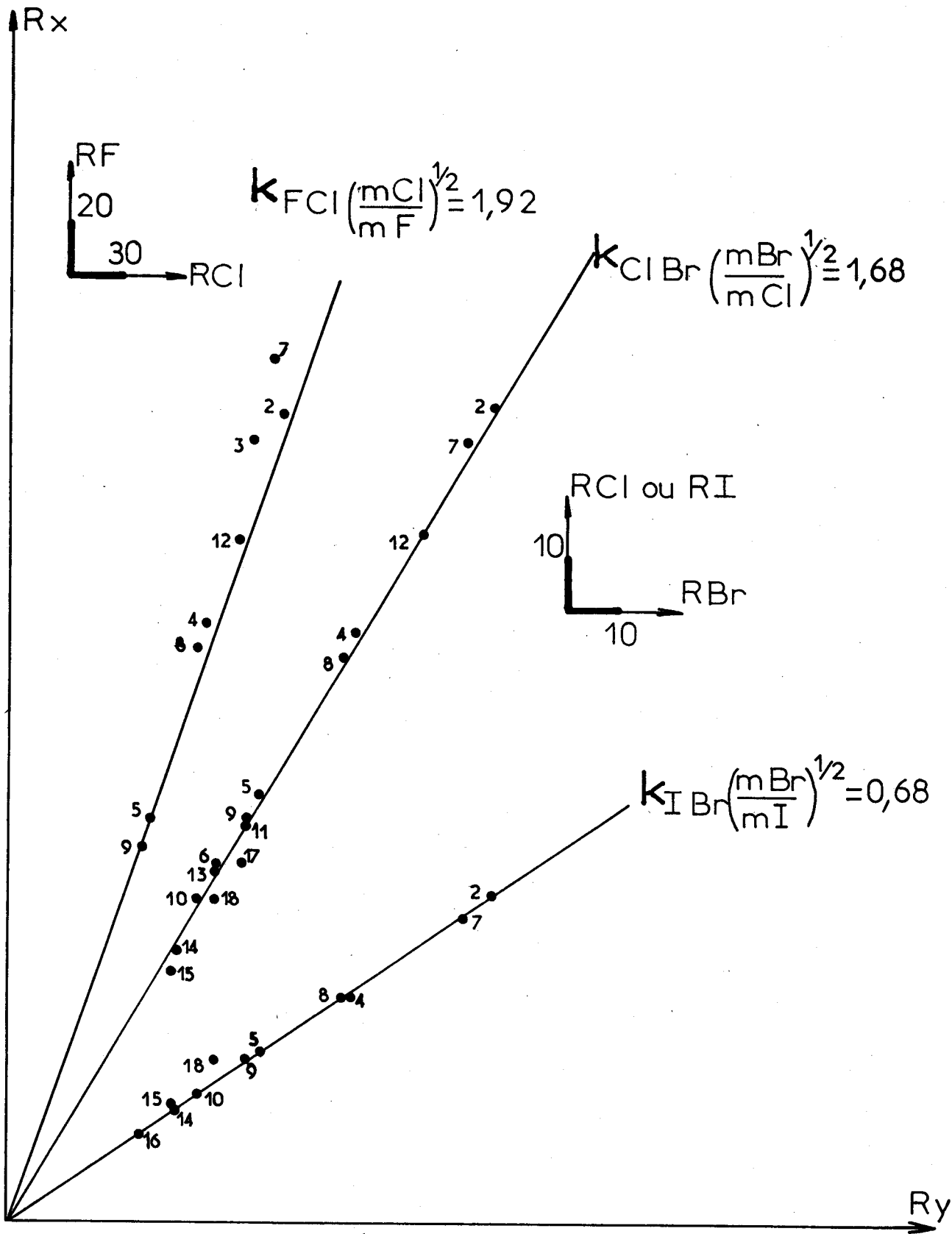


Fig:3





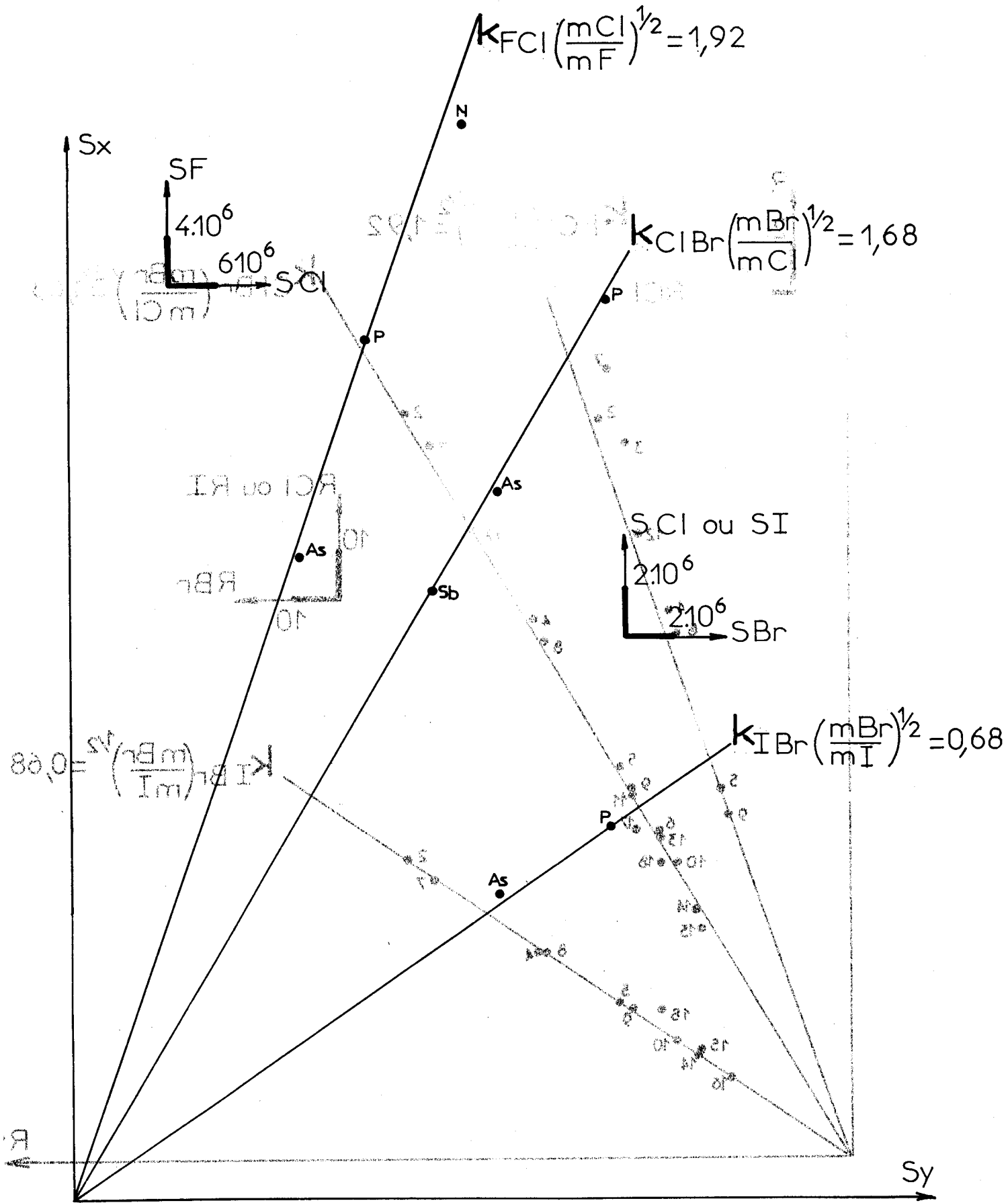


Fig: 4

III. - CONCLUSIONS ET APPLICATIONS . -

L'équation  $F_X = k_{XY}^2 \cdot F_Y$  que nous proposons peut s'écrire d'une manière plus commode sous la forme d'une extension de la règle de TELLER et REDLICH aux halogénures  $AX_n$  soit :

$$\frac{\nu_1^X \nu_2^X \dots \nu_m^X}{\nu_1^Y \nu_2^Y \dots \nu_m^Y} = \left\{ \left( \frac{MAX_n}{MAY_n} \right)^t \left( \frac{I_x^X}{I_x^Y} \right)^{rx} \left( \frac{I_y^X}{I_y^Y} \right)^{ry} \left( \frac{I_z^X}{I_z^Y} \right)^{rz} \prod_j \left( \frac{m_j^Y}{m_j^X} \right)^{n_j^Y} \right\}^{1/2} (k_{XY})^{n_X^Y} \quad (17)$$

où le dernier facteur différencie (17) de la forme initiale (10).

Les nombreux points expérimentaux (24 pour  $F/Cl$  , 54 pour  $Cl/Br$  et 34 pour  $Br/I$  ) semblent vérifier cette équation.

Certaines fréquences d'halogénures semblent cependant faire exception à cette règle, citons :

Les fréquences de l'édifice  $AX_2$  linéaire ( $D_{\infty h}$ ) comme  $HgX_2$  et  $ZnX_2$  . Il semble cependant que plusieurs auteurs ne soient pas d'accord sur la valeur et l'attribution des fréquences de vibration de ces molécules. Par exemple la fréquence à  $205 \text{ cm}^{-1}$  couramment attribuée à  $ZnBr_2$  est attribuée par YELLIN<sup>155</sup> à l'ion  $ZnBr^+$  , la fréquence caractéristique de  $ZnBr_2$  étant pour lui située à  $186 \text{ cm}^{-1}$ . Notre règle semble confirmer les résultats de YELLIN , puisqu'avec la fréquence non contestée de  $ZnCl_2$  à  $312 \text{ cm}^{-1}$ , on obtient :

$$\frac{\nu_{ZnCl_2}}{\nu_{ZnBr_2}} = k_{ClBr} \left( \frac{m_{Br}}{m_{Cl}} \right)^{1/2} = \frac{312}{186} = 1,68$$

Par contre il semble que l'atome A puisse être lui-même un halogène. Ainsi pour les molécules  $X_2$  de groupe  $D_{\infty h}$  on a :

$$\frac{v_{Cl_2}}{v_{Br_2}} = \frac{540}{317} = 1,70 \quad \text{OR} \quad k_{ClBr} \left( \frac{m_{Br}}{m_{Cl}} \right)^{1/2} \text{moyen} = 1,68$$

$$\frac{v_{I_2}}{v_{Br_2}} = \frac{213}{317} = 0,67 \quad k_{IBr} \left( \frac{m_{Br}}{m_I} \right)^{1/2} \text{moyen} = 0,68$$

$$\frac{v_{F_2}}{v_{Cl_2}} = \frac{892}{540} = 1,65 \quad k_{FCl} \left( \frac{m_{Cl}}{m_F} \right)^{1/2} \text{moyen} = 1,92$$

A part la comparaison  $F/Cl$ , ces résultats permettent d'expliquer pourquoi nous avons :

$$\frac{\delta_{XAX}}{\delta_{YAY}} \approx \frac{\delta_{AX}}{\delta_{AY}}$$

En effet nous pouvons comparer la constante de force de déformation de l'angle  $A \begin{matrix} \nearrow X \\ \searrow X \end{matrix}$  à celle d'élongation de la liaison fictive  $X...X$  et dans ce cas on a bien :

$$\frac{\delta_{XAX}}{\delta_{YAY}} \approx \frac{\delta_{X...X}}{\delta_{Y...Y}} \approx \frac{\delta_{AX}}{\delta_{AY}}$$

L'exemple précédent de  $ZnBr_2$  montrait l'intérêt que peut avoir l'équation (17) pour vérifier l'attribution d'une fréquence à un édifice donné.

Un autre exemple intéressant est la comparaison des ions  $PCl_4^+ / PBr_4^+$ . Différentes valeurs de fréquences de vibration sont en effet obtenues pour l'ion  $PBr_4^+$  suivant les composés dans lesquels intervient cet ion. L'équation (17) permet de déterminer le composé dans lequel la structure de cet ion est isomorphe de  $PCl_4^+$ .

Pour cela nous reprenons les résultats obtenus au laboratoire par DHAMELINCOURT et CRUNELLE-CRAS<sup>61</sup> en spectroscopie Raman à l'état solide pour plusieurs halogénures de phosphore :

|         | $P\text{Cl}_4^+$<br>dans $P\text{Cl}_4^+ P\text{Cl}_6^-$ | $P\text{Br}_4^+$<br>dans $P_2\text{Br}_4 F_6$ | $P\text{Br}_4^+$<br>dans $P\text{Br}_5$ | $P\text{Br}_4^+$<br>dans $P\text{Br}_7$ |
|---------|--|---|---|---|
| $\nu_1$ | 460  | 270   | 229                                     | 232                                     |
| $\nu_2$ | 179 - 182  | 107 - 109                                     | 73 - 85                                 | 67 - 69                                 |
| $\nu_3$ | 642  | 510 - 514                                     | 470 - 475,5-484                         | 479,7-480,9-482                         |
| $\nu_4$ | 252 - 255  | 153 - 156                                     | 139-141-145                             | 135                                     |
|         |  | (a)   | (b)                                     | (c)                                     |

A partir de  $P\text{Cl}_4^+$ <sup>100</sup>, on peut comparer les valeurs moyennes calculées pour  $k_{\text{ClBr}} \left( \frac{m_{\text{Br}}}{m_{\text{Cl}}} \right)^{1/2}$  suivant les différents spectres obtenus pour  $P\text{Br}_4^+$ .

|                   | (a)  | (b)  | (c)  |
|-------------------|------|------|------|
| $\nu_1$           | 1,70 | 2,01 | 1,98 |
| $\nu_2$           | 1,67 | 2,28 | 2,66 |
| ( $\nu_3 \nu_4$ ) | 1,71 | 1,90 | 1,89 |

Il est visible que c'est l'ion  $P\text{Br}_4^+$  dans  $P\text{Br}_4^+ \text{PF}_6^-$  qui conduit aux valeurs les plus proches de celle que nous avons admise : 1,68. Ceci explique les valeurs curieuses obtenues pour les constantes de force de l'ion  $P\text{Br}_4^+$  par certains auteurs<sup>144</sup>. Ceux-ci portaient en effet des fréquences (b) ou (c) qui ne correspondent pas à un édifice tétraédrique.

Une autre application évidente est la prévision des fréquences de vibration inconnues d'un halogénure  $AY_n$  à partir de celles d'un halogénure  $AX_n$  connu<sup>16</sup>. On peut ainsi prévoir au moins deux fréquences de  $TiI_4$  à partir de celles de  $TiBr_4$ <sup>47</sup> :

$$\begin{aligned} \nu_1 TiI_4 &\approx 235 \times 0,68 = 159,8 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_2 &\approx 74 \times 0,68 = 50,3 \end{aligned}$$

$$(\nu_3 \nu_4) \approx (94 \times 387) \cdot (0,68)^2 \left( \frac{M TiI_4}{M TiBr_4} \right)^{1/2} = 20901,5$$

Les fréquences fondamentales qui avaient été pressenties par DEHNICKE<sup>43</sup> ont été effectivement observées récemment par KIEFER<sup>88</sup> en spectroscopie Raman grâce à un laser à rubis :

|              | DEHNICKE | KIEFER    |
|--------------|----------|-----------|
| $\nu_1(A_1)$ | (140)    | 162 ± 0,5 |
| $\nu_2(E)$   | (52)     | 51 ± 2    |
| $\nu_3(F_2)$ | 312      | 319 ± 1   |
| $\nu_4(F_2)$ | -        | 67 ± 2    |

}  $\nu_3 \nu_4 = 21375 \pm 705$

Nos prévisions étaient tout à fait satisfaisantes.

Il existe de nombreuses familles d'halogénures simples dans lesquelles les spectres de vibration de seulement un ou deux représentants sont connus. L'équation (17) pourra se révéler très utile à confirmer l'attribution des fréquences aux autres représentants.

## CHAPITRE II

### EXTENSION DE LA REGLE DU PRODUIT AUX HALOGENURES MIXTES $AX_nY_{n'}$

#### I. - GENERALITES . -

La substitution d'un halogène  $X$  par un halogène  $Y$  dans une molécule  $AX_n$  abaisse la symétrie moléculaire : celle-ci passe du groupe ponctuel  $G$  au groupe  $H$  .

Si  $H$  est un sous-groupe de  $G$  , à partir d'une représentation irréductible de  $G$  , on obtient une représentation de  $H$  (appelée la représentation sousduite) qui souvent n'est pas irréductible elle-même, mais peut être décomposée en somme directe de représentations irréductibles de  $H$  , ce qui conduit à la table de corrélation bien connue des spectroscopistes<sup>152</sup> . Le tableau II-5 présente celle nécessaire à la comparaison des halogénures tétraédriques  $AX_4$  avec les halogénures  $AX_3Y$  et  $AX_2Y_2$  de même structure.

TABLEAU II-5

TABLE DE CORRELATION POUR  $T_d$ ,  $C_{3v}$  ET  $C_{2v}$

| $T_d$        | $C_{3v}$  | $C_{2v}$          |
|--------------|-----------|-------------------|
| $\nu_1(A_1)$ | $A_1$     | $A_1$             |
| $\nu_2(E)$   | $E$       | $A_1 + A_2$       |
| $\nu_3(F_2)$ | $A_1 + E$ | $A_1 + B_1 + B_2$ |
| $\nu_4(F_2)$ | $A_1 + E$ | $A_1 + B_1 + B_2$ |

La table de corrélation établie, l'application de l'équation (17) que nous proposons comme extension de la règle de TELLER et REDLICH permet d'obtenir la valeur du produit des fréquences de même représentation irréductible de l'halogénure  $AX_nY_n$ , à partir de celles des halogénures simples correspondants.

Nous allons le vérifier sur quelques halogénures mixtes connus. Les halogénures mixtes  $AX_nY_n$ , les plus connus sont ceux du C, Si, Ge, Sn, Ti de structure tétraédrique, ceux du B de structure plane et ceux du P, As de structure pyramidale. Seules les deux premières structures ont une symétrie suffisamment élevée pour que l'application de l'équation (17) conduise à des résultats intéressants. Le nombre de fréquences dans une même espèce de symétrie n'étant pas trop important.

Il est difficile de continuer le même genre de comparaison que dans le chapitre précédent. Il faudrait en effet pour chaque série d'halogénures mixtes faire autant de graphiques qu'il y a de combinaisons entre les indices  $m, x, n$  et  $n_X^Y$  (tableau II-6).

Nous pouvons cependant considérer deux catégories suivant

que les moments d'inertie des molécules interviennent ou non, c'est-à-dire suivant la valeur de l'indice  $\kappa$ .

II. - PREMIERE CATEGORIE :  $\kappa = 0$  . -

Cette catégorie comprend les fréquences des halogénures mixtes dont les raies ont été le mieux observées. Elles sont pour la plupart totalement symétriques. Leur mise en évidence par spectroscopie Raman est donc facilitée par la mesure du facteur de polarisation.

La figure 5 montre que l'équation (17) se vérifie bien pour les halogénures mixtes très nombreux qui sont définis par  $m = 3$ ,  $\iota = 1$ , et  $n = 1$ . Les fréquences expérimentales utilisées sont celles données dans la partie III.

Il est d'ailleurs possible d'obtenir directement le produit de ces fréquences à partir de ceux des halogénures simples correspondants. En effet on peut éliminer  $k_{XY}$  dans l'expression tirée de l'équation (17) comparant  $AXY_3$  et  $AY_4$  par exemple :

$$\frac{\left( \begin{matrix} \nu_1 & \nu_2 & \nu_3 \end{matrix} \right)_{AXY_3}^{A_1}}{(\nu_1)^{A_1} \left( \begin{matrix} \nu_3 & \nu_4 \end{matrix} \right)_{AY_4}^{F_2}} = k_{XY} \left( \frac{m_Y}{m_X} \right)^{1/2} \left( \frac{MAX_3}{MAY_4} \right)^{1/2}$$

à l'aide des équations (12) et (15) :

$$\frac{\nu_1^X}{\nu_1^Y} = k_{XY} \left( \frac{m_Y}{m_X} \right)^{1/2} \quad \text{et} \quad \frac{\left( \begin{matrix} \nu_3 & \nu_4 \end{matrix} \right)_{F_2}^X}{\left( \begin{matrix} \nu_3 & \nu_4 \end{matrix} \right)_{F_2}^Y} = k_{XY}^2 \frac{m_Y}{m_X} \left( \frac{MAX_4}{MAY_4} \right)^{1/2}$$



TABLEAU II-6

VALEUR DES INDICES

| Composés  | $\gamma$ | $m$ | $t$ | $r_x$ | $r_y$ | $r_z$ | $n_X^Y$ |
|-----------|----------|-----|-----|-------|-------|-------|---------|
| $AXY_3$   | $A_1$    | 3   | 1   | 0     | 0     | 0     | 1       |
|           | E        | 3   | 1   | ← 1 → | 0     | 0     | 1       |
| $AX_2Y_2$ | $A_1$    | 4   | 1   | 0     | 0     | 0     | 2       |
|           | $A_2$    | 1   | 0   | 0     | 0     | 1     | 1       |
|           | $B_1$    | 2   | 1   | 0     | 1     | 0     | 2       |
|           | $B_2$    | 2   | 1   | 1     | 0     | 0     | 1       |
| $AX_3Y$   | $A_1$    | 3   | 1   | 0     | 0     | 0     | 2       |
|           | E        | 3   | 1   | ← 1 → | 0     | 0     | 3       |
| $AX_4$    | $A_1$    | 1   | 0   | 0     | 0     | 0     | 1       |
|           | E        | 1   | 0   | 0     | 0     | 0     | 1       |
|           | $F_2$    | 2   | 1   | 0     | 0     | 0     | 2       |
| $BXY_2$   | $A_1$    | 3   | 1   | 0     | 0     | 0     | 1       |
|           | $B_1$    | 2   | 1   | 0     | 1     | 0     | 1       |
| $BX_2Y$   | $A_1$    | 3   | 1   | 0     | 0     | 0     | 2       |
|           | $B_1$    | 2   | 1   | 0     | 1     | 0     | 2       |
| $BX_3$    | $A'_1$   | 1   | 0   | 0     | 0     | 0     | 1       |
|           | E'       | 2   | 1   | 0     | 0     | 0     | 2       |

N.B. Le calcul de  $n_X$  se fait à partir de  $AY_4(T_d)$  et  $BY_3(D_{3h})$   
 La valeur de  $MAX_{n'n'}$  remplace alors celle de  $MAX_n$  dans l'équation (17).  
 De même pour les moments d'inertie.



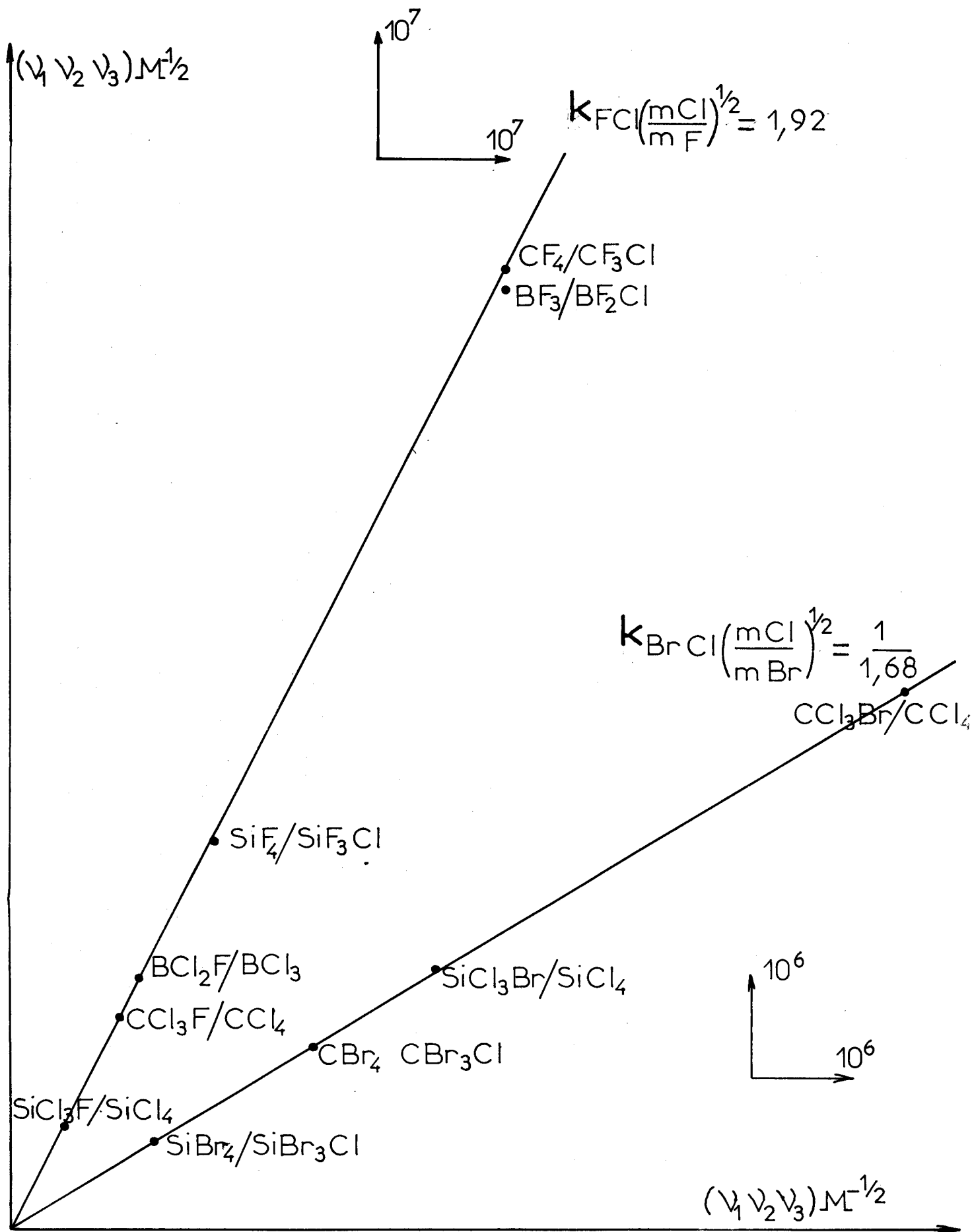


Fig:5



Pour obtenir l'expression :

$$(\nu_1 \nu_2 \nu_3)_{AXY_3}^{A_1} = (\nu_1 \nu_3 \nu_4)_{AX_4}^{1/3} (\nu_1 \nu_3 \nu_4)_{AY_4}^{2/3} (MAX_3)^{1/2} (MAX_4)^{-1/6} (MAY_4)^{-2/6} \quad (18)$$

on obtiendrait de même :

$$(\nu_1 \nu_2 \nu_3 \nu_4)_{AX_2Y_2}^{A_1} = (\nu_1 \nu_2 \nu_3 \nu_4)_{AX_4}^{1/2} (\nu_1 \nu_2 \nu_3 \nu_4)_{AY_4}^{1/2} (MAX_2Y_2)^{1/2} (MAX_4)^{-1/4} (MAY_4)^{-1/4} \quad (19)$$

$$(\nu_1 \nu_2 \nu_3)_{BXY_2}^{A_1} = (\nu_1 \nu_3 \nu_4)_{BX_3}^{1/3} (\nu_1 \nu_3 \nu_4)_{BY_3}^{2/3} (MBXY_2)^{1/2} (MBX_3)^{-1/6} (MBY_3)^{-2/6} \quad (20)$$

Ces équations sont très sensibles à la moindre imprécision sur les fréquences observées, elles sont donc d'utilisation pratique mal-aisée. Elles permettent cependant de vérifier l'attribution des fréquences des halogénures mixtes. Ceci est particulièrement utile lorsque ces halogénures ne sont pas séparables les uns des autres. Ainsi, ce sont ces formules qui nous ont amené à reconsidérer les spectres de vibration observés par certains auteurs<sup>48, 94</sup> pour des composés comme  $C\ell Br_3$  et  $Si\ell Br_3$ . Nous montrerons plus loin (partie III et IV) qu'il existe pour ces deux composés une dégénérescence accidentelle.

Le tableau II-7 donne quelques applications des équations (18), (19), (20) avec une erreur de  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$  sur chaque fréquence.

L'imprécision sur la prévision du produit des fréquences dépasse rarement 2%, sauf pour les fluorures où elle atteint au contraire facilement 5% .

III. - DEUXIEME CATEGORIE :  $\kappa \neq 0$  . -

Dans la règle du produit de TELLER et REDLICH, on suppose que les longueurs des liaisons AX et AY sont les mêmes, si X et Y sont deux isotopes d'un même atome. Il n'en est bien sûr plus de même si X et Y sont deux halogènes différents.

On suppose cependant que la structure est restée la même pour pouvoir appliquer le théorème de corrélation, ce qui implique une approximation concernant les angles.

Les longueurs de liaison interviennent dans l'équation (17) par l'intermédiaire des moments d'inertie. Ceux-ci n'ont été utilisés jusqu'à présent que dans les halogénures simples de structure  $C_{3v}$ , sans présenter la moindre difficulté (cf. Fig.4).

Dans les halogénures mixtes, l'application de l'équation (17) n'est cependant possible que s'il existe une relation entre  $k_{XY}$  et les longueurs de liaison. Nous allons le montrer sur un exemple simple.

On a en effet, en utilisant les équations (12) et (15) :

$$R = \frac{(v_2 v_3 v_4)_{E, F_2}^X}{(v_2 v_3 v_4)_{E, F_2}^Y} = k_{XY}^3 \left( \frac{m_Y}{m_X} \right)^{3/2} \left( \frac{MAX_4}{MAY_4} \right)^{1/2}$$

Ce rapport peut aussi s'écrire :

$$R' = \frac{(v_4 v_5 v_6)_{AXY_3}^E}{(v_2 v_3 v_4)_{AY_4}} \times \frac{(v_2 v_3 v_4)_{AX_4}}{(v_4 v_5 v_6)_{AXY_3}^E}$$

TABLEAU II-7

PRODUIT DES FREQUENCES D'ESPECE A<sub>1</sub>

| Composé                           | $\pi$ observé                 | $\pi$ calculé | $\pi$ calc./ $\pi$ obs. |
|-----------------------------------|-------------------------------|---------------|-------------------------|
| CCL <sub>3</sub> Br               | 75,56 ± 0,59 10 <sup>6</sup>  | 74,80 ± 0,58  | 0,99                    |
| CCL <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>  | 105,18 ± 1,53 10 <sup>8</sup> | 105,15 ± 1,55 | 1,00                    |
| CCLBr <sub>3</sub>                | 52,01 ± 0,47 10 <sup>6</sup>  | 52,73 ± 0,50  | 1,01                    |
| SiCl <sub>3</sub> Br              | 38,31 ± 0,38 10 <sup>6</sup>  | 37,77 ± 0,38  | 0,99                    |
| SiCl <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> | 37,41 ± 0,72 10 <sup>8</sup>  | 36,99 ± 0,73  | 1,01                    |
| SiClBr <sub>3</sub>               | 25,85 ± 0,30 10 <sup>6</sup>  | 26,43 ± 0,31  | 1,02                    |
| SiCl <sub>2</sub> I <sub>2</sub>  | 20,09 ± 0,48 10 <sup>8</sup>  | 20,10 ± 0,50  | 1,00                    |
| GeClI <sub>3</sub>                | 7,78 ± 0,14 10 <sup>6</sup>   | 7,62 ± 0,14   | 0,98                    |
| CF <sub>3</sub> Cl                | 41,07 ± 0,18 10 <sup>7</sup>  | 38,51 ± 0,17  | 0,94                    |
| CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>   | 87,21 ± 0,74 10 <sup>9</sup>  | 96,49 ± 0,82  | 1,10                    |
| CFCl <sub>3</sub>                 | 20,39 ± 0,12 10 <sup>7</sup>  | 21,66 ± 0,15  | 1,06                    |
| BF <sub>2</sub> Cl                | 36,91 ± 0,17 10 <sup>7</sup>  | 35,99 ± 0,18  | 0,98                    |
| BFCl <sub>2</sub>                 | 20,09 ± 0,13 10 <sup>7</sup>  | 20,48 ± 0,14  | 1,02                    |
| BF <sub>2</sub> Br                | 26,34 ± 0,14 10 <sup>7</sup>  | 26,22 ± 0,17  | 1,00                    |
| BFBBr <sub>2</sub>                | 99,37 ± 0,86 10 <sup>6</sup>  | 97,74 ± 0,86  | 0,98                    |
| BF <sub>2</sub> I                 | 19,52 ± 0,13 10 <sup>7</sup>  | 20,73 ± 0,17  | 1,06                    |
| BFI <sub>2</sub>                  | 59,24 ± 0,68 10 <sup>6</sup>  | 54,72 ± 0,68  | 0,93                    |
| BCL <sub>2</sub> Br               | 77,52 ± 0,63 10 <sup>6</sup>  | 79,67 ± 0,76  | 1,03                    |
| BCLBr <sub>2</sub>                | 51,95 ± 0,52 10 <sup>6</sup>  | 53,07 ± 0,52  | 1,02                    |
| BCL <sub>2</sub> I                | 58,39 ± 0,51 10 <sup>6</sup>  | 61,27 ± 0,69  | 1,05*                   |
| BCLI <sub>2</sub>                 | 29,91 ± 0,39 10 <sup>6</sup>  | 29,33 ± 0,40  | 0,98                    |
| BBr <sub>2</sub> I                | 24,08 ± 0,30 10 <sup>6</sup>  | 25,45 ± 0,33  | 1,06*                   |
| BBrI <sub>2</sub>                 | 19,59 ± 0,29 10 <sup>6</sup>  | 18,54 ± 0,28  | 0,95*                   |

N.B. Les données concernant les halogénures mixtes du bore sont celles de WOLFE<sup>153</sup>. Certaines présentent des erreurs d'attribution (\*) que nous expliciterons Partie III.



En appliquant (17) sur chacun des produits de  $R'$  et en simplifiant, on obtient :

$$R' = k_{XY}^4 \left( \frac{m_Y}{m_X} \right)^2 \left( \frac{(I_x^M)AX_4}{(I_x^M)AY_4} \right)^{1/2}$$

Puisque  $R = R'$  il faut :

$$1 = k_{XY} \left( \frac{m_Y}{m_X} \right)^{1/2} \left( \frac{(I_x)AX_4}{(I_x)AY_4} \right)^{1/2}$$

Avec  $I_x = \frac{8}{3} m_X r_{AX}^2$  pour une toupie sphérique  $AX_4$ , ceci entraîne :

$$k_{XY} = \frac{r_{AY}}{r_{AX}} \quad (21)$$

Les valeurs numériques des longueurs de liaison<sup>36</sup> (tableau II-8) portées sur un graphique (Fig.6) montrent que cette équation n'est que grossièrement vérifiée. On obtient comme valeurs moyennes :

$$\begin{array}{ll} r_{ACl}/r_{AF} = 1,31 \pm 0,04 & \text{or } k_{FCl} = 1,405 \pm 0,035 \\ r_{ABr}/r_{ACl} = 1,08 \pm 0,02 & k_{ClBr} = 1,120 \pm 0,020 \\ r_{ABr}/r_{AI} = 0,90 \pm 0,02 & k_{IBr} = 0,860 \pm 0,020 \end{array}$$

$k_{XY}$  reste légèrement inférieur au rapport  $r_{AY}/r_{AX}$ . Il semble cependant que l'on puisse considérer en première approximation, l'existence d'une relation linéaire entre les longueurs de liaison des halogénures, relation indépendante de l'atome A tout comme  $k_{XY}$ . Ceci entraîne l'existence

d'une relation entre la longueur d'une liaison et sa constante de force dont l'idée n'est pas nouvelle : dès 1934, BADGER<sup>6</sup> et DOUGLAS-CLARK<sup>62</sup> signalaient que ces deux grandeurs variaient d'une manière inversement proportionnelle. Depuis, les auteurs cherchent à introduire dans cette relation les électronégativités des atomes qui composent la liaison<sup>75</sup>.

HILDEBRAND<sup>81</sup> montrait quant à lui en 1947, que les fréquences  $\nu_1$  et  $\nu_2$  des chlorures et bromures  $AX_4$  tétraédriques variaient linéairement avec la distance interatomique A-X.

NEU et GWINN<sup>112</sup> utilisaient cette relation pour prévoir le spectre Raman de l'ion  $PbCl_4^{2-}$ .

TABLEAU II-8

LONGUEURS DES LIAISONS A-X (Å)

| A  | $r_{A-F}$ | $r_{A-Cl}$ | $r_{A-Br}$ | $r_{A-I}$ |
|----|-----------|------------|------------|-----------|
| H  | 0,926     | 1,284      | 1,423      | 1,615     |
| B  | 1,29      | 1,73       | 1,87       | 2,10      |
| C  | 1,36      | 1,766      | 1,942      | 2,14      |
| Si | 1,56      | 2,01       | 2,15       | 2,43      |
| Ge | 1,69      | 2,08       | 2,32       | 2,48      |
| Ti | -         | 2,18       | 2,31       | -         |
| Sn | -         | 2,31       | 2,44       | 2,64      |
| N  | 1,36      | 1,79       | -          | -         |
| P  | 1,535     | 2,04       | 2,18       | -         |
| As | 1,71      | 2,16       | 2,33       | 2,55      |

IV . - APPLICATIONS . -

Les longueurs de liaison étant souvent connues avec une précision médiocre nous pouvons utiliser l'équation (21) pour les éliminer. Prenons le cas d'un halogénure mixte  $AX_nY_n$ , dont la prévision du produit des fréquences nécessite la connaissance des longueurs de liaison. Il est

facile de déterminer une valeur moyenne de  $k_{XY}$  directement des fréquences de vibration de  $AX_n$  et  $AY_n$  qui sont reliées dans la table de corrélation aux fréquences de l'halogénure mixte étudié. La valeur des rapports  $I_{AX_n Y_n} / I_{AY_n}$  ne faisant intervenir que le rapport :  $\frac{\tau_{AY}}{\tau_{AX}} = k_{XY}$  nous obtiendrons un produit identique quel que soit le composé de départ :  $AX_n$  ou  $AY_n$ .

Le tableau II-9 compare dans le cas des chlorobromométhanes, différentes valeurs du produit de fréquences  $P$  :

$P_1$  correspond aux fréquences réellement observées,  $P_2$  et  $P_3$  correspondent au calcul effectué à partir des longueurs de liaison ( $P_2$ ) et de  $k_{XY}(P_3)$ . Le calcul de  $P_3$  qui présente l'avantage considérable d'ignorer les longueurs de liaison, semble donner de meilleurs résultats que celui de  $P_2$  : l'erreur relative reste inférieure à 2%.

Dans le cas de la fréquence  $\nu_5(A_2)$  de  $AX_2Y_2$  tétraédrique, il n'est même pas nécessaire de calculer  $k_{XY}$ , cette valeur étant dans ce cas directement donnée par :

$$k_{XY} = \left( \frac{m_X}{m_Y} \right)^{1/2} \frac{\nu_2^X}{\nu_2^Y}$$

On arrive alors à l'expression particulièrement simple :

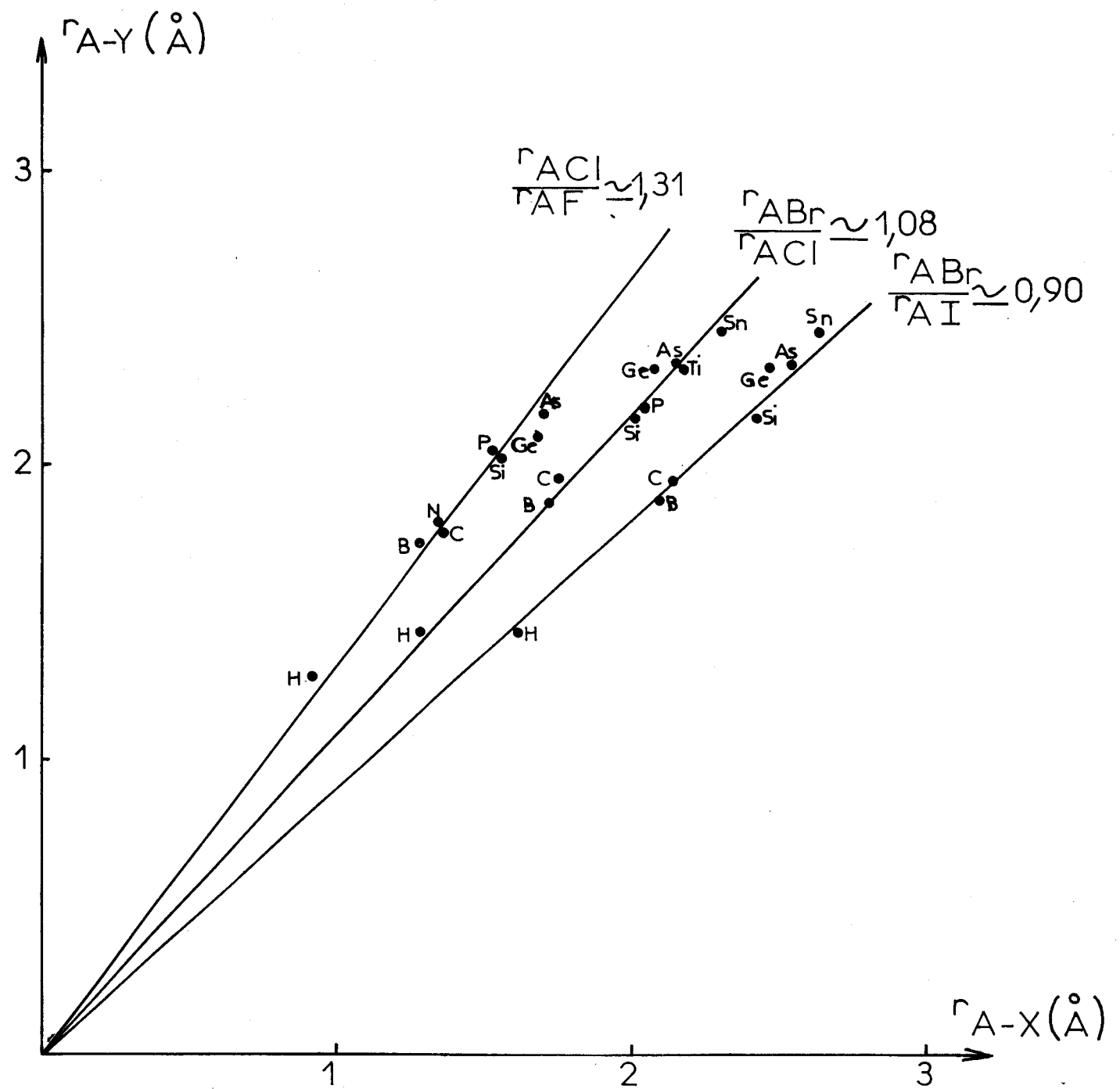
$$\nu_5(A_2) = \left\{ \frac{(\nu_2^X)^2 + (\nu_2^Y)^2}{2} \right\}^{1/2} \quad (22)$$

Le tableau II-10 montre que cette équation est bien respectée pour les chlorobromures, chloriodures et bromiodures.

#### V. - CONCLUSION . -

PITZER, SCOTT et GELLES<sup>119, 120</sup> avaient déjà cherché à utiliser la règle du produit de TELLER et REDLICH pour faciliter l'attribution des fréquences de vibration des halogénométhanes. Cette étude avait montré que deux rapports  $\tau$  et  $\tau'$  restaient constants lors de la substitution d'un atome X par un atome Y (symbolisée par X/Y)





Relations entre longueurs de liaison

Fig:6



TABLEAU II -9

EXEMPLES D'APPLICATION DE L'EQUATION (21)

| P  | P <sub>1</sub> (obs.)        | P <sub>2</sub> calculé à partir de |                  | P <sub>3</sub> | P <sub>3</sub> /P <sub>1</sub> |
|--|------------------------------|------------------------------------|------------------|----------------|--------------------------------|
|  |                              | CCL <sub>4</sub>                   | CBR <sub>4</sub> |                |                                |
| (CCL <sub>3</sub> Br) E                            | 44,26 ± 0,44 10 <sup>6</sup> | 43,34                              | 44,80            | 44,10          | 1,00                           |
| (CCLBr <sub>3</sub> ) E                            | 20,85 ± 0,27 10 <sup>6</sup> | 20,58                              | 21,26            | 21,11          | 1,01                           |
| (CCL <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ) A <sub>2</sub> | 176 ± 1                      | 173,4                              | 179,4            | 177,8          | 1,01                           |
| (CCL <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ) B <sub>1</sub> | 20,24 ± 0,10 10 <sup>4</sup> | 20,37                              | 21,03            | 20,58          | 1,02                           |
| (CCL <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ) B <sub>2</sub> | 15,88 ± 0,09 10 <sup>4</sup> | 15,49                              | 15,99            | 15,90          | 1,00                           |

TABLEAU II-10

EXEMPLES D'APPLICATION DE L'EQUATION (22)

| AX <sub>2</sub> Y <sub>2</sub>    | v <sub>2</sub> (E) AX <sub>4</sub> | v <sub>2</sub> (E) AY <sub>4</sub> | v <sub>5</sub> calculé | v <sub>5</sub> observé | Δv     |
|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------|------------------------|--------|
| CCL <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>  | 217                                | 127                                | 177,8                  | 176                    | + 1,8  |
| SiCl <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> | 150                                | 90                                 | 123,7                  | 122                    | + 1,7  |
| GeCl <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> | 132                                | 80                                 | 109,2                  | 111                    | - 1,8  |
| SnCl <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> | 106                                | 64                                 | 87,6                   | 90                     | - 2,4  |
| SiCl <sub>2</sub> I <sub>2</sub>  | 150                                | 63                                 | 115,0                  | 111                    | + 4,0  |
| GeCl <sub>2</sub> I <sub>2</sub>  | 132                                | 60                                 | 102,6                  | 106                    | - 3,4  |
| SnCl <sub>2</sub> I <sub>2</sub>  | 106                                | 47                                 | 82,0                   | 83                     | - 1,0  |
| SiBr <sub>2</sub> I <sub>2</sub>  | 90                                 | 63                                 | 77,7                   | 79                     | - 1,3  |
| GeBr <sub>2</sub> I <sub>2</sub>  | 80                                 | 60                                 | 70,7                   | 69                     | + 1,7  |
| CCL <sub>2</sub> F <sub>2</sub>   | 435                                | 217                                | 343,7                  | 322                    | + 21,7 |
| SiCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>  | 265                                | 150                                | 215,3                  | 218                    | - 2,7  |
| CBR <sub>2</sub> F <sub>2</sub>   | 435                                | 127                                | 320,4                  | 282                    | + 38,4 |
| SiBr <sub>2</sub> F <sub>2</sub>  | 265                                | 90                                 | 197,9                  | 187                    | + 10,9 |



Ces auteurs utilisaient un champ de forces de valence simple qui ne comporte que les constantes de force d'élongation de valence  $\delta_x$  pour la liaison A-X ( $\delta_y$  pour A-Y) et de déformation angulaire  $\delta_\alpha$  pour  $A \begin{matrix} X \\ X \end{matrix}$  ( $\delta_\gamma$  pour  $A \begin{matrix} Y \\ Y \end{matrix}$ ). Les rapports  $\tau$  et  $\tau'$  étaient alors définis par :

$$\tau = \left( \frac{m_X}{m_Y} \frac{\delta_y}{\delta_x} \right)^{1/2} \qquad \tau' = \left( \frac{m_X}{m_Y} \frac{\delta_\gamma}{\delta_\alpha} \right)^{1/2}$$

Ces rapports dans lesquels les constantes de force sont exprimées en  $md/\text{\AA}$  correspondent dans notre méthode à :  $k_{YX} \left( \frac{m_X}{m_Y} \right)^{1/2}$

Les résultats obtenus, comparés aux nôtres, sont donnés dans le tableau suivant :

| Substitution X/Y | $\tau$ | $\tau'$ | $k_{XY} \left( \frac{m_X}{m_Y} \right)^{1/2}$ |
|------------------|--------|---------|---|
| H/F              | 0,27   | 0,27    | -   |
| F/Cl             | 0,53   | 0,51    | 0,52  |
| Cl/Br            | 0,58   | 0,58    | 0,59  |
| Br/I             | 0,67   | 0,70    | 0,68  |

Nous voyons donc que ces résultats sont généralisables à tous les halogénures mixtes quel que soit la nature de l'atome central, ainsi que la structure de ces halogénures, en écrivant qu'entre les matrices des constantes de force des deux halogénures  $AX_n$  et  $AY_n$  existe la relation :

$$F_X \approx k_{XY}^2 F_Y$$

L'indépendance de la constante  $k_{XY}^2$  avec l'atome central avait été prèssentie par HIRAISHI, NAKAGAWA et SHIMANOUCI<sup>82</sup>. Ceux-ci avaient signalé en 1964 que le rapport des constantes de force d'élongation entre une dizaine de chlorures et de bromures dans un champ de forces UREY-BRADLEY semblait constant :

$$K_{(A-Br)} / K_{(A-Cl)} \approx 0,79$$

Plus récemment, en 1970, YERANOS<sup>156</sup> propose pour les constantes de force d'élongation de valence dans un champ de forces de valence généralisé les rapports :

$$\frac{\delta_{AI}}{\delta_{ABr}} \approx 0,7 \quad \frac{\delta_{ACL}}{\delta_{AF}} \approx 0,5 \quad \frac{\delta_{ABr}}{\delta_{ACL}} \approx 0,8$$

Rappelons que dès 1966 nous propositions nous-mêmes<sup>16</sup> pour ces rapports les valeurs : 0,76 - 0,54 et 0,80.

Une interprétation théorique partielle de ces derniers résultats peut être faite à partir de l'étude des ordres de liaison comme l'ont proposé WENDLING et MAHMOUDI<sup>146</sup>.

Rappelons que<sup>la valeur de</sup> l'ordre d'une liaison A-X en accord avec celle obtenue par la méthode des orbitales moléculaires est actuellement définie<sup>132</sup> par :

$$N = 0,57 \frac{\delta_N}{\delta_1} + 0,43 \left( \frac{\delta_N}{\delta_1} \right)^{1/2} \quad (23)$$

où  $\delta_N$  est la constante de force de valence de la liaison A-X et  $\delta_1$  celle d'une liaison A-X hypothétique qui serait covalente simple. On a :

$$\delta_1 (md/\overset{\circ}{\text{Å}}) = 7,20 p_A p_X \quad (24)$$

avec  $\rho_A$  ou  $\rho_X = \frac{Z_{A \text{ ou } X}}{n_{A \text{ ou } X}^3}$  incréments atomiques

$Z_{A \text{ ou } X}$  numéro atomique de A ou X

$n_{A \text{ ou } X}$  nombre quantique principal des électrons de valence de A ou X.

WENDLING et MAHMOUDI supposent que les liaisons vraies A-X se rapprochent des liaisons covalentes simples, alors  $N = 1$  et l'on a :

$$\frac{(\delta_N)_{AX_n}}{(\delta_N)_{AY_n}} \approx \frac{(\delta_1)_{AX_n}}{(\delta_1)_{AY_n}} = \frac{\rho_X}{\rho_Y} = C \text{ constante indépendante de } A.$$

Les valeurs de C sont cependant inférieures aux valeurs expérimentales et s'en écartent de plus en plus avec l'augmentation du rapport  $Z_Y/Z_X$ .

| Substitution | $\rho_Y/\rho_X$ | $k_{XY}^2$ moyen<br>(observé) | Augmentation | $Z_Y/Z_X$ |
|--------------|-----------------|-------------------------------|--------------|-----------|
| I/Br         | 1,29            | 1,36                          | 5,4 %        | 1,51      |
| Cl/F         | 1,79            | 1,93                          | 8 %          | 1,89      |
| Br/Cl        | 1,15            | 1,27                          | 10 %         | 2,06      |
| I/Cl         | 1,48            | 1,73                          | 17 %         | 3,12      |
| Br/F         | 2,06            | 2,45                          | 19 %         | 3,89      |
| I/F          | 2,65            | 3,33                          | 26 %         | 5,89      |

Les auteurs expliquent cette augmentation par une augmentation croissante d'ordre des iodo aux fluorocomplexes dû à l'effet nephelauxétique<sup>86</sup>. De même les variations de  $k_{XY}$  autour d'une valeur moyenne suivant l'atome central A, s'expliquent par des phénomènes de retrodonation<sup>117</sup>. Il semble cependant que l'action de ces derniers phénomènes soit assez faible pour que  $k_{XY}$  puisse être considéré comme indépendant de l'atome A.

### CHAPITRE III

#### EXTENSION DE LA REGLE DE LA SOMME AUX HALOGENURES MIXTES

La règle de la somme relie le carré des fréquences des molécules isotopiques parentes<sup>41</sup>.

Les constantes de force étant indépendantes de la forme isotopique  $\alpha$ , on peut en effet écrire entre  $n_\alpha$  molécules isotopiques parentes :

$$4 \pi^2 \sum_{\alpha} \sum_k n_{\alpha} v_{\alpha k}^2 = \sum_j F_{jj} \left( \sum_{\alpha} n_{\alpha} / m_j^{(\alpha)} \right) = 0 \quad (25)$$

Cette règle permettrait d'écrire dans le cas de molécules penta-atomiques tétraédriques la relation :

$$\left( \sum_k v_k^2 \right)_{AX_n Y_{4-n}} - \frac{n}{4} \left( \sum_k v_k^2 \right)_{AX_4} - \frac{4-n}{4} \left( \sum_k v_k^2 \right)_{AY_4} = 0$$

dans laquelle X et Y sont les isotopes d'un même atome.

Cette règle a été étendue plus ou moins empiriquement aux méthanes substitués  $CX_{4-m} Y_m Z_n$  (X, Y, Z = H, F, Cl ou Br) par BERNSTEIN<sup>10</sup> qui se basait sur la propriété d'additivité de la fonction définissant l'énergie de point zéro.

I. - ENERGIE DE POINT ZERO . -

L'énergie vibrationnelle d'une molécule est définie par<sup>80</sup> :

$$G_v = G(v_1, v_2, v_3 \dots) = \sum_i \omega_i \left( v_i + \frac{d_i}{2} \right) + \sum_i \sum_{k \geq i} x_{ik} \left( v_i + \frac{d_i}{2} \right) \left( v_k + \frac{d_k}{2} \right) \dots$$

où :

$\omega_i$  représente les fréquences de vibration d'ordre zéro mesurées en  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant à des vibrations d'amplitude infinitésimale.

$v_i$  les nombres quantiques de vibration,

$d_i$  la dégénérescence de la vibration,

$x_{ik}$  les constantes d'anharmonicité.

La valeur minimum que puisse atteindre cette énergie définit l'énergie vibrationnelle de point zéro :

$$G(0,0,0 \dots) = \sum_i \omega_i \frac{d_i}{2} + \sum_i \sum_{k \geq i} x_{ik} \frac{d_i d_k}{4} + \dots \quad (26)$$

II. - PROPRIETE D'ADDITIVITE DE L'ENERGIE DE POINT ZERO . -

On sait par l'étude thermodynamique de séries homologues de molécules que chaque liaison covalente apporte sa propre contribution à de nombreuses fonctions moléculaires.

BERNSTEIN<sup>11</sup> a montré que les contributions dues aux interactions entre atomes non liés par une liaison chimique possédaient aussi en première approximation la propriété d'additivité dans les méthanes

substitués  $CX_{4-n}Y_n$ . D'où l'obtention de relations paraboliques ou linéaires en fonction de  $n$  pour exprimer leur énergie de point zéro.

D'une manière générale, on appelle  $P$  la propriété additive de la molécule  $AX_{4-n}Y_n$ , soit :

$p_{A-X}$  la contribution à  $P$  due à la liaison covalente A-X,

$p_{X-X}$  la contribution à  $P$  due à l'interaction entre deux atomes séparés par deux liaisons, etc...

L'addition de toutes les contributions donne :

$$P_{AX_{4-n}Y_n} = (4-n)p_{AX} + n p_{AY} + (4-n)(3-n)/2 p_{XX} + n(n-1)/2 p_{YY} + n(4-n)p_{XY}$$

Les cinq équations obtenues pour  $n = 0, 1, 2, 3, 4$ , ne sont pas indépendantes et l'on peut écrire :

$$P_{AX_{4-n}Y_n} = P_{AX_4} + n/4 (P_{AY_4} - P_{AX_4} + 8 \Delta_{XY}) - n^2/2 \Delta_{XY} \quad (27)$$

avec :  $\Delta_{XY} = 2 p_{XY} - p_{XX} - p_{YY}$

Cette relation devient linéaire si  $\Delta_{XY}$  est négligeable<sup>12</sup>.

### III. - APPLICATION AUX HALOGENURES MIXTES . -

La propriété d'additivité de l'énergie de point zéro permet de prévoir la somme des fréquences de vibration d'ordre zéro d'un halogénure mixte  $AX_nY_n$ , en fonction des fréquences de vibration des halogénures simples  $AX_n$  et  $AY_n$ .

En effet les fréquences d'ordre zéro étant difficiles à déterminer, l'énergie de point zéro peut être définie approximativement par :

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n d_i v_i \quad v_i \text{ étant les fondamentales observées.}$$



On sait que pour les composés où n'interviennent que les halogènes Cl, Br ou I, on peut plus facilement négliger les constantes d'anharmonicité et le facteur  $\Delta_{XY}$  précédemment défini que pour F ou H. Ceci est visible dans le tableau II-11 qui compare la valeur  $\sum d_i \nu_i$  prévue par l'utilisation de la propriété d'additivité de l'énergie de point zéro, à la valeur  $\sum d_i \nu_i$  réellement observée pour des halogénures où toutes les fréquences fondamentales ont été mises en évidence. Une précision de  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$  sur les fréquences conduit à une erreur de  $\pm 18 \text{ cm}^{-1}$  pour les molécules  $AX_4$  et  $\pm 12$  pour  $AX_3$ .

La règle d'additivité est donc bien respectée dans les chlorobromures, chloriodures et bromiodures. On a pu constater dans ces composés que dès que  $\Delta(\sum d_i \nu_i) / \sum d_i \nu_i > 1\%$ , il y avait une erreur d'attribution dans les fréquences. Il semble d'ailleurs que de telles erreurs d'attribution puissent exister dans quelques fluorures mixtes (cf. partie IV).

Dans le cas de ces derniers, la règle de la somme ne s'applique pas mieux que la règle du produit : l'énergie de point zéro prévue est toujours nettement supérieure à celle mesurée.

- Remarques -

1. - Pour les composés du bore nous avons :

$$\sum_{i=1}^6 \nu_i BX_n Y_{3-n} = \frac{n}{3} \sum_{i=1}^6 \nu BX_3 + \frac{3-n}{3} \sum_{i=1}^6 \nu BY_3$$

2. - Les résultats du tableau II-11 peuvent être améliorés en utilisant la méthode des moindres carrés comme l'a fait BERNSTEIN<sup>10</sup> dans les halogénométhanés.

3. - BERNSTEIN montre que l'on pourrait en fait appliquer la règle d'additivité à  $(\Sigma)^x$  avec  $x = 1, 2, -1, -2$ . Il suggère cependant d'utiliser  $x = 1$  par suite de la simplicité des résultats.

TABLEAU II-11

APPLICATION DE LA REGLE DE LA SOMME

| $AX_n Y_{n'}$ | $\Sigma d_{i\nu_i}$ obs. | Réf. | $\Sigma d_{i\nu_i}$ calc. | $\Delta \Sigma d_{i\nu_i}$ |
|---------------|--------------------------|------|---------------------------|----------------------------|
| $CF_3Cl$      | 6 615                    | 32   | 6 672                     | + 57                       |
| $CF_2Cl_2$    | 5 777                    | 121  | 5 838,5                   | + 61,5                     |
| $CFCl_3$      | 4 939                    | 31   | 5 005                     | + 66                       |
| $CF_3Br$      | 6 319,5                  | 35   | 6 400,5                   | + 81                       |
| $CF_2Br_2$    | 5 182                    | 42   | 5 296                     | + 114                      |
| $CFBr_3$      | 4 083                    | 49   | 4 191,5                   | + 108,5                    |
| $SiF_3Cl$     | 4 661                    | 44   | 4 955                     | + 294 ?                    |
| $SiF_2Cl_2$   | 3 963                    | "    | 4 373,5                   | + 410,5 ?                  |
| $SiFCl_3$     | 3 775                    | "    | 3 792                     | + 17                       |
| $SiF_3Br$     | 4 607                    | 64   | 4 727                     | + 120 ?                    |
| $SiF_2Br_2$   | 3 889                    | "    | 3 918,5                   | + 29,5                     |
| $SiFBr_3$     | 3 073                    | "    | 3 110                     | + 37                       |
| $CCL_3Br$     | 3 924                    | 17   | 3 902                     | - 22                       |
| $CCL_2Br_2$   | 3 641                    | "    | 3 632,5                   | - 8,5                      |
| $CCLBr_3$     | <b>3 361</b>             | "    | 3 363                     | + 2                        |
| $SiCl_3Br$    | 2 998                    | 18   | 2 988                     | - 10                       |
| $SiCl_2Br_2$  | 2 781                    | "    | 2 759                     | - 22                       |
| $SiClBr_3$    | 2 538                    | "    | 2 530                     | - 8                        |
| $SiCl_3I$     | 2 874                    | "    | 2 869,5                   | - 4,5                      |
| $SiBr_3I$     | 2 175                    | "    | 2 173,5                   | - 1,5                      |
| $GeClBr_3$    | 1 921                    | "    | 1 918                     | - 3                        |
| $GeCl_3I$     | 2 227                    | "    | 2 229                     | + 2                        |
| $BF_2Cl$      | 4 756                    | 153  | 4 747                     | - 9                        |
| $BFCl_2$      | 4 003                    | "    | 4 046                     | + 43                       |
| $BF_2Br$      | 4 503                    | "    | 4 499                     | - 4                        |
| $BFBr_2$      | 3 538                    | "    | 3 550                     | + 12                       |
| $BF_2I$       | 4 322                    | "    | 4 333                     | + 11                       |
| $BFI_2$       | 3 197                    | "    | 3 218                     | + 21                       |
| $BCL_2Br$     | 3 097                    | "    | 3 099                     | + 2                        |
| $BCLBr_2$     | 2 849                    | "    | 2 853                     | + 4                        |
| $BCL_2I$      | 2 931                    | "    | 2 939                     | + 8                        |
| $BCLI_2$      | 2 517                    | "    | 2 528                     | + 11                       |
| $BBr_2I$      | 2 269                    | "    | 2 290                     | + 21                       |

NB. Les fréquences des halogénures simples nécessaires au calcul sont celles données au chapitre I pour les fluorures.



## CHAPITRE IV

### RELATIONS ENTRE CONSTANTES DE FORCE D'HALOGENURES SIMPLES ET MIXTES

#### PROBLEME DE LA COORDONNEE DE REDONDANCE

##### I. - MISE EN EVIDENCE DES RELATIONS . -

Pour deux halogénures  $AX_n$  et  $AY_n$  on peut étendre la relation  $F_X \approx k_{XY}^2 F_Y$  aux matrices  $\delta_X$  et  $\delta_Y$  correspondantes, soit :

$$\delta_X \approx k_{XY}^2 \delta_Y$$

puisque  $F = U \delta U$  où  $U$  est une matrice orthogonale.

On obtiendrait entre les constantes de force associées aux coordonnées internes de déformation angulaire les relations :

$$\delta_\alpha \approx k_{XY}^2 \delta_\gamma$$

$$\delta_{\alpha\alpha} \approx k_{XY}^2 \delta_{\gamma\gamma}$$

$$\delta'_{\alpha\alpha} \approx k_{XY}^2 \delta'_{\gamma\gamma}$$

Toutes ces constantes de force sont décrites en  $md/\overset{\circ}{\text{Å}}$ .  
 Or la relation (21)  $k_{XY} \approx \frac{\tau_{AY}}{\tau_{AX}}$  nous conduit à considérer que si l'unité est le  $md/\text{rad}^2$  (signalé par un astérisque \*) on a :

$$\delta_{\alpha}^* \approx \delta_{\gamma}^* \qquad \delta_{\alpha\alpha}^* \approx \delta_{\gamma\gamma}^* \qquad \delta_{\alpha\alpha}^* \approx \delta_{\gamma\gamma}^*$$

avec :

$$\delta_{\alpha}^* \text{ (md/\overset{\circ}{\text{Å}})} = \frac{\delta_{\alpha}^* \text{ (md/rad}^2\text{)}}{t^2 \text{ (Å}^2\text{)}}$$

Dans le cas des halogénures mixtes  $AX_n Y_n$ , intervient la constante de force de déformation de l'angle  $A \begin{matrix} \nearrow X \\ \searrow Y \end{matrix}$  qui doit être intermédiaire entre celle des angles  $A \begin{matrix} \nearrow X \\ \searrow X \end{matrix}$  et  $A \begin{matrix} \nearrow Y \\ \searrow Y \end{matrix}$ . Il est donc logique d'écrire si toutes ces constantes sont en  $md/\text{rad}^2$  que :

$$\delta_{\alpha}^* \approx \delta_{\beta}^* \approx \delta_{\gamma}^*$$

et de même :

$$\delta_{\alpha\alpha}^* \approx \delta_{\alpha\beta}^* \approx \delta_{\gamma\beta}^* \approx \delta_{\beta\beta}^* \approx \delta_{\gamma\gamma}^* \text{ etc...}$$

Pour établir des relations entre les constantes de force d'interaction angle-liaison  $\delta_{t\beta}$ ,  $\delta_{r\beta}$  avec  $\delta_{t\alpha}$  et  $\delta_{r\gamma}$  on peut se servir de l'équation que nous avons proposée comme extension de la règle de TELLER et REDLICH, en l'appliquant à des exemples simples.

Ainsi l'application de l'équation (17) à la comparaison du produit des fréquences  $(\nu_8 \nu_9) B_2$  de  $AX_2Y_2$  au produit  $(\nu_3 \nu_4) F_2$  de  $AY_4$  donne :

$$\frac{(\nu_8 \nu_9) B_2}{(\nu_3 \nu_4) F_2} = k_{XY} \left( \frac{m_Y}{m_X} \frac{(MI^X) AX_2Y_2}{(MI^X) AY_4} \right)^{1/2} = \left( \frac{|G||F| B_2}{|G||F| F_2} \frac{AX_2Y_2}{AY_4} \right)^{1/2}$$

En utilisant l'expression des éléments des matrices  $G$  et  $F$  pour ces molécules (annexe) on obtient :

$$G_{AX_2Y_2}^{B_2} = \frac{3}{4} \frac{(MI^X) AX_2Y_2}{r^2 r^2 m_A m_X m_Y^2}$$

$$G_{AY_4}^{F_2} = \frac{3}{4} \frac{(MI^X) AY_4}{r^4 m_A m_Y^3}$$

avec :

$$I_{AX_2Y_2}^X = 2 m_Y r^2 + \frac{2}{3} m_X r^2 - \frac{4}{3} \frac{M_{AX_2Y_2}}{M_{AX_2Y_2}} (m_Y r - m_X r)^2$$

$$I_{AY_4}^X = \frac{8}{3} m_Y r^2$$

d'où :

$$\frac{|F|_{AX_2Y_2}^{B_2}}{|F|_{AY_4}^{F_2}} = k_{XY}^2 \frac{r^2}{r^2} \approx 1 \quad \text{d'après (21)}$$

En explicitant cette relation :

$$\frac{(\delta_{\alpha} - \delta_{\alpha\alpha}) (\delta_{\beta}^* - \delta'_{\beta\beta}) - 2(\delta_{\alpha\beta}^* - \delta'_{\alpha\beta})^2}{(\delta_{\alpha} - \delta_{\alpha\alpha}) (\delta_{\gamma}^* - \delta'_{\gamma\gamma}) - 2(\delta_{\alpha\gamma}^* - \delta'_{\alpha\gamma})^2} \approx 1$$

soit :

$$\delta_{\alpha\beta}^* - \delta'_{\alpha\beta} \approx \delta_{\alpha\gamma}^* - \delta'_{\alpha\gamma}$$

L'unité de ces constantes de force est le  $md/rad$  (signalé par \*).

En comparant les produits  $(\nu_6 \nu_7)B_1$  de  $AX_2Y_2$  et  $(\nu_3 \nu_4)F_2$  de  $AX_4$  on obtiendrait :

$$\delta_{t\beta}^* - \delta'_{t\beta} \approx \delta_{t\alpha}^* - \delta'_{t\alpha}$$

Et en comparant les produits  $(\nu_6 \nu_7)B_1$  et  $(\nu_8 \nu_9)B_2$  de  $AX_2Y_2$ , on obtiendrait :

$$\delta_{t\beta}^* - \delta'_{t\beta} \approx k_{XY} (\delta_{\alpha\beta}^* - \delta'_{\alpha\beta})$$

Il semble donc que les constantes de force d'interaction liaison-angle ne diffèrent que suivant la liaison concernée et non l'angle. Le tableau II-12 résume les relations que nous avons mises en évidence entre les constantes de force des halogénures simples et mixtes.

## II. - PROBLEME DE LA COORDONNEE DE REDONDANCE . -

### A.- Généralités :

Les halogénures étudiés se composent d'un atome central auquel tous les halogènes sont rattachés par une liaison de covalence. Les

TABLEAU II -12

RELATIONS ENTRE CONSTANTES DE FORCE

| $AX_n$  | $AY_n$  | $AX_n Y_n$  | Relation   |
|---|---|---|--|
| $\delta_t$  | $\delta_r$  | $\delta_t, \delta_r$  | $\delta_t = k_{XY}^2 \delta_r$   |
| $\delta_{tt}$   | $\delta_{rr}$   | $\delta_{tt}, \delta_{rt}, \delta_{rr}$   | $\delta_{tt} = k_{XY} \delta_{rt} = k_{XY}^2 \delta_{rr}$  |
| $\delta_\alpha$   | $\delta_\gamma$   | $\delta_\alpha, \delta_\beta, \delta_\gamma$  | $\delta_\alpha = k_{XY} \delta_\beta = k_{XY}^2 \delta_\gamma$   |
| $\delta_\alpha^* = \frac{\delta_{\alpha\alpha}^*}{t}$           | $\delta_\gamma^* = \frac{\delta_{\gamma\gamma}^*}{r^2}$         | $\delta_\beta^* = \frac{\delta_{\beta\beta}^*}{rt}$   | $\delta_\alpha^* = \delta_\beta^* = \delta_\gamma^*$   |
| $\delta_{\alpha\alpha}$   | $\delta_{\gamma\gamma}$   | $\delta_{\alpha\alpha}, \delta_{\beta\beta}, \delta_{\gamma\gamma}$<br>$\delta_{\alpha\beta}, \delta_{\gamma\beta}$ | $\frac{\delta_{\alpha\alpha}}{\delta_{\alpha\beta}} = \frac{\delta_{\beta\beta}}{\delta_{\gamma\beta}} = \frac{\delta_{\gamma\gamma}}{\delta_{\gamma\gamma}} (k_{XY})^{1/2}$ |
| $\delta_{\alpha\alpha}^* = \frac{\delta_{\alpha\alpha}^*}{t^2}$ | $\delta_{\gamma\gamma}^* = \frac{\delta_{\gamma\gamma}^*}{r^2}$ | $\delta_{\beta\beta}^* = \frac{\delta_{\beta\beta}^*}{rt}$  | $\delta_{\alpha\alpha}^* = \delta_{\alpha\beta}^* = \delta_{\beta\beta}^* = \delta_{\gamma\beta}^* = \delta_{\gamma\gamma}^*$  |
|   |   | $\delta_{\alpha\beta}^* = \frac{\delta_{\alpha\beta}^*}{r(rt)^{1/2}}$   |  |
|   |   | $\delta_{\gamma\beta}^* = \frac{\delta_{\gamma\beta}^*}{r(rt)^{1/2}}$   |  |
| $\delta_{t\alpha}$  | $\delta_{r\gamma}$  | $\delta_{t\beta}, \delta_{r\beta}$  | $\delta_{t\alpha}^* \sim \delta_{t\beta}^* = k_{XY} \delta_{\beta\beta}^* = k_{XY} \delta_{r\gamma}^*$   |
| $\delta_{t\alpha}^* = \frac{\delta_{t\alpha}^*}{t}$             | $\delta_{r\gamma}^* = \frac{\delta_{r\gamma}^*}{r}$             | $\delta_{t\beta}^* = \frac{\delta_{t\beta}^*}{(rt)^{1/2}}$  | $\delta_{t\alpha} = (k_{XY})^{1/2} \delta_{t\beta}$  |
|   |   | $\delta_{r\beta}^* = \frac{\delta_{r\beta}^*}{(rt)^{1/2}}$  | $= (k_{XY})^{1/2} \delta_{r\beta}$   |
|   |   |   | $= k_{XY}^2 \delta_{r\gamma}$  |

N.B. L'unité de ces constantes de force est le  $\frac{md}{\text{Å}}$  sauf pour celles signalées par un astérisque \* où l'unité est le  $\frac{mdA}{\text{rad}^2}$  (constantes de déformation angulaire) ou le  $\frac{md}{\text{rad}}$  (constantes d'interaction angle-liaison). Les relations entre constantes de force d'interaction du type  $\delta'_{mn}$  sont identiques à celles existant entre les constantes du type  $\delta_{mn}$ .



coordonnées internes représentant les déformations angulaires  $\Delta\alpha$  ne sont pas toutes indépendantes : leur somme est nulle.

On utilise donc  $3N-5$  coordonnées internes  $R_i$  parmi lesquelles seules  $3N-6$  sont indépendantes.

La matrice  $U$  qui relie par la relation  $S = UR$  les  $3N-6$  coordonnées de symétrie  $S_j$  aux  $3N-5$  coordonnées internes  $R_k$  ici utilisées, doit être orthogonale pour la suite de la méthode de DECIUS et WILSON, donc carrée. Il est donc nécessaire de transformer la matrice colonne  $S$  à  $3N-6$  lignes en une matrice colonne à  $3N-5$  lignes, par l'introduction de la coordonnée de redondance :

$$S_r = N\Delta\alpha_{ij} \equiv 0$$

$N$  étant le facteur de normalisation.

Cette coordonnée appartient à la représentation irréductible totalement symétrique.

L'équation séculaire  $|GF - E\lambda| = 0$  est alors de degré  $3N - 5$  mais l'une des valeurs propres obtenues par sa résolution est obligatoirement nulle.

#### B. - Discussion . -

Pour que les conditions d'ECKART soient respectées, GOLD, DOWLING et MEISTER<sup>74</sup> ont émis l'hypothèse en 1958, que les matrices symétriques  $f$  et  $g^{-1}$  à  $3N-5$  lignes et colonnes, sont singulières, c'est-à-dire des matrices carrées dont le déterminant est nul.

En 1961 HUBBARD<sup>84</sup>, étendant ce raisonnement à la matrice  $F$ , écrit que toutes les constantes de force associées à la coordonnée de redondance  $S_r$  doivent s'annuler, soit :

$$F_{ir} = F_{rj} = 0 \quad \forall i, j$$

Ceci facilite la détermination des contraintes prévues par GOLD entre les éléments de la matrice  $\delta$  :

$$\sum_{i,j} u_{ij} u_{rk} \delta_{jk} = 0 \quad \forall i$$

L'utilisation de ces dernières relations permettrait dans le cadre d'un champ de forces de valence d'obtenir le jeu complet des constantes de force  $\delta_{jk}$ .

Cependant, en 1963, FREEMAN<sup>70</sup> a montré sur un exemple simple (deux masses égales reliées par deux ressorts colinéaires) que la matrice  $F$  n'est pas nécessairement singulière lorsque l'on utilise une coordonnée de redondance, conformément aux vues de RIGINA et GODNEV<sup>124</sup>.

En 1964, CRAWFORD et OVEREND<sup>38</sup> reprenant le raisonnement de GOLD ont montré que les constantes de force de symétrie associées à une coordonnée de redondance ne sont pas obligatoirement nulles, mais indéterminées.

En 1963 et 1967, ORVILLE-THOMAS et ses Collaborateurs<sup>69,92</sup> dans l'étude des halogénures de bore ont repris l'hypothèse de GOLD sur la singularité de  $\delta$ , mais pour l'accorder avec le résultat de FREEMAN, ont indiqué pour la matrice  $F = u \delta \tilde{u}$  deux éventualités :

- ou  $F$  singulière conformément à la méthode de HUBBARD,
- ou  $F$  régulière avec  $\sum_i F_{ri} S_i = 0$  ( et  $F_{rk} \neq 0$  puisque  $S_k \equiv 0$  ).

Ils déterminent dans les deux cas le jeu des constantes de force calculables selon l'hypothèse retenue. Toutefois la deuxième éventualité est une absurdité mathématique puisque  $F$  et  $\delta$  sont singulières ou régulières ensemble.

En effet le déterminant du produit de plusieurs matrices carrées est égal au produit des déterminants de ces matrices :

$$|F| = |u| \cdot |\delta| \quad \cdot \quad |\tilde{u}| = |\delta|$$

Nous pensons qu'il vaut mieux raisonner directement à partir de l'énergie potentielle comme l'ont fait DECIUS et WILSON<sup>152</sup>. A l'équilibre celle-ci passe par un minimum, d'où :

$$\left( \frac{\delta V}{\delta R_i} \right)_0 = 0 \quad i = 1, 2 \dots 3N-6$$

mais cette relation n'est valable que si les  $3N-6$  coordonnées internes  $R_i$  sont indépendantes. Si l'on introduit la coordonnée de redondance  $S_n \equiv 0$ , on a :

$$\left( \frac{\delta V}{\delta R_i} \right)_0 - \rho \left( \frac{\delta S_n}{\delta R_i} \right) = 0$$

expression dans laquelle  $\rho$  est un facteur indéterminé.

Les nombreux résultats empiriques obtenus jusqu'à présent montrent d'ailleurs que les halogénures mixtes ne peuvent servir à lever l'indétermination sur les constantes de force des halogénures simples, même en supposant toutes les constantes de force transférables d'un halogénure à l'autre. Nous allons prendre l'exemple des halogénures mixtes tétraédriques.

### C. - Application aux halogénures mixtes tétraédriques . -

S'il est possible de transférer les constantes de force d'un halogénure à l'autre, l'application de la méthode de HUBBARD aux molécules tétraédriques  $AX_4$ ,  $AX_3Y$ ,  $AX_2Y_2$ ,  $AXY_3$  et  $AY_4$  conduit aux 17 relations résumées dans le tableau II-13.

TABLEAU II-13

CONSTANTES DE FORCE  $F_{ir} = F_{rj} = 0$

| Composés  | Relations  |
|-----------|--|
| $AX_4$    | 1. $\delta_{t\alpha}^* + \delta_{t\alpha}^{*'} = 0$<br>2. $\delta_{\alpha}^* + 4 \delta_{\alpha\alpha}^* + \delta_{\alpha\alpha}^{*'} = 0$   |
| $AX_3Y$   | 3. $\delta_{tB}^* + \delta_{t\alpha}^{*'} = 0$<br>4. $2 \delta_{t\alpha}^* + \delta_{t\alpha}^{*'} + \delta_{tB}^* + 2 \delta_{tB}^{*'} = 0$<br>5. $\delta_{\alpha}^* + 2 \delta_{\alpha\alpha}^* - \delta_{\beta}^* - 2 \delta_{\beta\beta}^* = 0$<br>6. $\delta_{\alpha}^* + 2 \delta_{\alpha\alpha}^* + 2 \delta_{\alpha\beta}^* + 4 \delta_{\alpha\beta}^* + \delta_{\beta}^* + 2 \delta_{\beta\beta}^* = 0$   |
| $AX_2Y_2$ | 7. $\delta_{t\alpha}^* + \delta_{t\gamma}^{*'} + 2 \delta_{tB}^* + 2 \delta_{tB}^{*'} = 0$<br>8. $\delta_{t\alpha}^{*'} + 2 \delta_{tB}^* + 2 \delta_{tB}^{*'} + \delta_{t\gamma}^* = 0$<br>9. $\delta_{\alpha}^* + 4 \delta_{\alpha\beta}^* - 4 \delta_{\beta\gamma}^* - \delta_{\gamma}^* = 0$<br>10. $2 \delta_{\beta}^* - \delta_{\alpha}^* - \delta_{\gamma}^* - 2 \delta_{\alpha\beta}^* - 2 \delta_{\alpha\gamma}^{*'} + 4 \delta_{\beta\beta}^* + 2 \delta_{\beta\beta}^{*'} - 2 \delta_{\beta\gamma}^* = 0$<br>11. $\delta_{\alpha}^* + 4 \delta_{\beta}^* + \delta_{\gamma}^* + 8 \delta_{\alpha\beta}^* + 2 \delta_{\alpha\gamma}^{*'} + 8 \delta_{\beta\beta}^* + 4 \delta_{\beta\beta}^{*'} + 8 \delta_{\beta\gamma}^* = 0$ |
| $AXY_3$   | 12. $\delta_{tB}^* + \delta_{t\gamma}^{*'} = 0$<br>13. $2 \delta_{t\gamma}^* + \delta_{t\gamma}^{*'} + \delta_{tB}^* + 2 \delta_{tB}^{*'} = 0$<br>14. $\delta_{\gamma}^* + 2 \delta_{\gamma\gamma}^* - \delta_{\beta}^* - 2 \delta_{\beta\beta}^* = 0$<br>15. $\delta_{\gamma}^* + 2 \delta_{\gamma\gamma}^* + 2 \delta_{\gamma\beta}^{*'} + 4 \delta_{\gamma\beta}^* + \delta_{\beta}^* + 2 \delta_{\beta\beta}^* = 0$  |
| $AX_4$    | 16. $\delta_{t\gamma}^* + \delta_{t\gamma}^{*'} = 0$<br>17. $\delta_{\gamma}^* + 4 \delta_{\gamma\gamma}^* + \delta_{\gamma\gamma}^{*'} = 0$   |



En se reportant aux relations données dans le tableau II-13, on constate facilement que seules les relations 5 - 9 - 10 - 14 sont vérifiées. Les relations 2 - 6 - 11 - 15 - 17 sont identiques entre elles, ainsi que les relations 1 - 3 - 4 - 7 - 8 - 12 - 13 - 16.

Les 17 relations se réduisent ainsi aux deux indéterminations de l'halogénure simple :

$$\begin{aligned} 1. \quad & \delta_{t\alpha}^* + \delta_{t\alpha}'^* \stackrel{?}{=} 0 \\ 2. \quad & \delta_{\alpha}^* + 4 \delta_{\alpha\alpha}^* + \delta_{\alpha\alpha}'^* \stackrel{?}{=} 0 \end{aligned}$$

Notre méthode nous permettra d'accéder à la valeur des seules quantités :

$$\delta_{t\alpha} - \delta_{t\alpha}' ; \delta_{\alpha} - \delta_{\alpha\alpha}' ; \delta_{\alpha\alpha} - \delta_{\alpha\alpha}'$$

La détermination des expressions 1 et 2 conduirait à la valeur des constantes de force d'interaction du type  $\delta_{mn}'$  qui correspondent à des coordonnées internes n'ayant pas de liaison commune.

Or ces constantes de force ne sont pas forcément indispensables pour la prévision des fréquences de vibration des halogénures mixtes, si les coordonnées de symétrie sont bien choisies.

Montrons le sur l'exemple de l'élément  $F_{33}$  de  $AX_3Y$  tétraédrique qui s'écrit :

$$F_{33} = \frac{1}{2} ( \delta_{\alpha}^* + \delta_{\beta}^* + 2 \delta_{\alpha\alpha}^* + 2 \delta_{\beta\beta}^* - 4 \delta_{\alpha\beta}^* - 2 \delta_{\alpha\beta}'^* )$$

expression qui peut aussi s'écrire :

$$\begin{aligned} F_{33} = \frac{1}{2} \left[ & ( \delta_{\alpha}^* - \delta_{\alpha\alpha}'^* ) + ( \delta_{\beta}^* - \delta_{\beta\beta}'^* ) + 2 ( \delta_{\alpha\alpha}^* - \delta_{\alpha\alpha}'^* ) \right. \\ & + 2 ( \delta_{\beta\beta}^* - \delta_{\beta\beta}'^* ) - 4 ( \delta_{\alpha\beta}^* - \delta_{\alpha\beta}'^* ) \\ & \left. + ( 3 \delta_{\alpha\alpha}'^* + 3 \delta_{\beta\beta}'^* - 6 \delta_{\alpha\beta}'^* ) \right] \end{aligned}$$

Les cinq premiers termes seront reliés directement aux

constantes de force symétriques des halogénures simples, le dernier peut s'écrire en utilisant les relations du tableau II-12.

$$\begin{aligned} & \frac{3}{2} \left[ t^2 \delta'_{\alpha\alpha} + nt \delta'_{\beta\beta} - 2 t (nt)^{1/2} \delta'_{\alpha\beta} \right] \\ & \approx \frac{3}{2} \delta'_{\beta\beta} \left[ t^2 k_{XY} + nt - 2 t (nt)^{1/2} (k_{XY})^{1/2} \right] \\ & \approx \frac{3}{2} \delta'_{\beta\beta} \left[ t (k_{XY})^{1/2} - (nt)^{1/2} \right]^2 \approx 0 \end{aligned}$$

avec :  $k_{XY} \approx n/t$ .

Nous voyons donc sur cet exemple qu'il n'est pas nécessaire de se préoccuper de ce type de constantes de force bien qu'elles ne soient pas supposées nulles.

- . CONCLUSION DE LA DEUXIEME PARTIE . -

Nous avons vu qu'il était possible de prévoir empiriquement le produit, ainsi que la somme totale des fréquences de vibration des halogénures mixtes à partir des seules fréquences des halogénures simples correspondants.

Cette prévision s'applique d'une manière très satisfaisante lorsqu'il s'agit d'halogénures formés de chlore, brome et iode : l'on pourra pour ceux-ci se contenter de transférer purement et simplement les constantes de force d'un halogénure à l'autre.

Pour les fluorures où il était assez prévisible que ce transfert irait moins bien par suite de l'ordre élevé des liaisons A-F, les résultats sont plus aléatoires.

L'introduction du coefficient de proportionnalité  $k_{XY}$  égal en première approximation au rapport des liaisons AX et AY a permis d'établir des relations entre les constantes de force des halogénures simples et mixtes.

Ces relations serviront à calculer les fréquences de vibration des halogénures mixtes à partir de celles des halogénures simples sans qu'il soit obligatoire de déterminer le jeu complet des constantes de force.

### Troisième Partie

#### METHODE DE PREVISION DES FREQUENCES D'HALOGENURES MIXTES EN OPTIMALISANT LA VALEUR D'UN PARAMETRE

Les relations empiriques mises en évidence entre fréquences d'halogénures simples et mixtes nous ont permis d'en établir d'autres entre les constantes de force de ces halogénures. Il semble maintenant possible de faire la synthèse de ces résultats en vue de la prévision des fréquences de vibration d'halogénures mixtes à partir de celles des halogénures simples correspondants. Le but de la méthode étant de prévoir des fréquences expérimentales, aucune correction d'anharmonicité ne sera effectuée.

Nous supposons que les halogénures mixtes conservent la structure des halogénures simples. Ceci signifie que des variations éventuelles d'angle ou de longueur de liaison seront négligées. La littérature montre que pour les très rares halogénures mixtes dans lesquels ces quantités ont été mesurées, ces approximations sont tout à fait justifiées vis-à-vis de la précision des fréquences expérimentales de vibrations .

Nous baserons notre raisonnement sur deux types d'halogénures très représentatifs : les chlorobromométhanés  $CCl_3Br$ ,  $CCl_2Br$  et



$CClBr_3$  qui sont considérés comme des composés bien covalents de symétrie tétraédrique ; et les chlorobromures, chloriodures et bromiodures de bore de symétrie plane. Les chlorobromométhanes nous permettront de détailler la méthode. Les halogénures de bore montreront que les résultats obtenus peuvent être généralisés à des halogénures mixtes de nature ou de symétrie différentes.

Dans ces composés, la masse relativement faible de l'atome central entraînera des écarts relativement importants entre les raies d'un même composé, d'où des mesures expérimentales plus précises. D'autre part, leurs constantes de force ayant fait l'objet de nombreux travaux, nous pourrons plus facilement comparer celles auxquelles nous aboutissons indirectement à celles calculées par d'autres auteurs.

La préparation chimique de ces composés ainsi que la mise en évidence de leur spectre de vibration seront exposées dans la cinquième partie.

CHAPITRE I

EXPOSE DE LA METHODE DANS LE CAS DES HALOBENURES TETRAEDRIQUES

La détermination complète de la matrice  $F$  pour un halogénure tétraédrique  $AX_4$  dans un champ de forces de valence généralisé revient à attribuer une valeur numérique à 7 constantes de force :  $\delta_t$ ,  $\delta_{tt}$ ,  $\delta_\alpha^*$ ,  $\delta_{\alpha\alpha}^*$ ,  $\delta'_{\alpha\alpha}^*$ ,  $\delta_{t\alpha}^*$  et  $\delta'_{t\alpha}^*$ . En appliquant la méthode de DECIUS et WILSON, ce nombre peut être réduit à 5 en ne considérant que les quantités :  $\delta_t$ ,  $\delta_{tt}$ ,  $\delta_\alpha^* - \delta'_{\alpha\alpha}^*$ ,  $\delta_{t\alpha}^* - \delta'_{t\alpha}^*$  et  $\delta_{\alpha\alpha}^* - \delta'_{\alpha\alpha}^*$ .

Pour exprimer ces cinq constantes de force avec la même unité ( $md/\text{Å}$ ) nous écrirons :

$$\delta_\alpha - \delta'_{\alpha\alpha} = F_\alpha = \frac{\delta_\alpha^* - \delta'_{\alpha\alpha}^*}{t^2}$$

$$\delta_{\alpha\alpha} - \delta'_{\alpha\alpha} = F_{\alpha\alpha} = \frac{\delta_{\alpha\alpha}^* - \delta'_{\alpha\alpha}^*}{t^2}$$

$$\delta_{t\alpha} - \delta'_{t\alpha} = F_{t\alpha} = \frac{\delta_{t\alpha}^* - \delta'_{t\alpha}^*}{t}$$

Le nombre de ces constantes de force est encore supérieur à celui des fréquences de vibration observées qui est de 4 :  $\nu_1(A_1) + \nu_2(E) + \nu_3(F_2)$  et  $\nu_4(F_2)$ . Elles ne peuvent donc être déterminées qu'en fonction d'un paramètre  $p$ .

I. - CHOIX DU PARAMETRE . -

Le système d'équations à résoudre est :

$$G_{11} F_{11} = \lambda_1^{A_1}$$

$$G_{22} F_{22} = \lambda_2^E$$

$$G_{33} F_{33} + G_{44} F_{44} + 2 G_{34} F_{34} = \lambda_3^{F_2} + \lambda_4^{F_2}$$

$$(G_{33} G_{44} - G_{34}^2) (F_{33} F_{44} - F_{34}^2) = \lambda_3^{F_2} \lambda_4^{F_2}$$

En explicitant on a :

$$\mu_X (\delta_t + 3 \delta_{tt}) = \lambda_1^{A_1} \quad (29)$$

$$3 \mu_X (F_\alpha - 2 F_{\alpha\alpha}) = \lambda_2^E \quad (30)$$

$$(\mu_X + \frac{4}{3} \mu_A) (\delta_t - \delta_{tt}) + 2 (\mu_X + \frac{8}{3} \mu_A) F_\alpha - \frac{16 \sqrt{2}}{3} \mu_A F_{t\alpha} = \lambda_3^{F_2} + \lambda_4^{F_2} \quad (31)$$

$$2 \mu_X (\mu_X + 4 \mu_A) \left[ (\delta_t - \delta_{tt}) F_\alpha - 2 F_{t\alpha}^2 \right] = \lambda_3^{F_2} \lambda_4^{F_2} \quad (32)$$

( $\mu_A$  et  $\mu_X$  = masses réciproques des atomes A et X).

CHAPITRE I

EXPOSE DE LA METHODE DANS LE CAS DES HALOGENURES TETRAEDRIQUES

La détermination complète de la matrice  $F$  pour un halogénure tétraédrique  $AX_4$  dans un champ de forces de valence généralisé revient à attribuer une valeur numérique à 7 constantes de force :  $\delta_t$ ,  $\delta_{tt}$ ,  $\delta_\alpha^*$ ,  $\delta_{\alpha\alpha}^*$ ,  $\delta'_{\alpha\alpha}$ ,  $\delta_{t\alpha}^*$  et  $\delta'_{t\alpha}$ . En appliquant la méthode de DECIUS et WILSON, ce nombre peut être réduit à 5 en ne considérant que les quantités :  $\delta_t$ ,  $\delta_{tt}$ ,  $\delta_\alpha^* - \delta'_{\alpha\alpha}$ ,  $\delta_{t\alpha}^* - \delta'_{t\alpha}$  et  $\delta_{\alpha\alpha}^* - \delta'_{\alpha\alpha}$ .

Pour exprimer ces cinq constantes de force avec la même unité ( $md/\text{\AA}$ ) nous écrirons :

$$\delta_\alpha - \delta'_{\alpha\alpha} = F_\alpha = \frac{\delta_\alpha^* - \delta'_{\alpha\alpha}}{t^2}$$

$$\delta_{\alpha\alpha} - \delta'_{\alpha\alpha} = F_{\alpha\alpha} = \frac{\delta_{\alpha\alpha}^* - \delta'_{\alpha\alpha}}{t^2}$$

$$\delta_{t\alpha} - \delta'_{t\alpha} = F_{t\alpha} = \frac{\delta_{t\alpha}^* - \delta'_{t\alpha}}{t}$$

Le nombre de ces constantes de force est encore supérieur à celui des fréquences de vibration observées qui est de 4 :  $\nu_1(A_1) + \nu_2(E) + \nu_3(F_2)$  et  $\nu_4(F_2)$ . Elles ne peuvent donc être déterminées qu'en fonction d'un paramètre  $p$ .

I. - CHOIX DU PARAMETRE . -

Le système d'équations à résoudre est :

$$G_{11} F_{11} = \lambda_1^{A_1}$$

$$G_{22} F_{22} = \lambda_2^E$$

$$G_{33} F_{33} + G_{44} F_{44} + 2 G_{34} F_{34} = \lambda_3^{F_2} + \lambda_4^{F_2}$$

$$(G_{33} G_{44} - G_{34}^2) (F_{33} F_{44} - F_{34}^2) = \lambda_3^{F_2} \lambda_4^{F_2}$$

En explicitant on a :

$$\mu_X (\delta_t + 3 \delta_{tt}) = \lambda_1^{A_1} \quad (29)$$

$$3 \mu_X (F_\alpha - 2 F_{\alpha\alpha}) = \lambda_2^E \quad (30)$$

$$(\mu_X + \frac{4}{3} \mu_A) (\delta_t - \delta_{tt}) + 2 (\mu_X + \frac{8}{3} \mu_A) F_\alpha - \frac{16 \sqrt{2}}{3} \mu_A F_{t\alpha} = \lambda_3^{F_2} + \lambda_4^{F_2} \quad (31)$$

$$2 \mu_X (\mu_X + 4 \mu_A) [(\delta_t - \delta_{tt}) F_\alpha - 2 F_{t\alpha}^2] = \lambda_3^{F_2} \lambda_4^{F_2} \quad (32)$$

( $\mu_A$  et  $\mu_X$  = masses réciproques des atomes A et X).

Les équations (31) et (32) font intervenir la constante de force d'interaction angle-liaison et en général les auteurs<sup>2</sup> font jouer à  $F_{\alpha}$  ou ( $\sqrt{2} F_{\alpha} = F_{34}$ ) le rôle de paramètre en le considérant comme le terme de couplage. Malheureusement la zone d'existence de  $F_{\alpha}$  due au fait que les équations (31) et (32) ne sont pas linéaires, peut varier beaucoup d'une molécule à l'autre et permet difficilement de comparer les molécules entre elles.

Il nous a semblé préférable de choisir un paramètre qui permet de rendre facilement compte des relations empiriques obtenues dans la deuxième partie. Pour des raisons évidentes de simplicité ce paramètre doit être défini par une relation entre deux constantes de force *symétriques* et de *même nature*.

La première condition facilitera l'écriture des équations, la seconde permettra d'éviter les ennuis inhérents au choix du système d'unités.... Enfin les constantes de force doivent avoir une valeur numérique suffisamment importante pour obtenir une détermination précise de ce paramètre.

L'ensemble de ces conditions impose de définir le paramètre par l'équation :

$$p = \frac{F_{33}(F_2)}{F_{11}(A_1)} = \frac{\delta_t - \delta_{tt}}{\delta_t + 3 \delta_{tt}} \quad (33)$$

La détermination de ce rapport dépendra essentiellement des fréquences de vibration de valence qui sont généralement les mieux définies.

II. - EXPRESSION DES CONSTANTES DE FORCE EN FONCTION DU PARAMETRE . -

La résolution du système d'équations (29).... (33) conduit aux expressions suivantes :

$$\delta_t = \frac{3p+1}{4} \cdot \frac{\lambda_1}{\mu_X} \quad (34)$$

$$\delta_{tt} = \frac{1-p}{4} \cdot \frac{\lambda_1}{\mu_X} \quad (35)$$

$$F_\alpha = \frac{1}{t^2 G_{44}^2} \left\{ (\lambda_3 + \lambda_4) G_{44} + \frac{\lambda_1}{\mu_X} p (G_{34}^2 - |G|) \pm \frac{2\lambda_1 G_{34}}{\mu_X} \right. \\ \left. \left[ |G| \left( p - \frac{\lambda_4 \mu_X G_{44}}{\lambda_1 |G|} \right) \left( \frac{\lambda_3}{\lambda_1} \frac{\mu_X G_{44}}{|G|} - p \right) \right]^{1/2} \right\} \quad (36)$$

$$F_{\alpha\alpha} = \frac{1}{2} \left( F_\alpha - \frac{\lambda_2}{3\mu_X} \right) \quad (37)$$

$$F_{t\alpha} = \frac{\sqrt{2}}{4 t G_{34}} \left( \lambda_3 + \lambda_4 - G_{44} F_\alpha t^2 - \frac{G_{33} \lambda_1}{\mu_X} p \right) \quad (38)$$

avec :  $|G| = G_{33} G_{44} - G_{34}^2$

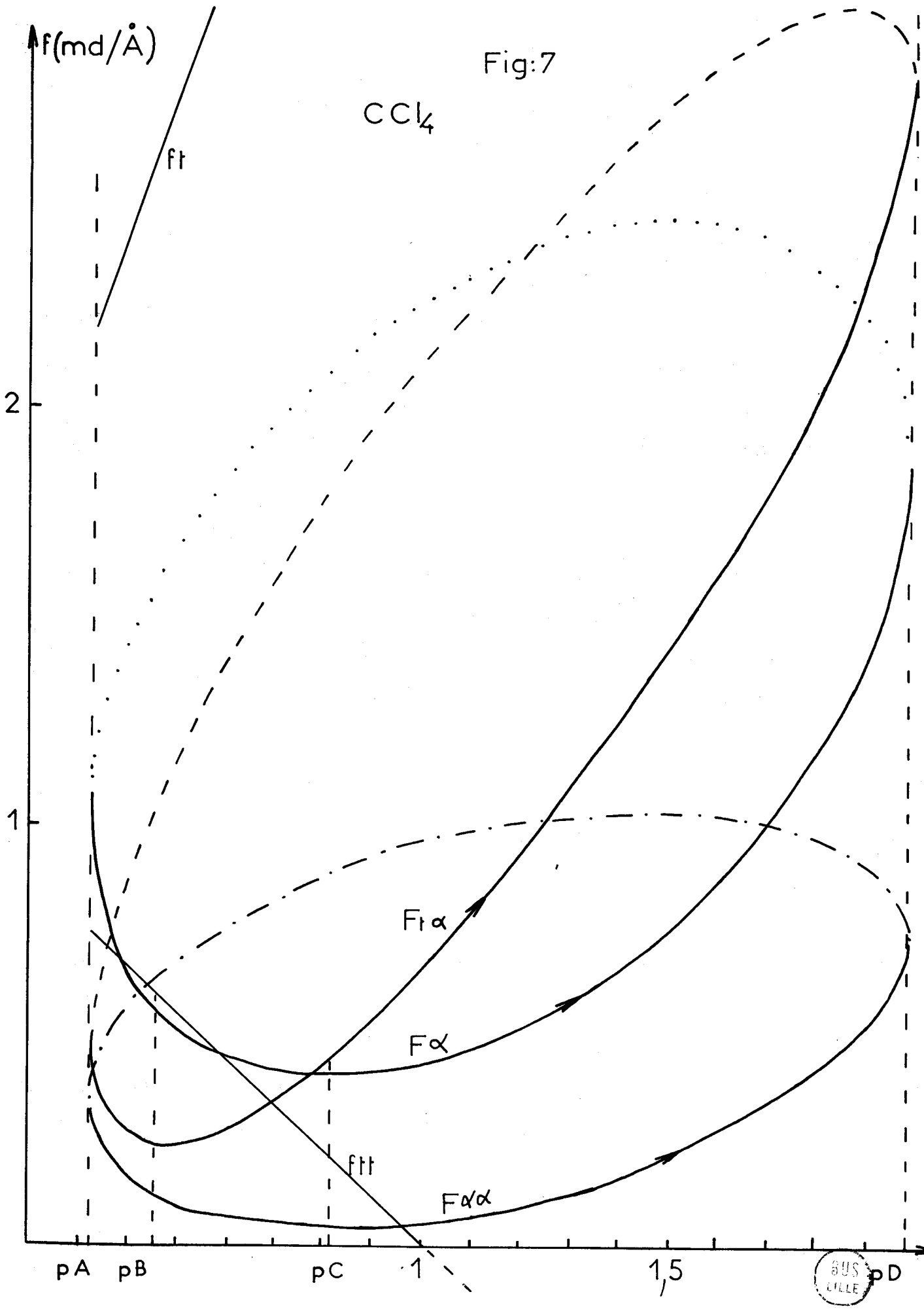
La figure 7 montre la variation de ces constantes de force en fonction du paramètre  $p$  dans le cas de  $CCL_4$ .

III. - ZONE D'EXISTENCE DU PARAMETRE . -

L'expression (36) étant l'équation d'une ellipse définit immédiatement un premier domaine d'existence du paramètre :

Fig:7

CCl4





$$\underbrace{\frac{\lambda_4}{\lambda_1} \mu_X \frac{G_{44}}{|G|}}_{p_A} < p < \underbrace{\frac{\lambda_3}{\lambda_1} \frac{\mu_X G_{44}}{|G|}}_{p_D} \quad (39)$$

avec :  $\lambda_3 > \lambda_4$

A une valeur de  $p$  correspondent deux valeurs mathématiquement possibles pour  $F_\alpha$ ,  $F_{\alpha\alpha}$  et  $F_{t\alpha}$ . Puisque  $F_{\alpha\alpha}$  et  $F_{t\alpha}$  sont des constantes de force d'interaction, donc faibles à priori, seules les parties inférieures en trait plein des ellipses représentatives (Fig.7) parcourues dans le même sens, sont donc valables.

De même pour qu'à une valeur de  $F_\alpha$ ,  $F_{\alpha\alpha}$  ou  $F_{t\alpha}$ , ne corresponde qu'une seule valeur de  $p$ , il ne faut utiliser qu'une des zones  $p_A - p_B$ ,  $p_B - p_C$  et  $p_C - p_D$  dans lesquelles  $p_B$  et  $p_C$  définissent les valeurs minimum que peuvent atteindre respectivement  $F_{t\alpha}$  et  $F_\alpha$  (ou  $F_{\alpha\alpha}$ ).

$$p_B = \frac{G_{11} G_{44}}{2|G|\lambda_1} \left\{ \lambda_3 + \lambda_4 + (\lambda_3 - \lambda_4) \frac{G_{34}}{(G_{33} G_{44})^{1/2}} \right\} \quad (40)$$

$$p_C = \frac{G_{11}}{\lambda_1 G_{33}} \left\{ \lambda_3 + \lambda_4 \frac{G_{34}^2}{|G|} \right\} \quad (41)$$

Le tableau III-1 donne la valeur des bornes pour les différents halogénures étudiés (on y a adjoint les halogénures de bore par suite de l'analogie de leurs matrices  $G$  et  $F$  avec celles des édifices  $AX_4$  tétraédriques).

TABLEAU III-1

VALEURS REMARQUABLES DU PARAMETRE

| $AX_4$   | $p_A$ | $p_B$ | $p_C$ | $p_D$ |
|----------|-------|-------|-------|-------|
| $CF_4$   | 0,344 | 0,483 | 0,814 | 1,386 |
| $CCL_4$  | 0,326 | 0,458 | 0,813 | 1,990 |
| $CBr_4$  | 0,313 | 0,467 | 0,905 | 4,280 |
| $CI_4$   | 0,322 | 0,479 | 0,935 | 6,556 |
| $SiF_4$  | 0,179 | 0,421 | 0,930 | 1,259 |
| $SiCl_4$ | 0,196 | 0,392 | 0,861 | 1,484 |
| $SiBr_4$ | 0,210 | 0,410 | 0,945 | 2,653 |
| $SiI_4$  | 0,214 | 0,421 | 0,997 | 3,976 |
| $GeCl_4$ | 0,147 | 0,377 | 0,825 | 1,020 |
| $GeBr_4$ | 0,165 | 0,373 | 0,858 | 1,410 |
| $GeI_4$  | 0,179 | 0,395 | 0,931 | 1,953 |
| $SnCl_4$ | 0,110 | 0,394 | 0,881 | 0,992 |
| $SnBr_4$ | 0,120 | 0,454 | 0,971 | 1,215 |
| $SnI_4$  | 0,130 | 0,369 | 0,923 | 1,534 |
| $TiCl_4$ | 0,097 | 0,339 | 0,859 | 1,231 |
| $TiBr_4$ | 0,111 | 0,353 | 0,959 | 2,052 |
| $BF_3$   | 0,168 | 0,362 | 0,835 | 1,558 |
| $BCL_3$  | 0,159 | 0,335 | 0,804 | 2,216 |
| $BBr_3$  | 0,153 | 0,331 | 0,853 | 4,378 |
| $BI_3$   | 0,145 | 0,330 | 0,878 | 6,911 |

Divers arguments permettent de choisir la zone  $p_B - p_C$  pour le paramètre  $p$  :

1) - On peut écrire à priori  $\delta_x \gg \delta_{tt}$  et penser raisonnablement que  $\delta_{tt} > 0$ , d'où  $p < 1$  mais assez proche de cette valeur. COULSON, DUCHESNE et MANNEBACK<sup>37</sup> ont montré en effet que pour une molécule linéaire triatomique  $(X) \overset{t_1}{\text{---}} (Y) \overset{t_2}{\text{---}} (Z)$  le terme de la fonction potentielle :



$2 \delta_{tt} \cdot \Delta t_1 \cdot \Delta t_2$  est négatif, c'est-à-dire que la constante d'interaction  $\delta_{tt}$  sert à diminuer l'énergie potentielle du système. Il semble actuellement<sup>92</sup> que lors d'une vibration dans une molécule contenant plus de deux liaisons, lorsque la liaison  $t_1$  s'allonge et que la liaison  $t_2$  se raccourcit, alors la liaison  $t_3$  s'allonge aussi avec cependant :  $\Delta t_2 > \Delta t_3$  d'où une valeur positive pour  $\delta_{tt}$  dans l'expression :

$$2 V = \dots\dots\dots + 2 \delta_{tt} (\Delta t_1 \Delta t_2 + \Delta t_2 \Delta t_3 + \Delta t_1 \Delta t_3) + \dots$$

La borne  $p_c$  est toujours très proche mais cependant inférieure à la valeur  $p = 1$ .

2) - Pour l'étude des solutions du potentiel moléculaire d'ordre 2, les auteurs utilisent généralement la représentation par les ellipses  $F_{33}/F_{34}$  et  $F_{44}/F_{34}$ . Les expressions mathématiques nécessaires ont été déterminées dès 1949 par TORKINGTON<sup>138</sup> et reprises plus récemment par SAWODNY<sup>127</sup> dans le cadre de la méthode de DECIUS et WILSON. La figure 8 qui donne cette représentation pour la molécule  $CCl_4$ , montre qu'il est très facile de la relier à celle donnée en fonction de notre paramètre  $p$  (les symboles des différents points remarquables sont les mêmes).

Si l'attribution des valeurs propres  $\lambda_i$  aux  $G_{ii}$  correspondants est faite, la moitié des solutions possibles appartient à l'attribution inverse et doit être éliminée<sup>127</sup>. Pour  $\lambda_3 > \lambda_4$  il faut donc éliminer les parties en pointillés des ellipses  $F_{33}/F_{34}$  et  $F_{44}/F_{34}$  de la figure 8.

La région limitée par les extremums de  $F_{33}$  et  $F_{44}$  (CD et C'D' sur la figure 8), appelée "région des modes normaux caractéristiques", est généralement éliminée par la plupart des auteurs (sauf PULAY-TOROK<sup>123</sup>).

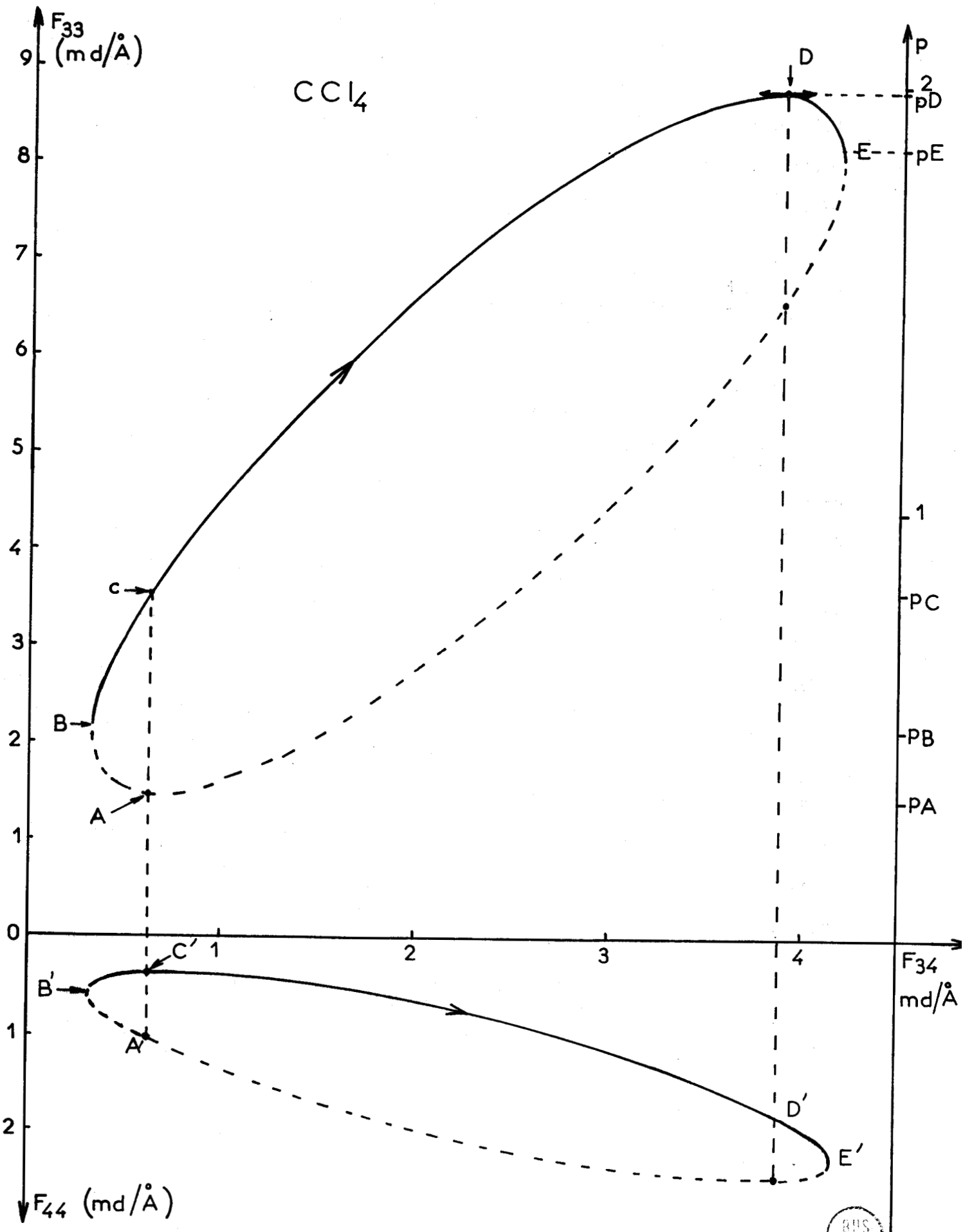


Fig: 8



Ceci est dû à l'application du critère énergétique de ALIX<sup>3</sup> basé sur l'étude des contributions énergétiques des coordonnées internes de symétrie aux modes normaux de vibration. Cette zone est caractérisée par le rapport :

$$\frac{F_{34} (\text{à } F_{44} \text{ minimum}) - F_{34} (\text{à } F_{33} \text{ maximum})}{F_{34} \text{ maximum} - F_{34} \text{ minimum}} = \frac{G_{34}}{(G_{33} G_{44})^{1/2}}$$

Enfin les solutions comprises entre  $F_{34} \sim \frac{F_{34} \text{ max.}}{2}$  et  $F_{34 \text{ max}}$  peuvent être éliminées par suite d'une distribution d'énergie potentielle non satisfaisante, la contribution de  $F_{34}$  y étant trop importante<sup>8,138</sup>. Ceci élimine les parties D E et D' E'.

Il ne reste donc plus que la partie B.C pour  $F_{33}$  et B' C' pour  $F_{44}$  soit  $p_B < p < p_C$

- Remarques -

1) - Certains auteurs<sup>68, 116, 134</sup> considérant que  $\lambda_3$  et  $\lambda_4$  définissent un système vibrationnel composé d'une vibration de déformation angulaire et d'une vibration d'élongation de valence, estiment que les contributions des constantes de force d'interaction et de déformation se compensent l'une l'autre. C'est la condition de BECHER-BALLEIN<sup>8</sup> qui limite la constante de force  $F_{33}$  :

$$\frac{\lambda_3}{G_{33}} \leq F_{33} \leq \frac{\lambda_3}{G_{33}} + \frac{\lambda_4}{G_{33}} \frac{G_{34}^2}{|G|}$$

ceci entraîne :

$$\underbrace{\frac{\lambda_3}{\lambda_1} \frac{\mu_X}{G_{33}}}_{p_F} \leq p \leq \underbrace{\frac{\mu_X}{G_{33} \lambda_1} \left[ \lambda_3 + \lambda_4 \frac{G_{34}^2}{|G|} \right]}_{p_C}$$

On pourrait facilement montrer que  $p_F$  correspond à une borne située entre  $p_B$  et  $p_C$  (on a en effet pour les halogénures  $G_{33} G_{44} \gg G_{34}^2$  ). Pour  $CCL_4$  nous aurions:  $p_F = 0,582$ .

2) - D'autres auteurs<sup>68</sup> estiment qu'il faudrait  $F_{34}$  de signe contraire à  $G_{34}$  ce qui entrainerait  $F_{t\alpha} > 0$ . Malheureusement  $F_{34}$  ne peut s'annuler que si<sup>2</sup> :

$$F_{34 \text{ min.}} \quad F_{34 \text{ max.}} \leq 0 \quad \text{ou} \quad \frac{G_{34}^2}{G_{33} G_{44}} \leq \left( \frac{\lambda_3 - \lambda_4}{\lambda_3 + \lambda_4} \right)^2$$

Cette condition qui n'est pas toujours respectée (cf.  $CCL_4$ ) et qui ne peut donc pas être généralisée, ne semble pas prouvée théoriquement. Nous y reviendrons plus loin (partie IV. ).

- . CONCLUSION . -

Le tableau III-1 montrait que les bornes  $p_B$  et  $p_C$  semblaient varier assez peu d'un halogénure à l'autre. En fait le calcul de ces bornes sur 50 halogénocomplexes tétraédriques (partie IV) prouve cette quasi-constance puisque l'on obtient :

$$p_B \text{ moyen} = 0,38 \pm 0,05$$

$$p_C \text{ moyen} = 0,83 \pm 0,08$$

D'une manière générale nous pourrions donc toujours limiter notre paramètre numériquement entre les valeurs  $0,4 < p < 1$ .

IV. - PRINCIPES DE LA DETERMINATION DU PARAMETRE . -

La détermination du paramètre  $p$  peut être faite en connaissant les fréquences d'une espèce isotopique  $AX_4^i$  ou  $A^iX_4$  et en considérant que seuls les éléments de la matrice  $G$  sont perturbés. Ce procédé n'est pas toujours valable lorsque la préparation et la mise en évidence du spectre vibrationnel d'une telle substance isotopique présentent de trop grandes difficultés, ou lorsque l'effet isotopique observé n'est pas assez important pour obtenir une précision convenable sur les constantes de force.

Nous avons cherché à remplacer cette espèce isotopique par un autre halogénure de même atome central et dont le spectre est bien connu, soit  $AY_4$ . Pour ce nouveau composé, nous définissons encore en fonction d'un paramètre  $p_Y$  les quantités  $F_Y$ ,  $F_{YY}$ ,  $F_{tY}$ ,  $\delta_r$  et  $\delta_{rr}$ .

Les résultats empiriques de la deuxième partie nous ont montré que si toutes les constantes de force étaient exprimées en  $md/\text{Å}$ , la relation  $F_X \approx k_{XY}^2 F_Y$  entre les matrices des constantes de force entraînaient des relations simples entre les constantes de force de même type des halogénures  $AX_4$  et  $AY_4$ .

Nous aurions donc :

$$\frac{\delta_t}{\delta_r} \approx \frac{\delta_{tt}}{\delta_{rr}} \approx \frac{F_\alpha}{F_Y} \approx \frac{F_{\alpha\alpha}}{F_{YY}} \approx \frac{F_{t\alpha}}{F_{rY}} \approx k_{XY}^2 \quad (42)$$

En introduisant les paramètres  $p$ , ceci entraînerait :

$$p_X = \frac{\delta_t - \delta_{tt}}{\delta_t + 3 \delta_{tt}} \approx \frac{k_{XY}^2 (\delta_r - \delta_{rr})}{k_{XY}^2 (\delta_r + 3 \delta_{rr})} = p_Y$$

La relation  $\frac{F_{\alpha}}{F_{\gamma}} \approx \frac{F_{\alpha\alpha}}{F_{\gamma\gamma}}$  donnerait une relation supplémentaire :  
 $p_{\gamma} = f(p_{\alpha})$  qui permet d'obtenir un système où il y a autant d'équations que d'inconnues.

L'équation (42), utilisée totalement permettrait en fait d'obtenir un système où il y a plus d'équations que d'inconnues. Nous pouvons cependant à ce niveau diviser les constantes de force en trois groupes de nature différente : les constantes de force d'élongation et leurs interactions, les constantes de force de déformation et leurs interactions, les constantes de force d'interaction angle-liaison. La figure 1 montrait que les points expérimentaux donnés par les fréquences de vibration d'élongation de valence ne s'alignaient qu'en première approximation avec ceux donnés par les fréquences de vibration de déformation angulaire. Il n'est donc pas nécessaire de considérer que les rapports de proportionnalité sont exactement les mêmes.

Il vaut mieux utiliser les constantes de force les plus importantes de la molécule et considérer que les constantes d'interaction étant faibles nous pouvons leur imposer certaines contraintes<sup>17</sup> ;  
d'où :

$$\frac{\delta_t}{\delta_r} = \frac{\delta_{tt}}{\delta_{rr}} \implies p_{\gamma} = p_{\alpha} \quad (43)$$

$$\frac{F_{\alpha}}{F_{\gamma}} = \frac{F_{\alpha\alpha}}{F_{\gamma\gamma}} \implies p_{\gamma} = f(p_{\alpha}) \quad (44)$$

Ceci entraînera que nous nous intéresserons peu à la constante de force d'interaction angle-liaison, qui interviendra plus comme un terme correctif que comme un terme important de couplage.



- Remarque -

L'expression complète de l'équation (44) étant très complexe, nous ne pouvons en donner que les étapes de calcul facilement programmable sur ordinateur.

On détermine tout d'abord  $F_\alpha$  en fonction de  $p_X$  : c'est l'expression de l'équation (36) pour le domaine accepté :  $0,4 < p_X < 1$

$$F_\alpha = \frac{1}{t^2 (G_{44}^X)^2} \left\{ (\lambda_3^X + \lambda_4^X) G_{44}^X + \frac{\lambda_1^X}{\mu_X} p_X \left[ (G_{34}^X)^2 - |G^X| \right] - \frac{2\lambda_1^X G_{34}^X}{\mu_X} \left[ |G^X| \left( p_X - \frac{\lambda_4^X \mu_X G_{44}^X}{\lambda_1^X |G^X|} \right) \left( \frac{\lambda_3^X \mu_X G_{44}^X}{\lambda_1^X |G^X|} - p_X \right) \right]^{1/2} \right\}$$

Nous exprimons ensuite  $F_Y$  en fonction de  $F_\alpha$ , en utilisant l'équation :

$$\frac{F_\alpha}{F_Y} = \frac{F_{\alpha\alpha}}{F_{YY}} = \frac{F_\alpha - 2 F_{\alpha\alpha}}{F_Y - 2 F_{YY}} = \frac{\lambda_2^X \mu_Y}{\lambda_2^Y \mu_X}$$

La valeur  $F_Y$  ainsi déterminée est finalement introduite dans l'équation :

$$p_Y = \frac{\mu_Y}{\lambda_1^Y (G_{33}^Y)^2} \left\{ (\lambda_3^Y + \lambda_4^Y) G_{33}^Y + \kappa^2 F_Y \left[ (G_{34}^Y)^2 - |G^Y| \right] - 2 G_{34}^Y \left[ |G^Y| \left( \kappa^2 F_Y - \frac{\lambda_4^Y G_{33}^Y}{|G^Y|} \right) \left( \frac{\lambda_3^Y G_{33}^Y}{|G^Y|} - \kappa^2 F_Y \right) \right]^{1/2} \right\}$$

avec :

$$\begin{aligned} |G^X| &= G_{33}^X G_{44}^X - (G_{34}^X)^2 \\ |G^Y| &= G_{33}^Y G_{44}^Y - (G_{34}^Y)^2 \end{aligned} \quad G_{34} > 0$$

En supposant les erreurs sur les masses atomiques et les longueurs de liaison négligeables vis-à-vis de celles commises sur les fréquences, on pourra déterminer une zone d'existence de la fonction  $p_Y = f(p_X)$ .

Les étapes successives du calcul de l'erreur  $\Delta p_Y$  s'inspirent directement de celles utilisées pour  $p_Y$ .

La valeur numérique de l'erreur  $\Delta p_Y$  est généralement grande même avec une précision sur les fréquences de vibration de  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ , puisque le calcul de  $p_Y$  en fonction de  $p_X$  fait intervenir 8 fréquences de vibration. La détermination de  $\Delta p_Y$  est cependant importante. Elle nous permettra de vérifier si les deux relations (43) et (44) sont compatibles. Elle nous permettra surtout de montrer la difficulté d'obtenir une valeur précise du paramètre à l'aide des seules fréquences de vibration des halogénures simples.

## CHAPITRE II

### DETERMINATION DU PARAMETRE DANS LE CAS DES CHLOROBROMOMETHANES

#### . - INTRODUCTION - .

L'application des équations (43) et (44) aux tétrachlorure et tétrabromure de carbone montre que celles-ci sont insuffisantes à une détermination précise du paramètre. Ceci est visible sur la figure 9 qui représente la détermination graphique de la valeur du paramètre pour  $CCl_4$  et  $CBr_4$ . L'étendue de la zone d'existence de la fonction  $p_Y = f(p_X)$  pour une erreur  $\Delta v = \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  sur les fréquences de vibration rend malaisée cette détermination. Il nous faut donc améliorer notre méthode.

Or, l'intérêt de nos hypothèses réside dans le fait qu'elles peuvent être facilement étendues aux nouvelles constantes de force qui interviennent dans les halogénures mixtes et permettre ainsi le calcul des fréquences de vibration de ces molécules. La comparaison de quelques fréquences observées à celles calculées permettra de préciser la valeur du paramètre.

I. - EXPRESSION DES CONSTANTES DE FORCE DES HALOGENURES MIXTES . -

Les éléments des matrices  $G$  et  $F$  pour les molécules tétraédriques  $AX_3Y$  ( $C_{3v}$ ) et  $AX_2Y_2$  ( $C_{2v}$ ) sont calculés d'après les coordonnées de symétrie données dans l'annexe. En supposant que l'on puisse transférer les constantes de force d'un halogénure à l'autre, dans les éléments des matrices  $F$  interviennent 7 nouvelles constantes de force, à savoir :  $\delta_\beta$  ,  $\delta_{\beta\beta}$  ,  $\delta_{\gamma\beta}$  ,  $\delta_{\alpha\beta}$  ,  $\delta_{t\beta}$  ,  $\delta_{r\beta}$  et  $\delta_{rt}$  .

Le tableau II-12 de la deuxième partie (établi après de nombreuses considérations empiriques) permet de relier ces dernières constantes de force à celles des halogénures simples.

Nous aurons :

$$F_\beta = (F_\alpha F_\gamma)^{1/2} \quad (45)$$

$$F_{\beta\beta} = (F_{\alpha\alpha} F_{\gamma\gamma})^{1/2} \quad (46)$$

$$F_{\alpha\beta} = (F_{\alpha\alpha})^{3/4} (F_{\gamma\gamma})^{1/4} \quad (47)$$

$$F_{\beta\gamma} = (F_{\alpha\alpha})^{1/4} (F_{\gamma\gamma})^{3/4} \quad (48)$$

$$\delta_{rt} = (\delta_{rr} \delta_{tt})^{1/2} \quad (49)$$

$$F_{t\beta} = F_{t\alpha} \left( \frac{F_\beta}{F_\alpha} \right)^{1/2} \quad (50)$$

$$F_{r\beta} = F_{r\gamma} \left( \frac{F_\beta}{F_\gamma} \right)^{1/2} \quad (51)$$

avec :

$$F_\beta = \frac{\delta_\beta^* - \delta_{\beta\beta}^*}{rt}$$

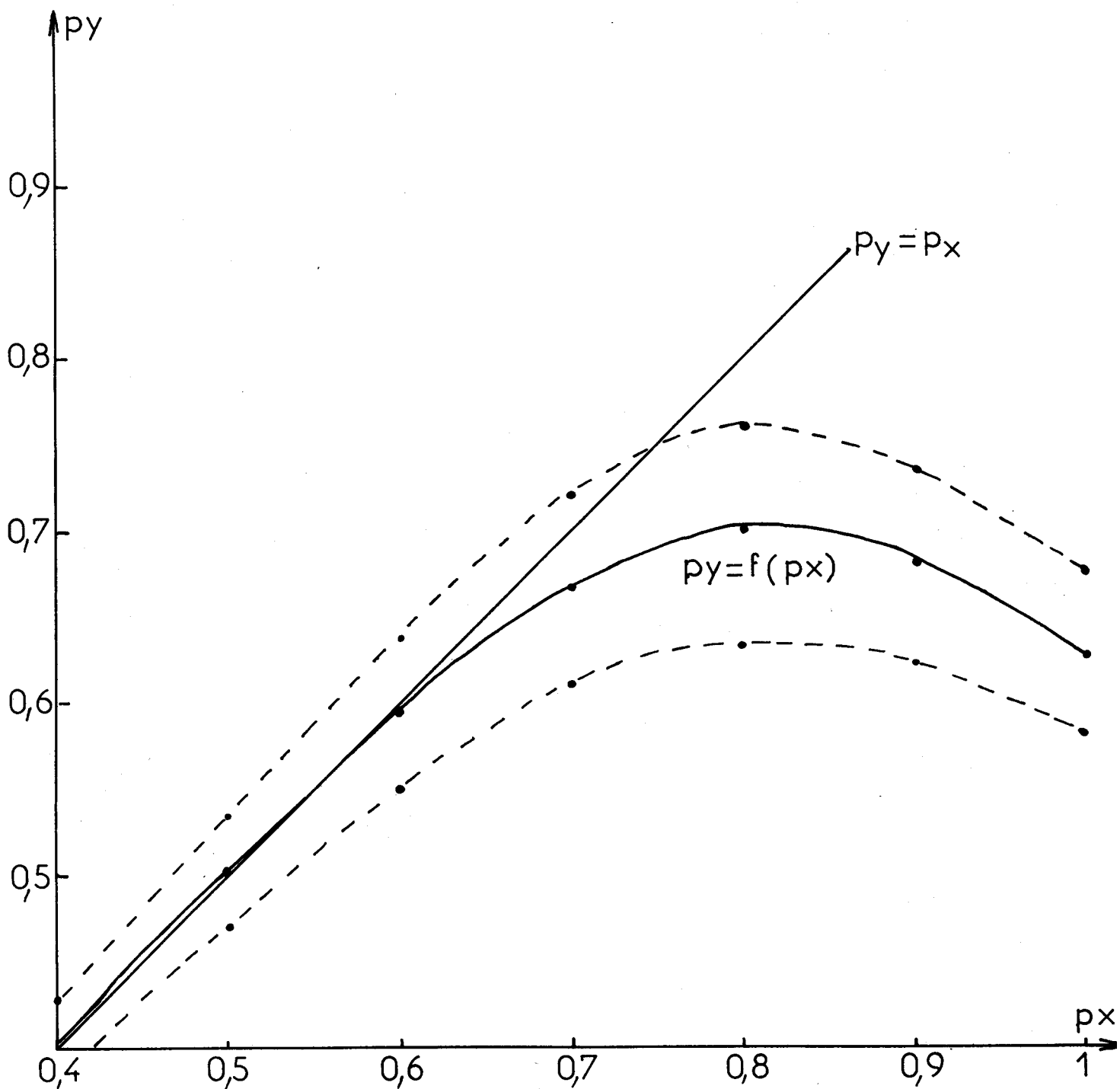
$$F_{\beta\beta} = \frac{\delta_{\beta\beta}^* - \delta_{\beta\beta}^*}{rt}$$

$$F_{\alpha\beta} = \frac{\delta_{\alpha\beta}^* - \delta_{\alpha\beta}^*}{t(rt)^{1/2}}$$

$$F_{\beta\gamma} = \frac{\delta_{\beta\gamma}^* - \delta_{\beta\gamma}^*}{r(rt)^{1/2}}$$

$$F_{t\beta} = \frac{\delta_{t\beta}^* - \delta_{t\beta}^*}{(rt)^{1/2}}$$

$$F_{r\beta} = \frac{\delta_{r\beta}^* - \delta_{r\beta}^*}{(rt)^{1/2}}$$



Détermination graphique de  $p$  dans  $\text{CCl}_4$  et  $\text{CBr}_4$

Fig: 9



Pour établir ces relations nous nous sommes inspirés des remarques faites au chapitre précédent à propos de l'équation (42), c'est-à-dire que nous avons éliminé toutes les contraintes qui n'étaient pas indispensables. Ainsi les relations (46), (47), (48) ne dépendent pas directement de l'équation (45). De même pour les relations (50) et (51) nous avons admis que les rapports de proportionnalité entre constantes de force d'élongation de valence et de déformation angulaire peuvent légèrement différer (la liaison étant la même dans  $F_{\tau\alpha}$  et  $F_{\tau\beta}$ , il faut alors faire intervenir les constantes de force de déformation angulaire...).

## II. - CALCUL DES FREQUENCES DE VIBRATION DES CHLOROBROMOMETHANES EN FONCTION DU PARAMETRE . -

En supposant toutes les constantes de force transférables d'un halogénure à l'autre il est maintenant possible de calculer les fréquences de vibration des halogénures mixtes en fonction du paramètre défini pour les halogénures simples.

Les données et les résultats de ce calcul sont résumés dans les tableaux III-2 et III-3.

La figure 10 qui représente les valeurs  $\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{\nu_{calc.} - \nu_{obs.}}{\nu_{obs.}}$  en fonction du paramètre  $p$ , montre que l'erreur commise sur les valeurs des fréquences calculées est minimum avec :  $\frac{\Delta\nu}{\nu} < 1\%$  pour la valeur  $p = 0,730$ .

De cette valeur, le calcul inverse, permet de retrouver les 21 fréquences des chlorobromométhanes (tableau III-4) avec une erreur inférieure à  $3\text{ cm}^{-1}$  sauf pour la raie de valence antisymétrique  $\nu_1(A_1)$  de  $\text{CCLBr}_2$  qui se présente cependant comme une raie faible et très large. Une étude de la largeur des raies montre d'ailleurs que l'erreur commise reste toujours inférieure à cette largeur (cf. partie IV).

TABLEAU III-2

DONNEES UTILISEES

|              | $CCL_4$ | $CBrl_4$ |
|--------------|---------|----------|
| $\nu_1(A_1)$ | 459     | 268      |
| $\nu_2(E)$   | 217     | 127      |
| $\nu_4(F_2)$ | 315     | 184      |
| $\nu_3(F_2)$ | 778     | 673      |

|          |          |             |   |
|----------|----------|-------------|---|
| $m_C$    | = 12,011 | $r(C - Cl)$ | = 1,766 Å                                       |
| $m_{Cl}$ | = 35,453 | $r(C - Br)$ | = 1,942 Å                                       |
| $m_{Br}$ | = 79,909 | $\lambda$   | = 0,589141 ( $\nu \cdot 10^{-3}$ ) <sup>2</sup> |

TABLEAU III -3

FREQUENCES CALCULEES EN FONCTION DU PARAMETRE

| $px = py =$ | 0,4          | 0,5   | 0,6   | 0,7   | 0,8   | 0,9   | 1     |       |
|-------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $CCL_3Br$   | $\nu_1(A_1)$ | 753,6 | 740,0 | 730,7 | 723,3 | 716,6 | 710,0 | 703,1 |
|             | $\nu_2(A_1)$ | 427,9 | 425,0 | 422,9 | 421,4 | 420,6 | 420,6 | 421,2 |
|             | $\nu_3(A_1)$ | 229,9 | 236,1 | 241,1 | 245,7 | 250,3 | 255,2 | 260,2 |
|             | $\nu_4(E)$   | 756,0 | 764,1 | 769,7 | 774,2 | 778,1 | 781,8 | 785,4 |
|             | $\nu_5(E)$   | 302,7 | 299,9 | 297,8 | 295,9 | 293,9 | 291,7 | 289,3 |
|             | $\nu_6(E)$   | 192,7 | 192,3 | 191,9 | 191,6 | 191,3 | 191,2 | 191,1 |
| $CCLBr_3$   | $\nu_1(A_1)$ | 713,1 | 730,3 | 742,0 | 751,3 | 759,2 | 766,7 | 773,9 |
|             | $\nu_2(A_1)$ | 343,8 | 337,6 | 333,6 | 330,6 | 328,4 | 326,8 | 325,9 |
|             | $\nu_3(A_1)$ | 217,0 | 215,4 | 213,9 | 212,1 | 209,8 | 206,9 | 203,6 |
|             | $\nu_4(E)$   | 698,4 | 690,8 | 685,5 | 681,4 | 677,7 | 674,2 | 670,6 |
|             | $\nu_5(E)$   | 208,5 | 211,5 | 213,8 | 216,1 | 218,4 | 221,0 | 223,8 |
|             | $\nu_6(E)$   | 143,6 | 143,3 | 143,0 | 142,8 | 142,6 | 142,4 | 142,3 |



TABLEAU III-3 (suite)

| $px = py =$                            | 0,4   | 0,5   | 0,6   | 0,7   | 0,8          | 0,9   | 1     |
|--|-------|-------|-------|-------|--------------|-------|-------|
| $\nu_1(A_1)$                           | 733,8 | 735,5 | 736,7 | 737,4 | 737,8        | 737,9 | 737,6 |
| $\nu_2(A_1)$                           | 391,5 | 386,4 | 382,9 | 380,4 | <b>378,7</b> | 377,8 | 377,6 |
| $\nu_3(A_1)$                           | 232,4 | 236,1 | 239,0 | 241,4 | 243,5        | 245,4 | 247,0 |
| $\nu_4(A_1)$                           | 157,5 | 156,7 | 156,0 | 155,4 | 154,7        | 154,1 | 153,5 |
| $\text{CCL}_2\text{Br}_2$ $\nu_5(A_2)$ | 176,3 | 176,3 | 176,3 | 176,4 | 176,6        | 177,0 | 177,5 |
| $\nu_6(B_1)$                           | 734,2 | 750,5 | 761,8 | 770,7 | 778,7        | 786,2 | 793,7 |
| $\nu_7(B_1)$                           | 282,2 | 275,6 | 270,7 | 266,2 | 261,6        | 256,7 | 251,7 |
| $\nu_8(B_2)$                           | 723,5 | 708,5 | 698,2 | 690,0 | 682,9        | 676,1 | 669,2 |
| $\nu_9(B_2)$                           | 217,1 | 222,1 | 226,1 | 229,9 | 234,0        | 238,5 | 243,4 |

TABLEAU III-4

COMPARAISON ENTRE LES VALEURS OBSERVEES ET CALCULEES POUR  $p = 0,730$

| Composé                 | fréquence calculée<br>en $\text{cm}^{-1}$ | fréquence mesurée<br>expérimentalement<br>$\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ | $\Delta\nu = \nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}}$ |
|-------------------------|---|---|--|
| $\text{CCL}_3\text{Br}$ | $\nu_1(A_1)$                              | 721,2   | 722 - 0,8  |
|                         | $\nu_2(A_1)$                              | 421,1   | 423 - 419,5 ~ 0                                    |
|                         | $\nu_3(A_1)$                              | 247,1   | 248 - 0,9  |
|                         | $\nu_4(E)$                                | 775,4   | 778 - 2,6  |
|                         | $\nu_5(E)$                                | 295,3   | 295,5 - 0,2  |
|                         | $\nu_6(E)$                                | 191,5   | 192,5 - 1,0  |
| $\text{CClBr}_3$        | $\nu_1(A_1)$                              | 753,7   | 747 + 6,7  |
|                         | $\nu_2(A_1)$                              | 329,9   | 331 - 326 ~ 0                                      |
|                         | $\nu_3(A_1)$                              | 211,5   | 211 + 0,5  |
|                         | $\nu_4(E)$                                | 680,2   | 678 + 2,2  |
|                         | $\nu_5(E)$                                | 216,8   | 216,5 + 0,3  |
|                         | $\nu_6(E)$                                | 142,7   | 142 + 0,7  |





TABLEAU III-4 (suite)

| Composé                   | Fréquence calculée<br>en $\text{cm}^{-1}$ | Fréquence mesurée<br>expérimentalement<br>$\pm \text{cm}^{-1}$ | $\Delta\nu = \nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc.}}$ |          |
|---------------------------|---|--|---|----------|
| $\text{CCL}_2\text{Br}_2$ | $\nu_1(A_1)$                              | 737,6  | 736   | + 1,6    |
|                           | $\nu_2(A_1)$                              | 379,8  | 382 - 378   | $\sim 0$ |
|                           | $\nu_3(A_1)$                              | 242,0  | 242   | 0        |
|                           | $\nu_4(A_1)$                              | 155,2  | 155   | + 0,2    |
|                           | $\nu_5(A_2)$                              | 176,4  | 176   | + 0,4    |
|                           | $\nu_6(B_1)$                              | 773,2  | 771   | + 2,2    |
|                           | $\nu_7(B_1)$                              | 264,8  | 262,5   | + 2,3    |
|                           | $\nu_8(B_2)$                              | 687,8  | 686   | + 1,8    |
|                           | $\nu_9(B_2)$                              | 231,1  | 231,5   | - 0,4    |

N.B. Pour les raies  $\nu_2$  présentant un effet isotopique nous n'avons donné que la valeur des raies les plus fortes.

### III. - APPLICATION AUX SPECTRES RAMAN . -

L'intérêt de notre calcul théorique trouve une bonne confirmation dans l'étude du spectre Raman de  $\text{CCLBr}_3$ .

En effet ce composé que nous avons préparé par plusieurs méthodes (cf. partie V), semble toujours souillé de  $\text{CBr}_4$  malgré plusieurs purifications successives. Sa structure  $C_{3v}$  laisse prévoir 6 fréquences actives en Raman ( $3 A_1 + 3 E$ ) et un examen superficiel du spectre nous donne bien 3 fréquences polarisées  $A_1$  : 270, 328 et  $747 \text{ cm}^{-1}$  et 3 fréquences non polarisées  $E$  : 141, 214 et  $680 \text{ cm}^{-1}$ , valeurs confirmées par plusieurs auteurs 48,94.

Notre calcul donnant pour  $A_1$  : 211,5/329,9/753,7 et pour  $E$  : 142,7/216,8/680,2, nous sommes conduits à considérer que la raie observée à  $270 \text{ cm}^{-1}$  doit être attribuée à l'impureté  $\text{CBr}_4$  ( $268 \text{ cm}^{-1}$  d'espèce  $A_1$ ) et que nous sommes en présence d'une dégénérescence accidentelle pour

la raie à  $214 \text{ cm}^{-1}$  qui doit être composée d'une raie d'espèce  $A_1$  calculée à  $211,5$  et d'une raie d'espèce  $E$  calculée à  $216,8 \text{ cm}^{-1}$ . La structure fine confirme cette hypothèse (figure 11). Un spectre fait à la température de l'air liquide montre d'ailleurs un début de levée de dégénérescence sur la raie  $\nu_5(E)$  à  $216,5 \text{ cm}^{-1}$  alors que la raie  $\nu_3(A_1)$  à  $211 \text{ cm}^{-1}$  s'affine davantage.

CLEVELAND et ses collaborateurs<sup>104</sup> qui avaient pressenti cette dégénérescence accidentelle, considèrent la raie à  $270 \text{ cm}^{-1}$  comme une harmonique de la fréquence  $\nu_6(141 \times 2)$  puisque pour le groupe  $C_{3v} : \underset{x}{E} E = A_1 + A_2 + E$ . L'écart relativement important de cette "harmonique" avec sa valeur théorique pour une molécule aussi lourde, le fait que cette raie soit totalement polarisée et la faible stabilité du tribromochlorométhane à la lumière nous fait préférer notre explication. L'effet de solvant de  $CCLBr_3$  par rapport à  $CBBr_4$  entraîne d'ailleurs un léger déplacement de la  $\nu_1$  de ce dernier composé vers les grandes longueurs d'onde.

Cette dégénérescence accidentelle est tout à fait comparable à celle que nous observons aussi pour  $SIClBr_3$ . (cf. partie IV).

- Remarque -

Nous savons (partie II) que la valeur de l'énergie de point zéro d'un halogénure mixte est prévisible à partir des fréquences de vibrations des halogénures simples correspondants. Il n'est malheureusement pas possible d'utiliser cette prévision à la détermination du paramètre.

En effet la variation de la quantité  $\sum d_i \nu_i$  en fonction de  $p$  est beaucoup trop faible comme l'indique l'exemple des chlorobromométhanes :

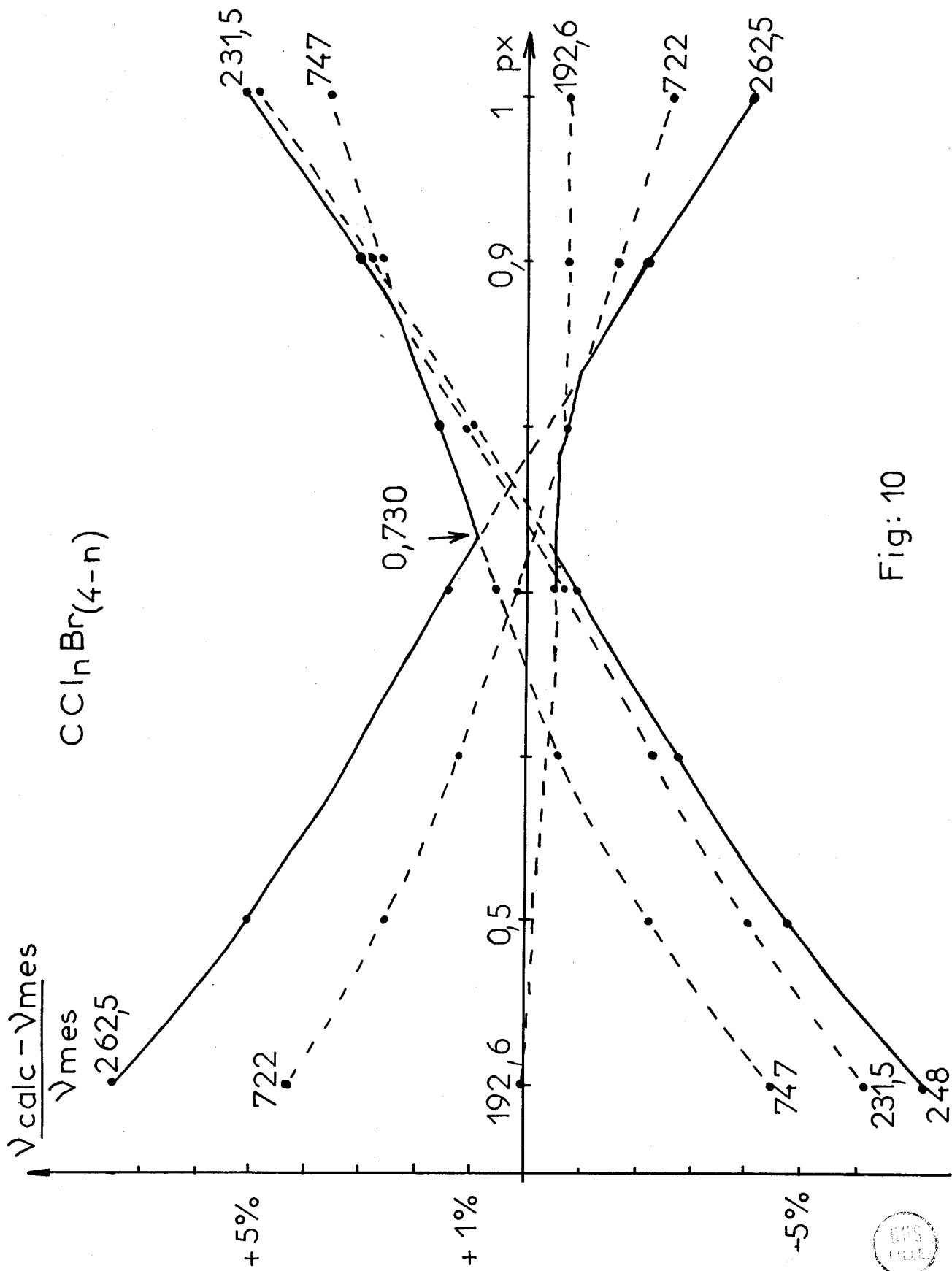


Fig: 10

Zone d'existence  $\Delta v / v = f(p)$



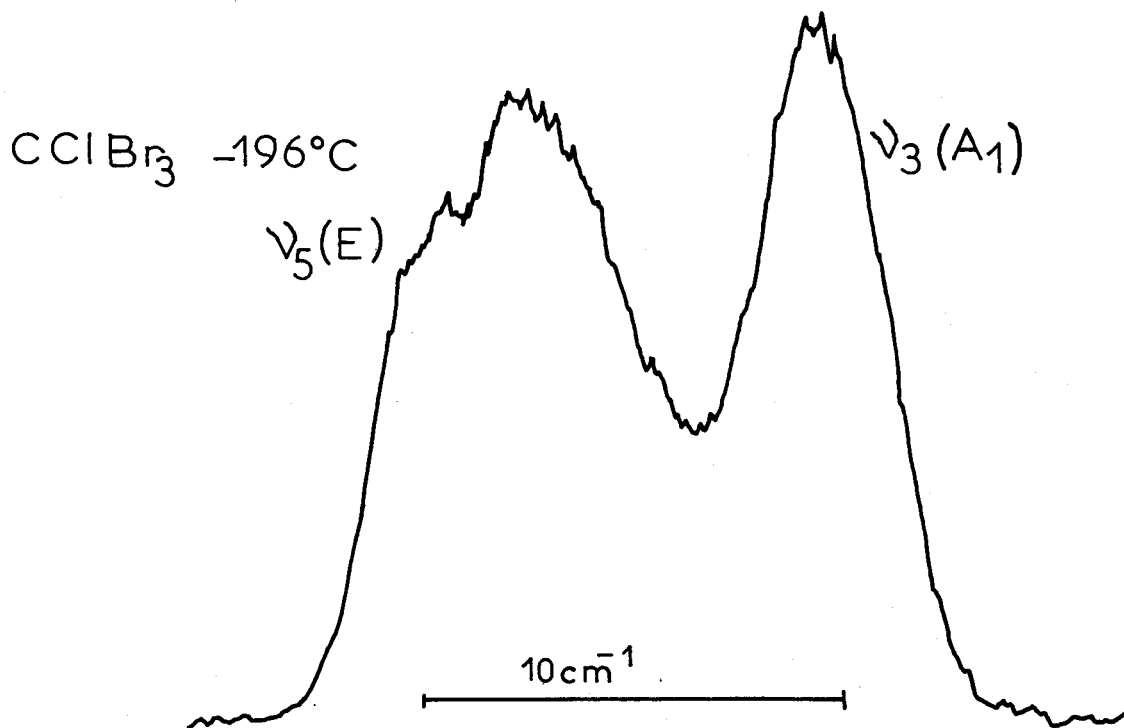
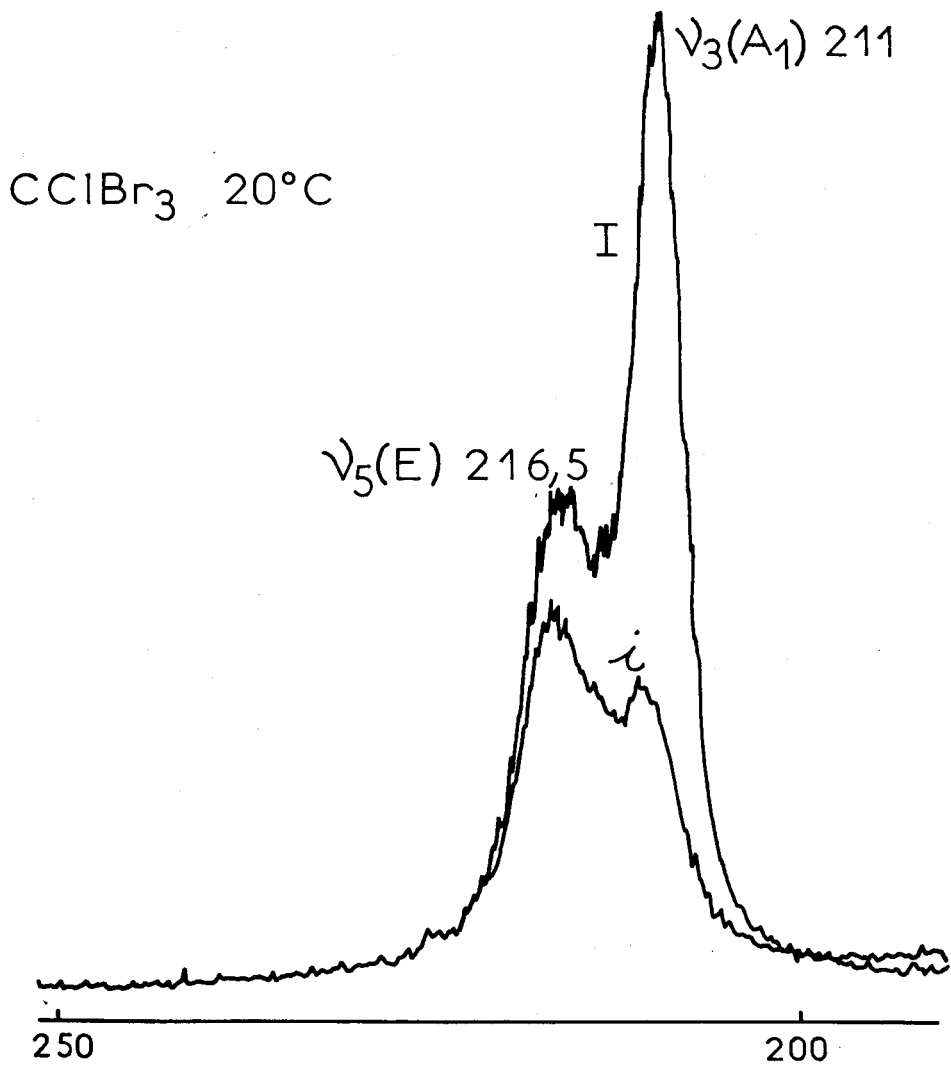


Fig:11

|                           | 0,4    | 0,5    | 0,6    | 0,7    | 0,8    | 0,9    | 1      |
|---------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\text{CCl}_3\text{Br}$   | 3914,2 | 3913,7 | 3913,5 | 3913,8 | 3914,1 | 3915,2 | 3916,1 |
| $\text{CCl}_2\text{Br}_2$ | 3648,5 | 3647,7 | 3647,7 | 3647,8 | 3648,5 | 3649,7 | 3651,2 |
| $\text{CClBr}_3$          | 3374,9 | 3374,5 | 3374,1 | 3374,6 | 3374,8 | 3375,6 | 3376,8 |

Cette variation sera toujours aussi faible dans tous les autres composés non fluorés étudiés. La valeur de l'énergie de point zéro pour  $p = 0,73$  se situera cependant toujours dans la zone où cette énergie sera minimum. Cette valeur sera très légèrement supérieure (de 0,05 % environ) à la valeur calculée par la règle d'additivité.

#### IV. - COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS AVEC CEUX D'AUTRES AUTEURS . -

Nous avons vu précédemment que de nombreux auteurs se sont intéressés aux constantes de force de  $\text{CCl}_4$ , les études d'ensemble sur les constantes de force des chlorobromométhanés sont beaucoup plus rares.

Citons le travail de SIMANOUTI<sup>133</sup> qui détermine les fréquences des chlorobromométhanés à partir de celles de  $\text{CCl}_4$  et  $\text{CBr}_4$  en utilisant le champ de forces UREY-BRADLEY. Les constantes de force d'élongation, de déformation angulaire et de répulsion entre atomes non liés sont ou celles des halogénures simples, ou leur moyenne arithmétique. Le calcul des fréquences de vibration nécessite cependant la connaissance d'au moins une fréquence d'halogénure mixte, à savoir la  $\nu_5 (A_2)$  de  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$  pour déterminer la constante de déformation angulaire  $H_{\text{ClCBr}}$ . La comparaison entre les valeurs des fréquences observées et calculées montre que la prévision obtenue varie beaucoup suivant le type de vibration : l'erreur relative peut dépasser 5% et l'erreur absolue  $20 \text{ cm}^{-1}$ . Rappelons que dans notre méthode ces nombres sont au maximum de 1% et  $6,7 \text{ cm}^{-1}$ . Un travail

plus récent du même auteur<sup>130</sup> conduit à une erreur relative moyenne de 1,7%.

Une autre étude d'ensemble a été faite par CLEVELAND et ses collaborateurs<sup>33</sup> qui ont cherché le système de constantes de force qui rendait le mieux compte des fréquences de vibration des chlorobromo-méthanés. Leur méthode revenait à établir un système probable de constantes de force pour une molécule, puis à y apporter de légères modifications pour minimiser la fonction  $|v_{obs} - v_{calc.}|$ . La première étape consistait naturellement à transférer directement les constantes de force d'un halogénure à l'autre. L'erreur absolue commise lors du calcul inverse des fréquences est du même ordre de grandeur que dans notre propre calcul. Les valeurs des constantes de force obtenues sont remarquablement comparables : la différence n'atteint pas 5%, si l'on considère que les fréquences utilisées diffèrent quelque peu (par exemple  $\nu_2$  de  $CBr_4$  est située à 122 pour CLEVELAND et à 127 pour nous).

CLEVELAND et ses collaborateurs déterminent 62 constantes de force distinctes sur les 68 possibles à partir de 29 fréquences de vibration. Notre méthode permet d'obtenir la même prévision en n'utilisant que 17 constantes de force obtenues à partir de 8 fréquences seulement.

Le tableau III-5 compare les résultats.

- Remarques -

1. - Les deux méthodes précédentes avaient déjà permis de pressentir la dégénérescence accidentelle entre les fréquences  $\nu_3(A_1)$  et  $\nu_5(E)$  de  $CCLBr_3$ . Nous avons pu confirmer expérimentalement que nous avons  $\nu_5(E) > \nu_3(A_1)$ , (Fig.11). Le calcul de CLEVELAND donnait le résultat inverse.

2. - Pour  $\text{CCL}_4$ , la valeur  $p = 0,73$  conduit à des constantes de force tout à fait cohérentes avec celles déterminées à l'aide de deux types de données expérimentales supplémentaires : intensité des raies Raman<sup>26</sup> et amplitudes quadratiques moyennes<sup>106</sup>.

| $(\text{md}/\text{Å})$                           | Intensité | $p = 0,730$ | Amplitudes |
|--|-----------|-------------|------------|
| $\delta_t$                                       | 3,12      | 3,51        | 3,59       |
| $\delta_{tt}$                                    | 0,42      | 0,30        | 0,24       |
| $\delta_\alpha - \delta'_{\alpha\alpha}$         | 0,44      | 0,41        | 0,38       |
| $\delta_{\alpha\alpha} - \delta'_{\alpha\alpha}$ | 0,05      | 0,04        | 0,03       |
| $\delta_{t\alpha} - \delta'_{t\alpha}$           | 0,29      | 0,37        | 0,36       |

TABLEAU III-5

COMPARAISON ENTRE LES RESULTATS DE CLEVELAND ET LES NOTRES

|  | $CCL_4$ | $CCL_3Br$ | $CCL_2Br_2$      | $CCLBr_3$ | $CBBr_4$ | $p = 0,730$                    |
|--|---------|-----------|------------------|-----------|----------|--------------------------------|
| (md/Å)   |         |           |                  |           |          | (md/Å <sup>0</sup> )           |
| $\delta_t$                                       | 3,4580  | 3,4580    | 3,3713           | 3,2659    |          | 3,5094                         |
| $\delta_r$                                       |         | 2,8976    | 2,7530           | 2,7525    | 2,8976   | 2,6966                         |
| $\delta_{tt}$                                    | 0,31207 | 0,3076    | 0,3513           |           |          | 0,2970                         |
| $\delta_{rt}$                                    |         | 0,3778    | 0,3246           | 0,3118    |          | 0,2604                         |
| $\delta_{rr}$                                    |         |           | 0,2130           | 0,1540    | 0,1544   | 0,2284                         |
| (md/rad)   |         |           |                  |           |          | (md/rad) (md/Å)                |
| $\delta_{t\alpha} - \delta'_{t\alpha}$           | 0,6408  | 0,6372    |                  |           |          | 0,6615 0,3746                  |
| $\delta_{t\beta} - \delta'_{t\beta}$             |         | 0,6394    | 0,5657           |           |          | 0,6441 0,3478                  |
| $\delta_{r\beta} - \delta'_{r\beta}$             |         |           | 0,5219           | 0,4968    |          | 0,5069 0,2737                  |
| $\delta_{r\gamma} - \delta'_{r\gamma}$           |         |           |                  | 0,5452    | 0,5736   | 0,4937 0,2542                  |
| (mdÅ/rad <sup>2</sup> )                          |         |           |                  |           |          | (mdÅ/rad <sup>2</sup> ) (md/Å) |
| $\delta_\alpha - \delta'_{\alpha\alpha}$         | 1,2758  |           |                  |           |          | 1,2656 0,4058                  |
| $\delta_\beta - \delta'_{\beta\beta}$            |         |           | 1,1570           |           |          | 1,2000 0,3499                  |
| $\delta_\gamma - \delta'_{\gamma\gamma}$         |         |           |                  |           | 1,0475   | 1,1379 0,3017                  |
| $\delta_{\alpha\alpha} - \delta'_{\alpha\alpha}$ | 0,1187  |           |                  |           |          | 0,1216 0,0390                  |
| $\delta_{\alpha\beta} - \delta'_{\alpha\beta}$   |         | 0,13425   |                  |           |          | 0,1132 0,0346                  |
| $\delta_{\beta\beta} - \delta'_{\beta\beta}$     |         |           | 0,1066<br>0,0936 |           |          | 0,1056 0,0308<br>" "           |
| $\delta_{\beta\gamma} - \delta'_{\beta\gamma}$   |         |           |                  | 0,0798    |          | 0,0982 0,0273                  |
| $\delta_{\gamma\gamma} - \delta'_{\gamma\gamma}$ |         |           |                  |           | 0,0898   | 0,0916 0,0243                  |

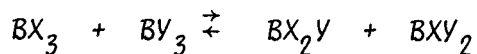




### CHAPITRE III

#### CAS DES HALOGENURES MIXTES NON FLUORES DE BORE

Le spectre de vibration des halogénures mixtes de bore a été très étudié par suite de la préparation facile de ces composés. Le simple mélange de deux halogénures simples, conduit à la formation des halogénures mixtes correspondants :



L'étude de ces mélanges a surtout été effectuée par spectroscopie infrarouge et en phase gazeuse<sup>99, 101, 153</sup>.

Les spectres Raman ont été moins étudiés.

Ceci est dû à leur faible intensité et à la relative fragilité des composés bromés et iodés aux radiations ultraviolettes d'une lampe à mercure. Citons les travaux de GOUBEAU, RICHTER et BECHER<sup>76</sup>, LINDEMAN et WILSON<sup>99</sup> sur les chlorobromures et ceux de DELWAULLE, DELHAYE et SCHILLING<sup>50</sup> sur les fréquences Raman inférieures à  $500 \text{ cm}^{-1}$  des chloroiodures et bromoiodures. La spectroscopie Raman-Laser nous a permis de reprendre cette étude<sup>19</sup> en apportant les avantages d'une radiation excitatrice

plus intense et plus monochromatique. Elle a permis aussi une meilleure étude du taux de dépolarisation.

.I - EXPOSE DE LA METHODE - .

Comme dans le cas d'une molécule  $AX_4$  tétraédrique, il existe pour  $BX_3$  une vibration de valence symétrique  $\nu_1$  et deux modes normaux dégénérés correspondant à une vibration de valence antisymétrique  $\nu_3$  et une vibration de déformation angulaire  $\nu_4$  (figure 12). A ces deux modes dégénérés correspondent trois constantes de force  $F_{33}$ ,  $F_{34}$ ,  $F_{44}$  d'expression analytique très comparable entre les deux types de molécules. On définira donc le paramètre  $p$  de la même manière  $p = F_{33}/F_{11}$ , rapport des constantes de force correspondant aux vibrations de valence.

En utilisant les expressions des éléments des matrices  $G$  et  $F$  pour un halogénure  $BX_3$  dans un champ de forces de valence généralisé, on définit en fonction du paramètre  $p_X$  les quatre constantes de force ( en  $md/\text{Å}$  ).

$$F_\alpha = \frac{\delta_\alpha^* - \delta_{\alpha\alpha}^*}{t^2}, \quad F_\alpha = \frac{\delta_{t\alpha}^* - \delta'_{t\alpha}^*}{t}, \quad \delta_t \quad \text{et} \quad \delta_{tt}$$

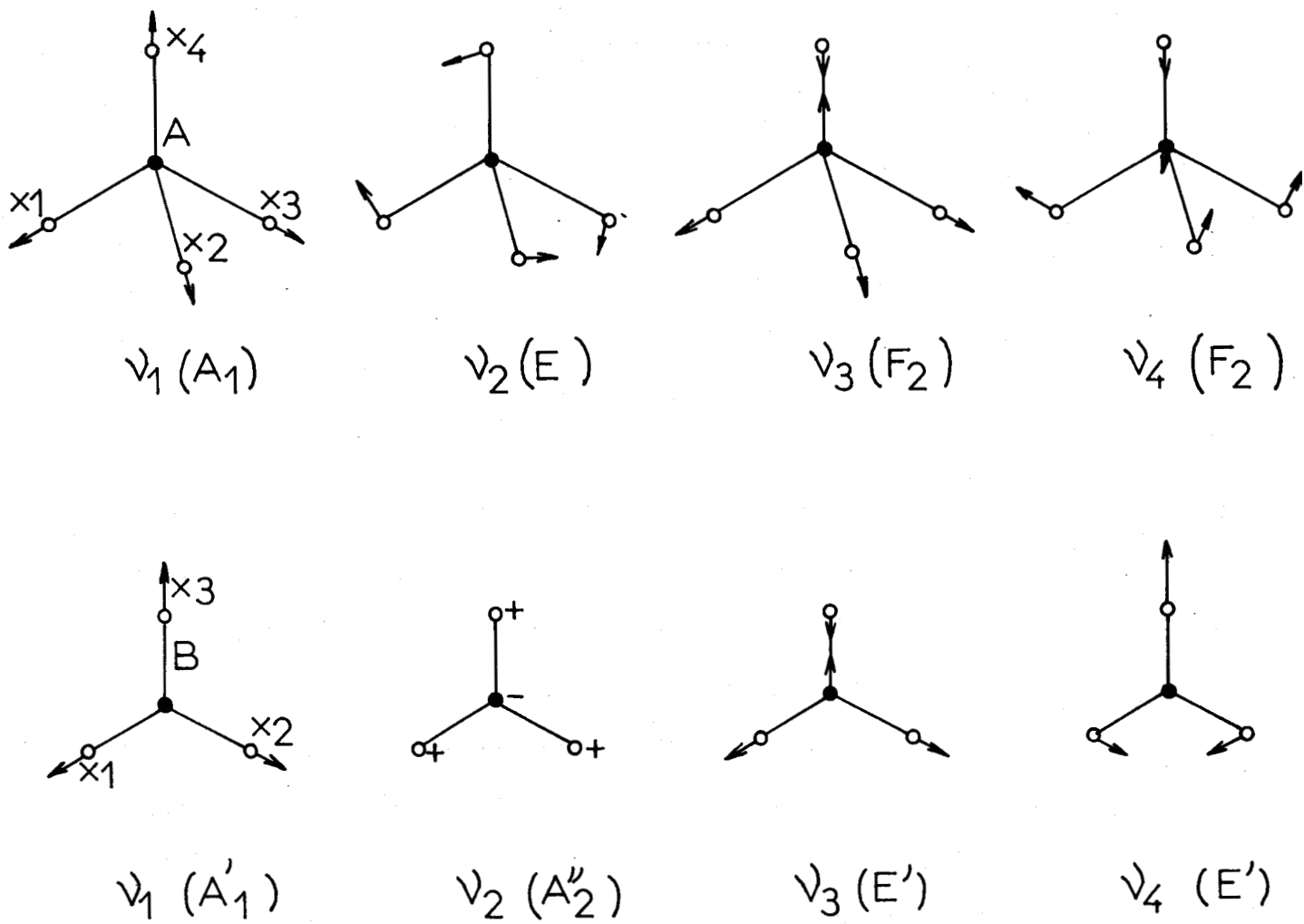
en résolvant le système d'équations :

$$\mu_X (\delta_t + 2 \delta_{tt}) = \lambda_1^{A'1} \quad (52)$$

$$(\mu_X + \frac{3}{2} \mu_B) (\delta_t - \delta_{tt} + 3 F_\alpha) - 3\sqrt{3} \mu_B F_{t\alpha} = \lambda_3^{E'} + \lambda_4^{E'} \quad (53)$$

$$3 \mu_X (\mu_X + \frac{3}{2} \mu_B) \left[ (\delta_t - \delta_{tt}) F_\alpha - F_{t\alpha}^2 \right] = \lambda_3^{E'} \lambda_4^{E'} \quad (54)$$

$$\delta_t - \delta_{tt} = p_X (\delta_t + 2 \delta_{tt}) \quad (55)$$



Modes normaux de vibration de  $AX_4$  ( $T_d$ ) et  $BX_3$  ( $D_{3h}$ )

Fig: 12

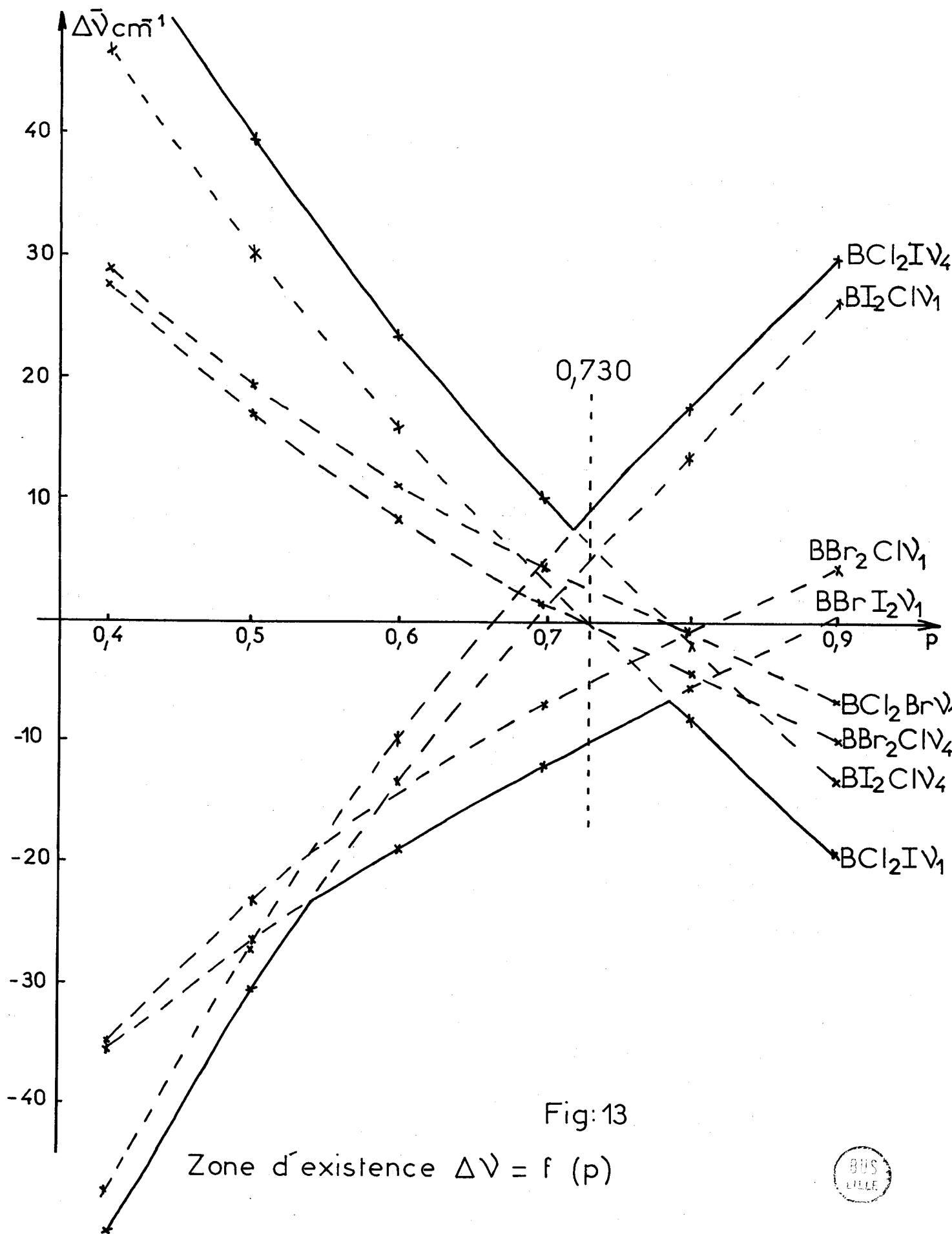


Les constantes de force spécifiques aux halogénures mixtes de bore étant définies par les mêmes expressions que pour les halogénures mixtes tétraédriques, il est donc possible de calculer en fonction du paramètre  $p$  les fréquences des six halogénures mixtes  $BX_2Y$ ,  $BXY_2$ ,  $BX_2Z$ ,  $BXZ_2$ ,  $BY_2Z$  et  $BYZ_2$ , connaissant les fréquences de vibration des trois halogénures simples  $BX_3$ ,  $BY_3$ ,  $BZ_3$ , les longueurs de liaison  $BX$ ,  $BY$ ,  $BZ$  et les masses atomiques.

## II. - DETERMINATION DU PARAMETRE - .

Dans une première étape cette détermination peut se faire à partir des données expérimentales relevées dans la littérature, même si celles-ci varient légèrement d'un auteur à l'autre. Nous avons en effet constaté lors de l'étude des chlorobromométhanes que les fréquences de vibration calculées variaient assez peu pour une variation assez importante du paramètre autour de la valeur choisie (l'erreur restait inférieure à 2% dans l'intervalle  $p = 0,73 \pm 0,1$ ).

Nous avons choisi les mêmes données expérimentales que WOLFE et HUMPHREY<sup>153</sup>. En portant sur un graphique  $\Delta\nu = \nu_{calc.} - \nu_{obs.}$  en fonction du paramètre  $p$ , nous pouvons constater (Fig.13) que  $\Delta\nu$  est minimum pour  $p = 0,730$ . Pour cette valeur la comparaison entre les fréquences calculées et observées montre que l'erreur moyenne pour les chlorobromures, chloriodures et bromiodures est respectivement de 2,5 ; 3,5 et 3,3  $cm^{-1}$ . L'erreur absolue maximum ne dépassant 10  $cm^{-1}$  sur aucune fréquence. On retrouve pour les halogénures non fluorés du bore, la même valeur du paramètre que celle déterminée lors de l'étude des chlorobromométhanes.



### III. - ETUDE DES SPECTRES RAMAN . -

Nous avons refait les spectres Raman de  $BCl_3$ ,  $BBr_3$  et  $BI_3$  pour mieux les comparer à ceux des halogénures mixtes faits sur un même spectrographe et lever certaines divergences entre les travaux de différents auteurs. Ceci est particulièrement utile pour l'iodure de bore étudié principalement en I.R.<sup>71, 150</sup>.

Le seul résultat obtenu par diffusion Raman publié<sup>50</sup> présente une confusion entre la fondamentale  $\nu_3(E')$  et l'harmonique  $2\nu_2(A'_1)$  de la molécule  $^{10}BI_3$ . Ceci étant dû à la difficulté d'une bonne étude de polarisation avec un arc à mercure et au fait que la fondamentale  $\nu_3(E')$  de  $BI_3$  solide, reste invisible même avec des fentes du spectrographe très large ( $30\text{ cm}^{-1}$ ). Cette fondamentale et sa composante isotopique apparaissent dès la liquéfaction de l'iodure de bore (Fig.14). La structure cristalline de  $BI_3$ <sup>125</sup> n'explique pas ce phénomène. Le tableau III-6 résume les fréquences observées en  $\text{cm}^{-1}$  (avec leur composante isotopique due à  $^{10}B$ ) ainsi que les données nécessaires au calcul.

Les tableaux III-7,8,9 présentent les fréquences de vibration des halogénures mixtes calculées avec  $p = 0,730$  et celles qu'il a été possible d'observer pour  $^{11}B$ . Pour cette observation, trois mélanges  $BX_3 + BY_3$  ont été à chaque fois nécessaires : le premier correspond à un mélange à peu près équimoléculaire, les deux autres à des mélanges très riches en l'un des deux constituants.

Pour un composé  $BX_2Y$  donné, l'intensité de la raie de valence symétrique  $\nu_2(A_1)$  est la plus forte. Les raies de déformation angulaire  $\nu_3(A_1), \nu_5(B_1)$  correspondent à une intensité 2 à 10 fois plus faible. Les raies  $\nu_1(A_1), \nu_4(B_1), \nu_6(B_2)$  et l'harmonique  $2\nu_6(A_1)$  sont très faibles. Leur intensité qui est environ 100 fois plus faible que la  $\nu_2$  explique la difficulté de les mettre en évidence par spectroscopie Raman avec une lampe à mercure.

TABLEAU III-6

|                | DONNEES      |       |              |       |             |             |
|----------------|--------------|-------|--------------|-------|-------------|-------------|
|                | $BCl_3$ liq. |       | $BBr_3$ liq. |       | $BI_3$ sol. | $BI_3$ liq. |
|                | 20°C         |       | 20°C         |       | 20°C        | 55°C        |
| $\nu_1(A'_1)$  | 471          | -     | 279          | -     | 191         | 192         |
| $\nu_2(A''_2)$ | -            | -     | 376          | (391) | -           | 308         |
| $\nu_3(E')$    | 948          | (988) | 808          | (845) | -           | 704 -(734)  |
| $\nu_4(E')$    | 254          | -     | 151          | -     | 105         | 102         |
| $2\nu_2(A'_1)$ | 897          | (939) | 752          | -     | 620(650)    | 615(645)    |
| $t_{B-X}^0$    | 1,73         |       | 1,87         |       | 2,10        |             |
| $m_X$          | 35,453       |       | 79,909       |       | 126,904     |             |
| $m_B$          | 11,009       |       |              |       |             |             |

N.B. - Les composantes isotopiques observées dues à  $^{10}B$  sont mises entre parenthèses.

Dans les tableaux III-7,8,9 les valeurs entre parenthèses sont tirées de ce tableau-ci et servent de base aux calculs.



TABLEAU III - 7 MELANGE  $BCl_3 + BBr_3$

| Attribution                          | Calculé ( $^{11}B$ ) | Observé   |
|--------------------------------------|----------------------|-----------|
| $BB\kappa_3 \nu_4(E')$               | (151)                | 151 dp    |
| $BB\kappa_2\kappa\kappa \nu_3(A_1)$  | 168,2                | 169 p     |
| $BB\kappa_2\kappa\kappa \nu_5(B_1)$  | 196,3                | 198 dp    |
| $BC\kappa_2\kappa\kappa \nu_5(B_1)$  | 212,6                | 211 dp    |
| $BC\kappa_2\kappa\kappa \nu_3(A_1)$  | 221,0                | 223 p     |
| $BC\kappa_3 \nu_4(E')$               | (254)                | 254 dp    |
| $BB\kappa_3 \nu_1(A'_1)$             | (279)                | 279 P     |
| $BB\kappa_2\kappa\kappa \nu_2(A_1)$  | 345,1                | 347-342 P |
| $BB\kappa_3 \nu_2(A''_2)$            | (376)                | -         |
| $BB\kappa_2\kappa\kappa \nu_6(B_2)$  | 400                  | -         |
| $BC\kappa_2\kappa\kappa \nu_2(A_1)$  | 408,3                | 410-406 P |
| $BC\kappa_2\kappa\kappa \nu_6(B_2)$  | 424,1                | -         |
| $BC\kappa_3 \nu_2(A''_2)$            | 448,5                | -         |
| $BC\kappa_3 \nu_1(A'_1)$             | (471)                | 473-469 P |
| $BB\kappa_3 2\nu_6(A'_1)$            | 752 h                | 752 P     |
| $BB\kappa_2\kappa\kappa 2\nu_6(A_1)$ | 800 h                | 802 P     |
| $BB\kappa_3 \nu_3(E')$               | (808) 6              | } 811 dp  |
| $BB\kappa_2\kappa\kappa \nu_4(B_1)$  | 814,4 5              |           |
| $BC\kappa_2\kappa\kappa 2\nu_6(A_1)$ | 848,2 h              | 844 P     |
| $BC\kappa_2\kappa\kappa \nu_1(A_1)$  | 870,5 4              | 868 p     |
| $BC\kappa_3 2\nu_6(A'_1)$            | 897 h                | 902 P     |
| $BB\kappa_2\kappa\kappa \nu_1(A_1)$  | 905,8 3              | 905 p     |
| $BC\kappa_2\kappa\kappa \nu_4(B_1)$  | 944,0 2              | } 945 dp  |
| $BC\kappa_3 \nu_3(E'_1)$             | (948) 1              |           |



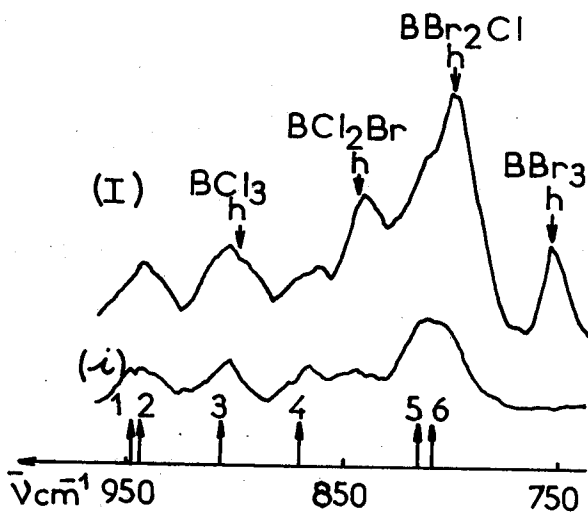
MELANGE BC<sub>13</sub> + BI<sub>3</sub>

TABLEAU III - 8

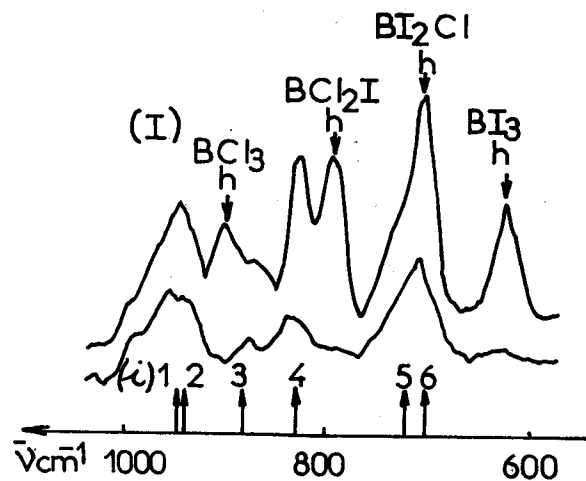
| Attribution  | Calculé ( <sup>11</sup> B) | Observé       |
|--|----------------------------|---------------|
| BI <sub>3</sub> ν <sub>4</sub> (E')                  | (102)                      | 102 dp        |
| BI <sub>2</sub> CL ν <sub>3</sub> (A <sub>1</sub> )  | 119,0                      | 118 p         |
| BI <sub>2</sub> CL ν <sub>5</sub> (B <sub>1</sub> )  | 169,1                      | 173 dp        |
| BCL <sub>2</sub> I ν <sub>5</sub> (B <sub>1</sub> )  | 190,0                      | 184 dp        |
| BI <sub>3</sub> ν <sub>1</sub> (A', <sub>1</sub> )   | (192)                      | 192 P         |
| BCL <sub>2</sub> I ν <sub>3</sub> (A <sub>1</sub> )  | 195,5                      | 202 p         |
| BCL <sub>3</sub> ν <sub>4</sub> (E')                 | (254)                      | 254 dp        |
| BI <sub>2</sub> CL ν <sub>2</sub> (A <sub>1</sub> )  | 284,4                      | 283-279 P     |
| BI <sub>3</sub> ν <sub>2</sub> (A'', <sub>2</sub> )  | 310                        | 310 dp        |
| BI <sub>2</sub> CL ν <sub>6</sub> (B <sub>2</sub> )  | 355                        | 351 dp        |
| BCL <sub>2</sub> I ν <sub>2</sub> (A <sub>1</sub> )  | 379,0                      | 379-375 P     |
| BCL <sub>2</sub> I ν <sub>6</sub> (B <sub>2</sub> )  | 401,2                      | 396 dp        |
| BCL <sub>3</sub> ν <sub>2</sub> (A'', <sub>2</sub> ) | 448,5                      | -             |
| BCL <sub>3</sub> ν <sub>1</sub> (A', <sub>1</sub> )  | (471)                      | 474-470-466 P |
| BI <sub>3</sub> 2ν <sub>2</sub> (A', <sub>1</sub> )  | 620                        | 623 P         |
| BI <sub>2</sub> CL 2ν <sub>6</sub> (A <sub>1</sub> ) | 710                        | 702 P         |
| BI <sub>3</sub> ν <sub>3</sub> (E')                  | (704)                      | 715 dp        |
| BI <sub>2</sub> CL ν <sub>4</sub> (B <sub>1</sub> )  | 721,8                      | 791 P         |
| BCL <sub>2</sub> I 2ν <sub>6</sub> (A <sub>1</sub> ) | 802,4                      | 827 p         |
| BCL <sub>2</sub> I ν <sub>1</sub> (A <sub>1</sub> )  | 828,5                      | 875 p         |
| BI <sub>2</sub> CL ν <sub>7</sub> (A <sub>1</sub> )  | 882,3                      | 898 P         |
| BCL <sub>3</sub> 2ν <sub>2</sub> (A', <sub>1</sub> ) | 897                        | 945 dp        |
| BCL <sub>2</sub> I ν <sub>4</sub> (B <sub>1</sub> )  | 941,0                      |               |
| BCL <sub>3</sub> ν <sub>3</sub> (E')                 | (948)                      |               |



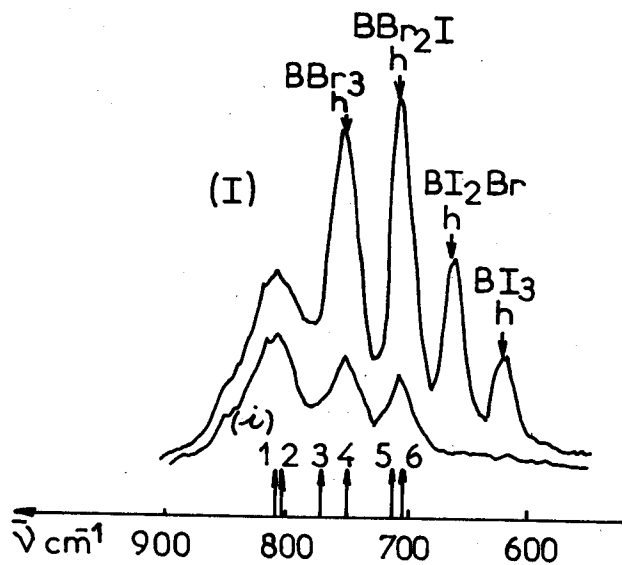
| Attribution  | Calculé ( <sup>11</sup> B) | Observé  |
|--|----------------------------|----------|
| BI <sub>3</sub> ν <sub>4</sub> (E')                  | (102)                      | 102 dp   |
| BI <sub>2</sub> Bν ν <sub>3</sub> (A <sub>1</sub> )  | 110,3                      | 110 p    |
| BI <sub>2</sub> Bν ν <sub>5</sub> (B <sub>1</sub> )  | 123,0                      | } 127 dp |
| BBν <sub>2</sub> I ν <sub>5</sub> (B <sub>1</sub> )  | 129,6                      |          |
| BBν <sub>2</sub> I ν <sub>3</sub> (A <sub>1</sub> )  | 135,9                      | 139 p    |
| BBν <sub>3</sub> ν <sub>4</sub> (E')                 | (151)                      | 151 dp   |
| BI <sub>3</sub> ν <sub>1</sub> (A' <sub>1</sub> )    | (192)                      | 192 P    |
| BI <sub>2</sub> Bν ν <sub>2</sub> (A <sub>1</sub> )  | 220,8                      | 220 P    |
| BBν <sub>2</sub> I ν <sub>2</sub> (A <sub>1</sub> )  | 250,3                      | 249 P    |
| BBν <sub>3</sub> ν <sub>1</sub> (A' <sub>1</sub> )   | (279)                      | 279 P    |
| BI <sub>3</sub> ν <sub>2</sub> (A'' <sub>2</sub> )   | (310)                      | 310 dp   |
| BI <sub>2</sub> Bν ν <sub>6</sub> (B <sub>2</sub> )  | 331,6                      | 332 dp   |
| BBν <sub>2</sub> I ν <sub>6</sub> (B <sub>2</sub> )  | 353,6                      | 353 dp   |
| BBν <sub>3</sub> ν <sub>2</sub> (A'' <sub>2</sub> )  | (376)                      | 376 dp   |
| BI <sub>3</sub> 2ν <sub>2</sub> (A' <sub>1</sub> )   | 620                        | 623 P    |
| BI <sub>2</sub> Bν 2ν <sub>6</sub> (A <sub>1</sub> ) | 663,2                      | 663 P    |
| BBν <sub>2</sub> I 2ν <sub>6</sub> (A <sub>1</sub> ) | 707,2                      | 708 P    |
| BI <sub>3</sub> ν <sub>3</sub> (E')                  | (704)                      | } 710 dp |
| BI <sub>2</sub> Bν ν <sub>4</sub> (B <sub>1</sub> )  | 712,2                      |          |
| BBν <sub>3</sub> 2ν <sub>2</sub> (A' <sub>1</sub> )  | 752                        | 752 P    |
| BBν <sub>2</sub> I ν <sub>2</sub> (A <sub>1</sub> )  | 750,6                      | } 754 p  |
| BI <sub>2</sub> Bν ν <sub>1</sub> (A <sub>1</sub> )  | 771,7                      |          |
| BBν <sub>2</sub> I ν <sub>4</sub> (B <sub>1</sub> )  | 802,7                      | } 810 dp |
| BBν <sub>3</sub> ν <sub>3</sub> (E')                 | (808)                      |          |



Mélange  $\text{BCl}_3 + \text{BBr}_3$



Mélange  $\text{BCl}_3 + \text{BI}_3$



Mélange  $\text{BBr}_3 + \text{BI}_3$

Fig:15



L'étude en lumière polarisée montre que seules la  $\nu_2$  raie  $\nu_2$  et l'harmonique  $2\nu_6$  sont presque totalement polarisées (P). Les autres raies d'espèce  $A_1$  sont partiellement polarisées (p). Les espèces  $B_1, B_2$  sont dépolarisées (dp). Il faut d'ailleurs utiliser la lumière polarisée pour mettre en évidence les raies  $\nu_1(A_1)$  et  $\nu_4(B_1)$ . En effet les harmoniques  $2\nu_6$  étant presque totalement polarisées s'éliminent du spectre et il ne reste que des raies d'espèce  $A_1$  partiellement polarisées et celles d'espèces  $B_1$  et  $E'$  (fig.15).

- Remarque -

Le calcul des fréquences de vibration hors du plan  $\nu_6(B_2)$  ne nécessite aucune hypothèse particulière et peut se faire séparément. Pour leur mise en évidence on constate expérimentalement que la première harmonique est toujours plus facile à pointer que la fondamentale correspondante.

La fréquence  $\nu_2(A''_2)$  de  $B\text{Cl}_3$  n'étant pas visible en Raman, la constante de force de déformation hors du plan de la liaison  $B-\text{Cl}$  a été déterminée à partir de l'harmonique  $2\nu_2(A'_1)$  de  $B\text{Cl}_3$ .

Les fondamentales  $\nu_6(B_2)$  de  $B\text{Br}_2\text{Cl}$  et  $B\text{Cl}_2\text{Br}$  n'ont pu être mises en évidence par suite de la proximité de la raie de forte intensité  $\nu_2(A_1)$  du  $B\text{Cl}_2\text{Br}$ .

**IV. - DISCUSSION DES RESULTATS . -**

*A. - Prévission des fréquences de vibration . -*

La comparaison entre fréquences observées et calculées montre que l'accord est satisfaisant. Toutes les fréquences de vibration calculées sont dans le domaine d'existence des raies observées.

Notre prévission est nettement meilleure que celle des autres auteurs qui avaient cherché à prévoir les fréquences des halogénures

mixtes du bore : LINDEMAN et WILSON<sup>99</sup>, WOLFE et HUMPHREY<sup>153</sup>.

L'erreur moyenne  $\Delta v_m$  comme l'erreur maximum  $\Delta v_{max}$  sur une fréquence, restent inférieures à celles commises par ces auteurs qui se servaient de constantes de force déterminées à partir de données isotopiques.

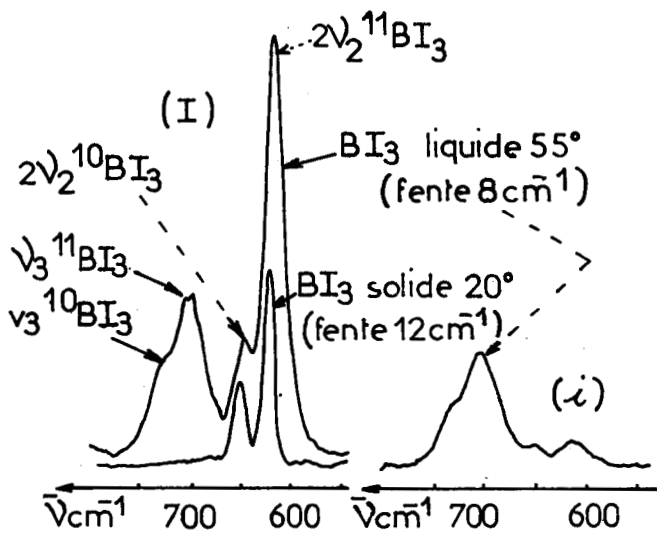
| (cm <sup>-1</sup> ) | LINDEMAN     |                  | WOLFE        |                  | p = 0,730    |                         |
|---------------------|--------------|------------------|--------------|------------------|--------------|-------------------------|
|                     | $\Delta v_m$ | $\Delta v_{max}$ | $\Delta v_m$ | $\Delta v_{max}$ | $\Delta v_m$ | $\Delta v_{max} \times$ |
| Chlorobromures      | 4,7          | 9                | 15,9         | 41               | 2,5          | 4,3                     |
| Chloroiodures       | -            | -                | 13,4         | 28               | 3,8          | 11                      |
| Bromoiodures        | -            | -                | 8,0          | 15               | 3,9          | 9,9                     |

$\times$  déterminées à partir des valeurs expérimentales données dans la référence<sup>153</sup>.

Une confirmation supplémentaire de la supériorité de nos prévisions sur celles de WOLFE et HYMPHREY réside dans l'étude du spectre Raman en lumière polarisée. En effet ces auteurs déterminent les constantes de force spécifiques aux halogénures mixtes par une simple moyenne arithmétique entre celles correspondant aux halogénures **simples**. Cette méthode de calcul leur donne  $\nu_5(B_1)_{calculé} > \nu_3(A_1)_{calculé}$  pour  $BCl_2I$  et  $BBr_2I$ .

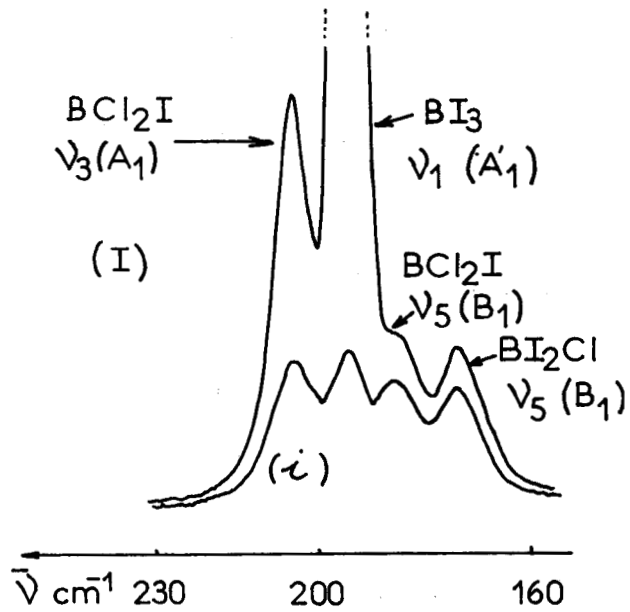
**Sur la base** de leur calcul et s'appuyant sur le fait que l'étude en lumière polarisée n'était pas satisfaisante, ces auteurs ont inversé l'attribution donnée par DELWAULLE et ses collaborateurs<sup>50</sup> pour les raies correspondantes.

Nos propres résultats autant par le calcul que par l'observation en lumière polarisée, confirment la précédente attribution de DELWAULLE (Fig.16, 17).



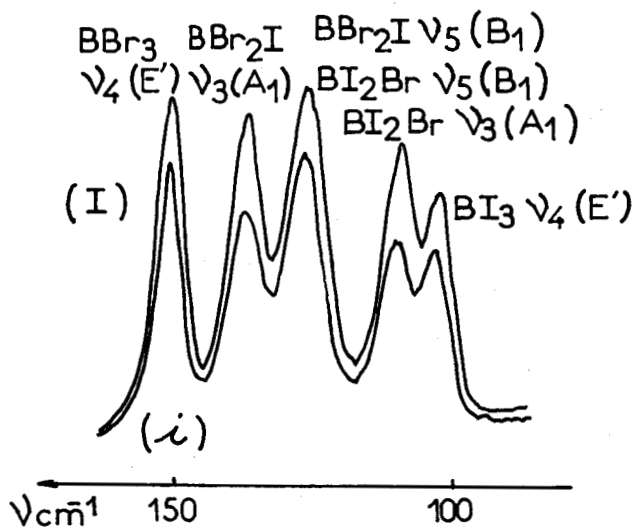
$\text{BI}_3$  dans la zone  $600\text{-}750\text{ cm}^{-1}$

Fig: 14



Mélange  $\text{BCl}_3 + \text{BI}_3$

Fig: 16



Mélange  $\text{BBr}_3 + \text{BI}_3$

Fig: 17



B. - Préviation des constantes de force . -

La connaissance de la valeur du paramètre permet de calculer les constantes de force à l'aide des équations précédemment données.

La littérature abonde en valeurs de constantes de force d'halogénures simples de bore. Toutes les méthodes de détermination de constantes de force ont été appliquées avec plus ou moins de succès : champs de forces simplifiés<sup>129, 150</sup>, données supplémentaires (effets isotopiques<sup>10B - 11B</sup>, constante de CORIOLIS)<sup>65,92,99</sup>, choix d'un modèle ou résolution paramétrique<sup>113, 126, 137, 140</sup>...

Le tableau III-10 compare les valeurs des constantes de force calculées pour  $\rho = 0,730$  à la zone d'existence de ces valeurs déterminées à partir des données bibliographiques postérieures à 1960.

Chaque type de constante de force décroît régulièrement de  $BF_3$  à  $BI_3$  suivant l'électronégativité de l'halogène comme le montre la figure 18. LADD et ses collaborateurs<sup>92</sup> n'avaient pu mettre en évidence cette linéarité que pour la constante de force de valence  $f_x$ . A ce point de vue nos valeurs semblent plus cohérentes.

- Remarque - L'expression des matrices G et F diffère suivant les auteurs pour l'étude de la fréquence de vibration hors de plan. Pour BXYZ nous avons utilisé :

$$G = \frac{1}{3} \{ \mu_X/r^2 + \mu_Y/r^2 + \mu_Z/s^2 + \mu_B (1/r + 1/r + 1/s)^2 \}$$

$$F = \frac{1}{3} \{ f_X^* + f_Y^* + f_Z^* \}$$

Pour  $BX_3$  ces expressions deviennent :

$$G = (\mu_X + 3 \mu_B) / t^2$$

$$F = \delta_{\theta_X}^*$$

Les valeurs numériques (tableau III-10) que nous avons déterminées pour  $\delta_{\theta_X}^0$  en  $md/\text{Å}$  ( $= \delta_{\theta_X}^* / t^2$ ) sont donc équivalentes à celles de LINDEMAN<sup>99</sup> et WENTINK<sup>150</sup> qui écrivent pour  $BX_3$  :

$$G = \mu_X + 3\mu_B$$

$$F = \delta_{\theta_X}$$

Elles diffèrent cependant de celles de WOLFE<sup>153</sup> dont la méthode revient à écrire<sup>19</sup> :

$$G = 3 (\mu_X + 3 \mu_B) / t^2$$

$$F = \delta_{\theta_X}$$

Les valeurs déterminées pour  $\delta_{\theta_{Cl}}$  et  $\delta_{\theta_{Br}}$  diffèrent assez peu entre ces deux groupes d'auteurs puisque :  $t^2$  et  $\kappa^2 \approx 3$ .

L'omission des longueurs de liaison dans l'expression de  $G$  ne permet pas à LINDEMAN une prévision correcte de la fréquence de la vibration hors de plan d'un halogénure mixte. L'erreur évidente de WOLFE sur l'unité de  $F$  n'a par contre aucune incidence sur cette prévision.

Tout récemment, NAKAMOTO<sup>111b</sup> écrit pour  $BX_3$  :

$$G = 9 (\mu_X + 3\mu_B) / 4 t^2$$

$$F = t^2 \delta_{\theta_X}$$

L'expression de la matrice  $G$  doit donc être associée à la valeur de la constante de force  $\delta_{\theta_X}$  qui n'est ainsi connue qu'à un facteur près.



TABLEAU III-10

CONSTANTES DE FORCE POUR  $p = 0,73$

| $md/\text{Å}^2$ | $BI_3$                  | $BBr_3$                | $BCl_3$                 | $BF_3$                 |
|-----------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|
| $\delta_t$      | 2,260<br>(1,88 à 2,48)  | 3,005<br>(2,85 à 3,30) | 3,800<br>(3,29 à 4,05)  | 7,237<br>(7,15 à 8,15) |
| $\delta_{tt}$   | 0,248<br>(0,11 à 0,41)  | 0,330<br>(0,17 à 0,40) | 0,417<br>(0,15 à 0,80)  | 0,794<br>(0,33 à 0,84) |
| $F_\alpha$      | 0,140<br>(0,13 à 0,18)  | 0,193<br>(0,18 à 0,24) | 0,239<br>(0,23 à 0,28)  | 0,524<br>(0,50 à 0,60) |
| $F_{t\alpha}$   | 0,111<br>(-0,02 à 0,30) | 0,182<br>(0,13 à 0,30) | 0,240<br>(-0,03 à 0,51) | 0,282<br>(0,31 à 0,81) |
| $F_\theta$      | 0,196                   | 0,285                  | 0,386                   | 0,866                  |

N.B. Entre parenthèses sont indiquées les valeurs trouvées dans la littérature depuis 1960.

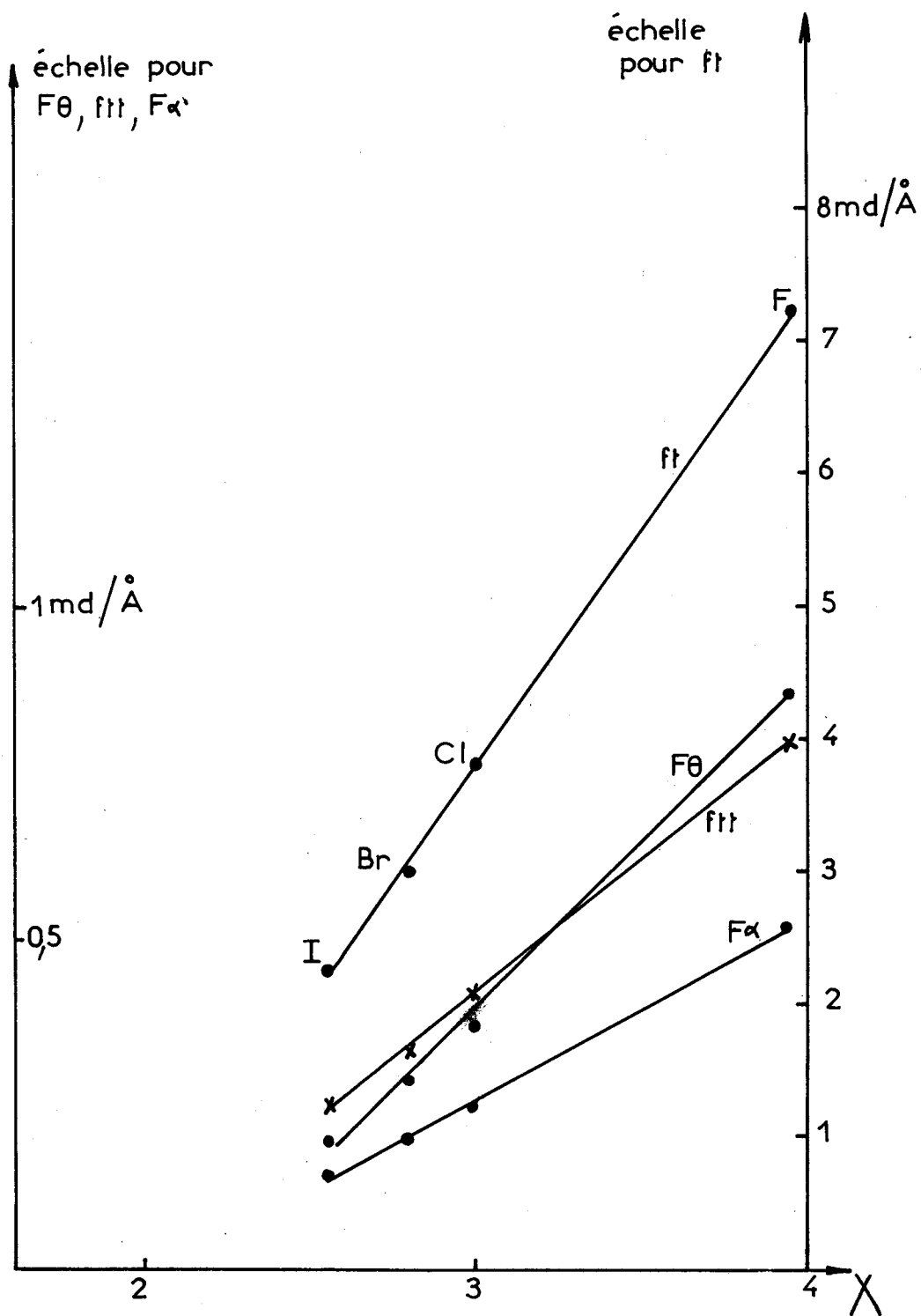


Fig: 18

Constantes de force de BX<sub>3</sub>



## Quatrième Partie

### APPLICATIONS ET ESSAIS DE JUSTIFICATION DE LA VALEUR DU PARAMÈTRE

Les résultats obtenus lors de l'étude des fréquences de vibration des chlorobromométhanés et halogénures mixtes non fluorés du bore, permettent de supposer que la valeur du paramètre choisi est proche d'une valeur "universelle".

Nous allons chercher à confirmer cette hypothèse en l'appliquant à la prévision à priori des fréquences de vibration d'autres halogénures mixtes non fluorés binaires ou ternaires.

Nous essaierons ensuite de justifier la valeur du paramètre à l'aide de données supplémentaires : effets isotopiques, amplitudes moyennes de vibration, constantes de CORIOLIS.

Un essai d'extension aux molécules fluorées sera discuté.

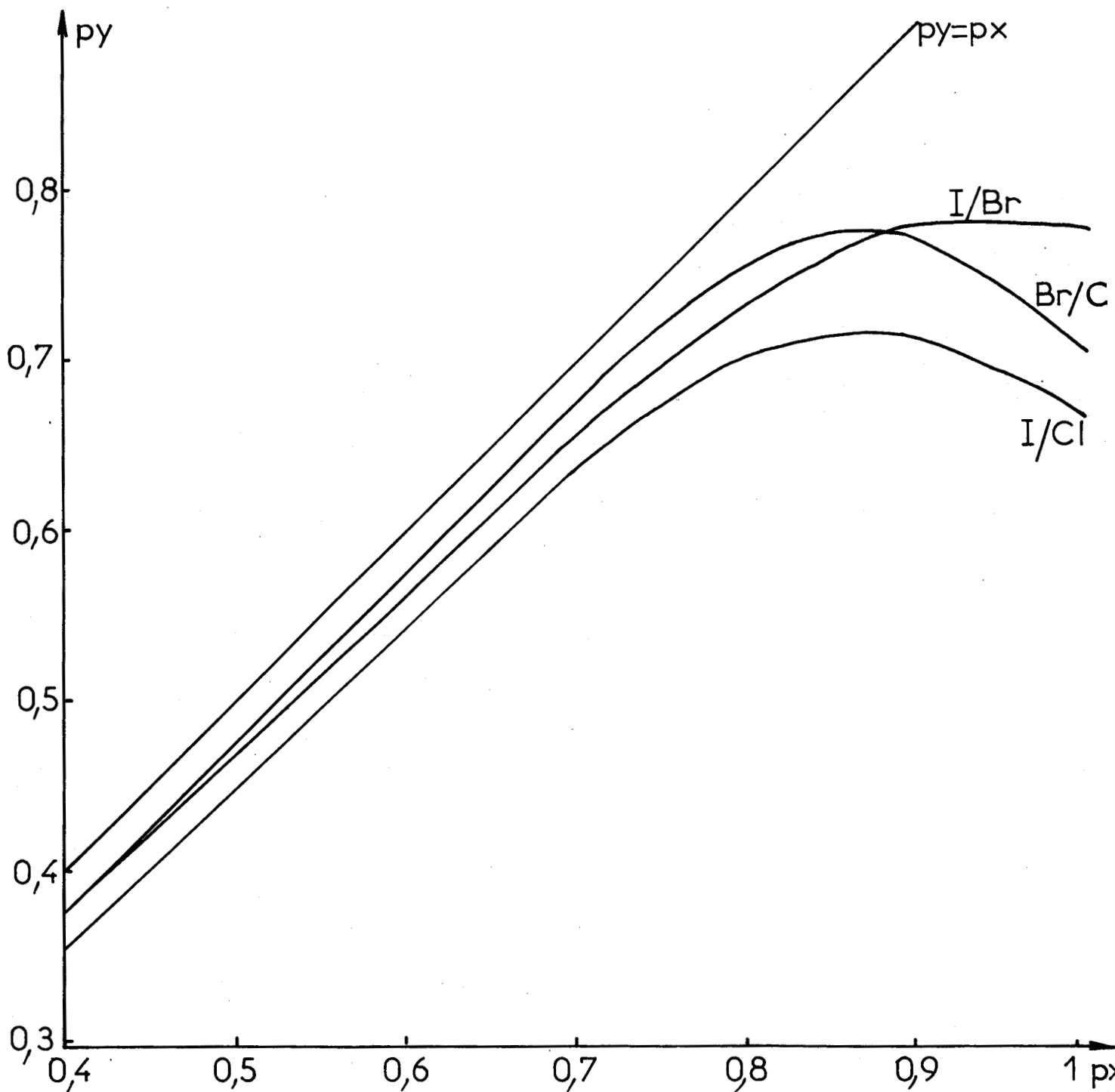
Enfin la comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par les champs de forces et modèles moléculaires existants, sur une cinquantaine d'halogénures tétraédriques nous permettra une justification physique.

Chapitre I

PREVISION DES FREQUENCES DE VIBRATION DES HALOGENURES MIXTES BINAIRES  
NON FLUORES DU SILICIUM, GERMANIUM ET ETAIN

L'application des deux relations (43) et (44) qui permettaient en principe de déterminer la valeur du paramètre dans le cas des halogénures tétraédriques tombe en défaut dans les cas des tétrachlorure, tétrabromure et ~~tétraiodure~~ de Si, Ge et Sn. La figure 19 montre en effet dans le cas du silicium que la droite  $p_y = p_x$  et la courbe  $p_y = f(p_x)$  traduisant respectivement les deux relations n'ont aucun point d'intersection.

Cependant, un calcul de l'erreur à introduire  $\Delta v_{XY}$  sur les fréquences de vibration des halogénures simples  $AX_4$  et  $AY_4$  pour rendre compatibles ces deux relations, montre que cette erreur passe par un minimum pour une valeur du paramètre comprise entre 0,7 et 0,8 (figure 20). Dans cet intervalle,  $\Delta v_{XY}$  reste inférieur à  $2 \text{ cm}^{-1}$ , de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale.



Détermination graphique de  $p$  dans les halogénures de Si

Fig:19



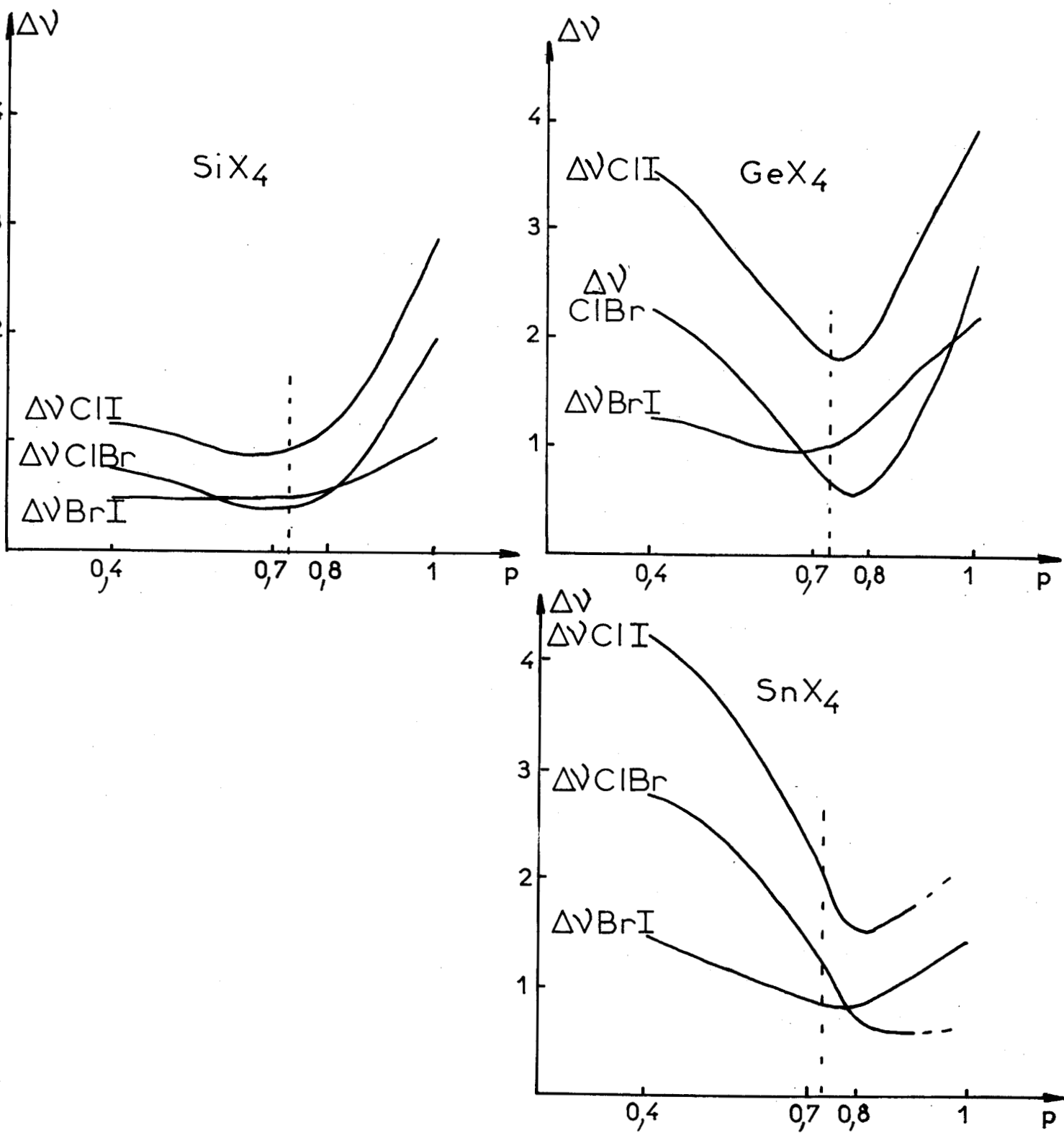


Fig: 20



L'erreur  $\Delta v_{XY}$  a été calculée à partir de l'expression :

$$\Delta v_{XY} = \frac{K_X - K_Y}{\Delta K_X + \Delta K_Y} \quad (56)$$

dans laquelle :  $K_X = \left( \frac{F_{44}}{F_{22}} \right) AX_4$  (57) joue un rôle comparable au paramètre  $p_X$  défini par le rapport :

$$p_X = \left( \frac{F_{33}}{F_{11}} \right) AX_4 = \frac{\delta_t - \delta_{tt}}{\delta_t + 3 \delta_{tt}}$$

avec :

$$\Delta K_X = \sum_{i=1}^4 |\Delta K_{iX}| \quad (58)$$

$\Delta K_{iX}$  représente l'erreur commise sur  $K_X$  par suite de l'imprécision  $\Delta v_{iX}$  sur la fréquence  $v_{iX}$ . Nous avons considéré toutes les erreurs  $\Delta v_{iX}$  et  $\Delta v_{iY}$  égales (en valeur absolue) pour simplifier les calculs, soit :

$\Delta v_{XY}$  .

La valeur précédemment trouvée pour le <sup>paramètre</sup>  $p = 0,73$  semble donc applicable à la prévision des fréquences de vibration des chlorobromures, chloriodures et bromiodures de Si, Ge et Sn<sup>18</sup>.

#### I. - DETERMINATION DES CONSTANTES DE FORCE . -

Le tableau IV-1 résume les données nécessaires au calcul des différentes constantes de force données dans le tableau IV-2.

Nous avons adjoint  $TiCl_4$  et  $TiBr_4$ , les spectres Raman des chlorobromures de titane étant connus<sup>47</sup>.

On peut constater que dans les halogénures d'étain et quelques uns du germanium (et du titane) les constantes d'interaction angle-liaison sont négatives. Ceci semble contredire l'hypothèse de FADINI<sup>68</sup> par laquelle  $G_{34}$  et  $F_{34}$  ne peuvent être du même signe. Cependant, dans ces composés la condition de TORKINGTON<sup>138</sup> pour que  $G_{34}$  et  $F_{34}$  aient le même signe, soit :

$$\frac{G_{33} G_{44} (\lambda_3 - \lambda_4)^2}{G_{34}^2 (\lambda_3 + \lambda_4)^2} \geq 1$$

est respectée. SADWODNY<sup>127</sup> estime ce cas possible avec  $|F_{34}| < 0,5 \text{ md/\AA}$ . Nos valeurs restent nettement inférieures à cette limite.

Notre méthode fait intervenir ce type de constante de force plus comme un terme correctif que comme un terme important de couplage, à l'inverse de la plupart des modèles moléculaires proposés. Un rôle plus important est donné à la constante d'interaction liaison-liaison, qui possède une valeur généralement supérieure et dont la détermination paraît plus précise puisqu'elle fait intervenir essentiellement les fréquences des vibrations de valence.

N.B. - L'erreur moyenne  $\Delta\nu$  à introduire sur les fréquences de vibration des halogénures simples pour que  $F_{34}$  soit positif pour  $\rho = 0,730$  serait, dans le cas le plus défavorable ( $\text{SnCl}_4$ ),  $\Delta\nu = 3,2 \text{ cm}^{-1}$ .

## II. - CALCUL DES FREQUENCES DE VIBRATION . -

Le tableau IV-3 compare les valeurs calculées aux valeurs observées en spectroscopie Raman par DELWAULLE et coll.<sup>47, 48, 51</sup>. Ces auteurs avaient utilisé pour ces études expérimentales des spectrographes à prismes et des sources à vapeur de mercure. La plupart des spectres ont été refaits avec des spectromètres à réseau en utilisant comme source un laser.



TABLEAU IV-1

DONNEES UTILISEES

| $SiX_4$       | $SiCl_4$ | $SiBr_4$ | $SiI_4$ |
|---------------|----------|----------|---------|
| $\nu_1 (A_1)$ | 424      | 249      | 168     |
| $\nu_2 (E)$   | 150      | 90       | 63      |
| $\nu_3 (F_2)$ | 610      | 487      | 405     |
| $\nu_4 (F_2)$ | 221      | 137      | 94      |
| $m_X^o$       | 35,453   | 79,909   | 126,904 |
| $t(A)$        | 2,01     | 2,15     | 2,43    |
| $m Si$        |          | 28,086   |         |

| $GeX_4$       | $GeCl_4$ | $GeBr_4$ | $GeI_4$ |
|---------------|----------|----------|---------|
| $\nu_1 (A_1)$ | 396      | 235      | 159     |
| $\nu_2 (E)$   | 132      | 80       | 60      |
| $\nu_3 (F_2)$ | 453      | 327      | 264     |
| $\nu_4 (F_2)$ | 172      | 112      | 80      |
| $t(A)$        | 2,08     | 2,32     | 2,48    |
| $m Ge$        |          | 72,590   |         |

| $SnX_4$       | $SnCl_4$ | $SnBr_4$ | $SnI_4$ |
|---------------|----------|----------|---------|
| $\nu_1 (A_1)$ | 368      | 220      | 149     |
| $\nu_2 (E)$   | 106      | 64       | 47      |
| $\nu_3 (F_2)$ | 403      | 279      | 216     |
| $\nu_4 (F_2)$ | 134      | 88       | 63      |
| $t(A)$        | 2,31     | 2,44     | 2,64    |
| $m Sn$        |          | 118,690  |         |

| $TiX_4$       | $TiCl_4$ | $TiBr_4$ |
|---------------|----------|----------|
| $\nu_1 (A_1)$ | 389      | 235      |
| $\nu_2 (E)$   | 120      | 74       |
| $\nu_3 (F_2)$ | 498      | 387      |
| $\nu_4 (F_2)$ | 140      | 94       |
| $t(A)$        | 2,18     | 2,31     |
| $m Ti$        |          | 47,90    |



TABLEAU IV-2

CONSTANTES DE FORCE (md/Å)

|                    | $SiCl_4$ | $SiBr_4$ | $SiI_4$ |
|--------------------|----------|----------|---------|
| $\delta_t$         | 2,9946   | 2,3278   | 1,6828  |
| $\delta_{tt}$      | 0,2535   | 0,1970   | 0,1424  |
| $F_\alpha$         | 0,2428   | 0,1913   | 0,1406  |
| $F_{\alpha\alpha}$ | 0,0431   | 0,0321   | 0,0208  |
| $F_{t\alpha}$      | 0,0717   | 0,0676   | 0,0460  |
|                    | $GeCl_4$ | $GeBr_4$ | $GeI_4$ |
| $\delta_t$         | 2,6121   | 2,0734   | 1,5074  |
| $\delta_{tt}$      | 0,2211   | 0,1755   | 0,1276  |
| $F_\alpha$         | 0,1880   | 0,1456   | 0,1133  |
| $F_{\alpha\alpha}$ | 0,0334   | 0,0226   | 0,0118  |
| $F_{t\alpha}$      | -0,0245  | 0,0247   | 0,0144  |
|                    | $SnCl_4$ | $SnBr_4$ | $SnI_4$ |
| $\delta_t$         | 2,2558   | 1,8172   | 1,3237  |
| $\delta_{tt}$      | 0,1909   | 0,1538   | 0,1120  |
| $F_\alpha$         | 0,1587   | 0,1116   | 0,0821  |
| $F_{\alpha\alpha}$ | 0,0402   | 0,0237   | 0,0135  |
| $F_{t\alpha}$      | -0,1375  | -0,0490  | -0,0265 |
|                    | $TiCl_4$ | $TiBr_4$ |         |
| $\delta_t$         | 2,5206   | 2,0734   |         |
| $\delta_{tt}$      | 0,2134   | 0,1755   |         |
| $F_\alpha$         | 0,1132   | 0,1011   |         |
| $F_{\alpha\alpha}$ | 0,0087   | 0,0076   |         |
| $F_{t\alpha}$      | -0,0538  | -0,0195  |         |

Les constantes de force spécifiques aux halogénures mixtes peuvent être déterminées à partir des relations (45) à (51).

Les nombres d'onde des raies précédemment observées ne variant pas de plus de  $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$  avec nos mesures récentes n'ont pas été modifiés.

Cette différence reste en effet inférieure à la largeur des raies. Notre comparaison pourra conduire éventuellement à des modifications d'attribution.

### III. - DISCUSSION DES RESULTATS - ETUDE DES SPECTRES RAMAN . -

Une comparaison entre les halogénures mixtes des éléments de la quatrième colonne de la classification périodique montre que lors de la réaction d'échange entre deux halogénures simples, la mobilité des halogènes augmente dans l'ordre C, Si, Ti, Ge, Sn<sup>52</sup>. Les halogénures mixtes du Si sont en principe isolables par distillation fractionnée comme les chlorobromométhanes, mais plus difficilement<sup>53</sup>. Déjà le tribromochlorométhane restait toujours souillé d'un peu de  $\text{CBr}_4$  malgré plusieurs distillations successives<sup>54</sup>. Il semble donc qu'il faille s'attendre à ce que les halogénures mixtes agissent toujours comme impuretés les uns vis-à-vis des autres dans une même série.

#### 1° Zone des raies de valence antisymétriques.

Ces raies correspondent aux fondamentales  $\nu_1(A_1)$  et  $\nu_4(E)$  des édifices moléculaires  $\text{AX}_3\text{Y}$  et  $\text{AXY}_3(C_{3v})$  et aux fondamentales  $\nu_1(A_1)$ ,  $\nu_6(B_1)$  et  $\nu_8(B_2)$  de l'édifice  $\text{AX}_2\text{Y}_2(C_{2v})$ . Ce sont des raies très faibles et très larges. Leur largeur est plus importante que celle des halogénures simples correspondants. Cet élargissement est dû en partie à l'effet de solvant et au recouvrement de raies appartenant à des composés parents qui ne sont pas parfaitement isolables. Il est dû aussi à un abaissement de la symétrie de l'halogénure mixte par rapport à celle des halogénures simples. Ce phénomène qui est valable pour toutes les raies des halogénures mixtes avait déjà été constaté dans l'étude des chlorobromométhanes :

des mesures précises à 77°K montraient par exemple que la largeur était de  $1,45 \text{ cm}^{-1} \pm 0,1$  pour la raie de valence symétrique de  $\text{C}^{35}\text{Cl}_4$  alors qu'elle était de  $2,10 \text{ cm}^{-1} \pm 0,1$  pour les raies correspondantes de  $\text{C}^{35}\text{Cl}_3\text{Br}$ ,  $\text{C}^{35}\text{Cl}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{C}^{35}\text{ClBr}_3$  <sup>20</sup>.

Ces raies présentent une dissymétrie importante avec un épaulement vers les grandes fréquences comme dans les halogénures simples où une étude à différentes températures <sup>20</sup> avait montré que cette forme pouvait s'expliquer comme un dédoublement non résolu à température ordinaire. Cette forme dont la figure 21 donne un exemple entraîne une difficulté sur le repérage exact de la raie par suite de la différence importante  $\Delta\nu$  entre la valeur  $\nu_0$  en son centre et la valeur  $\nu_m$  correspondant à son intensité maximale. Cette dernière valeur est généralement choisie sur un spectre photographique. Les valeurs calculées presque toujours supérieures à  $\nu_m$  avoisinent la valeur  $\nu_0$  qui est certainement plus proche de la valeur réelle.

Toutes ces remarques montrent que la différence  $\Delta\nu = |\nu_{\text{obs.}} - \nu_{\text{calc.}}|$  pour les vibrations de valence anti-symétriques peut atteindre  $15 \text{ cm}^{-1}$  sans pour cela mettre la méthode en défaut. Avec une telle erreur, le nombre d'onde calculé resterait d'ailleurs inclus dans la zone d'existence de la raie observée, la largeur de cette dernière étant supérieure à  $30 \text{ cm}^{-1}$ .

- Remarque - Les deux raies observées pour la fréquence  $\nu_8(B_2)$  de  $\text{SiCl}_2\text{I}_2$  s'expliquent facilement par la possibilité d'un couplage de FERMI entre la  $\nu_8(B_2)$  calculée à  $426,4 \text{ cm}^{-1}$  et la raie de combinaison d'espèce  $B_2$  :  $\nu_2(A_1) + \nu_9(B_2) = 280,6 + 143,7 = 424,3$ . D'après les raies observées, on retrouve bien :

$$\frac{418 + 436}{2} = 427 \text{ cm}^{-1}$$

2° Cas des raies de valence symétriques  $\nu_2(A_1)$ .

Dans les composés étudiés, la raie correspondant à la vibration de valence symétrique a toujours été considérée comme caractéristique d'une espèce moléculaire déterminée<sup>21</sup>. Elle apparaît dans le spectre Raman comme une raie fine, forte, polarisée et bien isolée. C'est d'ailleurs très souvent la seule raie dont l'observation soit actuellement possible pour de nombreux composés (chloroiodures et bromoiodures d'étain par exemple).

La comparaison entre les valeurs calculées et observées montre que la différence reste inférieure à  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ , c'est-à-dire de l'ordre de la largeur de ces raies à la température ordinaire. La prévision est donc tout à fait satisfaisante.

3° Cas des raies de déformation.

Elles correspondent aux fondamentales  $\nu_3(A_1)$ ,  $\nu_5(E)$ ,  $\nu_6(E)$  des édifices  $AX_3Y$  et  $AXY_3$  et aux fondamentales  $\nu_3(A_1)$ ,  $\nu_4(A_1)$ ,  $\nu_5(A_2)$ ,  $\nu_7(B_1)$ ,  $\nu_9(B_2)$  des édifices  $AX_2Y_2$ .

Le calcul prévoit de nombreuses dégénérescences accidentelles.

Citons par exemple celle prévue entre les fondamentales  $\nu_3(A_1)$  calculée à  $158,5 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_5(E)$  calculée à  $159,2 \text{ cm}^{-1}$  de  $SiClBr_3$ . Un spectre à haute résolution dans cette zone confirme cette hypothèse (Fig.22). Cette dégénérescence est tout à fait comparable à celle qui existait pour les mêmes fréquences dans  $CCLBr_3$ .

La raie très faible observée à  $173 \text{ cm}^{-1}$  par DELMAULLE et coll. doit appartenir à une impureté, par exemple  $SiCl_2Br_2$  [ $\nu_9(B_2)$  calculée à  $170,7 \text{ cm}^{-1}$ ].

Ce résultat a pu être obtenu par la commodité avec laquelle il est possible de mesurer les taux de dépolarisation par la technique Raman-Laser. Rappelons que pour les composés étudiés, les spectres avaient été précédemment observés dans ce laboratoire en utilisant une lampe à mercure, ce qui rendait difficiles de telles mesures dans des mélanges aussi complexes.

Il semble d'ailleurs que le calcul prévoit pour les halogénures  $AX_3Y$  un écart entre les fondamentales  $\nu_3(A_1)$  et  $\nu_5(E)$  souvent plus important que celui effectivement observé. Ceci s'explique en partie par la largeur naturelle des raies correspondantes.

Cette largeur nous a empêché de séparer les raies dont l'écart calculé est inférieur à  $5 \text{ cm}^{-1}$  en phase liquide, même avec des fentes du spectrographe de  $0,25 \text{ cm}^{-1}$ . En refroidissant à  $77^\circ\text{K}$ , on a pu séparer des raies écartées de  $3 \text{ cm}^{-1}$ , mais des levées de dégénérescence sont possibles.

#### IV. - CONCLUSION . -

La prévision avec laquelle ont pu être prévues les fréquences de vibration des nombreux halogénures mixtes étudiés jusqu'à présent est tout à fait satisfaisante, vis-à-vis du très petit nombre de données numériques nécessaire .

La figure 23 montre l'erreur moyenne  $\Delta\nu_m$  sur les valeurs calculées vis-à-vis du nombre de fondamentales effectivement observées pour plusieurs composés étudiés. Pour ces types de molécules, il semble que l'on puisse appliquer au paramètre la valeur unique  $p = 0,730$ .

Notre méthode semble mieux convenir aux chlorobromures ( $\Delta\nu_m < 3 \text{ cm}^{-1}$ ) qu'aux bromiodures ( $\Delta\nu_m < 4 \text{ cm}^{-1}$ ) et chloriodures ( $\Delta\nu_m < 5 \text{ cm}^{-1}$ ).  $\Delta\nu_m$  qui reste de l'ordre de l'erreur expérimentale dans de tels mélanges varie proportionnellement avec la grandeur  $k_{XY}$  définie

précédemment. En effet  $k_{XY}$  est relié au rapport des forces de liaison créées par les halogènes X et Y avec  $k_{ClBr} < k_{BrI} < k_{ClI} < k_{FCl} < k_{FBr} < k_{FI}$  (dans le même sens que la différence d'électronégativité des halogènes X et Y)

Pour déterminer la solution la plus acceptable, l'erreur moyenne devrait, en toute logique, être remplacée par la variance définie par :

$$S = \sum_1^i \pi_i (v_i \text{ obs.} - v_i \text{ calc.})^2$$

$\pi_i$  étant un **facteur** de pondération<sup>145</sup>.

Si l'on définit la variance par :

$$S = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\Delta v_i)^2$$

N, étant le nombre de fondamentales observées, la figure 23 montre que l'on aboutirait à la même valeur optimale du paramètre. L'erreur moyenne a l'avantage d'être beaucoup plus explicite.

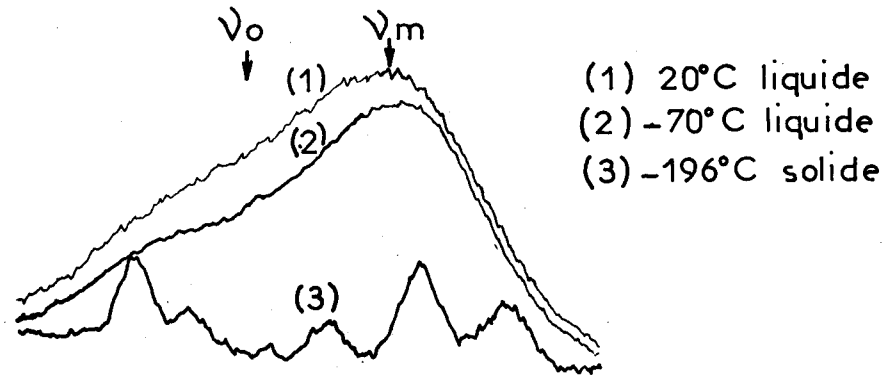


Fig:21  
 $\text{SiCl}_4$   
 $\nu_3 \ 610\text{cm}^{-1} (\text{F}_2)$   
 fente  $\frac{4}{3}\text{cm}^{-1}$   
 $10\text{cm}^{-1}$

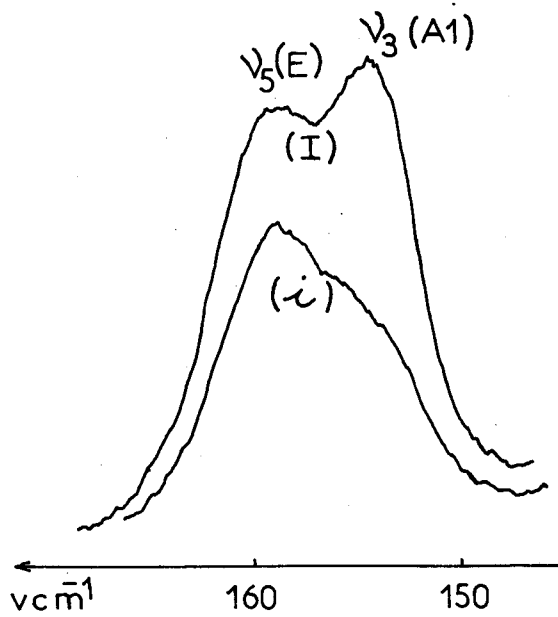


Fig:22  
 $\text{SiClBr}_3 \ 20^\circ\text{C}$   
 fente  $\frac{4}{3}\text{cm}^{-1}$





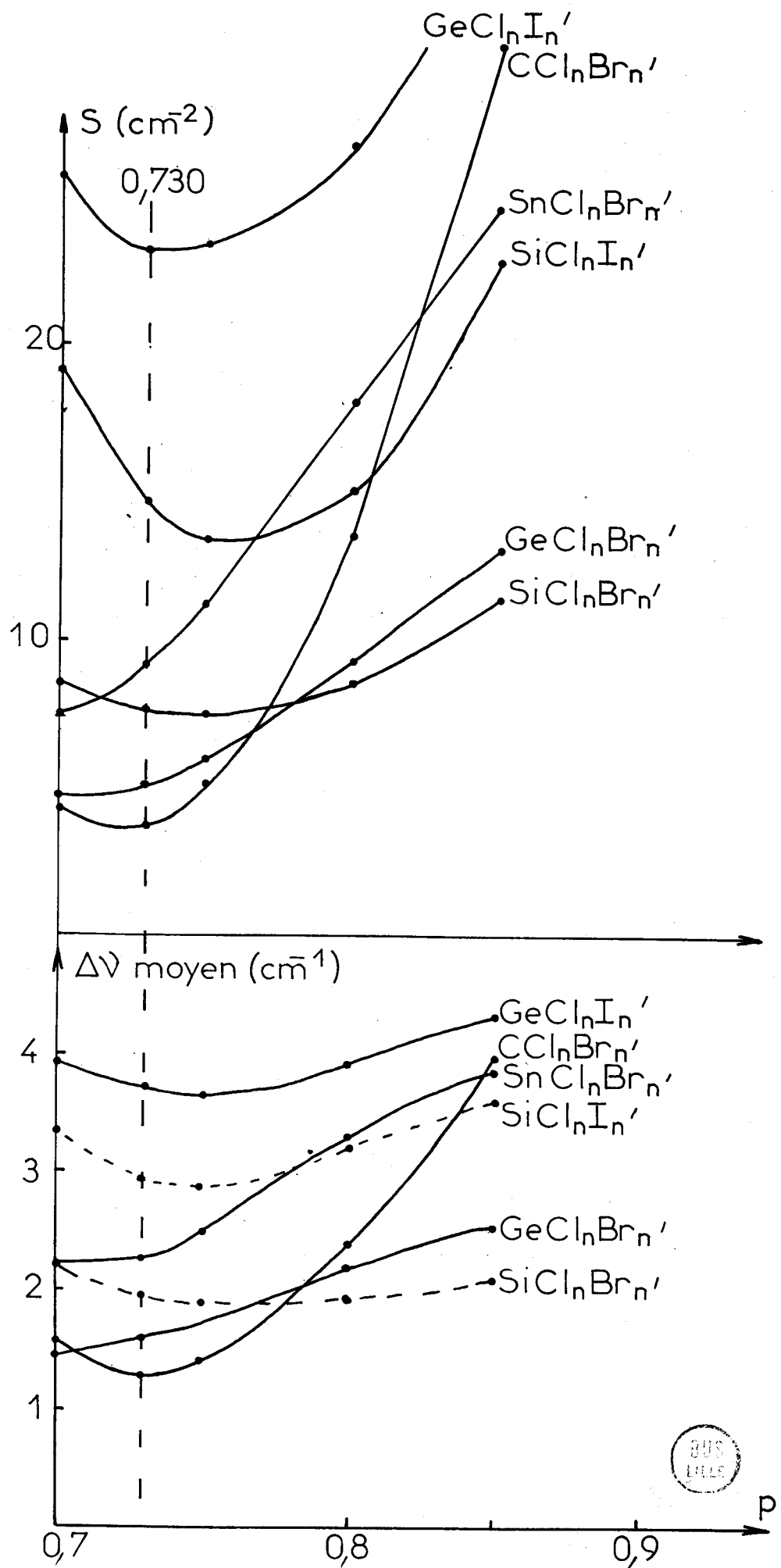


Fig:23



TABLEAU IV-3

| Attribution  | Calculé<br>(p = 0,730) | Observé<br>(DELWAILLE) | Modification<br>apportée |
|--|------------------------|------------------------|--------------------------|
| 1) Chlorobromures de silicium.                       |                        |                        |                          |
| $\text{SiBr}_4$ $\nu_2$ (E)                          | (90)                   | (90)                   |                          |
| $\text{SiBr}_3\text{Cl}$ $\nu_6$ (E)                 | 101,1                  | 101                    |                          |
| $\text{SiBr}_2\text{Cl}$ $\nu_4$ (A <sub>1</sub> )   | 110,1                  | 111                    |                          |
| $\text{SiBr}_2\text{Cl}_2$ $\nu_5$ (A <sub>2</sub> ) | 122,7                  | 122                    |                          |
| $\text{SiBrCl}_3$ $\nu_6$ (E)                        | 133,0                  | 134                    |                          |
| $\text{SiBr}_4$ $\nu_4$ (F <sub>2</sub> )            | (137)                  | (137)                  |                          |
| $\text{SiCl}_4$ $\nu_2$ (E)                          | (150)                  | (150)                  |                          |
| $\text{SiBr}_2\text{Cl}$ $\nu_3$ (A <sub>1</sub> )   | 158,5                  | 159                    | 155                      |
| $\text{SiBr}_3\text{Cl}$ $\nu_5$ (E)                 | 159,2                  | 173                    | 159                      |
| $\text{SiBr}_2\text{Cl}_2$ $\nu_9$ (B <sub>2</sub> ) | 170,7                  | 174                    | 173                      |
| $\text{SiBr}_2\text{Cl}_2$ $\nu_3$ (A <sub>1</sub> ) | 180,3                  | 182                    |                          |
| $\text{SiBrCl}_3$ $\nu_3$ (A <sub>1</sub> )          | 184,9                  | 191                    |                          |
| $\text{SiBr}_2\text{Cl}_2$ $\nu_7$ (B <sub>1</sub> ) | 187,2                  | 191                    |                          |
| $\text{SiBrCl}_3$ $\nu_5$ (E)                        | 207,5                  | 205                    |                          |
| $\text{SiCl}_4$ $\nu_4$ (F <sub>2</sub> )            | (221)                  | (221)                  |                          |
| $\text{SiBr}_4$ $\nu_1$ (A <sub>1</sub> )            | (249)                  | (249)                  |                          |
| $\text{SiBr}_3\text{Cl}$ $\nu_2$ (A <sub>1</sub> )   | 289,2                  | 288                    |                          |
| $\text{SiBr}_2\text{Cl}_2$ $\nu_2$ (A <sub>1</sub> ) | 328,1                  | 326                    |                          |
| $\text{SiBrCl}_3$ $\nu_2$ (A <sub>1</sub> )          | 369,0                  | 368                    |                          |
| $\text{SiCl}_4$ $\nu_1$ (A <sub>1</sub> )            | (424)                  | (424)                  |                          |
| $\text{SiBr}_4$ $\nu_3$ (F <sub>2</sub> )            | (487)                  | (487)                  |                          |
| $\text{SiBr}_3\text{Cl}$ $\nu_4$ (E)                 | 491,0                  | 498                    | } 490 large              |
| $\text{SiBr}_2\text{Cl}_2$ $\nu_8$ (B <sub>2</sub> ) | 495,1                  | 509                    |                          |
| $\text{SiBrCl}_3$ $\nu_1$ (A <sub>1</sub> )          | 544,3                  | 545                    |                          |
| $\text{SiBr}_2\text{Cl}_2$ $\nu_1$ (A <sub>1</sub> ) | 567,9                  | 568                    |                          |
| $\text{SiBr}_3\text{Cl}$ $\nu_1$ (A <sub>1</sub> )   | 585,7                  | 579                    |                          |
| $\text{SiBr}_2\text{Cl}_2$ $\nu_6$ (B <sub>1</sub> ) | 604,9                  | 605                    |                          |
| $\text{SiBrCl}_3$ $\nu_4$ (E)                        | 607,4                  | 608                    |                          |
| $\text{SiCl}_4$ $\nu_3$ (F <sub>2</sub> )            | (610)                  | (610)                  |                          |

TABLEAU - IV.3- (suite)

| Attribution                   | Calculé<br>( $p = 0,730$ ) | Observé<br>(DELWAILLE) | Modification<br>apportée |
|-------------------------------|----------------------------|------------------------|--------------------------|
| 2) Chloroiodures de silicium  |                            |                        |                          |
| $SiI_4$ $\nu_2$ (E)           | (63)                       | (63)                   |                          |
| $SiI_3Cl$ $\nu_6$ (E)         | 74,0                       | 73                     |                          |
| $SiI_2Cl_2$ $\nu_4$ ( $A_1$ ) | 82,8                       | 83                     |                          |
| $SiI_4$ $\nu_4$ ( $F_2$ )     | (94)                       | (94)                   |                          |
| $SiI_2Cl_2$ $\nu_5$ ( $A_2$ ) | 113,6                      | 111                    |                          |
| $SiI_3Cl$ $\nu_3$ ( $A_1$ )   | 116,3                      | 114                    |                          |
| $SiICl_3$ $\nu_6$ (E)         | 124,3                      | 123                    |                          |
| $SiI_3Cl$ $\nu_5$ (E)         | 133,4                      | 134                    |                          |
| $SiI_2Cl_2$ $\nu_9$ ( $B_2$ ) | 143,7                      | 149                    |                          |
| $SiCl_4$ $\nu_2$ (E)          | (150)                      | (150)                  |                          |
| $SiI_2Cl_2$ $\nu_3$ ( $A_1$ ) | 157,1                      | 160                    |                          |
| $SiICl_3$ $\nu_3$ ( $A_1$ )   | 157,7                      | 169                    | } 169                    |
| $SiI_2Cl_2$ $\nu_7$ ( $B_1$ ) | 166,3                      | -                      |                          |
| $SiI_4$ $\nu_1$ ( $A_1$ )     | (168)                      | (168)                  |                          |
| $SiCl_3I$ $\nu_5$ (E)         | 201,4                      | 197                    |                          |
| $SiCl_4$ $\nu_4$ ( $F_2$ )    | (221)                      | (221)                  |                          |
| $SiI_3Cl$ $\nu_2$ ( $A_1$ )   | 225,3                      | 220                    | 222                      |
| $SiI_2Cl_2$ $\nu_2$ ( $A_1$ ) | 280,6                      | 276                    | 277                      |
| $SiICl_3$ $\nu_2$ ( $A_1$ )   | 334,3                      | 333                    | 335                      |
| $SiI_4$ $\nu_3$ ( $F_2$ )     | (405)                      | (405)                  |                          |
| $SiI_3Cl$ $\nu_4$ (E)         | 415,4                      | 411                    | 413                      |
| $SiCl_4$ $\nu_1$ ( $A_1$ )    | (424)                      | (424)                  |                          |
| $SiI_2Cl_2$ $\nu_8$ ( $B_2$ ) | 426,4                      | 418 et 436             | résonance                |
| $SiICl_3$ $\nu_1$ ( $A_1$ )   | 521,6                      | 519                    | 524                      |
| $SiI_2Cl_2$ $\nu_1$ ( $A_1$ ) | 552,2                      | 538                    | 546                      |
| $SiI_3Cl$ $\nu_1$ ( $A_1$ )   | 574,3                      | 557                    | non observé              |
| $SiI_2Cl_2$ $\nu_6$ ( $B_1$ ) | 600,1                      | 589                    |                          |
| $SiCl_3I$ $\nu_4$ (E)         | 604,8                      | 600                    | } 603                    |
| $SiCl_4$ $\nu_3$ ( $F_2$ )    | (600)                      | (600)                  |                          |



TABLEAU - IV-3 (suite)

| Attribution                                 | Calculé<br>( $p = 0,730$ ) | Observé<br>(DELWAILLE) | Modification<br>apportée |
|---|----------------------------|------------------------|--------------------------|
| 3) Bromiodures de silicium                  |                            |                        |                          |
| $\text{SiI}_4$ $\nu_2$ (E)                  | (63)                       | (63)                   |                          |
| $\text{SiI}_3\text{Br}$ $\nu_6$ (E)         | 68,4                       | "                      |                          |
| $\text{SiI}_2\text{Br}_2$ $\nu_4$ ( $A_1$ ) | 72,7                       | "                      |                          |
| $\text{SiI}_2\text{Br}_2$ $\nu_5$ ( $A_2$ ) | 77,7                       | "                      |                          |
| $\text{SiIBr}_3$ $\nu_6$ (E)                | 82,5                       | 79                     | } 79                     |
| $\text{SiBr}_4$ $\nu_2$ (E)                 | (90)                       | (90)                   |                          |
| $\text{SiI}_4$ $\nu_4$ ( $F_2$ )            | (94)                       | (94)                   |                          |
| $\text{SiI}_3\text{Br}$ $\nu_5$ (E)         | 104,4                      | "                      |                          |
| $\text{SiI}_3\text{Br}$ $\nu_3$ ( $A_1$ )   | 105,1                      | "                      |                          |
| $\text{SiI}_2\text{Br}_2$ $\nu_9$ ( $B_2$ ) | 110,8                      | "                      |                          |
| $\text{SiI}_2\text{Br}_2$ $\nu_3$ ( $A_1$ ) | 115,3                      | "                      |                          |
| $\text{SiIBr}_3$ $\nu_3$ ( $A_1$ )          | 118,5                      | 120,5                  |                          |
| $\text{SiI}_2\text{Br}_2$ $\nu_7$ ( $B_1$ ) | 118,7                      | "                      |                          |
| $\text{SiIBr}_3$ $\nu_5$ (E)                | 129,3                      | 127                    |                          |
| $\text{SiBr}_4$ $\nu_4$ ( $F_2$ )           | (137)                      | (137)                  |                          |
| $\text{SiI}_4$ $\nu_1$ ( $A_1$ )            | (168)                      | (168)                  |                          |
| $\text{SiI}_3\text{Br}$ $\nu_2$ ( $A_1$ )   | 187,4                      | 186                    |                          |
| $\text{SiI}_2\text{Br}_2$ $\nu_2$ ( $A_1$ ) | 207,2                      | 205                    |                          |
| $\text{SiIBr}_3$ $\nu_2$ ( $A_1$ )          | 227,4                      | 225,5                  |                          |
| $\text{SiBr}_4$ $\nu_1$ ( $A_1$ )           | (249)                      | (249)                  |                          |
| $\text{SiI}_4$ $\nu_3$ ( $F_2$ )            | (405)                      | (405)                  |                          |
| $\text{SiI}_3\text{Br}$ $\nu_4$ (E)         | 410,0                      | "                      |                          |
| $\text{SiI}_2\text{Br}_2$ $\nu_8$ ( $B_2$ ) | 415,1                      | "                      |                          |
| $\text{SiIBr}_3$ $\nu_1$ ( $A_1$ )          | 440,1                      | 443                    |                          |
| $\text{SiI}_2\text{Br}_2$ $\nu_1$ ( $A_1$ ) | 452,2                      | "                      |                          |
| $\text{SiI}_3\text{Br}$ $\nu_1$ ( $A_1$ )   | 462,9                      | "                      |                          |
| $\text{SiI}_2\text{Br}_2$ $\nu_6$ ( $B_1$ ) | 479,5                      | "                      |                          |
| $\text{SiIBr}_3$ $\nu_4$ (E)                | 483,2                      | "                      |                          |
| $\text{SiBr}_4$ $\nu_3$ ( $F_2$ )           | (487)                      | (487)                  |                          |

TABLEAU - IV-3 (suite)

| Attribution   | Calculé<br>( $\rho = 0,730$ ) | Observé<br>(DELWAILLE) | Modification<br>apportée |
|---|-------------------------------|------------------------|--------------------------|
| 4) Chlorobromures de germanium                        |                               |                        |                          |
| $\text{GeBr}_4$ $\nu_2$ (E)                           | (80)                          | (80)                   |                          |
| $\text{GeBr}_3\text{Cl}$ $\nu_6$ (E)                  | 88,5                          | 90                     |                          |
| $\text{GeBr}_2\text{Cl}_2$ $\nu_4$ (A <sub>1</sub> )  | 94,3                          | 94                     |                          |
| $\text{GeBr}_2\text{Cl}_2$ $\nu_5$ (A <sub>2</sub> )  | 109,6                         | "                      |                          |
| $\text{GeBr}_4$ $\nu_4$ (F <sub>2</sub> )             | (112)                         | (112)                  | } 111                    |
| $\text{GeBrCl}_3$ $\nu_6$ (E)                         | 116,1                         | 116                    |                          |
| $\text{GeBr}_3\text{Cl}$ $\nu_3$ (A <sub>1</sub> )    | 122,0                         | 122                    |                          |
| $\text{GeCl}_4$ $\nu_2$ (E)                           | (132)                         | (132)                  |                          |
| $\text{GeBr}_3\text{Cl}$ $\nu_5$ (E)                  | 135,4                         | 137                    |                          |
| $\text{GeBr}_2\text{Cl}_2$ $\nu_7$ (B <sub>1</sub> )  | 140,0                         | "                      | } 137                    |
| $\text{GeBr}_2\text{Cl}_2$ $\nu_9$ (B <sub>2</sub> )  | 146,0                         | 146                    |                          |
| $\text{GeBr}_2\text{Cl}_2$ $\nu_3$ (A <sub>1</sub> )† | 151,8                         | 155                    | 152                      |
| $\text{GeBrCl}_3$ $\nu_3$ (A <sub>1</sub> )           | 157,6                         | "                      |                          |
| $\text{GeBrCl}_3$ $\nu_5$ (E)                         | 160,7                         | 160                    | } 160                    |
| $\text{GeCl}_4$ $\nu_4$ (F <sub>2</sub> )             | (172)                         | (172)                  |                          |
| $\text{GeBr}_4$ $\nu_1$ (A <sub>1</sub> )             | (235)                         | (235)                  |                          |
| $\text{GeBr}_3\text{Cl}$ $\nu_2$ (A <sub>1</sub> )    | 256,2                         | 257                    |                          |
| $\text{GeBr}_2\text{Cl}_2$ $\nu_2$ (A <sub>1</sub> )  | 278,8                         | 281                    |                          |
| $\text{GeBrCl}_3$ $\nu_2$ (A <sub>1</sub> )           | 304,0                         | 309                    |                          |
| $\text{GeBr}_4$ $\nu_3$ (F <sub>2</sub> )             | (327)                         | (327)                  |                          |
| $\text{GeBr}_3\text{Cl}$ $\nu_4$ (E)                  | 329,3                         | 330                    | 331 large                |
| $\text{GeBr}_2\text{Cl}_2$ $\nu_8$ (B <sub>2</sub> )  | 331,8                         | 338                    |                          |
| $\text{GeCl}_4$ $\nu_1$ (A <sub>1</sub> )             | (396)                         | (396)                  |                          |
| $\text{GeBrCl}_3$ $\nu_1$ (A <sub>1</sub> )           | 417,8                         | 417                    |                          |
| $\text{GeBr}_2\text{Cl}_2$ $\nu_1$ (A <sub>1</sub> )  | 430,5                         | 420                    |                          |
| $\text{GeBr}_3\text{Cl}$ $\nu_1$ (A <sub>1</sub> )    | 439,5                         | 428                    | } 437 large              |
| $\text{GeBr}_2\text{Cl}_2$ $\nu_6$ (B <sub>1</sub> )  | 449,6                         | 444                    |                          |
| $\text{GeBrCl}_3$ $\nu_4$ (E)                         | 451,2                         | 450                    | 450 large                |
| $\text{GeCl}_4$ $\nu_3$ (F <sub>2</sub> )             | (453)                         | (453)                  |                          |

TABLEAU IV.3- (suite)

| Attribution                           | Calculé<br>( $p = 0,730$ ) | Observé<br>(DELWAILLE) | Modification<br>apportée |
|---------------------------------------|----------------------------|------------------------|--------------------------|
| 5) Chlorures de germanium             |                            |                        |                          |
| $\text{GeI}_4 \nu_2 (E)$              | (60)                       | (60)                   |                          |
| $\text{GeI}_3\text{Cl} \nu_6 (E)$     | 67,8                       | "                      | } 70 large               |
| $\text{GeI}_2\text{Cl}_2 \nu_4 (A_1)$ | 73,7                       | "                      |                          |
| $\text{GeI}_4 \nu_4 (F_2)$            | (80)                       | (80)                   |                          |
| $\text{GeI}_3\text{Cl} \nu_3 (A_1)$   | 95,0                       | "                      | 94                       |
| $\text{GeI}_2\text{Cl}_2 \nu_5 (A_2)$ | 104,4                      | "                      | } 106                    |
| $\text{GeICl}_3 \nu_6 (E)$            | 109,6                      | 104                    |                          |
| $\text{GeI}_3\text{Cl} \nu_5 (E)$     | 117,1                      | "                      | 116                      |
| $\text{GeI}_2\text{Cl}_2 \nu_9 (B_2)$ | 124,7                      | "                      |                          |
| $\text{GeI}_2\text{Cl}_2 \nu_7 (B_1)$ | 125,7                      | "                      |                          |
| $\text{GeCl}_4 \nu_2 (E)$             | (132)                      | (132)                  | 132 large                |
| $\text{GeICl}_3 \nu_3 (A_1)$          | 137,6                      | 148                    | } 148 large              |
| $\text{GeI}_2\text{Cl}_2 \nu_3 (A_1)$ | 138,3                      | "                      |                          |
| $\text{GeICl}_3 \nu_5 (E)$            | 157,6                      | 153                    | 156                      |
| $\text{GeI}_4 \nu_1 (A_1)$            | (159)                      | (159)                  |                          |
| $\text{GeCl}_4 \nu_4 (F_2)$           | (172)                      | (172)                  |                          |
| $\text{GeI}_3\text{Cl} \nu_2 (A_1)$   | 189,2                      | 185                    | 188                      |
| $\text{GeI}_2\text{Cl}_2 \nu_2 (A_1)$ | 222,3                      | 219                    | 221                      |
| $\text{GeICl}_3 \nu_2 (A_1)$          | 254,3                      | 257                    | 258                      |
| $\text{GeI}_4 \nu_3 (F_2)$            | (264)                      | (264)                  |                          |
| $\text{GeI}_3\text{Cl} \nu_4 (E)$     | 269,8                      | "                      | } 280 large              |
| $\text{GeI}_2\text{Cl}_2 \nu_8 (B_2)$ | 276,1                      | "                      |                          |
| $\text{GeCl}_4 \nu_1 (A_1)$           | (396)                      | (396)                  |                          |
| $\text{GeICl}_3 \nu_1 (A_1)$          | 415,7                      | 408                    | 410                      |
| $\text{GeI}_2\text{Cl}_2 \nu_1 (A_1)$ | 428,1                      | "                      | 432                      |
| $\text{GeI}_3\text{Cl} \nu_1 (A_1)$   | 436,7                      | "                      | 440                      |
| $\text{GeI}_2\text{Cl}_2 \nu_6 (B_1)$ | 447,5                      | "                      | } 450                    |
| $\text{GeICl}_3 \nu_4 (E)$            | 450,1                      | 450                    |                          |
| $\text{GeCl}_4 \nu_3 (F_2)$           | (453)                      | (453)                  |                          |

TABLEAU - IV.3 - (suite)

| Attribution                                 | Calculé<br>( $p = 0,730$ ) | Observé<br>(DELWAILLE) | Modification<br>apportée |
|---|----------------------------|------------------------|--------------------------|
| 6) Bromoiodure de germanium                 |                            |                        |                          |
| $\text{GeI}_4$ $\nu_2$ (E)                  | (60)                       | (60)                   | } 69 large               |
| $\text{GeI}_3\text{Br}$ $\nu_6$ (E)         | 64,0                       | "                      |                          |
| $\text{GeI}_2\text{Br}_2$ $\nu_4$ ( $A_1$ ) | 67,1                       | "                      |                          |
| $\text{GeI}_2\text{Br}_2$ $\nu_5$ ( $A_2$ ) | 71,1                       | "                      |                          |
| $\text{GeIBr}_3$ $\nu_6$ (E)                | 74,6                       | "                      |                          |
| $\text{GeBr}_4$ $\nu_2$ (E)                 | (80)                       | (80)                   | } 101 large              |
| $\text{GeI}_4$ $\nu_4$ ( $F_2$ )            | (80)                       | (80)                   |                          |
| $\text{GeI}_3\text{Br}$ $\nu_5$ (E)         | 88,2                       | "                      |                          |
| $\text{GeI}_3\text{Br}$ $\nu_3$ ( $A_1$ )   | 88,5                       | "                      |                          |
| $\text{GeI}_2\text{Br}_2$ $\nu_9$ ( $B_2$ ) | 93,1                       | "                      |                          |
| $\text{GeI}_2\text{Br}_2$ $\nu_3$ ( $A_1$ ) | 97,3                       | "                      | } 171                    |
| $\text{GeI}_2\text{Br}_2$ $\nu_7$ ( $B_1$ ) | 97,7                       | "                      |                          |
| $\text{GeIBr}_3$ $\nu_3$ ( $A_1$ )          | 99,7                       | "                      |                          |
| $\text{GeIBr}_3$ $\nu_5$ (E)                | 105,9                      | "                      |                          |
| $\text{GeBr}_4$ $\nu_4$ ( $F_2$ )           | (112)                      | (112)                  |                          |
| $\text{GeI}_4$ $\nu_1$ ( $A_1$ )            | (159)                      | (159)                  | } 188,5                  |
| $\text{GeI}_3\text{Br}$ $\nu_2$ ( $A_1$ )   | 173,5                      | 169                    |                          |
| $\text{GeI}_2\text{Br}_2$ $\nu_2$ ( $A_1$ ) | 189,4                      | 186                    | } 208                    |
| $\text{GeIBr}_3$ $\nu_2$ ( $A_1$ )          | 207,9                      | 206                    |                          |
| $\text{GeBr}_4$ $\nu_1$ ( $A_1$ )           | (235)                      | (235)                  | } 267                    |
| $\text{GeI}_4$ $\nu_3$ ( $F_2$ )            | (264)                      | (264)                  |                          |
| $\text{GeI}_3\text{Br}$ $\nu_4$ (E)         | 265,9                      | "                      |                          |
| $\text{GeI}_2\text{Br}_2$ $\nu_8$ ( $B_2$ ) | 268,0                      | "                      | } 324                    |
| $\text{GeIBr}_3$ $\nu_1$ ( $A_1$ )          | 293,5                      | "                      |                          |
| $\text{GeI}_2\text{Br}_2$ $\nu_1$ ( $A_1$ ) | 305,5                      | "                      |                          |
| $\text{GeI}_3\text{Br}$ $\nu_1$ ( $A_1$ )   | 314,7                      | "                      |                          |
| $\text{GeI}_2\text{Br}_2$ $\nu_6$ ( $B_1$ ) | 324,5                      | "                      |                          |
| $\text{GeIBr}_3$ $\nu_4$ (E)                | 325,7                      | "                      | } 327                    |
| $\text{GeBr}_4$ $\nu_3$ ( $F_2$ )           | (327)                      | (327)                  |                          |



TABLEAU IV.3- (suite)

| Attribution  | Calculé<br>(p = 0,730) | Observé<br>(DELWAILLE) | Modification<br>apportée |
|--|------------------------|------------------------|--------------------------|
| 7) Chlorobromures d'étain.   |                        |                        |                          |
| SnBr <sub>4</sub> v <sub>2</sub> (E)                               | (64)                   | (64)                   |                          |
| SnBr <sub>3</sub> Cl v <sub>6</sub> (E)                            | 70,2                   | 68 à 74                | } 72                     |
| SnBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> v <sub>4</sub> (A <sub>1</sub> ) | 74,1                   | 80                     |                          |
| SnBr <sub>4</sub> v <sub>4</sub> (F <sub>2</sub> )                 | (88)                   | (88)                   | } 90 large               |
| SnBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> v <sub>5</sub> (A <sub>2</sub> ) | 87,0                   | "                      |                          |
| SnBrCl <sub>3</sub> v <sub>6</sub> (E)                             | 91,5                   | 91                     |                          |
| SnBr <sub>3</sub> Cl v <sub>3</sub> (A <sub>1</sub> )              | 93,2                   | "                      |                          |
| SnBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> v <sub>7</sub> (B <sub>1</sub> ) | 105,8                  | "                      | } 104 large              |
| SnCl <sub>4</sub> v <sub>2</sub> (E)                               | (106)                  | (106)                  |                          |
| SnBr <sub>3</sub> Cl v <sub>5</sub> (E)                            | 107,8                  | 105 à 120              | } 118 large              |
| SnBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> v <sub>9</sub> (B <sub>2</sub> ) | 116,8                  | "                      |                          |
| SnBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> v <sub>3</sub> (A <sub>1</sub> ) | 121,3                  | 123                    | } 125 large              |
| SnBrCl <sub>3</sub> v <sub>5</sub> (E)                             | 125,0                  | 118 à 125              |                          |
| SnBrCl <sub>3</sub> v <sub>3</sub> (A <sub>1</sub> )               | 126,8                  | 118 à 125              | } 134                    |
| SnCl <sub>4</sub> v <sub>4</sub> (F <sub>2</sub> )                 | (134)                  | (134)                  |                          |
| SnBr <sub>4</sub> v <sub>1</sub> (A <sub>1</sub> )                 | (220)                  | (220)                  |                          |
| SnBr <sub>3</sub> Cl v <sub>2</sub> (A <sub>1</sub> )              | 234,5                  | 235                    |                          |
| SnBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> v <sub>2</sub> (A <sub>1</sub> ) | 250,7                  | 250                    |                          |
| SnBrCl <sub>3</sub> v <sub>2</sub> (A <sub>1</sub> )               | 269,0                  | 270                    |                          |
| SnBr <sub>4</sub> v <sub>3</sub> (F <sub>2</sub> )                 | (279)                  | (279)                  | } 284                    |
| SnBr <sub>3</sub> Cl v <sub>4</sub> (E)                            | 281,8                  | 283                    |                          |
| SnBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> v <sub>8</sub> (B <sub>2</sub> ) | 284,8                  | 287                    |                          |
| SnCl <sub>4</sub> v <sub>1</sub> (A <sub>1</sub> )                 | (368)                  | (368)                  |                          |
| SnBrCl <sub>3</sub> v <sub>1</sub> (A <sub>1</sub> )               | 379,9                  | 375                    | } 381                    |
| SnBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> v <sub>1</sub> (A <sub>1</sub> ) | 386,5                  | 378                    |                          |
| SnBr <sub>2</sub> Cl v <sub>1</sub> (A <sub>1</sub> )              | 390,2                  | 380                    | } 397                    |
| SnBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> v <sub>6</sub> (B <sub>1</sub> ) | 397,1                  | 395                    |                          |
| SnBrCl <sub>3</sub> v <sub>4</sub> (E)                             | 400,0                  | 396                    |                          |
| SnCl <sub>4</sub> v <sub>3</sub> (F <sub>2</sub> )                 | (403)                  | (403)                  |                          |



TABEAU IV.3- (suite)

| Attribution               | Calculé<br>( $p = 0,730$ ) | Observé<br>(DELWAILLE) | Modification<br>apportée |
|---------------------------|----------------------------|------------------------|--------------------------|
| 8) Chloroiodures d'étain. |                            |                        |                          |
| $SnI_4 \nu_2 (E)$         | (47)                       | (47)                   | } 57 large               |
| $SnI_3Cl \nu_6 (E)$       | 52,9                       | "                      |                          |
| $SnI_2Cl_2 \nu_4 (A_1)$   | 56,8                       | "                      |                          |
| $SnI_4 \nu_4 (F_2)$       | (63)                       | (63)                   | } 83 large               |
| $SnI_3Cl \nu_3 (A_1)$     | 72,1                       | "                      |                          |
| $SnI_2Cl_2 \nu_5 (A_2)$   | 82,0                       | "                      |                          |
| $SnICl_3 \nu_6 (E)$       | 84,7                       | "                      | } 105 large              |
| $SnI_2Cl_2 \nu_7 (B_1)$   | 93,0                       | "                      |                          |
| $SnI_3Cl \nu_5 (E)$       | 94,6                       | "                      |                          |
| $SnI_2Cl_2 \nu_9 (B_2)$   | 101,9                      | "                      | } 119 large              |
| $SnCl_4 \nu_2 (E)$        | (106)                      | (106)                  |                          |
| $SnI_2Cl_2 \nu_3 (A_1)$   | 114,0                      | "                      |                          |
| $SnICl_3 \nu_3 (A_1)$     | 114,3                      | "                      | } 134                    |
| $SnICl_3 \nu_5 (E)$       | 123,1                      | "                      |                          |
| $SnCl_4 \nu_4 (F_2)$      | (134)                      | (134)                  |                          |
| $SnI_4 \nu_1 (A_1)$       | (149)                      | (149)                  |                          |
| $SnI_3Cl \nu_2 (A_1)$     | 168,2                      | 166                    | 168                      |
| $SnI_2Cl_2 \nu_2 (A_1)$   | 191,4                      | 189                    | 190                      |
| $SnICl_3 \nu_2 (A_1)$     | 215,4                      | 215                    | 216 P                    |
| $SnI_4 \nu_3 (F_2)$       | (216)                      | (216)                  | } 216 large dp           |
| $SnI_3Cl \nu_4 (E)$       | 221,5                      | "                      |                          |
| $SnI_2Cl_2 \nu_8 (B_2)$   | 227,5                      | "                      |                          |
| $SnCl_4 \nu_1 (A_1)$      | (368)                      | (368)                  |                          |
| $SnICl_3 \nu_1 (A_1)$     | 379,1                      | "                      | } 398<br>très large      |
| $SnI_2Cl_2 \nu_1 (A_1)$   | 384,9                      | "                      |                          |
| $SnI_3Cl \nu_1 (A_1)$     | 386,8                      | "                      |                          |
| $SnI_2Cl_2 \nu_6 (B_1)$   | 393,8                      | "                      |                          |
| $SnICl_3 \nu_4 (E)$       | 398,3                      | "                      |                          |
| $SnCl_4 \nu_3 (F_2)$      | (403)                      | (403)                  |                          |



TABLEAU IV.3 - (suite)

| Attribution              | Calculé<br>( $p = 0,730$ ) | Observé<br>(DELWAILLE) | Modification<br>apportée |      |
|--------------------------|----------------------------|------------------------|--------------------------|------|
| 9) Bromoiodures d'étain. |                            |                        |                          |      |
| $SnI_4 \nu_2 (E)$        | (47)                       | (47)                   | } 62 large               |      |
| $SnI_3Br \nu_6 (E)$      | 50,1                       | "                      |                          |      |
| $SnI_2Br_2 \nu_4 (A_1)$  | 52,5                       | "                      |                          |      |
| $SnI_2Br_2 \nu_5 (A_2)$  | 56,4                       | "                      |                          |      |
| $SnIBr_3 \nu_6 (E)$      | 59,0                       | "                      |                          |      |
| $SnI_4 \nu_4 (F_2)$      | (63)                       | (63)                   |                          |      |
| $SnBr_4 \nu_2 (E)$       | (64)                       | (64)                   |                          |      |
| $SnI_3Br \nu_3 (A_1)$    | 68,3                       | "                      |                          |      |
| $SnI_3Br \nu_5 (E)$      | 70,6                       | "                      |                          |      |
| $SnI_2Br_2 \nu_7 (B_1)$  | 75,1                       | "                      |                          |      |
| $SnI_2Br_2 \nu_9 (B_2)$  | 75,1                       | "                      |                          |      |
| $SnI_2Br_2 \nu_3$        | 77,8                       | "                      |                          | } 84 |
| $SnIBr_3 \nu_3 (A_1)$    | 80,6                       | "                      |                          |      |
| $SnIBr_3 \nu_6 (E)$      | 82,8                       | "                      |                          |      |
| $SnBr_4 \nu_4 (F_2)$     | (88)                       | (88)                   |                          |      |
| $SnI_4 \nu_1 (A_1)$      | (149)                      | (149)                  | } 216 large              |      |
| $SnI_3Br \nu_2 (A_1)$    | 159,9                      | 158                    |                          |      |
| $SnI_2Br_2 \nu_2 (A_1)$  | 172,4                      | 172                    |                          |      |
| $SnIBr_3 \nu_2 (A_1)$    | 188,0                      | 189                    |                          |      |
| $SnI_4 \nu_3 (F_2)$      | (216)                      | (216)                  |                          |      |
| $SnI_3Br \nu_4 (E)$      | 217,9                      | "                      |                          |      |
| $SnI_2Br_2 \nu_8 (B_2)$  | 219,8                      | "                      |                          |      |
| $SnBr_4 \nu_1 (A_1)$     | (220)                      | (220)                  |                          |      |
| $SnIBr_3 \nu_1 (A_1)$    | 250,7                      | "                      |                          | 253  |
| $SnI_2Br_2 \nu_1 (A_1)$  | 260,8                      | "                      |                          | 261  |
| $SnI_3Br \nu_1 (A_1)$    | 267,8                      | "                      | } 277 large              |      |
| $SnI_2Br_2 \nu_6 (B_1)$  | 275,9                      | "                      |                          |      |
| $SnIBr_3 \nu_4 (E)$      | 277,4                      | "                      |                          |      |
| $SnBr_4 \nu_3 (F_2)$     | (279)                      | (279)                  |                          |      |

TABLEAU - IV.3 - (suite)

| Attribution  | Calculé<br>( $p = 0,730$ ) | Observé<br>(DELWAILLE) | Modification<br>apportée |
|--|----------------------------|------------------------|--------------------------|
| 10) Chlorobromures de titane.                                      |                            |                        |                          |
| TiBr <sub>4</sub> v <sub>2</sub> (E)                               | (74)                       | (74)                   |                          |
| TiBr <sub>3</sub> Cl v <sub>6</sub> (E)                            | 80,8                       | 82                     |                          |
| TiBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> v <sub>4</sub> (A <sub>1</sub> ) | 86,1                       | 87                     |                          |
| TiBr <sub>4</sub> v <sub>3</sub> (F <sub>2</sub> )                 | (94)                       | (94)                   |                          |
| TiBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> v <sub>5</sub> (A <sub>2</sub> ) | 99,3                       | -                      |                          |
| TiBr <sub>3</sub> Cl v <sub>3</sub> (A <sub>1</sub> )              | 104,9                      | 123                    | ?                        |
| TiBrCl <sub>3</sub> v <sub>6</sub> (E)                             | 105,2                      | 105                    |                          |
| TiBr <sub>3</sub> Cl v <sub>5</sub> (E)                            | 111,1                      | 110                    |                          |
| TiBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> v <sub>9</sub> (B <sub>2</sub> ) | 116,6                      | -                      |                          |
| TiBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> v <sub>7</sub> (B <sub>1</sub> ) | 119,1                      | -                      |                          |
| TiCl <sub>4</sub> v <sub>2</sub> (E)                               | (120)                      | (120)                  | +                        |
| TiBrCl <sub>3</sub> v <sub>3</sub> (A <sub>1</sub> )               | 125,6                      | 128                    | 125 large                |
| TiBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> v <sub>3</sub> (A <sub>1</sub> ) | 125,8                      | 125                    |                          |
| TiBrCl <sub>3</sub> v <sub>5</sub> (E)                             | 134,0                      | 136                    |                          |
| TiCl <sub>4</sub> v <sub>3</sub> (F <sub>2</sub> )                 | (140)                      | (140)                  |                          |
| TiBr <sub>4</sub> v <sub>1</sub> (A <sub>1</sub> )                 | (235)                      | (235)                  |                          |
| TiBr <sub>3</sub> Cl v <sub>2</sub> (A <sub>1</sub> )              | 262,6                      | 263                    |                          |
| TiBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> v <sub>2</sub> (A <sub>1</sub> ) | 291,4                      | 294                    |                          |
| TiBrCl <sub>3</sub> v <sub>2</sub> (A <sub>1</sub> )               | 324,6                      | 326                    |                          |
| TiBr <sub>4</sub> v <sub>4</sub> (F <sub>2</sub> )                 | (387)                      | (387)                  |                          |
| TiBr <sub>3</sub> Cl v <sub>4</sub> (E)                            | 388,8                      | 388 - 398              |                          |
| TiCl <sub>4</sub> v <sub>1</sub> (A <sub>1</sub> )                 | (389)                      | (389)                  |                          |
| TiBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> v <sub>8</sub> (B <sub>2</sub> ) | 390,7                      | 383 - 401              |                          |
| TiBrCl <sub>3</sub> v <sub>1</sub> (A <sub>1</sub> )               | 447,0                      | 439                    |                          |
| TiBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> v <sub>1</sub> (A <sub>1</sub> ) | 467,0                      | 462                    |                          |
| TiBrCl <sub>3</sub> v <sub>1</sub> (A <sub>1</sub> )               | 481,1                      | 471                    |                          |
| TiBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> v <sub>6</sub> (B <sub>1</sub> ) | 495,1                      | 492                    |                          |
| TiBrCl <sub>3</sub> v <sub>4</sub> (E)                             | 496,5                      | 489 - 508              |                          |
| TiCl <sub>4</sub> v <sub>3</sub> (F <sub>2</sub> )                 | (498)                      | (490 - 506)            |                          |

N.B. Les modifications ne portent que sur les raies où il y a une différence notable entre les spectres observés par DELWAILLE et coll. et nos propres observations.

Toutes les valeurs sont en cm<sup>-1</sup>, celles entre parenthèses servent de base aux calculs.



CHAPITRE II

PREVISION DES FREQUENCES DE VIBRATION DES CHLOROBROMIODURES DE BORE,  
SILICIUM, GERMANIUM ET ETAIN

En supposant toutes les constantes de force transférables d'une molécule à l'autre, tous les éléments de l'équation séculaire sont connus pour  $BClBrI$  après l'étude des halogénures mixtes binaires.

Le calcul des fréquences des halogénures mixtes ternaires tétraédriques  $AX_2YZ(C_2)$  nécessite la connaissance de 39 constantes de force après élimination des constantes de force entre coordonnées internes non adjacentes. Seules trois nouvelles constantes de force d'interaction angle-angle sont spécifiques aux halogénures mixtes ternaires :

$$F_{AXYAYZ}, F_{AXYAXZ}, F_{AXZAYZ},$$

Ces constantes se déduisent suivant les mêmes principes que pour celles nécessaires aux halogénures mixtes binaires, pour lesquels on écrivait :

$$F_{BB} = F_{AXYAXY} = (F_{AXXAXX} F_{AYYAYY})^{1/2}$$

d'où :

$$\begin{aligned} F_{AXYAYZ} &= (F_{AXYAXY} F_{AYZAYZ})^{1/2} \\ F_{AXYAXZ} &= (F_{AXYAXY} F_{AXZAXZ})^{1/2} \\ F_{AXZAYZ} &= (F_{AXZAXZ} F_{AYZAYZ})^{1/1} \end{aligned} \quad (59)$$

L'unité sera le  $\text{md}/\text{\AA}$  en écrivant :

$$F_{\text{AXYAYZ}} = \frac{\delta_{\text{AXYAYZ}}^* - \delta_{\text{AXYAYZ}}^{*,*}}{r(st)^{1/2}}$$

$$F_{\text{AXYAXZ}} = \frac{\delta_{\text{AXYAXZ}}^* - \delta_{\text{AXYAXZ}}^{*,*}}{t(rs)^{1/2}}$$

$$F_{\text{AXZAYZ}} = \frac{\delta_{\text{AXZAYZ}}^* - \delta_{\text{AXZAYZ}}^{*,*}}{s(rt)^{1/2}}$$

L'application de la méthode permet de calculer directement les fréquences d'un chlorobromiodure à partir du spectre des halogénures simples sans passer par l'étude des halogénures mixtes binaires.

#### I. - PREVISION ET MISE EN EVIDENCE DU SPECTRE RAMAN DE $\text{BClBrI}$ . -

A partir des données des halogénures simples de bore on obtient :

$$\begin{array}{ll} \nu_1(A') = 896,4 \text{ cm}^{-1} & \nu_4(A') = 179,8 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_2(A') = 769,3 \text{ cm}^{-1} & \nu_5(A') = 143,4 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_3(A') = 315,8 \text{ cm}^{-1} & \nu_6(A'') = 377,3 \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

La **preuve** de l'existence du chlorobromiodure de bore avait déjà été donnée par DELWAULLE et ses collaborateurs<sup>50</sup>. Le spectre Raman des mélanges  $\text{BCl}_3 + \text{BBr}_3 + \text{BI}_3$  montrait qu'en plus de toutes les raies caractéristiques des halogénures mixtes binaires, existait une raie nouvelle située entre celles caractérisant  $\text{BI}_2\text{Cl}$  et  $\text{BBr}_2\text{Cl}$ . Cette raie était presque totalement polarisée et présentait un effet isotopique dû à l'existence d'un seul atome de chlore dans la molécule. Malheureusement la technique ne permettait pas de mettre en évidence d'autres raies caractéristiques de ce composé.

Notre calcul confirme l'attribution de la raie précédemment observée à la fondamentale  $\nu_3(A')$  de  $BCLBrI$  : celle-ci calculée à 315,8 est observée à 314,5  $\text{cm}^{-1}$ . De plus le calcul indique que l'observation de la raie  $\nu_5(A')$  calculée à 143,4  $\text{cm}^{-1}$  doit être facilitée en utilisant un mélange ternaire riche en  $BCL_3$  pour affaiblir les raies gênantes  $\nu_4(E')$  de  $BBr_3$  (151  $\text{cm}^{-1}$ ) et  $\nu_3(A_1)$  de  $BBr_2I$  (calc. 135,9  $\text{cm}^{-1}$ ).

La raie  $\nu_4(A')$  calculée à 179,8  $\text{cm}^{-1}$  doit être observable dans un mélange riche en  $BBr_3$ , la proximité des raies  $\nu_1(A'_1)$  de  $BI_3$  et  $\nu_5(B_1)$  de  $BCL_2I$  pouvant gêner cette observation. La figure 24 confirme ces prévisions.

Les fondamentales  $\nu_1(A')$  et  $\nu_2(A')$  sont difficilement observables par suite du nombre important de raies de faible intensité attendues dans cette zone. Sans tenir compte des composantes isotopiques du  $^{10}B$ , il doit exister 27 raies de largeur moyenne à mi-hauteur de 30  $\text{cm}^{-1}$  dans l'intervalle spectral, 600 - 1 000  $\text{cm}^{-1}$ . Toutes les raies de  $BCLBrI$  attendues dans cette zone sont polarisées. La fondamentale  $\nu_2(A')$  calculée à 896,4  $\text{cm}^{-1}$  est gênée par les fréquences  $\nu_1(A_1)$  de  $BBr_2Cl$  (calc. 905,8) et de  $BI_2Cl$  (calc. 882,3).  $BCLBrI$  étant une molécule intermédiaire entre ces deux composés, il est difficile de favoriser sa concentration au détriment de celle des autres. La fondamentale  $\nu_2(A_1)$  calculée à 769,3  $\text{cm}^{-1}$  est trop proche de la fréquence  $\nu_1(A_1)$  de  $BI_2Br$  (calc. 771,7), elle ne peut être isolée même dans un mélange riche en  $BCL_3$ .

L'harmonique  $2\nu_6(A')$  doit être totalement polarisée comme pour toutes les harmoniques des vibrations hors du plan observées et confondue avec celle de  $BBr_3$  : les fondamentales correspondantes ayant même fréquence (376  $\text{cm}^{-1}$  pour  $BBr_3$  ; 377,3  $\text{cm}^{-1}$  pour  $BCLBrI$ ).

Le tableau IV-4 résume toutes les fréquences de vibration calculées (pour  $^{11}B$ ) dans un mélange ternaire et celles observées dans des mélanges respectivement riches en  $BBr_3$  et  $BCL_3$ .

TABLEAU IV - 4

MELANGE  $BCl_3 + BBr_3 + BI_3$ 

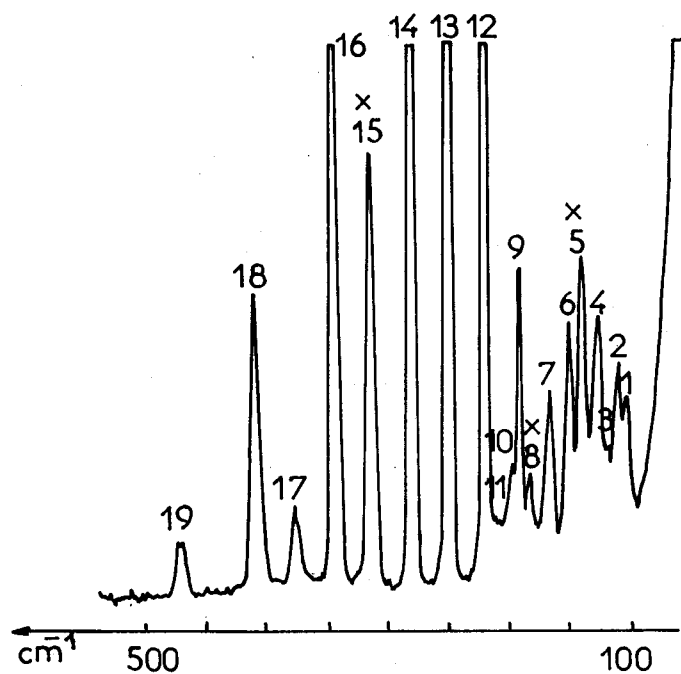
| Attribution           | Calculé ( $^{11}B$ ) | Observé<br>(mélange riche en $BBr_3$ ) | Observé<br>(mélange riche en $BCl_3$ ) |
|-----------------------|----------------------|--|--|
| $BI_3 \nu_4 (E')$     | (102)                | 102                                    | M 1                                    |
| $BI_2Br \nu_3 (A_1)$  | 110,3                | 110                                    | M 2                                    |
| $BI_2Cl \nu_3 (A_1)$  | 119,0                | 118                                    | 6 3                                    |
| $BI_2Br \nu_5 (B_1)$  | 123,0                | 127                                    | M 4                                    |
| $BBr_2I \nu_5 (B_1)$  | 129,6                |  |  |
| $BBr_2I \nu_3 (A_1)$  | 135,9                | 140                                    | M 5                                    |
| $*BCLBrI \nu_5 (A')$  | 143,4                |  |  |
| $BBr_3 \nu_4 (E')$    | (151)                | 151                                    | M 6                                    |
| $BBr_2Cl \nu_3 (A_1)$ | 168,2                | 167                                    | M 7                                    |
| $BI_2Cl \nu_5 (B_1)$  | 169,1                | 182                                    | 6 8                                    |
| $*BCLBrI \nu_4 (A')$  | 179,8                |  |  |
| $BCL_2I \nu_5 (B_1)$  | 190,0                | 191                                    | M 9                                    |
| $BI_3 \nu_1 (A')$     | (192)                |  |  |
| $BCL_2I \nu_3 (A_1)$  | 195,5                | 198                                    | 6 10                                   |
| $BBr_2Cl \nu_5 (B_1)$ | 196,3                | 210                                    | 6 11                                   |
| $BCL_2Br \nu_5 (B_1)$ | 212,6                |  |  |
| $BI_2Br \nu_2 (A_1)$  | 220,8                | 219                                    | F 12                                   |
| $BCL_2Br \nu_3 (A_1)$ | 221,0                | 249                                    | F 13                                   |
| $BBr_2I \nu_3 (A_1)$  | 250,3                |  |  |
| $BCL_3 \nu_4 (E')$    | (254)                | 279                                    | F 14                                   |
| $BBr_3 \nu_1 (A')$    | (279)                |  |  |
| $BI_2Cl \nu_2 (A_1)$  | 284,4                |  |  |
| $BI_3 \nu_2 (A''_2)$  | (310)                |  |  |
| $*BCLBrI \nu_3 (A')$  | 315,8                | 314,5                                  | F 15                                   |
| $BI_2Br \nu_6 (B_2)$  | 331,6                |  |  |
| $BBr_2Cl \nu_2 (A_1)$ | 345,1                | 346                                    | F 16                                   |
| $BI_2Cl \nu_6 (B_2)$  | 355,0                |  |  |
| $BBr_2I \nu_6 (B_2)$  | 353,6                |  |  |
| $*BCLBrI \nu_6 (A'')$ | 377,3                |  |  |
| $BBr_3 \nu_2 (A''_2)$ | (376)                |  |  |
| $BCL_2I \nu_2 (A_1)$  | 379,0                | 378                                    | 6 17                                   |
| $BCL_2I \nu_6 (B_2)$  | 401,2                |  |  |
| $BBr_2Cl \nu_6 (B_2)$ | 400,0                |  |  |
| $BCL_2Br \nu_2 (A_1)$ | 408,3                | 409,5                                  | M 18                                   |
| $BCL_2Br \nu_6 (B_2)$ | 424,1                |  |  |
| $BCL_3 \nu_2 (A''_2)$ | 448,5                |  |  |
| $BCL_3 \nu_1 (A'_1)$  | (471)                | 472                                    | F 19                                   |
|                       |                      |  | F 14                                   |

TABLEAU IV - 4 (suite)

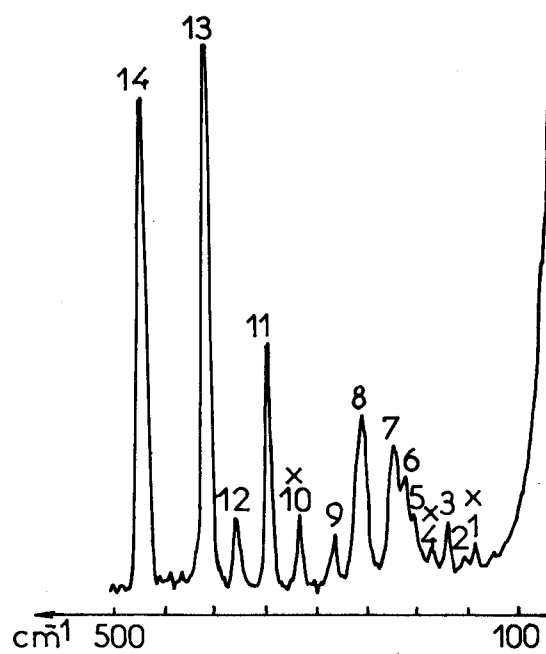
| Attribution                                    | Calculé ( $^{11}\text{B}$ ) | Mélange riche en $\text{BBr}_3$  |                 | Mélange riche en $\text{BCl}_3$  |        |
|--|-----------------------------|----------------------------------|-----------------|----------------------------------|--------|
|  |                             | Raies <i>ttf</i> observées à (I) | (i)             | Raies <i>ttf</i> observées à (I) | (i)    |
| $\text{BI}_3$ $2 \nu_2 (\text{A}'_1)$          | 620 h 3                     | 623 P                            |                 | 623 P                            |        |
| $\text{BI}_2\text{Br}$ $2 \nu_6 (\text{A}_1)$  | 663,2 h 9                   | 663 P                            |                 |                                  |        |
| $\text{BI}_2\text{Cl}$ $2 \nu_6 (\text{A}_1)$  | 710 h 7                     |                                  |                 | 706 P                            |        |
| $\text{BI}_3$ $\nu_3 (\text{E}')$              | (704)                       |                                  |                 |                                  |        |
| $\text{BBr}_2\text{I}$ $2\nu_6 (\text{A}_1)$   | 707,2 h 8                   | 708 P                            | ←<br>- 709<br>← |                                  |        |
| $\text{BI}_2\text{Br}$ $\nu_4 (\text{B}_1)$    | 712,2                       |                                  |                 |                                  |        |
| $\text{BI}_2\text{Cl}$ $\nu_4 (\text{B}_1)$    | 721,8                       |                                  |                 |                                  |        |
| $\text{BBr}_2\text{I}$ $\nu_1 (\text{A}_1)$    | 750,6                       |                                  | ←<br>- 755<br>← |                                  |        |
| * $\text{BCLBrI}$ $2\nu_6 (\text{A}')$         | 754,2 h10                   | 752 P                            |                 |                                  | 752 P  |
| $\text{BBr}_3$ $2\nu_6 (\text{A}'_1)$          | 752 h 2                     |                                  |                 |                                  |        |
| * $\text{BCLBrI}$ $\nu_2 (\text{A}')$          | 769,3                       |                                  |                 |                                  |        |
| $\text{BI}_2\text{Br}$ $\nu_1 (\text{A}_1)$    | 771,7                       |                                  |                 |                                  |        |
| $\text{BCL}_2\text{I}$ $2 \nu_6 (\text{A}_1)$  | 802,4 h 6                   |                                  |                 | ←<br>802 P<br>←                  |        |
| $\text{BBr}_2\text{I}$ $\nu_4 (\text{B}_1)$    | 802,7                       |                                  |                 |                                  |        |
| $\text{BBr}_2\text{Cl}$ $2\nu_6 (\text{A}_1)$  | 800 h 5                     | 802 P                            |                 |                                  |        |
| $\text{BBr}_3$ $\nu_3 (\text{E}')$             | (808)                       |                                  | ←<br>- 815<br>← |                                  |        |
| $\text{BBr}_2\text{Cl}$ $\nu_4 (\text{B}_1)$   | 814,4                       |                                  |                 |                                  |        |
| $\text{BCL}_2\text{I}$ $\nu_1 (\text{A}_1)$    | 828,5                       |                                  |                 |                                  |        |
| $\text{BCL}_2\text{Br}$ $2 \nu_6 (\text{A}_1)$ | 848 h 4                     | 844 P                            |                 | 844 P                            |        |
| $\text{BCL}_2\text{Br}$ $\nu_1 (\text{A}_1)$   | 870,5                       |                                  | ~ 870           |                                  |        |
| $\text{BI}_2\text{Cl}$ $\nu_1 (\text{A}_1)$    | 882,3                       |                                  |                 |                                  | }872   |
| * $\text{BCLBrI}$ $\nu_1 (\text{A}')$          | 896,4                       |                                  | ←<br>- 906<br>← |                                  |        |
| $\text{BCL}_3$ $2 \nu_6 (\text{A}'_1)$         | 897 h 1                     | 900 p                            |                 |                                  | 898 P  |
| $\text{BBr}_2\text{Cl}$ $\nu_1 (\text{A}_1)$   | 905,8                       |                                  |                 |                                  |        |
| $\text{BCL}_2\text{I}$ $\nu_4 (\text{B}_1)$    | 941,0                       |                                  |                 |                                  |        |
| $\text{BCL}_2\text{Br}$ $\nu_4 (\text{B}_1)$   | 944,0                       | 947 dp }                         | 947             | 947 dp }                         | 947 dp |
| $\text{BCL}_3$ $\nu_3 (\text{E}')$             | (948)                       |                                  |                 |                                  |        |

F : forte , M : Moyen ; f : faible ; *tf* : très faible ; *ttf* : très très faible.

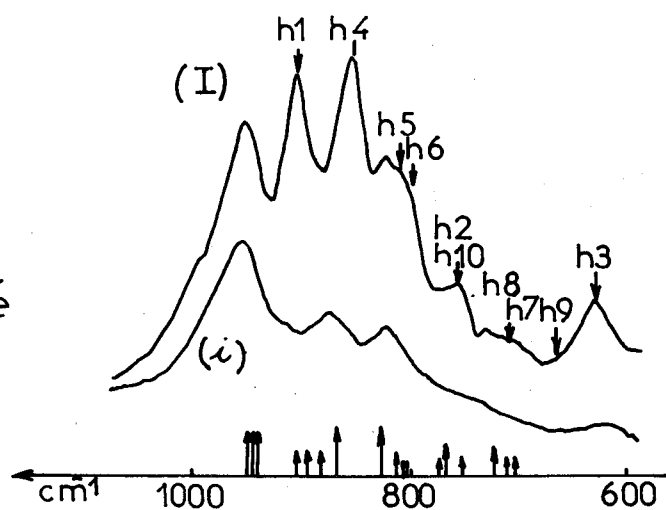
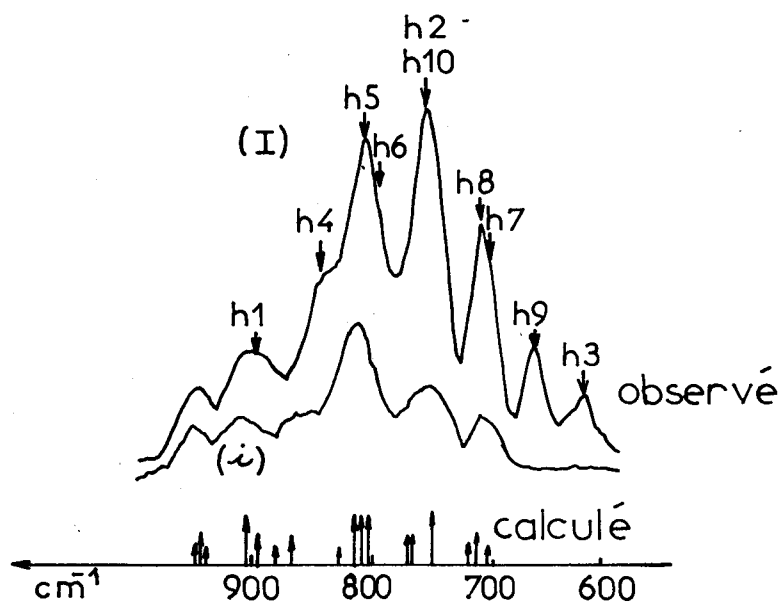




riche en  $BBr_3$



riche en  $BCl_3$



Mélange  $BCl_3 + BBr_3 + BI_3$

Fig: 24



II. - APPLICATION AUX CHLOROBROMIODURES DE Si, Ge ET Sn . -

Les résultats du calcul sont résumés dans le tableau IV.5.

La mise en évidence du spectre Raman de ces composés est assez délicate<sup>46, 51, 55</sup> et il a fallu attendre diverses améliorations des techniques de spectroscopie Raman pour les identifier tous<sup>21</sup>.

TABLEAU IV-5

CHLOROBROMIODURES DE Si, Ge ET Sn

|               | ACl <sub>2</sub> BrI |      | AClBr <sub>2</sub> I |       | AClBrI <sub>2</sub> |      |
|---------------|----------------------|------|----------------------|-------|---------------------|------|
|               | Calc.                | Obs. | Calc.                | Obs.  | Calc.               | Obs. |
| A = Si        |                      |      |                      |       |                     |      |
| $\nu_1$ (A')  | 560,9                | "    | 582,0                | "     | 578,2               | "    |
| $\nu_2$ (A')  | 464,3                | "    | 450,5                | "     | 465,4               | "    |
| $\nu_3$ (A')  | 301,5                | 298  | 266,0                | 263   | 245,4               | 240  |
| $\nu_4$ (A')  | 174,0                | "    | 148,8                | "     | 146,1               | "    |
| $\nu_5$ (A')  | 150,0                | "    | 138,7                | "     | 130,9               | "    |
| $\nu_6$ (A')  | 97,4                 | "    | 94,8                 | "     | 78,0                | "    |
| $\nu_7$ (A'') | 602,4                | "    | 486,5                | "     | 420,7               | "    |
| $\nu_8$ (A'') | 177,8                | "    | 155,9                | "     | 134,9               | "    |
| $\nu_9$ (A'') | 117,2                | "    | 89,4                 | "     | 88,1                | "    |
| A = Ge        |                      |      |                      |       |                     |      |
| $\nu_1$ (A')  | 429,2                | "    | 438,5                | "     | 437,6               | "    |
| $\nu_2$ (A')  | 315,2                | "    | 303,0                | "     | 315,6               | "    |
| $\nu_3$ (A')  | 240,4                | 242  | 224,4                | 225,5 | 205,6               | 205  |
| $\nu_4$ (A')  | 148,1                | "    | 122,9                | "     | 125,8               | "    |
| $\nu_5$ (A')  | 130,9                | "    | 113,9                | "     | 105,8               | "    |
| $\nu_6$ (A')  | 84,7                 | "    | 84,0                 | "     | 70,8                | "    |
| $\nu_7$ (A'') | 448,5                | "    | 327,7                | "     | 272,0               | "    |
| $\nu_8$ (A'') | 133,7                | "    | 133,2                | "     | 117,9               | "    |
| $\nu_9$ (A'') | 106,2                | "    | 79,4                 | "     | 78,9                | "    |

TABLEAU IV-5 (suite)

|              | $ACl_2BrI$ |       | $AClBr_2I$ |      | $AClBrI_2$ |      |
|--------------|------------|-------|------------|------|------------|------|
|              | Calc.      | Obs.  | Calc.      | Obs. | Calc.      | Obs. |
| A = Sn       |            |       |            |      |            |      |
| $\nu_1(A')$  | 385,7      | "     | 389,0      | "    | 387,9      | "    |
| $\nu_2(A')$  | 271,7      | "     | 260,0      | "    | 270,5      | "    |
| $\nu_3(A')$  | 206,6      | 206,5 | 197,3      | 198  | 181,4      | 181  |
| $\nu_4(A')$  | 118,9      | "     | 99,3       | "    | 101,0      | "    |
| $\nu_5(A')$  | 107,2      | "     | 87,1       | "    | 79,7       | "    |
| $\nu_6(A')$  | 65,8       | "     | 66,7       | "    | 54,8       | "    |
| $\nu_7(A'')$ | 395,4      | "     | 280,5      | "    | 223,6      | "    |
| $\nu_8(A'')$ | 100,7      | "     | 105,9      | "    | 95,4       | "    |
| $\nu_9(A'')$ | 83,3       | "     | 61,8       | "    | 62,4       | "    |

Les chlorobromiodures ne peuvent être identifiés que dans des mélanges complexes contenant 15 composés différents : les 3 halogénures simples, les 9 halogénures mixtes binaires et les 3 halogénures mixtes ternaires. Le spectre Raman de ces mélanges peut comporter 102 raies correspondant à des fréquences fondamentales dans un domaine spectral étroit ( $0 - 600 \text{ cm}^{-1}$ ). Les valeurs calculées pour ces 102 raies montrent que les écarts entre les raies possibles ne sont supérieures à  $5 \text{ cm}^{-1}$  que dans la zone des raies de valence symétrique  $\nu_s$ .

Le calcul indique donc que seules ces fréquences seront bien observables dans les spectres Raman, elles permettront de caractériser les chlorobromiodures (Fig.25). Le tableau IV-5 montre le bon accord existant entre les valeurs observées. La prévision de l'énergie de point zéro pour ces composés semble satisfaisante<sup>18</sup>.

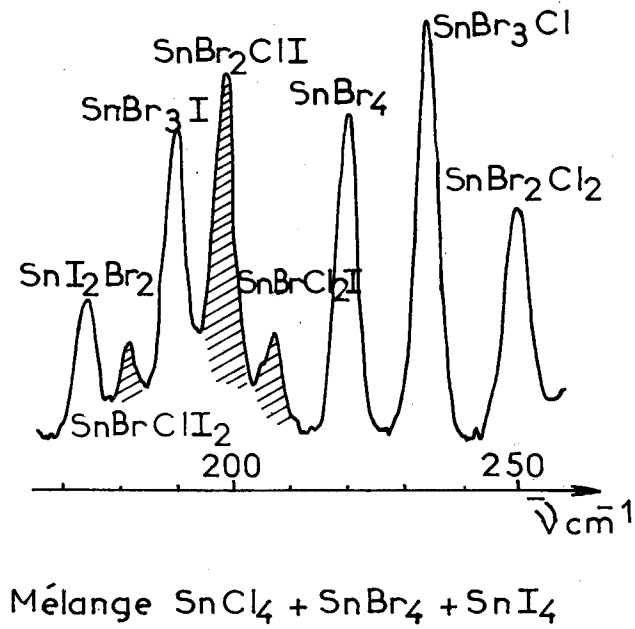
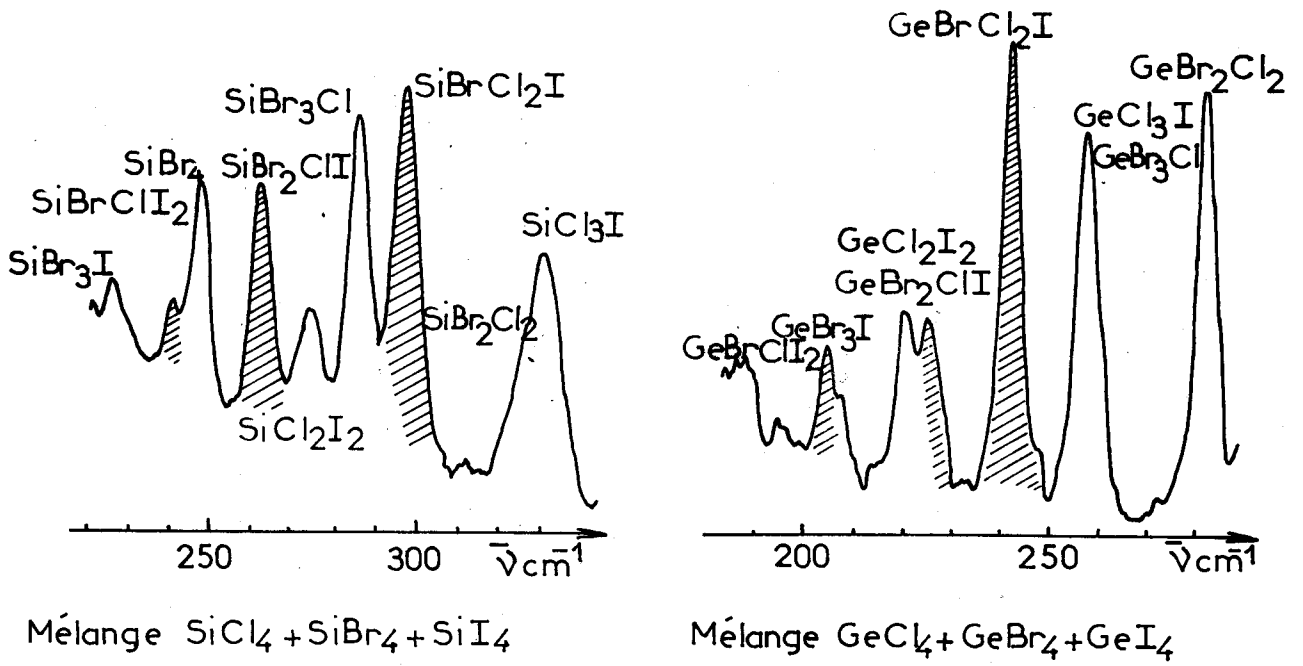


Fig: 25

### CHAPITRE III

#### ETUDE D'EFFETS ISOTOPIQUES - UTILISATION A LA JUSTIFICATION DE LA VALEUR DU PARAMETRE

Le remplacement d'un atome d'une molécule par un de ses isotopes ne fait pas varier la fonction potentielle et donc la matrice  $F$ . La forme de cette matrice peut cependant changer si la symétrie de la molécule change lors de cette substitution isotopique. Seuls les éléments de la matrice  $G$  où intervient la masse réciproque de l'atome concerné varient et entraînent des variations sur les fréquences de vibration. La mise en évidence de ces variations est très utile à l'attribution des fréquences aux modes normaux de vibration, surtout dans les molécules complexes. Notre méthode permettant d'accéder aux constantes de force, rend très facile la prévision des effets isotopiques dans les halogénures. Dans les composés étudiés deux types d'effets isotopiques ont pu être mis en évidence : celui dû à l'atome de chlore  $^{35}\text{Cl} - ^{37}\text{Cl}$  et celui dû à l'atome de bore  $^{10}\text{B} - ^{11}\text{B}$ .

I. - UTILISATION DES EFFETS ISOTOPIQUES  $^{10}\text{B}$  -  $^{11}\text{B}$  A LA JUSTIFICATION DE LA VALEUR DU PARAMETRE . -

Le bore naturel est formé de deux isotopes  $^{10}\text{B}$  (19,6 %) et  $^{11}\text{B}$  (80,4 %). La grande différence de masse entre les deux (10%) entraîne des écarts isotopiques importants sur certaines fréquences de vibration: 14 à 20  $\text{cm}^{-1}$  pour les fréquences correspondant aux vibrations hors du plan, 32 à 40  $\text{cm}^{-1}$  pour celles des vibrations de valence antisymétriques. Les autres fréquences semblent peu touchées par ce type de substitution.

De nombreux auteurs<sup>92, 99</sup> ont cherché à utiliser à priori ces effets isotopiques comme données supplémentaires à la détermination des constantes de force dans les halogénures de bore. Or l'étude de la variation de l'écart isotopique en fonction de  $\rho$  sur les fréquences des vibrations de valence antisymétriques des halogénures simples, montre immédiatement (Fig.26) l'imprécision de la méthode.

En effet pour que la constante de force d'élongation  $\delta_{\text{B-X}}$  puisse être déterminée à 1% près, ce qui correspondrait à  $\Delta\rho = \pm 0,012$ , il faudrait que la précision sur des écarts isotopiques pourtant très importants ( $> 30 \text{ cm}^{-1}$ ), soit de 0,30  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\text{BF}_3$ , 0,15 pour  $\text{BCl}_3$  et 0,05  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\text{BBr}_3$  et  $\text{BI}_3$  ... La dispersion des valeurs mesurées par différents auteurs montre que cette précision est actuellement illusoire. Quelle que soit la dispersion du spectrographe utilisé et même si les constantes d'anharmonicité étaient connues, la largeur des raies empêcherait d'ailleurs de conclure impérativement.

Il semble cependant que la grande majorité des valeurs observées dans les halogénures simples confirment la valeur de 0,73 trouvée pour le paramètre.

Dans les halogénures mixtes la comparaison entre les écarts calculés pour  $\rho = 0,73$  et observés montre que l'accord est excellent (tableau IV-6). La valeur expérimentale de ces effets isotopiques a surtout

été obtenue par spectrographie infrarouge en phase gaz<sup>92, 150, 153</sup>. En effet les raies correspondant aux fréquences de vibration sur lesquelles cet effet isotopique est important, étant d'intensité très faible, il est assez difficile de le mettre en évidence par spectrographie Raman. La figure 14 donnait l'exemple de la raie  $\nu_3$  de  $BI_3$ .

La symétrie de la molécule influe peu sur la valeur des écarts isotopiques : en comparant des fréquences issues d'un même mode de vibration nous avons montré par ailleurs que  $\Delta\nu_i$  semble varier quasi-linéairement en fonction de  $\nu_i$ <sup>22</sup>.

## II. - ETUDE DES EFFETS ISOTOPIQUES <sup>35</sup>Cl - <sup>37</sup>Cl . -

A partir des constantes de force de tous les composés chlorés étudiés nous avons calculé les fréquences de vibration en tenant compte de toutes les molécules isotopiques possibles. Le nombre des fréquences s'élevant avec l'abaissement de la symétrie, le spectre de vibration d'une molécule devient très complexe comme le montre le tableau IV-7 dans le cas des chlorobromométhanés.

Nous nous bornerons à donner les principales conclusions de cette étude.

### A. - Préviation des effets isotopiques . -

Dans le cas des chlorures simples, le calcul montre qu'un effet isotopique appréciable peut être mis en évidence sur la seule fréquence de vibration de valence totalement symétrique  $\nu_1$ .

Pour les halogénures mixtes l'effet isotopique total calculable avec une bonne approximation par la règle de TELLER et REDLICH doit se répartir entre plusieurs fréquences. Après avoir calculé pour

Ecart isotopique  $\Delta\nu = \nu_3^{10} \text{BX}_3 - \nu_3^{11} \text{BX}_3$  mesuré expérimentalement

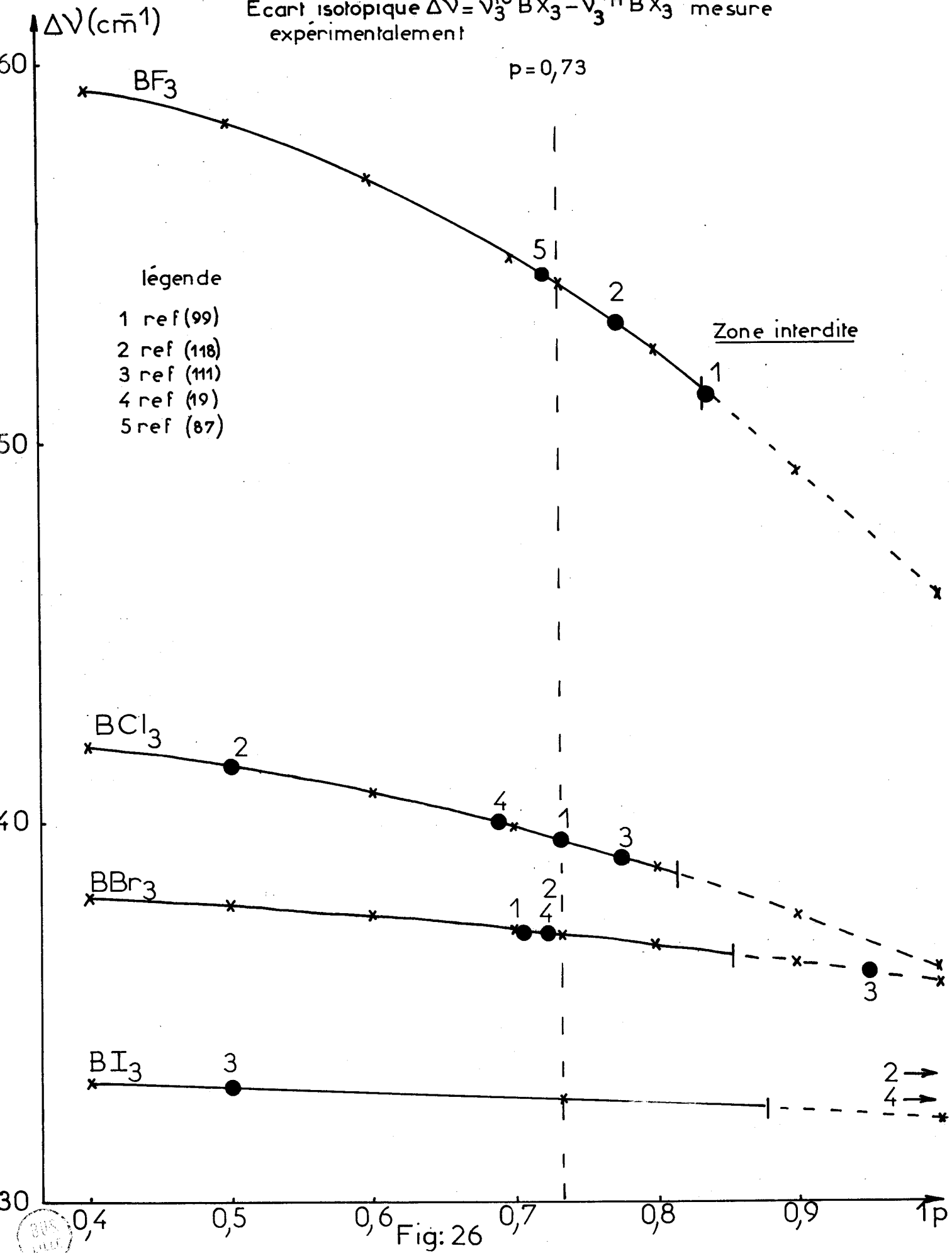




TABLEAU IV-6

ECARTS ISOTOPIQUES  $\Delta\nu$  ( $^{10}\text{B} - ^{11}\text{B}$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ )

| $\text{AX}_3$  | $\text{BCl}_3$ |         | $\text{BBr}_3$ |         | $\text{BI}_3$ |         | Attribution             |
|----------------|----------------|---------|----------------|---------|---------------|---------|-------------------------|
|                | calc.          | Obs.    | Calc.          | Obs.    | Calc.         | Obs.    |                         |
| $\nu_1(A'_1)$  | 0              | 0       | 0              | 0       | 0             | 0       | $\nu_s$ (BX)            |
| $\nu_2(A''_2)$ | 19,2           | 19,4-20 | 17,2           | 16,5-20 | 14,4          | 15 - 16 | $\pi$ ( $\text{BX}_3$ ) |
| $\nu_3(E')$    | 39,5           | 39-39,5 | 36,7           | 36-37   | 32,7          | 30 - 33 | $\nu_d$ (BX)            |
| $\nu_4(E')$    | 0,6            | 0 - 1   | 0,2            | 0       | 0,1           | 0       | $\delta_d$ (XBX)        |

---

| $\text{AX}_2\text{Y}$ | $\text{X} = \text{Cl}$ |      | $\text{Y} = \text{Br}$ |      | $\text{X} = \text{Cl}$ |      | $\text{Y} = \text{I}$ |      | Attribution              |
|-----------------------|------------------------|------|------------------------|------|------------------------|------|-----------------------|------|--------------------------|
|                       | calc.                  | Obs. | Calc.                  | Obs. | Calc.                  | Obs. | Calc.                 | Obs. |                          |
| $\nu_1(A_1)$          | 37,8                   | 38   | 35,0                   | 36   | 34,7                   | 36   |                       |      | $\nu$ (BY)               |
| $\nu_2(A_1)$          | 0,7                    | 1    | 1,5                    | 4 ?  | 0,1                    | 0    |                       |      | $\nu_s$ (BX)             |
| $\nu_3(A_1)$          | 0,1                    | 0    | 0,1                    | 0    | 0,1                    | 0    |                       |      | $\delta_s$ (YBX)         |
| $\nu_4(B_1)$          | 39,1                   | 40   | 38,7                   | 47 ? | 35,6                   | 36   |                       |      | $\nu_{as}$ (BX)          |
| $\nu_5(B_1)$          | 0,7                    | 0    | 0,7                    | 0    | 0,2                    | 0    |                       |      | $\delta_{as}$ (YBX)      |
| $\nu_6(B_2)$          | 18,5                   | 18   | 17,5                   | 16   | 16,3                   | 16   |                       |      | $\pi$ ( $\text{YBX}_2$ ) |

---

| $\text{AXY}_2$ | $\text{X} = \text{Cl}$ |      | $\text{Y} = \text{Br}$ |      | $\text{X} = \text{Cl}$ |      | $\text{Y} = \text{I}$ |      | Attribution              |
|----------------|------------------------|------|------------------------|------|------------------------|------|-----------------------|------|--------------------------|
|                | calc.                  | Obs. | Calc.                  | Obs. | Calc.                  | Obs. | Calc.                 | Obs. |                          |
| $\nu_1(A_1)$   | 37,8                   | 36   | 37,5                   | 35   | 35,1                   | 32   |                       |      | $\nu$ (BX)               |
| $\nu_2(A_1)$   | 0,8                    | 1    | 1,3                    | 2    | 0,1                    | 0    |                       |      | $\nu_s$ (BY)             |
| $\nu_3(A_1)$   | 0,4                    | 0    | 0,2                    | 0    | 0,1                    | 0    |                       |      | $\delta_s$ (YBX)         |
| $\nu_4(B_1)$   | 37,5                   | 37   | 33,7                   | 33   | 33,2                   | 34   |                       |      | $\nu_{as}$ (BY)          |
| $\nu_5(B_1)$   | 0,1                    | 0    | 0                      | 0    | 0,1                    | 0    |                       |      | $\delta_{as}$ (YBX)      |
| $\nu_6(B_2)$   | 17,8                   | 19   | 15,9                   | 17   | 15,3                   | 16   |                       |      | $\pi$ ( $\text{XBY}_2$ ) |





TABLEAU IV-7 EFFETS ISOTOPIQUES DANS LES CHLOROBROMOMETHANES

|                       |                         |                         |                         |                         |                         |                         |                         |
|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| $C^{35}Cl_4$          | 461,96(A <sub>1</sub> ) | 218,43(E)               | 316,83(F <sub>2</sub> ) | 778,85(F <sub>2</sub> ) |                         |                         |                         |
| $C^{35}Cl_3^{37}Cl$   | 458,85(A <sub>1</sub> ) | 216,93(E)               | 315,61(E)               | 778,84(E)               | 313,41(A <sub>1</sub> ) | 776,19(A <sub>1</sub> ) |                         |
| $C^{35}Cl_2^{37}Cl_2$ | 455,72(A <sub>1</sub> ) | 215,46(A <sub>2</sub> ) | 314,35(B <sub>1</sub> ) | 778,83(B <sub>1</sub> ) | 311,44(B <sub>2</sub> ) | 775,27(B <sub>2</sub> ) | 777,10(A <sub>1</sub> ) |
| $C^{35}Cl^{37}Cl_3$   | 452,52(A <sub>1</sub> ) | 213,94(E)               | 310,20(E)               | 775,26(E)               | 312,29(A <sub>1</sub> ) | 777,95(A <sub>1</sub> ) |                         |
| $C^{37}Cl_4$          | 449,30(A <sub>1</sub> ) | 212,44(E)               | 308,92(F <sub>2</sub> ) | 775,25(F <sub>2</sub> ) |                         |                         |                         |
| $C^{35}Cl_3Br$        | 721,67(A <sub>1</sub> ) | 423,53(A <sub>1</sub> ) | 776,37(E)               | 192,52(E)               | 296,91(E)               |                         |                         |
| $C^{35}Cl_2^{37}ClBr$ | 721,03(A')              | 420,19(A')              | 776,36(A'')             | 294,01(A')              | 295,08(A'')             | 191,61(A'')             | 190,49(A')              |
| $C^{35}Cl^{37}Cl_2Br$ | 720,43(A')              | 416,78(A')              | 772,59(A'')             | 292,66(A')              | 291,73(A'')             | 189,10(A'')             | 190,12(A')              |
| $C^{37}Cl_3Br$        | 719,86(A <sub>1</sub> ) | 413,29(A <sub>1</sub> ) | 772,58(E)               | 188,20(E)               | 289,86(E)               |                         |                         |
| $C^{35}Cl_2Br_2$      | 738,23(A <sub>1</sub> ) | 381,61(A <sub>1</sub> ) | 155,45(A <sub>1</sub> ) | 266,07(B <sub>1</sub> ) | 774,28(B <sub>1</sub> ) | 688,01(B <sub>2</sub> ) | 231,79(B <sub>2</sub> ) |
| $C^{35}Cl^{37}ClBr_2$ | 736,70(A')              | 377,70(A')              | 154,82(A')              | 263,39(A')              | 772,38(A')              | 687,96(A'')             | 230,37(A'')             |
| $C^{37}Cl_2Br_2$      | 735,33(A <sub>1</sub> ) | 373,68(A <sub>1</sub> ) | 154,18(A <sub>1</sub> ) | 260,76(B <sub>1</sub> ) | 770,31(B <sub>1</sub> ) | 687,90(B <sub>2</sub> ) | 228,86(B <sub>2</sub> ) |
| $C^{35}ClBr_3$        | 754,59(A <sub>1</sub> ) | 330,97(A <sub>1</sub> ) | 680,35(E)               | 142,87(E)               | 217,36(E)               |                         |                         |
| $C^{37}ClBr_3$        | 750,88(A <sub>1</sub> ) | 360,09(A <sub>1</sub> ) | 680,30(E)               | 142,15(E)               | 214,82(E)               |                         |                         |

chaque fréquence : l'écart isotopique  $\Delta\nu_i$ , l'effet isotopique  $\Delta\nu_i/\nu_i$  et sa contribution à l'effet isotopique total :  $\frac{\Delta\nu_i/\nu_i}{\sum \Delta\nu_i/\nu_i}$  nous avons pu constater que toutes ces quantités variaient régulièrement en fonction de la masse de l'atome central  $A$ . Ainsi si l'effet isotopique dû à l'atome de chlore se reporte essentiellement sur les fréquences de vibration de valence  $\nu_{A-Cl}$ , il n'est pas possible a priori d'attribuer à cette vibration de valence la fréquence  $\nu_1$  ou  $\nu_2$ . D'après ce que nous savons sur la largeur des raies<sup>20</sup> le calcul montre donc qu'il ne sera possible d'observer facilement un effet isotopique que sur la fréquence de vibration  $\nu_2$  et ceci à la condition que l'atome central  $A$  soit suffisamment léger.

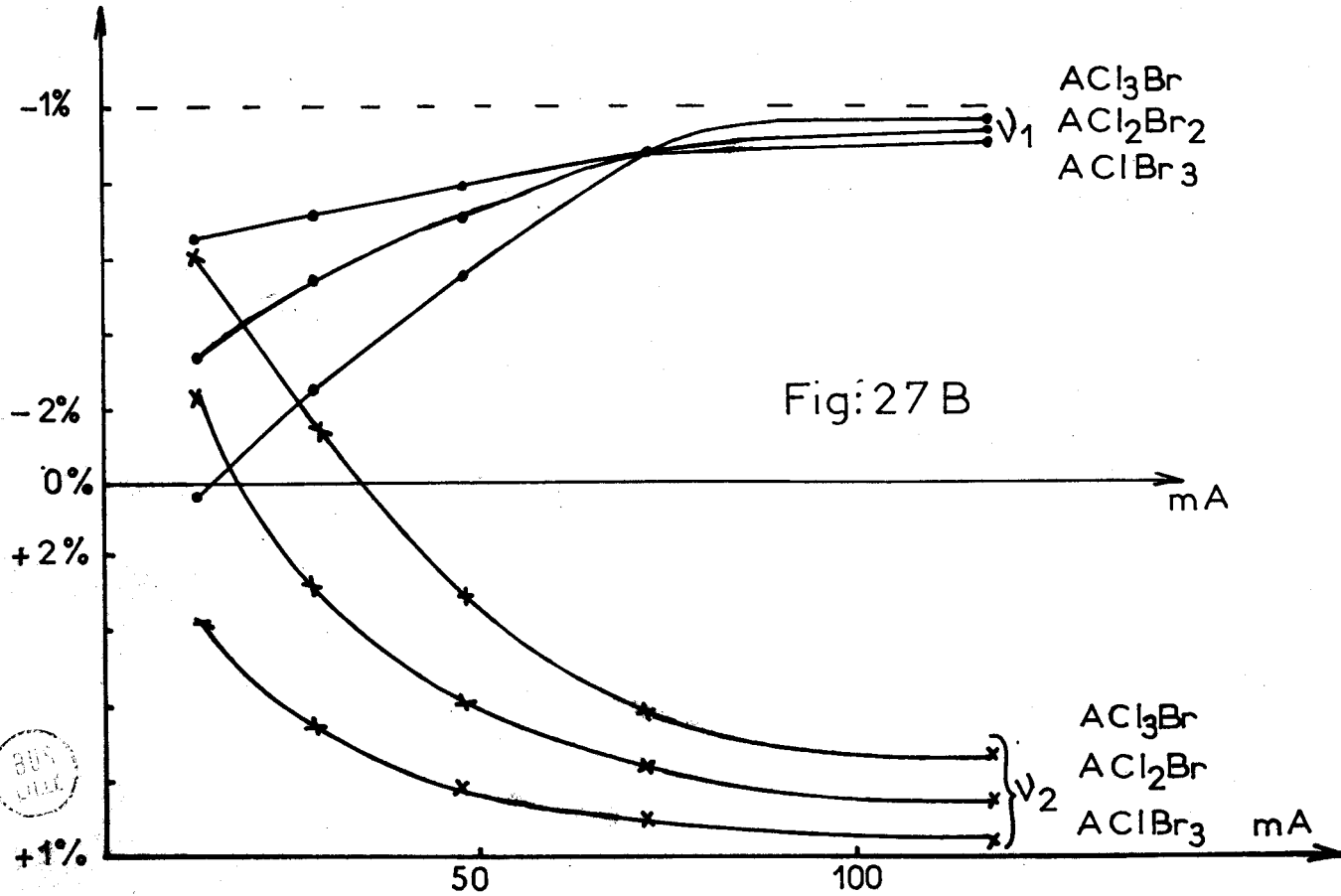
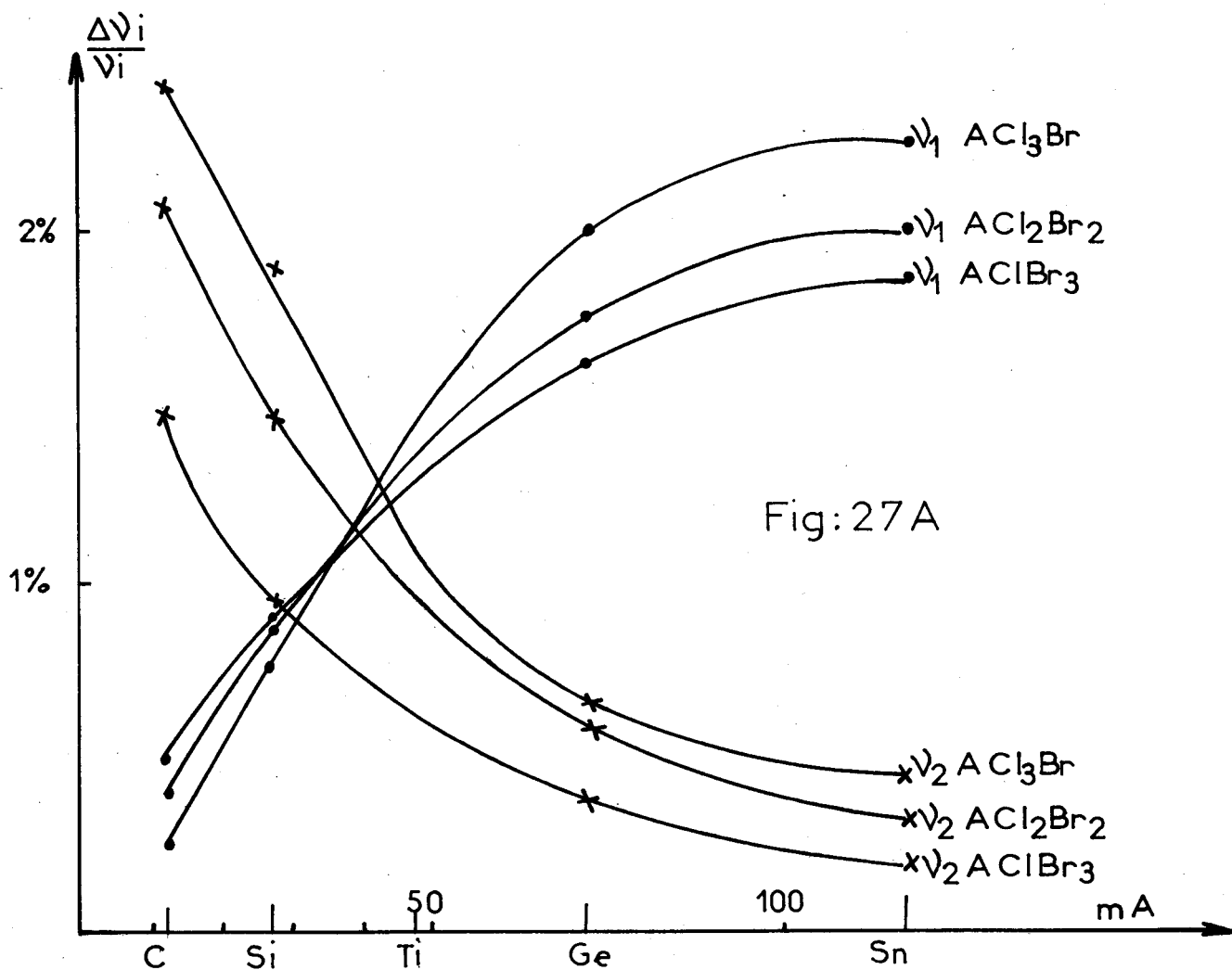
La figure 27A qui donne pour  $\nu_1$  et  $\nu_2$ ,  $\Delta\nu_i/\nu_i$  en fonction de la masse de  $A$  montre qu'il faudrait intervertir les attributions des fréquences  $\nu_1$  et  $\nu_2$  dans la zone  $30 < mA < 50$ .

Le tableau IV-8 résume les écarts isotopiques calculés pour les composés étudiés : pour la clarté du tableau nous n'avons donné que l'écart  $\Delta\nu = \nu_{A^{35}Cl_nY_{n'}} - \nu_{A^{37}Cl_nY_{n'}}$ . Le calcul complet indique que l'écart entre les composantes isotopiques intermédiaires peut se déterminer avec une bonne approximation en utilisant la règle de la moyenne comme le montre l'exemple des chlorobromométhanés (tableau IV-7).

#### B. - Etude expérimentale . -

En utilisant une source à vapeur de mercure nous avons déjà mis en évidence les effets isotopiques du chlore sur les spectres Raman des chlorobromométhanés<sup>56</sup> et halogénures mixtes du bore<sup>23</sup> à la température ordinaire. Nous avons repris cette étude en fonction de la température avec F.WALLART en utilisant une source laser<sup>20</sup>.

Les spectres Raman à haute résolution ont montré



que l'abaissement de température qui affine considérablement les raies permet une meilleure mesure des écarts isotopiques. De plus, des bandes chaudes dues à des peuplements non négligeables sur les niveaux de vibrations, autres que le niveau fondamental sont ainsi éliminées à très basse température, d'où une amélioration dans la mesure des intensités relatives de raies voisines.

Dans ces conditions seuls des écarts isotopiques dont la valeur calculée est supérieure à  $2,5 \text{ cm}^{-1}$  ont pu être mis en évidence sur les fréquences de vibration de valence  $\nu_1$  de  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$  et  $\text{TiCl}_4$  (Fig.28). Pour les halogénures mixtes chlorés il faut que ces écarts calculés soient supérieurs à  $3 \text{ cm}^{-1}$  entre les composantes de  $\nu_2$ : ce n'est le cas que des chlorobromométhanes (Fig.29) et des chlorobromures, chloriodures, et chlorobromiodures de bore (Fig.30).

Pour les autres fréquences les écarts isotopiques calculés restent inférieurs à la largeur des raies à  $77^\circ\text{K}$  et n'ont pu être mis en évidence.

A très basse température des levées de dégénérescence peuvent intervenir pour des raies de type E ou F qui perturbent les effets isotopiques.

### C. - Conclusion . -

L'étude expérimentale des effets isotopiques a permis de constater :

1. - que la valeur mesurée des écarts isotopiques observés est comparable à la valeur calculée ( $\pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ ) ;
2. - que les composantes ont une largeur à mi-hauteur égale dans un même composé. La largeur des halogénures mixtes est cependant

plus importante que dans les halogénures simples. Ainsi des mesures précises à 77°K montrent que la largeur est de  $1,45 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$  pour les composantes de la  $\nu_1$  de  $\text{CCl}_4$ , alors qu'elle est de  $2,10 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$  pour toutes les composantes des fréquences  $\nu_2$  des chlorobromométhanes. Ceci explique que l'écart isotopique minimum observable soit plus petit dans les chlorures simples ( $2,5 \text{ cm}^{-1}$ ) que dans les halogénures mixtes ( $3 \text{ cm}^{-1}$ ).

3. - Que les intensités relatives de crête se rapprochent de la richesse isotopique théorique (le chlore naturel contient 74,6 % de  $^{35}\text{Cl}$  et 25,4 % de  $^{37}\text{Cl}$ ) à basse température : des inversions apparentes de crête à la température ordinaire disparaissent aux très basses températures (cas des deux premières composantes de  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{CCl}_3\text{Br}$  : Figures 28 et 29).

- Remarque - en conjuguant dans le cas des halogénures chlorés du bore les deux substitutions isotopiques  $^{35}\text{Cl} - ^{37}\text{Cl}$  et  $^{10}\text{B} - ^{11}\text{B}$  le calcul<sup>19</sup> montre que les effets isotopiques se répartissent sur des fréquences différentes. Les fréquences de déformation angulaire plane semblent peu touchées par l'un ou l'autre de ces effets. Ceci explique l'insuffisance de la seule connaissance des fréquences isotopiques à déterminer un système unique de constantes de force comme l'avait déjà montré DUNCAN<sup>65</sup>.

### III. - ETUDE DES VARIATIONS DANS LA MATRICE F. -

Les effets isotopiques correspondaient à des variations dans la matrice G, la méthode permet de concevoir l'étude de légères variations dans la matrice F.

Ainsi, la variation de la valeur d'une des fréquences d'un halogénure simple se répercute préférentiellement sur certaines fréquences d'halogénures mixtes d'où une indication pour tracer les tableaux d'évolution des fréquences.

Par exemple, en prenant pour  $\nu_2(E)$  de  $CBr_4$  la valeur  $123 \text{ cm}^{-1}$  au lieu de  $127 \text{ cm}^{-1}$  comme le font plusieurs auteurs<sup>111</sup>. Cette variation de - 3,1 % se répercute essentiellement sur les fréquences de déformation angulaire qui lui sont rattachées :

$\nu_6$  de  $CCL_3Br$  (-1%) ;  $\nu_6$  de  $CCLBr_3$  (- 2,5%) ;  $\nu_4$  et  $\nu_5$  de  $CCL_2Br_2$  (-2,0% et -1,6 %).

Des résultats plus intéressants peuvent être obtenus en augmentant l'ensemble des fréquences de  $AY_4$  d'un même facteur et en diminuant l'ensemble des fréquences de  $AX_4$  du même facteur.

Si ce facteur est égal à 1%, cela revient à augmenter d'environ 2% les constantes de force  $\delta_{rr}$ ,  $\delta_{rr}$ ,  $\delta_{r\gamma}$ ,  $\delta_{\gamma\gamma}$ ,  $\delta_{\gamma\gamma}$  et de diminuer d'environ 2 %  $\delta_{tt}$ ,  $\delta_{tt}$ ,  $\delta_{t\alpha}$ ,  $\delta_{\alpha\alpha}$ ,  $\delta_{\alpha\alpha}$ . La variation des constantes spécifiques aux halogénures mixtes sera négligeable. Le calcul des perturbations  $\Delta\nu_i/\nu_i$  apportées aux fréquences des halogénures mixtes permettra de déterminer quel est celui des atomes X et Y, le plus concerné dans la vibration considérée.

Une vibration où n'interviennent que des atomes X devrait voir sa fréquence diminuer de 1%, celle où n'interviennent que des atomes Y devrait au contraire voir sa fréquence augmenter de 1%. La fréquence d'une vibration où les atomes X et Y jouent le même rôle ne devrait pas varier. Nous obtenons ainsi une nouvelle méthode pour apprécier le couplage.

La figure 27B montre dans le cas des chlorobromures les valeurs  $\Delta\nu_1/\nu_1$  et  $\Delta\nu_2/\nu_2$  obtenues par ce procédé de calcul en fonction de la masse de l'atome A. Ceci confirme des résultats obtenus précédemment à partir du calcul de l'effet isotopique  $^{35}Cl - ^{37}Cl$  :  $\nu_1$  et  $\nu_2$  ne correspondent respectivement aux fréquences de vibration de valence à peu près pures  $\nu_{A-Cl}$  et  $\nu_{A-Br}$  que pour  $m_A > 50$  (Fig.27A).

TABLEAU IV-8

ECARTS ISOTOPIQUES  $^{35}\text{Cl} - ^{37}\text{Cl}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

|                                      | C     | Si    | Ge    | Sn    |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| <hr/>                                |       |       |       |       |
| <i>ACl<sub>4</sub></i>               |       |       |       |       |
| $\nu_1$ (5)                          | 12,7* | 11,7* | 10,9* | 10,2* |
| $\nu_2$ (6)                          | 6,0   | 4,1   | 3,7   | 1,6   |
| $\nu_3$ (9)                          | 3,6   | 5,1   | 6,6   | 6,8   |
| $\nu_4$ (9)                          | 7,9   | 5,3   | 3,9   | 3,1   |
| =====                                | ===== | ===== | ===== | ===== |
| <i>ACl<sub>3</sub>Br</i>             |       |       |       |       |
| $\nu_1$ (4)                          | 1,8   | 4,0   | 8,4   | 8,6   |
| $\nu_2$ (4)                          | 10,2* | 7,0   | 1,9   | 1,2   |
| $\nu_3$ (4)                          | 3,3   | 2,8   | 2,8   | 2,4   |
| $\nu_4$ (6)                          | 3,8   | 5,2   | 6,6   | 6,7   |
| $\nu_5$ (6)                          | 7,1   | 4,6   | 3,4   | 2,5   |
| $\nu_6$ (6)                          | 4,3   | 3,0   | 2,4   | 1,2   |
| =====                                | ===== | ===== | ===== | ===== |
| <i>ACl<sub>3</sub>I</i>              |       |       |       |       |
| $\nu_1$ (4)                          |       | 5,6   | 8,9   | 8,9   |
| $\nu_2$ (4)                          |       | 5,8   | 1,8   | 1,3   |
| $\nu_3$ (4)                          |       | 2,5   | 2,3   | 2,1   |
| $\nu_4$ (6)                          |       | 5,3   | 6,7   | 6,8   |
| $\nu_5$ (6)                          |       | 4,6   | 3,5   | 2,5   |
| $\nu_6$ (6)                          |       | 2,9   | 2,4   | 1,4   |
| =====                                | ===== | ===== | ===== | ===== |
| <i>ACl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub></i> |       |       |       |       |
| $\nu_1$ (3)                          | 2,9   | 4,8   | 7,6   | 7,8   |
| $\nu_2$ (3)                          | 7,9*  | 4,8   | 1,6   | 0,9   |
| $\nu_3$ (3)                          | 3,4   | 2,9   | 2,9   | 2,2   |
| $\nu_4$ (3)                          | 1,3   | 1,0   | 0,6   | 0,2   |
| $\nu_5$ (3)                          | 3,6   | 2,4   | 2,2   | 1,3   |
| $\nu_6$ (3)                          | 4,0   | 5,3   | 6,7   | 6,7   |



TABLEAU IV-8 (suite)

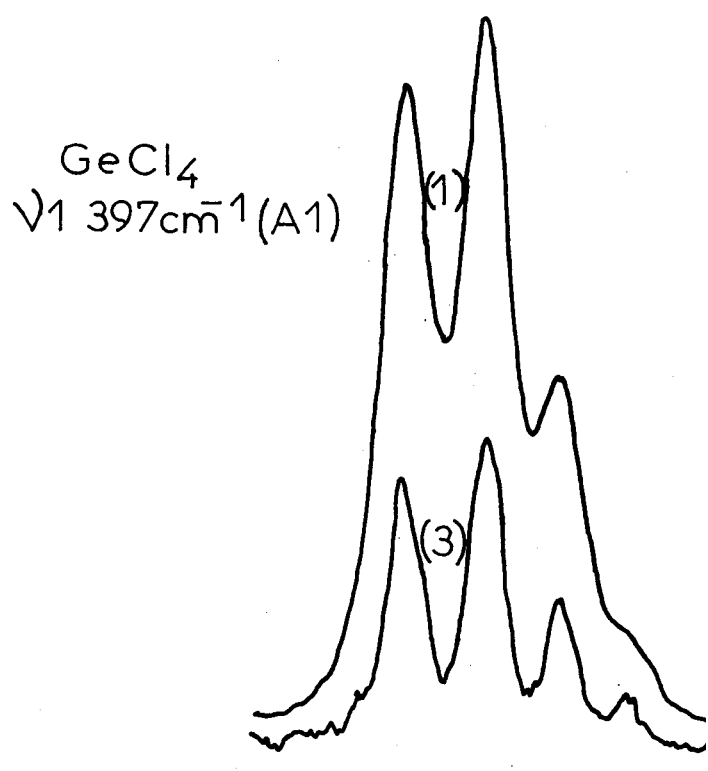
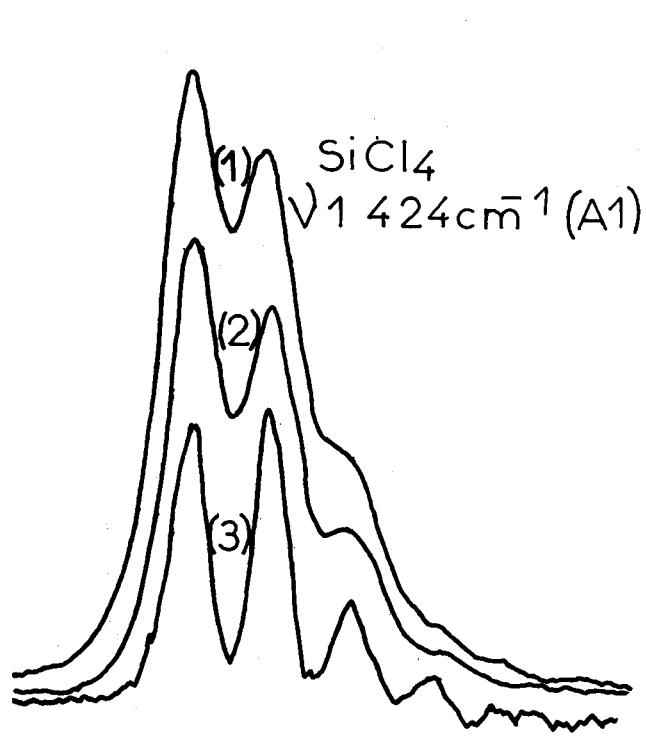
|                    | C                | Si    | Ge    | Sn    |
|--------------------|------------------|-------|-------|-------|
| <hr/>              |                  |       |       |       |
| $ACl_2Br_2$        |                  |       |       |       |
| $\nu_7(3)$         | 5,3              | 3,2   | 1,9   | 1,4   |
| $\nu_8(3)$         | 0,1              | 0,1   | 0,1   | 0,2   |
| $\nu_9(3)^{\circ}$ | 2,9              | 2,3   | 2,2   | 1,8   |
| =====              | =====            | ===== | ===== | ===== |
| $ACl_2I_2$         |                  |       |       |       |
| $\nu_1(3)$         |                  | 5,8   | 8,1   | 8,1   |
| $\nu_2(3)$         |                  | 4,5   | 1,8   | 1,0   |
| $\nu_3(3)$         |                  | 2,7   | 2,4   | 2,0   |
| $\nu_4(3)$         |                  | 0,5   | 0,3   | 0,1   |
| $\nu_5(3)$         |                  | 2,6   | 2,4   | 1,5   |
| $\nu_6(3)$         |                  | 5,5   | 6,8   | 6,8   |
| $\nu_7(3)$         |                  | 3,1   | 1,9   | 1,4   |
| $\nu_8(3)$         |                  | 0,3   | 0,3   | 0,4   |
| $\nu_9(3)$         |                  | 2,3   | 2,1   | 1,7   |
| =====              | =====            | ===== | ===== | ===== |
| $AClBr_3$          |                  |       |       |       |
| $\nu_1(2)$         | 3,7              | 5,2   | 7,1   | 7,2   |
| $\nu_2(2)$         | 4,9 <sup>x</sup> | 2,7   | 0,9   | 0,5   |
| $\nu_3(3)$         | 1,0              | 1,0   | 0,6   | 0,4   |
| $\nu_4(2)$         | 0,1              | 0,1   | 0,1   | 0,1   |
| $\nu_5(2)$         | 2,5              | 1,8   | 1,8   | 1,4   |
| $\nu_6(2)$         | 0,7              | 0,6   | 0,4   | 0,1   |
| =====              | =====            | ===== | ===== | ===== |
| $AClI_3$           |                  |       |       |       |
| $\nu_1(2)$         |                  | 5,8   | 7,4   | 7,5   |
| $\nu_2(2)$         |                  | 2,6   | 0,9   | 0,4   |
| $\nu_3(2)$         |                  | 0,5   | 0,4   | 0,3   |
| $\nu_4(2)$         |                  | 0,1   | 0,1   | 0,1   |
| $\nu_5(2)$         |                  | 2,2   | 2,1   | 1,6   |
| $\nu_6(2)$         |                  | 0,2   | 0,1   | 0,0   |



TABLEAU IV-8 (suite)

|         | $BCl_3$<br>(4 composantes) | $BCl_2Br$<br>(3 composantes) | $BCl_2I$ | $BClBr_2$ | $BClBrI$ | $BClI_2$<br>(2 composantes) |
|---------|----------------------------|------------------------------|----------|-----------|----------|-----------------------------|
| $\nu_1$ | 12,9*                      | 2,1                          | 2,9      | 3,3       | 3,5      | 4,0                         |
| $\nu_2$ | 1,2                        | 9,1*                         | 8,9*     | 5,0*      | 0,3      | 4,8*                        |
| $\nu_3$ | 3,9                        | 4,1                          | 3,7      | 0,8       | 4,9*     | 0,4                         |
| $\nu_4$ | 6,7                        | 4,0                          | 4,1      | 0,0       | 3,1      | 0,1                         |
| $\nu_5$ | -                          | 4,5                          | 4,2      | 3,1       | 0,5      | 2,2                         |
| $\nu_6$ | -                          | 0,8                          | 0,8      | 0,4       | 0,4      | 0,4                         |
|         | =====                      | =====                        |          | =====     |          | =====                       |

N.B. Un astérisque indique les effets isotopiques mis en évidence expérimentalement. Le nombre de composantes isotopiques est indiqué entre parenthèses.



fente  $1/3 \text{ cm}^{-1}$   
 (1)  $20^\circ\text{C}$  liquide  
 (2)  $70^\circ\text{C}$  liquide  
 (3)  $-196^\circ\text{C}$  solide  
 $10 \text{ cm}^{-1}$

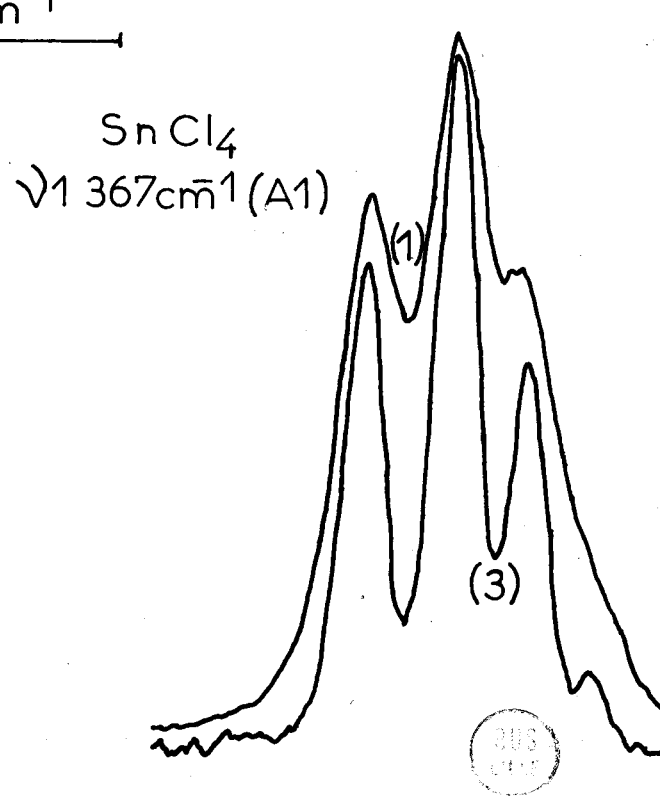
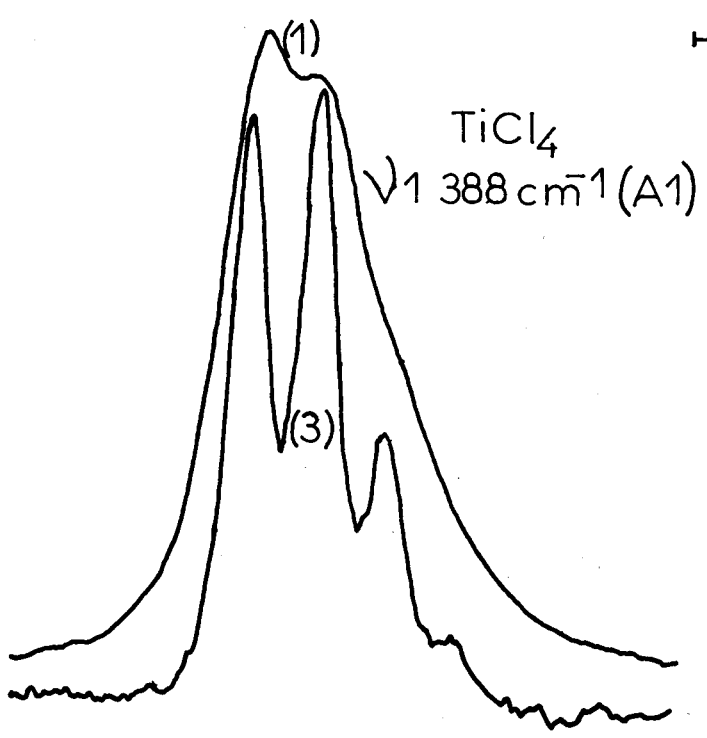
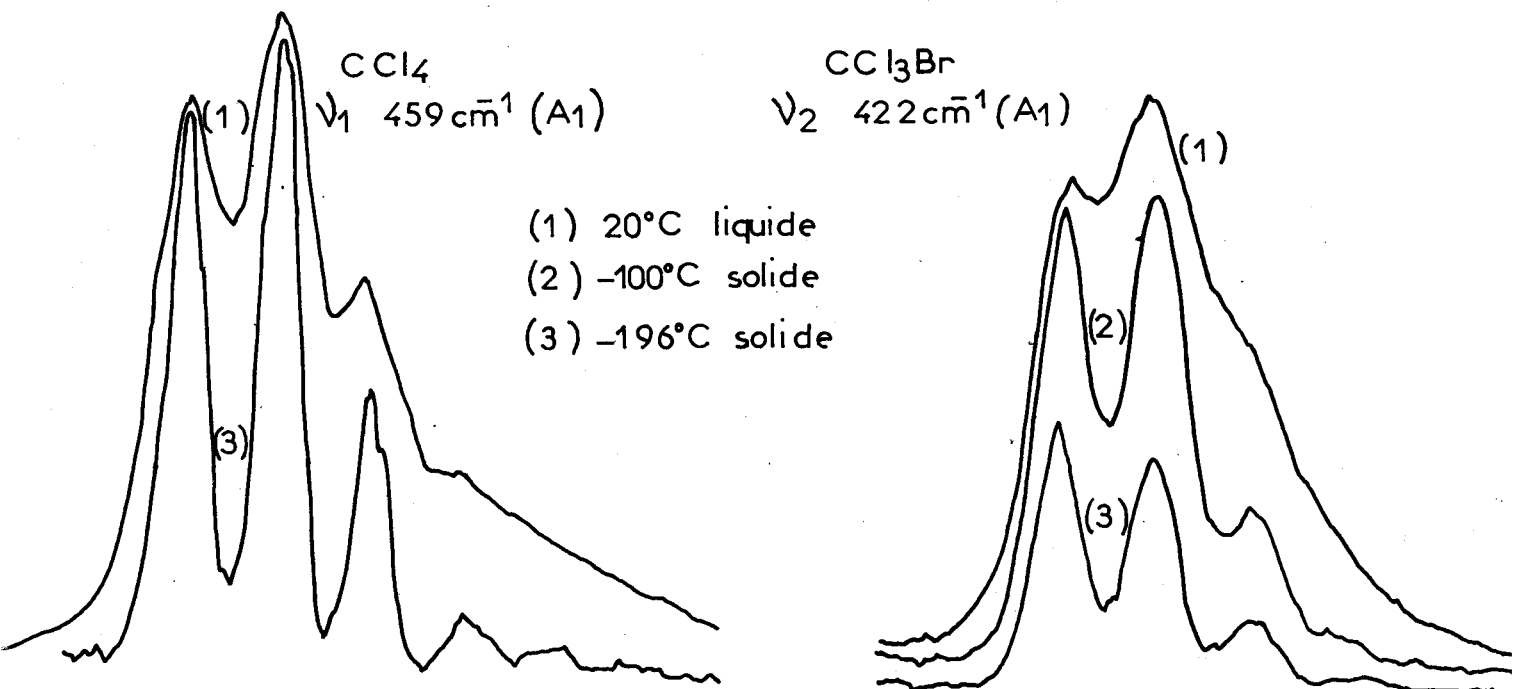


Fig:28





fente  $\frac{1}{3} \text{ cm}^{-1}$   
 10  $\text{cm}^{-1}$

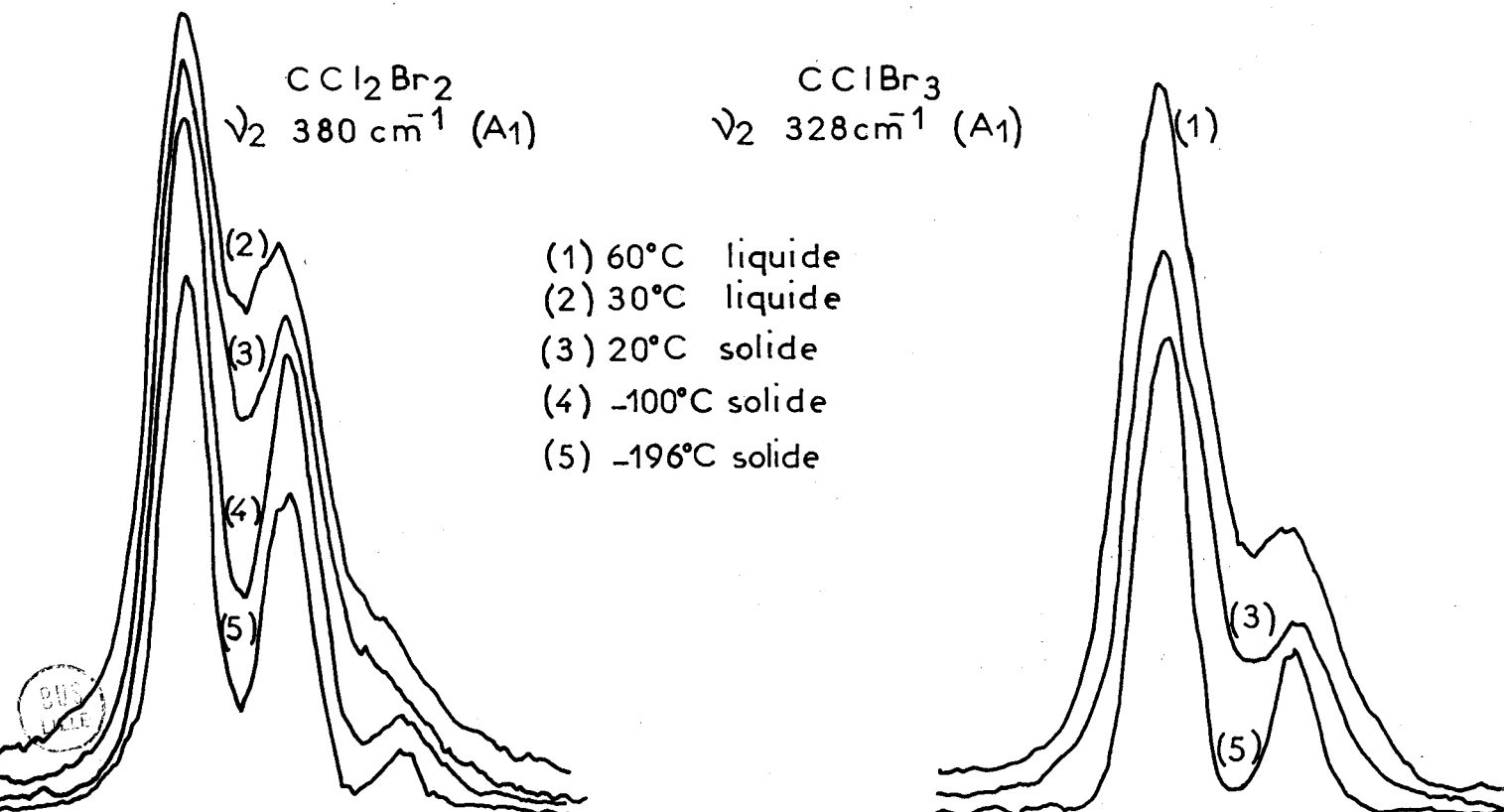
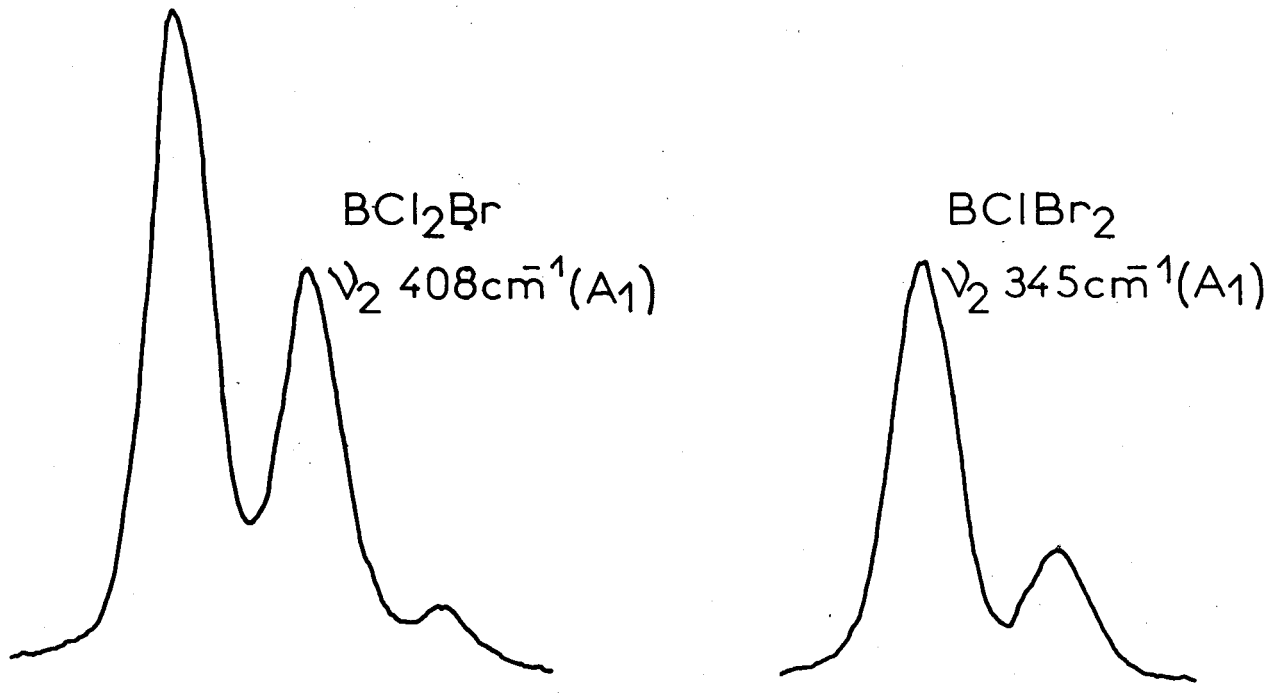


Fig: 29



20°C liquide  
 fente  $\frac{1}{3}\text{cm}^{-1}$   
 $10\text{cm}^{-1}$

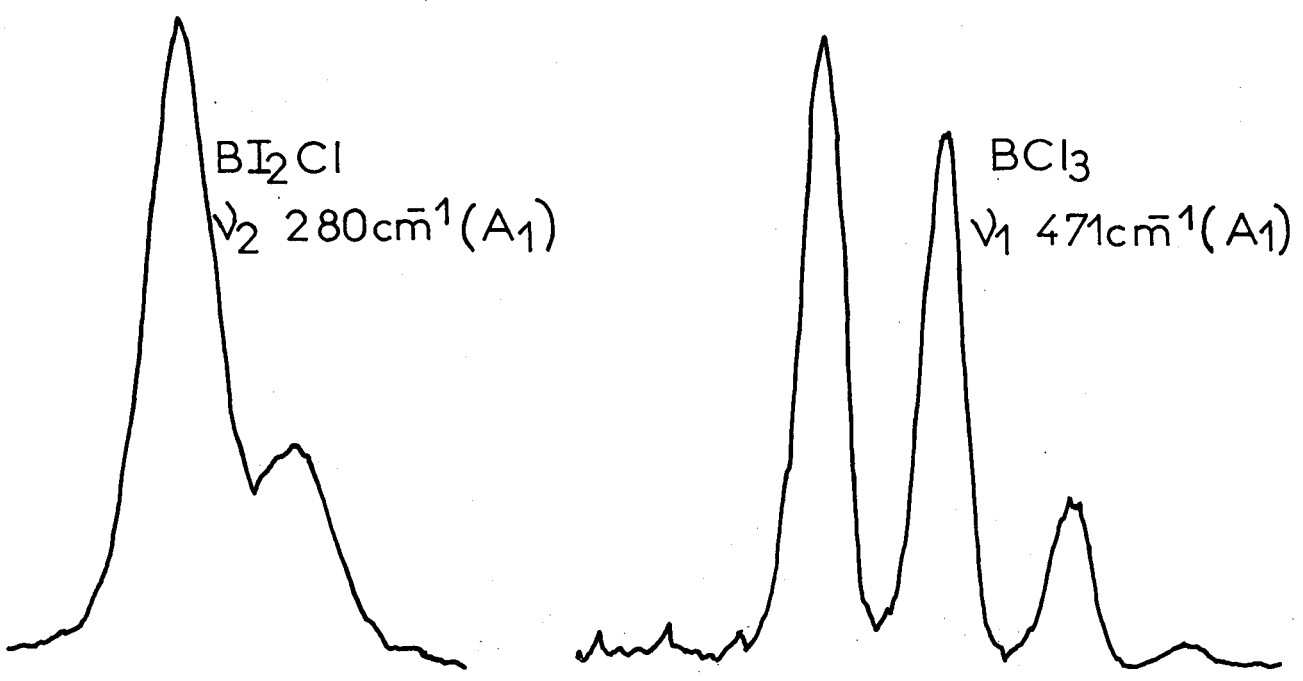


Fig: 30

## CHAPITRE IV

### UTILISATION DES AMPLITUDES MOYENNES DE VIBRATION "OBSERVEES" A LA JUSTIFICATION DE LA VALEUR DU PARAMETRE

Les amplitudes moyennes de vibration ( A.M.V. ) "observées" <sup>147</sup> par diffraction électronique ne l'ont été que pour un très petit nombre d'halogénures, parmi lesquels  $CCL_4$ ,  $SiCl_4$ ,  $GeCl_4$ ,  $TiCl_4$ ,  $SnCl_4$ , composés dont la valeur du paramètre a justement été déduite de l'étude des spectres de vibration d'halogénures mixtes.

Il nous a semblé intéressant de chercher à utiliser ces données supplémentaires à la justification de la valeur du paramètre <sup>148</sup>.

#### I. - RELATION ENTRE A.M.V. ET $p$ .-

Le point de départ est l'équation de CYVIN <sup>39</sup> qui relie amplitudes et fonction potentielle  $| F_{\Sigma} - \epsilon E | = 0$  avec :

$$\epsilon_i = \frac{1}{2} hC\omega_i \coth \left( \frac{h C\omega_i}{2 kT} \right)$$

où  $h$ ,  $C$ ,  $k$ ,  $T$  et  $\omega_i$  sont respectivement la constante de PLANCK, la vitesse de la lumière, la constante de BOLTZMAN, la température absolue et les nombres d'onde.

L'application de cette équation aux molécules penta-atomiques tétraédriques conduit aux expressions :

$$\Sigma_{11} = \frac{\lambda_1 D_1}{F_{11}} \qquad \Sigma_{22} = \frac{\lambda_2 D_2}{F_{22}}$$

$$\Sigma_{34} = \frac{F_{34} |G| (D_3 - D_4) + G_{34} (\lambda_3 D_3 - \lambda_4 D_4)}{\lambda_3 - \lambda_4}$$

$$\Sigma_{44} = \frac{G_{44} (\lambda_3 D_3 + \lambda_4 D_4) - F_{33} |G| (D_3 + D_4) - 2 (G_{44} F_{34} + F_{33} G_{34}) \Sigma_{34}}{G_{44} F_{44} - G_{33} F_{33}}$$

$$\Sigma_{33} = \frac{\lambda_3 D_3 + \lambda_4 D_4 - \Sigma_{44} F_{44} - 2 \Sigma_{34} F_{34}}{F_{33}}$$

avec :

$$\lambda_i = 0,589141 \cdot 10^{-6} \omega_i^2$$

$$D_i = \frac{16,85748}{\omega_i} \coth (0,002412876 \omega_i) \quad \text{à } 298^\circ\text{K}$$

si  $\omega_i$  est en  $\text{cm}^{-1}$  et les éléments de  $G$  en  $u.m.a.$

Les expressions des constantes de force symétriques  $F_{33}$ ,  $F_{34}$  et  $F_{44}$  en fonction de  $p$  ont été données précédemment (Partie III-chapitre 1).

Les A.M.V.  $u_{A-X}$  et  $u_{X..X}$  en  $\overset{\circ}{A}$  sont alors tirées des équations :

$$u_{A-X}^2 = \frac{\Sigma_{11} + 3 \Sigma_{33}}{4} \tag{60}$$

$$u_{X...X}^2 = \frac{2}{3} (\Sigma_{11} + \Sigma_{33}) + \frac{1}{18} (2 \Sigma_{22} + 3 \Sigma_{44}) + \frac{2}{3} \Sigma_{34}$$

Elles ne sont pas indépendantes l'une de l'autre et permettent de déterminer la valeur unique du paramètre  $p$ .

II. - RESULTATS . -

La méthode appliquée aux composés  $CCL_4$ ,  $SiCl_4$ ,  $GeCl_4$ ,  $TiCl_4$  et  $SnCl_4$  en phase gaz conduit à tracer les courbes  $u = f(p)$  (Fig.31). Sur ces courbes nous avons reporté, chaque fois que cela était possible, les valeurs de A.M.V. "observées" vers 298°K par différents auteurs<sup>39,73,147</sup>.

TABLEAU IV-9 A.M.V. OBSERVEES

| $AX_4$   |    | $u_{A-X}(\text{Å})$ | $p$  |    | $u_{X...X}(\text{Å})$ | $p$  |
|----------|----|---------------------|------|----|-----------------------|------|
| $CCL_4$  | 1a | $0,041 \pm 0,005$   | ?    | 1b | $0,054 \pm 0,005$     | ?    |
|          | 2a | $0,0505 \pm 0,002$  | ?    | 2b | $0,0696 \pm 0,001$    | 0,48 |
|          | 3a | $0,058 \pm 0,005$   | ?    | 3b | $0,068 \pm 0,003$     | 0,83 |
|          | 4a | $0,065 \pm 0,002$   | ?    | 4b | $0,067 \pm 0,0005$    | 0,98 |
| =====    |    |                     |      |    |                       |      |
| $SiCl_4$ | 1a | $0,0470 \pm 0,0016$ | 0,70 | 1b | $0,0892 \pm 0,0024$   | 0,73 |
|          | 2a | $0,0471 \pm 0,0025$ | 0,70 | 2b | $0,0856 \pm 0,0025$   | 1,00 |
|          | 3a | 0,0479              | 0,65 | 3b | 0,0905                | 0,59 |
| =====    |    |                     |      |    |                       |      |
| $GeCl_4$ | 1a | $0,0474 \pm 0,003$  | 0,69 | 1b | $0,0979 \pm 0,0033$   | 0,84 |
| =====    |    |                     |      |    |                       |      |
| $TiCl_4$ | 1a | $0,0490 \pm 0,003$  | 0,70 | 1b | $0,1160 \pm 0,0040$   | 0,85 |
| =====    |    |                     |      |    |                       |      |
| $SnCl_4$ | 1a | $0,0494 \pm 0,033$  | 0,76 | 1b | $0,1086 \pm 0,050$    | ?    |
|          | 2a | 0,08                | ?    | 2b | 0,10                  | ?    |
|          | 3a | 0,046               | 0,86 | 3b | $0,060 \pm 0,020$     | ?    |

III. - DISCUSSION . -

Il a été montré que les  $u$  "calculés" à partir des spectres de vibration sont assez peu sensibles aux simplifications, bonnes ou mauvaises, adoptées dans le cadre d'un champ de forces donné<sup>109, 147</sup>, ou même à quelques erreurs dans la matrice  $G$  ou dans l'attribution des fondamentales<sup>149</sup>.



Il était donc assez prévisible que  $u$  varierait relativement peu en fonction d'un paramètre tel que  $p$ . La figure 31, le confirme en particulier pour  $u_{C-Cl}$ ,  $u_{Cl...Cl}^C$  et  $u_{Cl...Cl}^{Si}$ .

A priori, il sera donc malaisé de préciser  $p$  à partir des A.M.V. "observées". Celles-ci sont au mieux connues à 2 à 3  $10^{-3}$  Å près. Cette précision correspond à  $\Delta p \sim \pm 0,1$  autour de la valeur  $p = 0,73$ . La constante de force d'élongation de valence  $f_{AX} = (3p + 1)/4 (\lambda_1/G_{11})$  ne pourrait alors être calculée au mieux qu'à 10% près. Cette précision ne permet pas d'opter pour un champ de forces unique<sup>144, 145</sup>. Pour que les A.M.V. "observées" puissent servir de données supplémentaires pour le calcul des constantes de force, il faudrait qu'elles soient connues avec une incertitude inférieure à 5  $10^{-4}$  Å et surtout, qu'elles ne soient plus sujettes à des erreurs systématiques (cf. tab.3 de la réf.107).

Le tracé des courbes  $u = f(p)$  permet de dépister facilement ces erreurs systématiques et de vérifier si les A.M.V. "observées" sont cohérentes :

- lorsqu'il existe plusieurs A.M.V. "observées" très différentes, il est facile d'éliminer celles qui ne peuvent prendre place sur les courbes, même en utilisant le domaine de confiance :  $CCL_4$  (1a, 1b, 4a),  $SnCl_4$  (1b, 2b, 3b). D'autres restent possibles grâce à ce même domaine :  $CCL_4$  (2a, 3a, 3b, 4b),  $SiCl_4$  (2b),  $GeCl_4$  (1b).

- Les valeurs  $u_{AX}$  et  $u_{X...X}^A$  pour un même composé devraient correspondre à une même valeur de paramètre. Il est visible que ce n'est le cas d'aucun de ces composés et qu'il faut utiliser largement le domaine de confiance pour respecter cette condition.

. - CONCLUSION - .

Les A.M.V.  $u_{A-X}$  confirment la valeur 0,73 du paramètre  $p$ , il semble donc qu'elles soient moins sujettes aux erreurs systématiques que les A.M.V.  $u_{X...X}^A$  entre atomes "non liés" pour lesquelles les domaines de confiance montrent que toute valeur de  $p$  comprise entre 0,4 et 1 (notamment pour  $CCl_4$  et  $SiCl_4$ ) est possible.

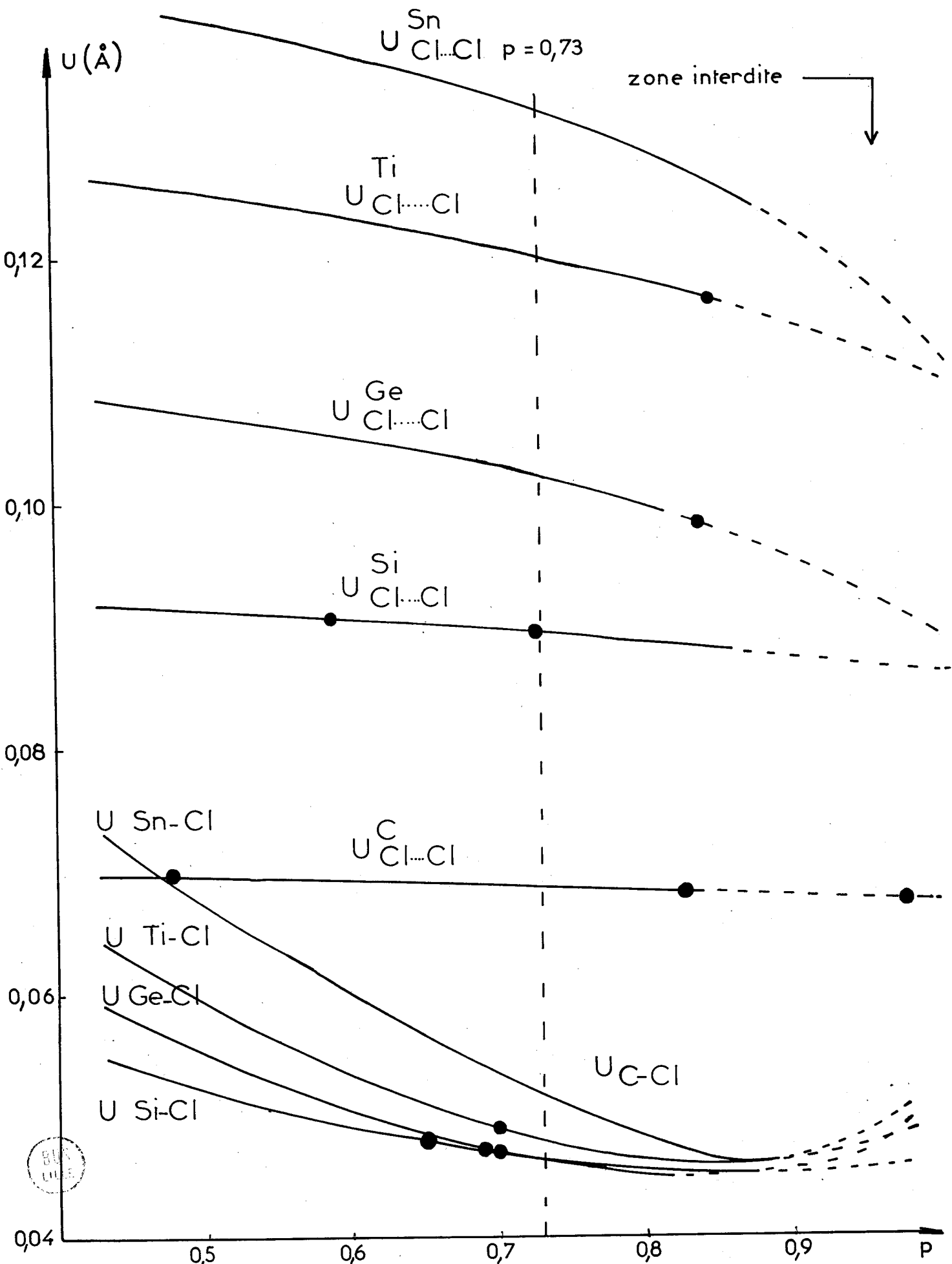


Fig: 31



## CHAPITRE V

### UTILISATION DES CONSTANTES DE CORIOLIS A LA JUSTIFICATION DE LA VALEUR DU PARAMETRE

#### - . INTRODUCTION . -

Dans la fonction donnant l'énergie cinétique d'une molécule intervient un terme d'interaction vibration-rotation dû au couplage de CORIOLIS.

Ce couplage est décrit par un certain nombre de valeurs  $\zeta$ , appelées constantes de CORIOLIS. Pour une molécule donnée, ces constantes peuvent être calculées à priori dans l'approximation harmonique si l'on connaît le champ de forces de la molécule<sup>103</sup>. Elles peuvent être obtenues expérimentalement par l'étude de la structure des bandes de vibration-rotation dans les spectres de gaz<sup>67,63,102</sup>, d'où leur importance comme donnée supplémentaire dans la détermination des constantes de force.

L'utilisation dans ce but en a surtout été faite dans le cas des molécules toupies sphériques. Dans celles-ci le couplage  $F_2 X F_2$  entraîne des séparations parfois importantes entre les maxima

R et P sur les bandes de rotation-vibration des spectres I.R. de gaz. Si le moment d'inertie de la molécule est suffisamment grand, ces séparations sont reliées à la constante de couplage de CORIOLIS par :

$$\Delta\nu_i = 4 \left( \frac{BkT}{hc} \right)^{1/2} (1 - \zeta_i) \quad (61)$$

expression dans laquelle B est la constante de rotation de la molécule, T la température absolue, c la vitesse de la lumière, k et h les constantes de BOLTZMAN et PLANCK.

Pour les molécules AX<sub>4</sub> de symétrie T<sub>d</sub>, les constantes de CORIOLIS sont reliées aux constantes de force par les expressions<sup>109, 110</sup> :

$$\zeta_4 (F_2 \times F_2) = \frac{\mu_X (F_{33} + 2 F_{34} + F_{44})}{\lambda_3 - \lambda_4} - \frac{\lambda_4 + \lambda_3/2}{\lambda_3 - \lambda_4} \quad (62)$$

$$\zeta_3 + \zeta_4 = 0,5$$

TABLEAU IV-10 RESULTATS EXPERIMENTAUX DE BURGER ET RUOFF

|  | SiCl <sub>4</sub> | GeCl <sub>4</sub> | SnCl <sub>4</sub> | TiCl <sub>4</sub> |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| I.R. gaz ν <sub>3</sub>                            | 620,5             | 461               | 408               | 501,5             |
| ν <sub>4</sub>                                     | 222               | 172               | 126               | 136               |
| =====  | =====             | =====             | =====             | =====             |
| Δ <sub>PR</sub> ν <sub>4</sub> (cm <sup>-1</sup> ) | 15,1 ± 0,5        | 10,5 ± 0,5        | 7,0 ± 0,5         | 20,0 ± 0,5        |
| =====  | =====             | =====             | =====             | =====             |
| T (°K)   | 305 ± 5           | 305 ± 5           | 305 ± 5           | 363 ± 1           |

## I. - APPLICATION AUX HALOGENURES - .

Les halogénures où ces séparations  $\Delta_{PR} \nu_4$  ont été mises en évidence sont les chlorures de *Si*, *Ge*, *Ti* et *Sn*<sup>15, 114</sup> et les fluorures de *C*, *Si* et *Ge*<sup>66, 95</sup>.

Puisque la méthode revient à mesurer expérimentalement un écart entre deux maxima *R* et *P*, nous avons cherché à relier directement la valeur de cet écart en  $\text{cm}^{-1}$  à la valeur de notre paramètre *p* à l'aide des équations (61) et (62). Pour cela nous avons utilisé les résultats donnés par BURGER et RUOFF<sup>15</sup>, toutes les conditions expérimentales y étant détaillées (tableau IV-10).

La figure 32 qui résume cette étude montre que la variation de  $\Delta_{PR} \nu_4$  en fonction de *p* est suffisante pour espérer une précision convenable sur la détermination de *p*.

Seule la valeur de  $\Delta_{PR} \nu_4$  ( $\bar{a} \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$  près) observée pour *SiCl<sub>4</sub>* justifie la valeur du paramètre à 0,73. *GeCl<sub>4</sub>* correspond à la valeur maximum que puisse atteindre *p*. *SnCl<sub>4</sub>* conduit à une valeur en principe interdite d'après le critère énergétique<sup>3</sup>.  $\Delta_{RP} \nu_4$  pour *TiCl<sub>4</sub>* ( $20 \text{ cm}^{-1}$ ) correspond à une valeur aberrante.

## II. - DISCUSSION . -

Ces quatre valeurs de  $\Delta_{PR} \nu_4$  observées par les mêmes auteurs et avec le même appareillage, montrent la difficulté actuelle à se servir du couplage de CORIOLIS à la détermination des constantes de force.

Parmi les causes d'erreur citons :

- l'imprécision importante sur la constante de rotation de la molécule par suite de celle commise sur la longueur des liaisons ;

- l'influence des bandes chaudes sur les contours des bandes de vibration-rotation ;

- les effets isotopiques dus au chlore sur la largeur des raies ;

- la présence de rotateurs asymétriques dus à ces substitutions isotopiques<sup>96</sup>. Par exemple  $\text{Sn}^{37}\text{Cl}_3^{35}\text{Cl}$  ne peut être considéré comme une toupie sphérique si l'on détermine le paramètre d'asymétrie<sup>80</sup>  $K = \frac{2B - A - C}{A - C}$ .

En général on considère que les données expérimentales sont cohérentes si les séparations  $\Delta\nu_3$  et  $\Delta\nu_4$  conduisent à des valeurs  $\zeta_3$  et  $\zeta_4$  qui satisfont à la règle de la somme, soit  $\zeta_3 + \zeta_4 = 0,5$  pour ce type de molécule<sup>97</sup>.

Ceci entraîne la relation :

$$\Delta\nu_3 + \Delta\nu_4 = 6 \left( \frac{BkT}{hc} \right)^{1/2}$$

Or l'étude des fluorures où ces deux écarts ont pu être mesurés expérimentalement, montre que cette règle n'est que grossièrement vérifiée :

|                | $\Delta\nu_3$ | $\Delta\nu_4$ | $\zeta_3$ | $\zeta_4$ | $\Sigma\zeta$ | Référence |
|----------------|---------------|---------------|-----------|-----------|---------------|-----------|
| $\text{CF}_4$  | 4,6           | 34,4          | 0,82      | - 0,35    | 0,47          | 25        |
| $\text{SiF}_4$ | 11            | 24            | 0,49      | - 0,12    | 0,37          | 95        |
| $\text{GeF}_4$ | 16            | 13            | 0,20      | 0,35      | 0,55          | 95        |

- Remarque - BURGER et RUOFF<sup>15</sup> ont observé une séparation PR sur la raie  $\nu_3$  de  $\text{SnCl}_4$  de  $8 \text{ cm}^{-1}$ . Ceci entraînerait  $\zeta_4 + \zeta_3 = 0,35 + 0,26 = 0,61 \dots$

### III. - CONCLUSION . -

L'imprécision sur la mesure de  $\Delta\nu_{PR}$  dans les spectres I.R. des molécules étudiées nous a incité à essayer d'utiliser la

spectroscopie Raman-Laser à l'étude de ces phénomènes. Les structures de bandes sont plus complexes qu'en I.R., par suite de règles de sélection différentes et d'un plus grand nombre de branches de rotation<sup>102</sup>. Nos premiers essais en collaboration avec A.CHAPPUT en témoignent (Fig.33). Les spectres étaient obtenus en utilisant un spectrographe à grand pouvoir de résolution, un laser à Argon et une cuve à gaz à haute résolution<sup>28</sup>. Il semble possible de les améliorer en utilisant un interféromètre de FABRY-PERROT.



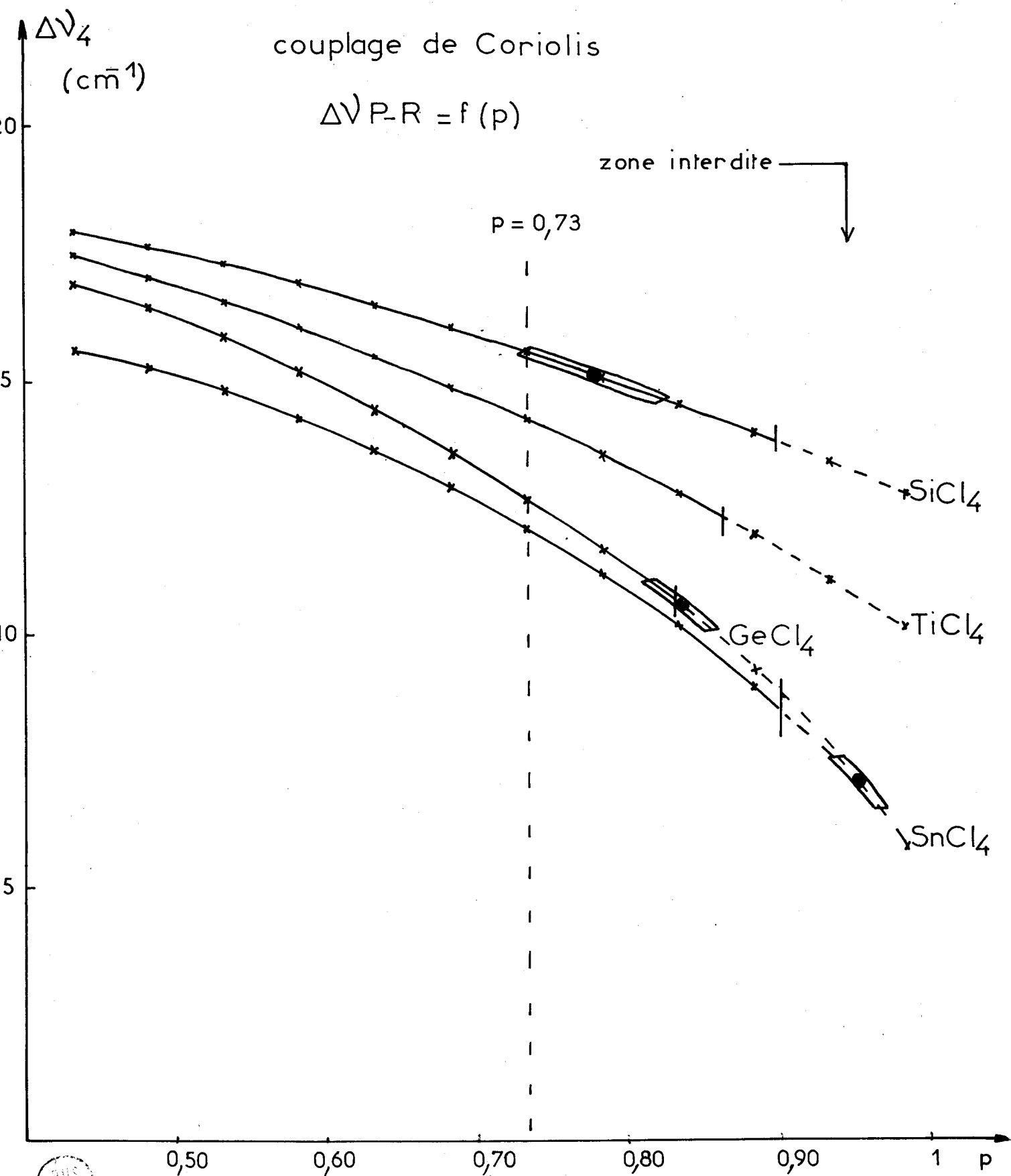


Fig:32



Spectre Raman de  $\text{SnCl}_4$  vapeur

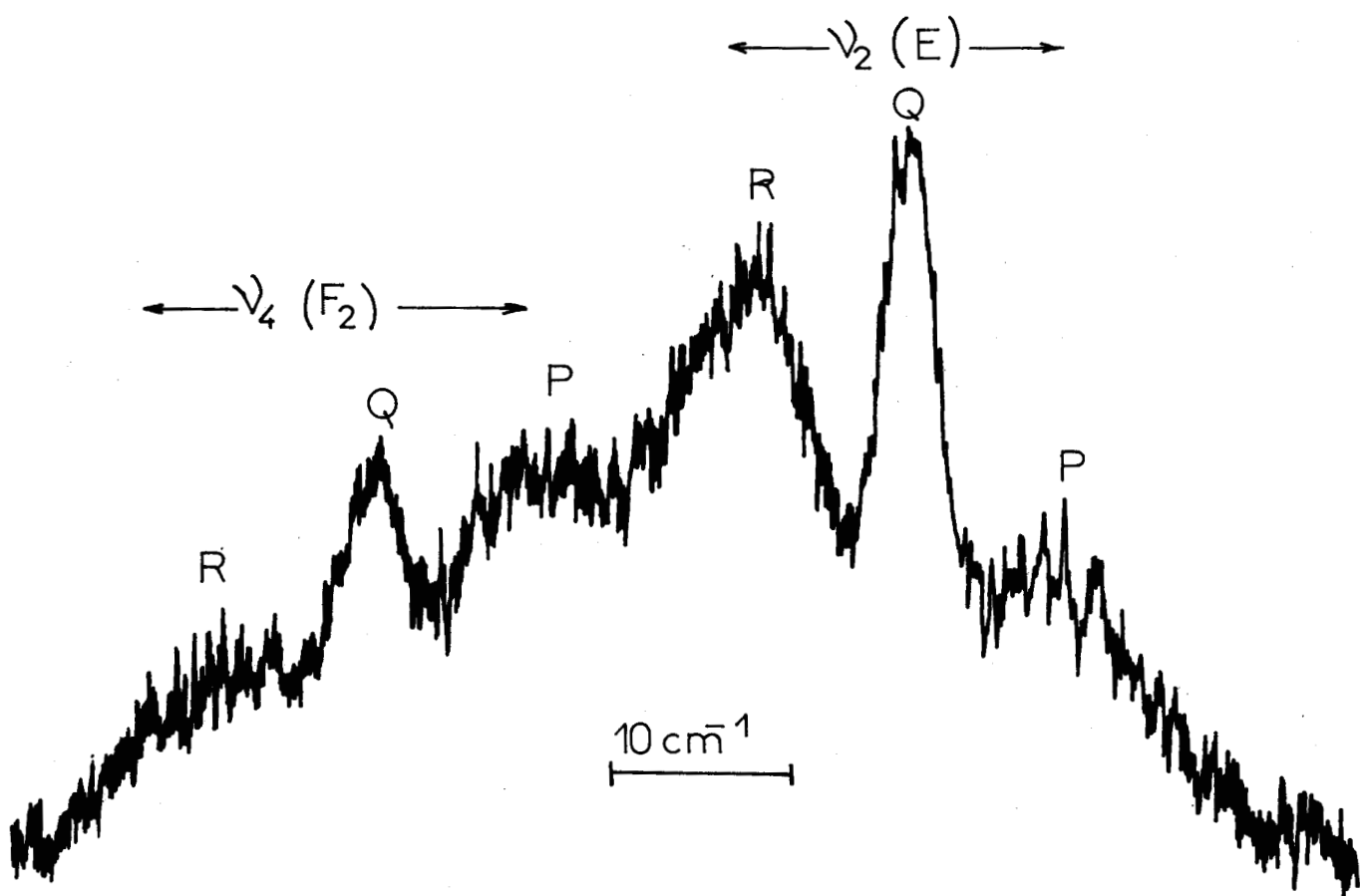


Fig: 33

## CHAPITRE VI

### CAUSES D'ERREUR DE LA METHODE ET EXTENSION AUX FLUORURES

#### I. - VALIDITE DE LA METHODE - .

##### A. - Erreurs sur la mesure des nombres d'onde :

Notre méthode revient à calculer les fréquences des halogénures mixtes à partir de celles des halogénures simples et à comparer les valeurs calculées à celles observées. Les premières sources d'erreur sont donc celles inhérentes à la mesure des nombres d'onde. Parmi celles-ci, citons :

1. - Des erreurs de mesure sur les fondamentales des halogénures simples ou des erreurs d'attribution sur celles des halogénures mixtes. Des exemples de telles erreurs ont été traitées précédemment (cas de la  $\nu_2$  de  $CBr_4$  et des dégénérescences accidentelles dans  $CCLBr_3$  et  $SiClBr_3$  ).

2. - Des difficultés de mesure précise pour des raies de faible intensité et de largeur très importante : cas des vibrations de valence antisymétrique<sup>18</sup>.

3 . - Des déplacements de raies dus à des effets de solvant ou de changements de phase. Ainsi la plupart des bromures ou iodures simples sont solides à la température ordinaire, alors que les chlorobromures ou chloriodures se retrouvent généralement en solution. Il est d'ailleurs symptomatique que les meilleurs résultats aient été obtenus pour les chlorobromométhanes, composés bien isolables et où il n'y a donc pas d'effet de solvant.

Il semble que l'effet de solvant agisse comme une élévation de température essentiellement vis-à-vis des fréquences d'élongation. Les électronégativités des atomes A et X peuvent produire une attraction entre l'atome positif A d'une molécule et l'halogène X négatif d'une autre molécule voisine, interaction représentée par  $A-X^- \dots A^+ - X$ . Ces forces électrostatiques accroissent la longueur de la liaison A - X, d'où une diminution de la constante de force  $k_{A-X}$ , celle-ci étant inversement proportionnelle au carré de la distance interatomique<sup>14</sup>. Le nombre de molécules de même espèce proches voisines diminue avec la présence du solvant d'où une augmentation du nombre d'onde des fréquences d'élongation.

Des effets de solvant sur les composés étudiés ont été facilement mis en évidence par l'utilisation d'une platine Raman à double faisceau<sup>154</sup>.

#### B . - *Limites théoriques :*

Les limites théoriques de la méthode semblent essentiellement dues aux faits suivants :

1. - Nous n'avons pas tenu compte de l'anharmonicité des fréquences de vibration qui peut différer entre les halogénures simples et mixtes.

2. - La possibilité de transférer les constantes de force d'un halogénure à l'autre est certainement une hypothèse trop restrictive. En effet l'abaissement de symétrie lors du passage d'un halogénure simple à un halogénure mixte apporte de légères vibrations dans les longueurs de liaison et les angles entre liaisons comme le montrent les quelques valeurs trouvées dans les chlorofluorures<sup>78</sup>.

|  | $\text{CCl}_4$ | $\text{CCl}_3\text{F}$ | $\text{CClF}_3$   | $\text{CF}_4$ |
|--|----------------|------------------------|-------------------|---------------|
| $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$ | $109^\circ$    | $113^\circ \pm 3$      | -                 | -             |
| $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{F} \\ \diagdown \text{F} \end{array}$   | -              | -                      | $108,6 \pm 0,4$   | $109^\circ,5$ |
| $r_{\text{C-Cl}} (\text{Å})$   | $1,766$        | $1,76 \pm 0,02$        | $1,751 \pm 0,004$ | -             |
| $r_{\text{C-F}} (\text{Å})$  | -              | $1,44 \pm 0,04$        | $1,328 \pm 0,02$  | $1,36$        |

3. - Le paramètre choisi semble en fait assez peu sensible aux variations des fréquences dans les halogénures mixtes. Dans la plupart des molécules étudiées, nous aurions pu prévoir les fréquences des halogénures mixtes avec une approximation suffisante dans une zone de  $\pm 0,10$  autour de la valeur choisie du paramètre. Cette valeur de 0,73 semble cependant correspondre à la meilleure valeur moyenne pour une cinquantaine d'halogénures mixtes non fluorés étudiés.

## II. - EXTENSION AUX FLUORURES . -

Pour chercher les limites de la méthode, son application aux chlorofluorures et bromofluorures semble constituer le meilleur test, car ces composés réunissent toutes les difficultés précédentes. Les plus connus sont ceux du bore, silicium et carbone. A la température ordinaire, les fluorures simples sont alors tous gazeux, les chlorures et bromures étant liquides ou solides. Les fluorures mixtes sont indifféremment liquides ou gazeux. La valeur des fréquences expérimentales diffère beaucoup suivant les auteurs. ( Citons par exemple les  $\nu_3$  de  $CF_4$  (gaz) et  $SiF_4$ (gaz) variant respectivement de 1 265 à 1 283  $cm^{-1}$  et 1 010 à 1 032  $cm^{-1}$ .

Trois types de calcul ont été effectués :

$$(1) \quad p_X = p_F = 0,73$$

$$(2) \quad p_X = 0,73 \text{ avec } p_F \text{ variant de } 0,4 \text{ à } 1$$

$$(3) \quad p_X = p_F \text{ variant de } 0,4 \text{ à } 1$$

Bien que les résultats soient beaucoup moins probants que dans les halogénures mixtes non fluorés, il semble que ce soit le calcul (3) qui conduise à l'erreur moyenne la plus faible pour une valeur de  $p$  qui diffère de 0,73, mais qui correspond sensiblement au minimum de l'énergie de point zéro, laquelle est assez sensible à la valeur de  $p$  dans les fluorures mixtes (Fig.34).

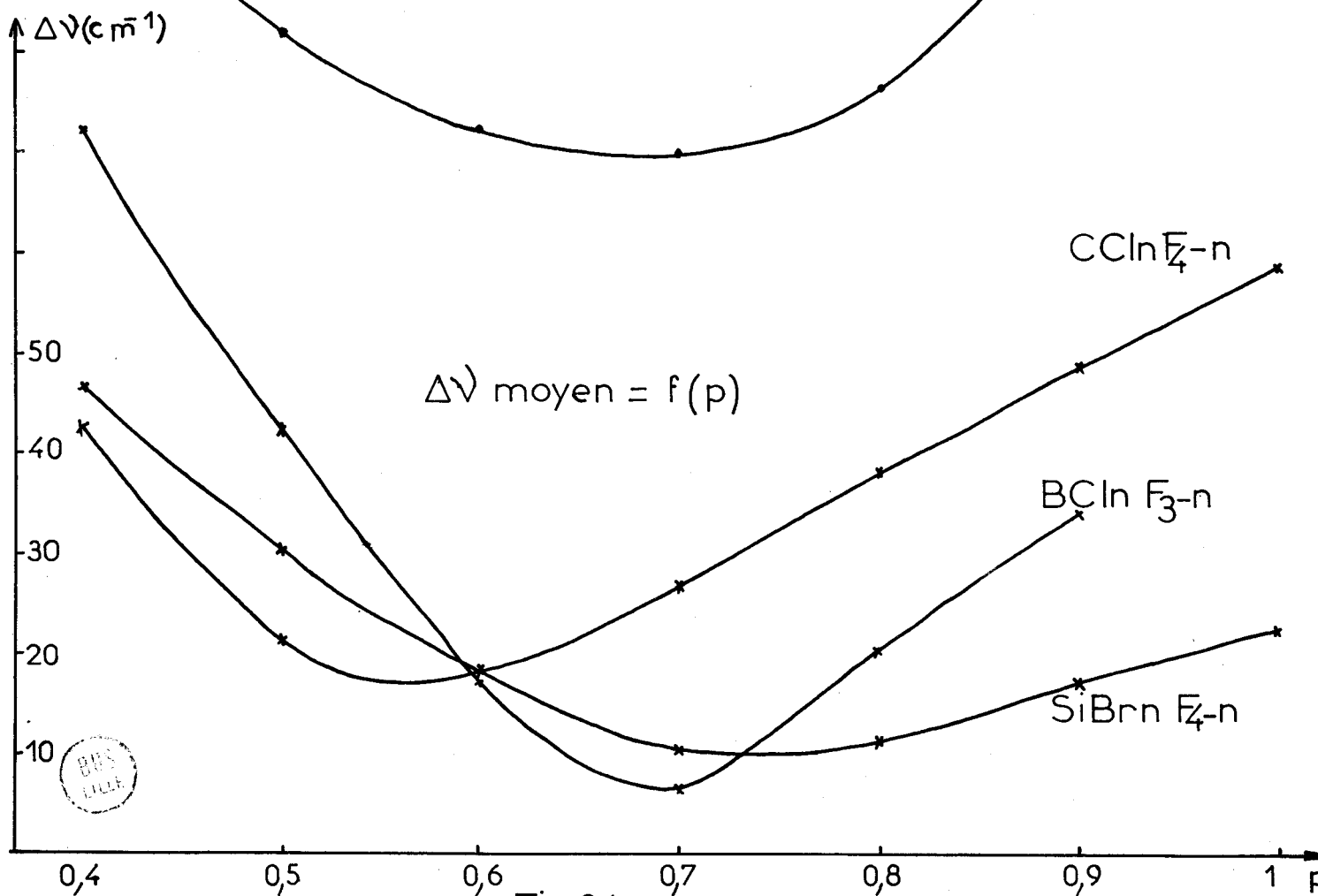
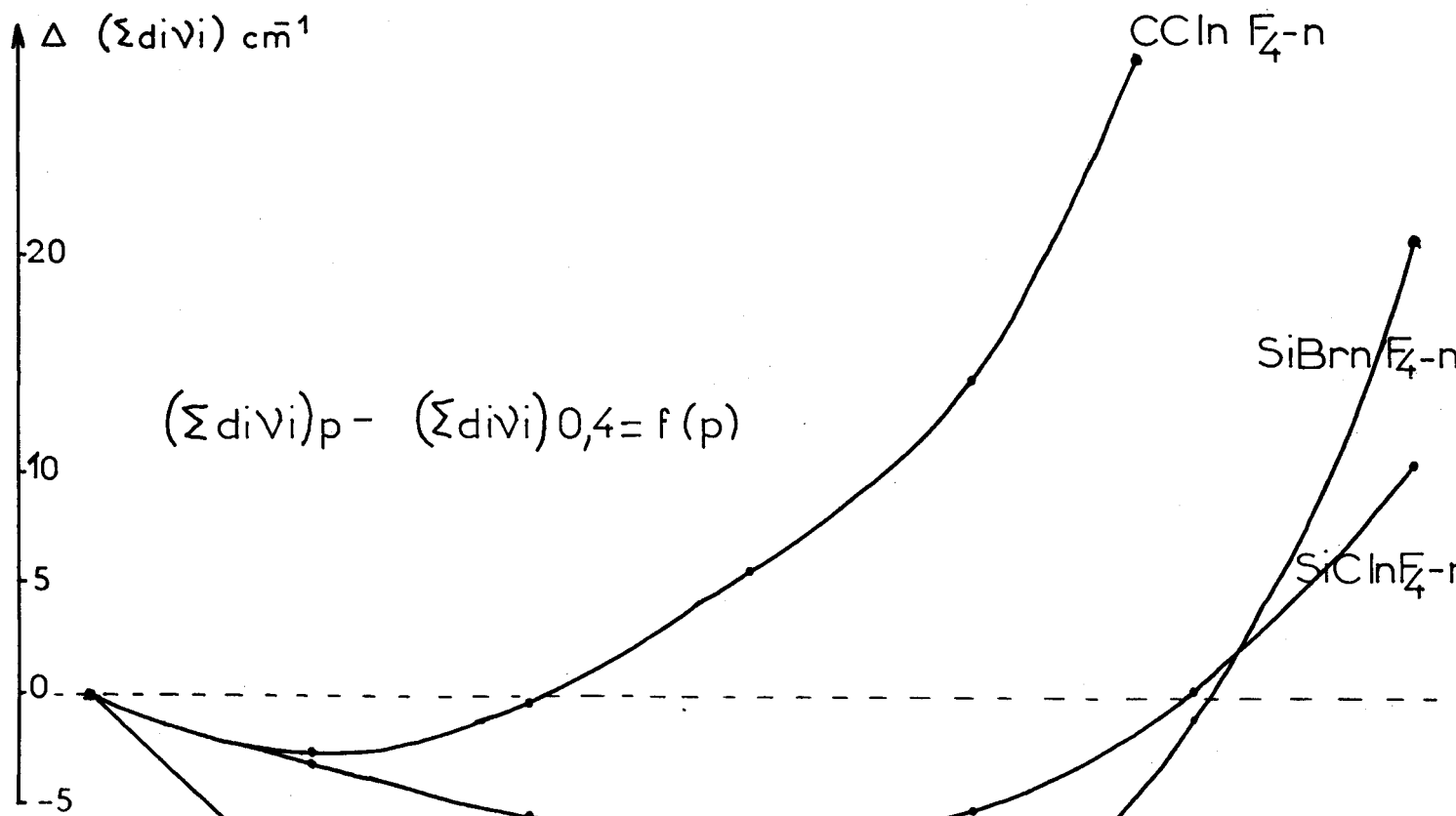


Fig:34



A. - Fluorures de Bore . -

Les résultats obtenus sont comparables à ceux de WOLFE et HUMPHREY<sup>153</sup> : l'erreur moyenne minimum calculée pour  $p = 0,70$  vis-à-vis du nombre de fondamentales effectivement observées est de  $6,9 \text{ cm}^{-1}$  dans les chlorofluorures et  $8,9 \text{ cm}^{-1}$  dans les bromofluorures.

TABLEAU IV-11

FLUORURES DE BORE (<sup>11</sup>B)

|                    |       | $\nu_1(A_1)$ | $\nu_2(A_1)$ | $\nu_3(A_1)$ | $\nu_4(B_1)$ | $\nu_5(B_1)$ |
|--------------------|-------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| BF <sub>2</sub> Cl | calc. | 1244,9       | 685,7        | 417,1        | 1426,3       | 365,8        |
|                    | obs.  | 1242         | 696          | 427          | 1421         | 366          |
| BFCl <sub>2</sub>  | calc. | 1327,3       | 556,5        | 277,2        | 988,0        | 369,4        |
|                    | obs.  | 1312         | (565)        | (271)        | 993          | (338) ?      |
| BF <sub>2</sub> Br | calc. | 1224,8       | 626,2        | 335,3        | 1420,4       | 326,9        |
|                    | obs.  | 1208         | 632          | 345          | 1417         | (333)        |
| BFBr <sub>2</sub>  | calc. | 1313,0       | 420,9        | 176,7        | 874,5        | 302,7        |
|                    | obs.  | 1302         | 424          | (180)        | 862          | (307)        |

N.B. - Les fondamentales estimées par l'étude des harmoniques ou des raies de combinaison sont mises entre parenthèses.

B. - Fluorures de Silicium . -

Les spectres Raman des chlorofluorures de silicium ont été publiés récemment par deux groupes de chercheurs<sup>44, 77</sup>. Le calcul permet facilement de choisir les valeurs les plus probables des fondamentales dont plusieurs attributions diffèrent.



Le tableau IV-12 montre que si l'étude en lumière polarisée a permis l'attribution immédiate des fréquences appartenant aux espèces  $A_1$ , il n'en a pas été de même pour celles des espèces  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  de  $SiCl_2F_2$  où les inversions sont faciles sans analyse en coordonnées normales.

Ainsi le calcul a montré qu'il fallait s'attendre à une dégénérescence accidentelle entre les  $\nu_3$  et  $\nu_5$  de  $SiClF_3$ . La fréquence  $\nu_2(E)$  de  $SiF_4$  ( $268 \text{ cm}^{-1}$ ) pouvant être attribuée à tort.

D'autres contradictions entre les spectres s'expliquent tout aussi facilement : les premiers auteurs<sup>44</sup> ne semblent pas avoir observé de raies de chlorofluorures à partir de  $950 \text{ cm}^{-1}$ , sans doute par suite de la présence de la raie très large correspondant à la  $\nu_3(F_2)$  de  $SiF_4$  dans cette zone. Les seconds auteurs<sup>77</sup> semblent avoir confondu la  $\nu_4(E)$  de  $SiFCl_3$  avec la raie de combinaison  $\nu_2 + \nu_5$ .

Le calcul des fréquences des bromofluorures de silicium donnerait pour  $p = 0,700$  une erreur moyenne minimum de  $9,9 \text{ cm}^{-1}$  sur 20 fréquences effectivement observées<sup>64</sup>.

### C. - Fluorures de Carbone . -

Le tableau IV-13 montre, dans le cas des chlorofluorures la difficulté d'optimiser la valeur du paramètre bien que chacune des fréquences expérimentales corresponde à une valeur de  $p$  comprise entre 0,4 et 1.

Les résultats obtenus pour  $p = 0,7$  sont acceptables sauf pour les fréquences élevées qui caractérisent la présence des atomes de fluor dans la molécule. Les fréquences des vibrations de valence  $\nu_{C-F} > 1000 \text{ cm}^{-1}$  sont très sensibles à la valeur de  $p$  et correspondraient plutôt à  $p < 0,6$ .

Nous sommes donc dans un cas où les constantes de force ne sont pas transférables d'un halogénure à l'autre. Cette propriété ne peut en effet se concevoir que dans des molécules dont les liaisons sont de nature essentiellement covalente<sup>135</sup> et l'électronégativité de l'atome de fluor perturbe fortement celle-ci.

Ceci est confirmé par les calculs effectués a priori à partir de chaque molécule par CLEVELAND et ses collaborateurs<sup>33</sup>. En appelant  $\Delta f_{C-Cl}$  la différence maximum sur la constante de force  $f_{C-Cl}$  entre  $CCl_4$  et les chlorobromométhanes, ces auteurs obtenaient :

$$\frac{\Delta f_{C-Cl}}{f_{C-Cl}} = \frac{0,192}{3,458} \text{ soit } 5,5 \%$$

Et dans le cas de  $f_{C-F}$  entre  $CF_4$  et les chloro fluorures :

$$\frac{\Delta f_{C-F}}{f_{C-F}} = \frac{1,301}{6,246} \text{ soit } 21 \%$$

On obtiendrait des résultats semblables dans les bromofluorures de carbone.

Il semble cependant que même dans ces conditions, l'application de la méthode puisse se révéler utile pour obtenir une matrice  $F$  approchée qui servirait de base à un processus itératif.

- Remarques -

1. - La valeur du paramètre  $p = 0,73$  donne pour les constantes de force de  $BF_3$  des valeurs équivalentes à celles calculées par LINDEMAN et WILSON<sup>99</sup>, DUNCAN<sup>65</sup> ou MCKEAN<sup>87</sup> qui utilisaient des données supplémentaires : effets isotopiques  $^{10}B - ^{11}B$  ou constantes d'interaction vibration-rotation de CORIOLIS.

| $BF_3$   | LINDEMAN | DUNCAN            | McKEAN  | $p = 0,730$ |
|----------|----------|-------------------|---------|-------------|
| $F_{33}$ | 6,419    | $6,52 \pm 0,20$   | 6,3808  | 6,443       |
| $F_{34}$ | - 0,275  | $-0,31 \pm 0,07$  | -0,2681 | -0,282      |
| $F_{44}$ | 0,525    | $0,515 \pm 0,015$ | 0,5248  | 0,524       |

2. - Les constantes de force de  $CF_4$  déterminées par CHALMERS et McKEAN<sup>25</sup> à partir de l'effet isotopique  $^{12}C - ^{13}C$  correspondent à la valeur  $p = 0,70$ .

TABLEAU IV-12 CHLOROFLUORURES DE SILICIUM

|   | Liq.<br>(réf. 44) | Sol.<br>(réf. 77) | Liq.<br>(réf. 77) | Gaz.  | $\nu$ calculée<br>(p = 0,70) | Valeur observée la<br>plus probable (Liq.) |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|-------|------------------------------|--|
| <b><math>\text{SiFCl}_3</math></b>          |                   |                   |                   |       |                              |  |
| $\nu_1 (A_1)$                               | 945 P             | 946               | 940 P             | 947 P | 939,7                        | 945  |
| $2 \nu_1 (A_1)$                             | -                 | 935               | 918 P             | 916 P | -                            | -  |
| $\nu_4 (E)$                                 | 623               | 640 ?             | 646 ?             | 638 ? | 626,7                        | 626  |
| $\nu_2 + \nu_5$                             | -                 | 620               | 626               | -     | -                            | -  |
| $2\nu_3$                                    | -                 | 476               | 473               | 477   | -                            | -  |
| $\nu_2 (A_1)$                               | 464 P             | 467               | 463 P             | 464 P | 464,1                        | 464  |
| $\nu_5 (E)$                                 | 278               | 278               | 276               | 283   | 284,4                        | 278  |
| $\nu_3 (A_1)$                               | 236 P             | 238               | 235 P             | 240 P | 241,7                        | 236  |
| $\nu_6 (E)$                                 | 164               | 168               | 165               | 166   | 167,2                        | 165  |
| =====                                       |                   |                   |                   |       |                              |  |
| <b><math>\text{SiF}_2\text{Cl}_2</math></b> |                   |                   |                   |       |                              |  |
| $\nu_6 (B_1)$                               | 658 ?             | 964               | 985               | 987   | 977,8                        | 985  |
| $\nu_1 (A_1)$                               | 908 P             | 897               | 906 P             | 915 P | 918,3                        | 908  |
| $\nu_8 (B_2)$                               | 563 ?             | 658               | 650               | 638   | 647,3                        | 650  |
| $\nu_2 (A_1)$                               | 522 P             | 517               | 517 P             | 520 P | 519,5                        | 520  |
| $\nu_3 (A_1)$                               | 325 P             | 320               | 322 P             | 324 P | 325,0                        | 325  |



TABLEAU IV-12 (suite)

|                                      | Liq.<br>(réf.44) | Sol.  | Liq.<br>(réf. 77) | Gaz   | $\nu$ calculée<br>(p = 0,70) | Valeur observée &<br>plus probable (Liq.) |
|--------------------------------------|------------------|-------|-------------------|-------|------------------------------|---|
| <i>SiF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></i> |                  |       |                   |       |                              |   |
| $\nu_9$ (B <sub>2</sub> )            | 282 ?            | 214 ? | } 210 ?           | 210 ? | 311,3                        | 314                                       |
|                                      |                  | 206 ? |                   |       |                              |   |
| $\nu_7$ (B <sub>1</sub> )            | 314 ?            | 314 ? | 307 ?             | 303 ? | 291,0                        | 282                                       |
| $\nu_5$ (A <sub>2</sub> )            | 218              | 273 ? | 275 ?             | 279 ? | 217,6                        | 218                                       |
| $\nu_4$ (A <sub>1</sub> )            | 173 P            | 176   | 176 P             | 174 P | 177,7                        | 175                                       |
| =====                                |                  |       |                   |       |                              |   |
| <i>SiF<sub>3</sub>Cl</i>             |                  |       |                   |       |                              |   |
| $\nu_4$ (E)                          | 920 ?            | 985   | -                 | 1044  | 993,1                        | 995                                       |
| $\nu_1$ (A <sub>1</sub> )            | 878 P            | 876   | +                 | 878 P | 881,9                        | 878                                       |
| $\nu_2$ (A <sub>1</sub> )            | 595 P            | 591   | -                 | 593 P | 587,7                        | 595                                       |
| $\nu_5$ (E)                          | 270 ?            | 255 ? | -                 | -     | 354,1                        | } 350                                     |
| $\nu_3$ (A <sub>1</sub> )            | 350 P            | 347   | -                 | 351 P | 339,4                        |   |
| $\nu_6$ (E)                          | 225              | 223   | -                 | 222   | 230,5                        | 225                                       |

N.B. Les erreurs d'attribution sont signalées par ?

TABLEAU IV-13 FREQUENCES DES CHLOROFLUOROMETHANES ( $\rho_x = \rho_y$ )

| Observées ( $\text{cm}^{-1}$ )                          | 0,4            | 0,5        | 0,6          | 0,7   | 0,8   | 0,9          | 1            |
|---|----------------|------------|--------------|-------|-------|--------------|--------------|
| <b><math>\text{CCl}_2\text{F}_2</math><sup>31</sup></b> |                |            |              |       |       |              |              |
| 1 098   | ← 1 111        | 1 127      | 1 137        | 1 144 | 1 150 | 1 153        | 1 155        |
| 667   | 785            | 699        | 674 ↔        | 653   | 636   | 623          | 612          |
| 458   | 471            | <b>431</b> | <b>446</b> ↔ | 459   | 471   | 482          | 493          |
| 262   | 270            | 267        | 266          | 264   | 263 ↔ | 262          | 260          |
| 322   | 332            | 332        | 332          | 332   | 332   | 332          | 332          |
| 1 167   | 1 090          | 1 164 ↔    | 1 215        | 1 254 | 1 285 | <b>1 311</b> | <b>1 332</b> |
| (473)   | 521            | 489 ↔      | 470          | 457   | 448   | 439          | 431          |
| 923   | 1 001          | 934 ↔      | 884          | 842   | 806   | 777          | 752          |
| 433   | 372            | 398        | 419 ↔        | 438   | 456   | 473          | 490          |
| <b><math>\text{CCl}_3\text{F}</math><sup>157</sup></b>  |                |            |              |       |       |              |              |
| 1 068   | 1 037 ↔        | 1 111      | 1 160        | 1 197 | 1 227 | 1 251        | 1 270        |
| 536   | <del>582</del> | 555        | 541 ↔        | 532   | 526   | 522          | 519          |
| 351   | 375            | 368        | 363          | 359   | 356   | 352 ↔        | 347          |
| 836   | 892            | 856 ↔      | 829          | 807   | 789   | 775          | 763          |
| 398   | 368            | 385        | 398 ↔        | 409   | 418   | 426          | 434          |
| 245   | 247            | 246        | 245 ↔        | 245   | 244   | 244          | 243          |
| <b><math>\text{CClF}_3</math><sup>32</sup></b>          |                |            |              |       |       |              |              |
| 1 102   | 1 171          | 1 127 ↔    | 1 098        | 1 076 | 1 060 | 1 048        | 1 038        |
| 783   | 829            | 802 ↔      | 776          | 750   | 726   | 704          | 684          |
| 478   | 390            | 418        | 442          | 465 ↔ | 486   | 507          | 528          |
| 1 210   | 1 181 ↔        | 1 219      | 1 245        | 1 265 | 1 282 | 1 295        | 1 306        |
| 560   | 598            | 584        | 576          | 570   | 566   | 562 ↔        | 559          |
| 356   | 363            | 361        | 359          | 358 ↔ | 356   | 355          | 354          |

N.B. La zone des fréquences observées est indiquée par ↔



## CHAPITRE VII

### COMPARAISON DE LA VALEUR DU PARAMÈTRE AVEC LES DIVERS CHAMPS DE FORCES EXISTANTS

Nous avons comparé la valeur de 0,73 proposée pour le paramètre à celle prévue par l'application de différents champs de forces aux nombreux halogénocomplexes  $AX_4$  de structure tétraédrique dont les fréquences de vibration sont connues.

Les champs de forces simplifiés pour lesquels "l'inverse d'un problème de valeurs propres" revient à résoudre un système où il y a moins d'inconnues que d'équations ont été éliminés à priori, puisque aucun ne permet de retrouver exactement les fréquences expérimentales (champs de forces I à VI de la référence<sup>145</sup>).

Les champs de forces de valence généralisés (C.F.V.G.) modifiés pour présenter autant d'équations que d'inconnues sont<sup>143</sup> :

- Celui modifié par UHLIG (CFVGU) basé sur la simplification  $\delta_{t\alpha} - \delta'_{t\alpha} = 0$ , simplification qui n'est pas toujours possible (cas de  $CF_4$ ,  $CCL_4$ ,  $CBr_4$ , et  $CI_4$ ).

- Celui modifié par MEISTER et CLEVELAND (CFVGM) défini par  $\delta_{tt} = 0$ . Ce champ de forces <sup>qui</sup> correspondrait à une valeur  $p = 1$  ne semble jamais respecter le critère énergétique puisque  $p_{max} < 1$  sur les 50 halogéno-complexes du tableau IV-14.

- Celui modifié par PISTORIUS (CFVGP) dans lequel la valeur de  $\delta_{tt}$  est celle obtenue en identifiant terme à terme les deux éléments  $F_{33}$  des champs UREY-BRADLEY simple (CFUBS) et de valence généralisé (CFVG), soit  $\delta_{tt} = 4/3F$ . Ici encore cette simplification ne peut s'appliquer aux halogénures de carbone, la valeur de  $p$  obtenue n'entrant pas dans son domaine d'existence.

Ces trois champs (IX, X, XI de la référence<sup>144</sup>) qui ne peuvent s'appliquer aux halogénures de carbone sont à éliminer de notre comparaison.

Les champs de forces et modèles qui semblent respecter le critère énergétique sont :

- . Le champ de forces UREY-BRADLEY
- . Le champ de forces de valence orbitalaire modifié (CFVOM)
- . Les méthodes itératives de FADINI et des pas logarithmiques (MPL).
- . Le modèle défini à partir de la valeur minimum de  $F_{44}$ .

Ce modèle a été utilisé par de nombreux auteurs<sup>110, 115, 137</sup> sous différentes définitions qui se révèlent à l'analyse toutes équivalentes :  $\Sigma_{33}$  minimum,  $L_{34} = 0$ ,  $(GF)_{34} = 0$ , sans couplage énergétique...



Ce modèle correspondrait à la valeur maximum ( $p_{max}$ ) que puisse atteindre  $p$  d'après le critère énergétique.

Le tableau IV-14 résume cette comparaison pour 50 halogénocomplexes  $AX_4$  de structure supposée tétraédrique. Ceux-ci sont classés suivant le groupe de l'atome central A dans le tableau périodique :

- Le groupe II comprend 8 représentants : 1 ion  $AX_4^{2-}$  (II<sub>A</sub>) et 7 ions  $AX_4^{2-}$  (II<sub>B</sub>)
- Le groupe III comprend 13 ions  $AX_4^-$  (III<sub>A</sub>).
- Le groupe IV comprend 22 molécules  $AX_4$ .
- Le groupe V comprend 5 ions  $AX_4^+$  (V<sub>A</sub>) et 1 molécule (V<sub>B</sub>)
- Le groupe VIII, l'ion  $FeCl_4^-$ .

Pour chaque halogénocomplexe on donne :

- Colonne 1 : la valeur de  $a = \left| \frac{G_{34}}{(G_{33} G_{44})^{1/2}} \right|$

$a$  est fonction des masses atomiques  $m_A$  et  $m_X$  et définit les systèmes faiblement et fortement couplés<sup>127</sup>.

- Colonnes 2 et 3 :  $p_{min}$  ( $= p_B$ ) correspondant à  $F_{34}$  minimum et  $p_{max}$  ( $= p_C$ ) correspondant à  $F_{44}$  minimum.

- Les colonnes 4,5, 6, 7 donnent la valeur du paramètre déduite des constantes de force calculées par différents auteurs<sup>91,108, 145</sup> dans le cadre des champs de forces et modèles CFVOM, FADINI et MPL,CFUB.

Les valeurs suivies d'un point d'interrogation ?

indiquent que le signe de certaines des constantes de force calculées est en contradiction avec celui attendu d'après la définition du champ de forces utilisé<sup>145</sup>. Ainsi on peut constater que les champs CFUB et CFVOM semblent

assez mal s'appliquer aux ions, surtout du groupe II pour lesquels, le critère énergétique n'est pas non plus respecté. On peut cependant s'attendre à ce que la valeur de plusieurs fréquences soit aberrante, connaissant les difficultés de la mise en évidence des spectres de vibration d'ions : raies souvent très larges en solution, obligation de changer éventuellement de solvant pour obtenir le spectre complet.... Il n'est ainsi pas étonnant que plusieurs auteurs proposent parfois des spectres assez différents pour un même halogénocomplexe : nos résultats permettraient certainement d'orienter le choix. Nous avons d'ailleurs inclus dans le tableau comme exemple, les valeurs obtenues pour l'ion  $PBr_4^+$ , dans les composés  $P_2Br_4F_6$  (a) et  $PBr_5$  (b) (cf. Partie II, chapitre I).

Nous constatons que les méthodes itératives *FADINI* et *MPL* qui ne diffèrent que par leur processus mathématique conduisent à des valeurs de  $p$  voisines, légèrement inférieures à  $p_{max}$ .

- La colonne 7 donne la valeur  $p^*$  qui correspond à :

$$F_{34} = \frac{1}{2} [F_{34 \text{ min}} + F_{34}(\bar{a} F_{44 \text{ min}})]$$

soit :

$$p^* = \frac{p_{min} + p_{max}}{2} + \frac{G_{11}(\lambda_3 - \lambda_4)}{4\lambda_1 G_{33}} \left[ -1 + \left( \frac{3-a}{1-a} \right)^{1/2} \right]$$

avec :  $a < 0$  et  $\lambda_3 > \lambda_4$

$p^*$  qui semble pouvoir définir un nouveau modèle moléculaire pour ce type de molécules<sup>4</sup> a une valeur moyenne remarquablement constante suivant le groupe dont fait partie l'atome A :

|            |                             |
|------------|-----------------------------|
| Groupe II  | $p^*$ moyen = 0,582 ± 0,087 |
| Groupe III | $p^*$ moyen = 0,655 ± 0,016 |

$$\text{Groupe IV } p^* \text{ moyen} = 0,731 \pm 0,033$$

$$\text{Groupe V } p^* \text{ moyen} = 0,751 \pm 0,028$$

Nous retrouvons ainsi la valeur  $p = 0,73$  que nous avons déterminée empiriquement par l'étude des fréquences de vibration d'halogénures mixtes tétraédriques dont l'atome central appartenait au groupe IV (C, Si, Ge, Sn, Ti). La précision sur la détermination de ces fréquences reste de 2% pour  $p = 0,73 \pm 0,10$ . Les champs de forces ou modèles précédents ne s'opposent donc pas à notre méthode de prévision, comme le prouve le calcul des valeurs moyennes de  $p$ . Ces valeurs augmentent avec le numéro du groupe, quel que soit le champ de forces utilisé :

|           | Groupe II       | Groupe III      | Groupe IV       | Groupe V        |
|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $p_{max}$ | $0,69 \pm 0,08$ | $0,78 \pm 0,02$ | $0,89 \pm 0,05$ | $0,90 \pm 0,04$ |
| CFUB      | $0,71 \pm 0,06$ | $0,74 \pm 0,07$ | $0,80 \pm 0,08$ | $0,84 \pm 0,05$ |
| CFVOM     | $0,71 \pm 0,08$ | $0,77 \pm 0,04$ | $0,80 \pm 0,07$ | $0,84 \pm 0,07$ |
| FADINI    | $0,63 \pm 0,07$ | $0,69 \pm 0,07$ | $0,78 \pm 0,07$ | $0,84 \pm 0,07$ |
| MPL       | $0,62 \pm 0,07$ | $0,71 \pm 0,03$ | $0,81 \pm 0,05$ | $0,84 \pm 0,04$ |
| $p^*$     | $0,58 \pm 0,09$ | $0,66 \pm 0,02$ | $0,73 \pm 0,03$ | $0,75 \pm 0,03$ |

- Remarque - Pour les halogénures de bore  $BX_3$  la valeur de  $p^*$  moyen est  $0,662 \pm 0,016$  ce qui les apparente au groupe III comme les ions  $BX_4^-$ . L'erreur moyenne sur les chlorobromures, chloriodures et bromiodures de bore est légèrement plus faible pour  $p = 0,73$  que  $p = 0,66$  : respectivement  $3,4 \text{ cm}^{-1}$  contre  $5,6 \text{ cm}^{-1}$  sur 30 fondamentales effectivement observées. Cependant c'est le contraire dans les chlorofluorures et bromofluorures :  $10 \text{ cm}^{-1}$  contre  $9,7 \text{ cm}^{-1}$  sur 14 fondamentales effectivement observées. Nous avons d'ailleurs choisi pour ces fluorures une valeur intermédiaire :

$$p = 0,70 \text{ ( } \Delta\nu \text{ moyen} = 7,9 \text{ cm}^{-1}\text{ )}.$$

En utilisant les constantes de force calculées par SHIMANOUCI et ses collaborateurs<sup>129</sup> dans le CFUB on obtiendrait pour  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BBr}_3$ ,  $\text{BI}_3$  respectivement  $p = 0,74$  ;  $0,68$  ;  $0,68$  et  $0,68$ , valeurs qui confirment nos résultats quant à la quasi-constance du paramètre que nous proposons.



TABLEAU IV-14 : COMPARAISON DE  $p$  OBTENUE SUIVANT DIVERS CHAMPS DE FORCES

| Composé       | $ a $ | $P_{min.}$ | $P_{max.}$ | CFUB   | CFVOM  | FADINI | MPL  | $p^*$ |
|---------------|-------|------------|------------|--------|--------|--------|------|-------|
| Groupe II     |       |            |            |        |        |        |      |       |
| $B_2F_4^{2-}$ | 0,791 | 0,45       | 0,75       | -      | -      | -      | 0,60 | 0,65  |
| $ZnCl_4^{2-}$ | 0,498 | 0,32       | 0,75       | 0,77 ? | 0,77 ? | 0,61   | 0,70 | 0,62  |
| $ZnBr_4^{2-}$ | 0,689 | 0,31       | 0,64       | 0,67   | 0,67 ? | 0,55   | 0,56 | 0,53  |
| $ZnI_4^{2-}$  | 0,778 | 0,31       | 0,65       | 0,66 ? | 0,66 ? | 0,52   | 0,55 | 0,54  |
| $CdBr_4^{2-}$ | 0,564 | 0,28       | 0,66       | 0,72 ? | 0,72 ? | 0,62   | 0,62 | 0,54  |
| $CdI_4^{2-}$  | 0,672 | 0,28       | 0,67       | 0,73 ? | 0,73 ? | 0,62   | 0,61 | 0,54  |
| $HgCl_4^{2-}$ | 0,247 | 0,62       | 0,89       | 0,82   | 0,88 ? | 0,85   | 0,83 | 0,83  |
| $HgI_4^{2-}$  | 0,536 | 0,22       | 0,50       | 0,60 ? | 0,59 ? | -      | 0,46 | 0,41  |
| Groupe III    |       |            |            |        |        |        |      |       |
| $BF_4^-$      | 0,760 | 0,46       | 0,77       | 0,57   | 0,59   | 0,59   | 0,62 | 0,67  |
| $BCl_4^-$     | 0,855 | 0,44       | 0,77       | 0,57   | -      | 0,55   | -    | 0,65  |
| $BBr_4^-$     | 0,930 | 0,45       | 0,84       | 0,58   | -      | 0,57   | -    | 0,71  |
| $AlCl_4^-$    | 0,704 | 0,36       | 0,79       | 0,77 ? | 0,79 ? | 0,70   | 0,69 | 0,65  |
| $GaCl_4^-$    | 0,482 | 0,36       | 0,78       | 0,78   | 0,78   | 0,73   | 0,72 | 0,65  |
| $GaBr_4^-$    | 0,675 | 0,35       | 0,77       | 0,74   | 0,74   | 0,68   | 0,68 | 0,63  |
| $GaI_4^-$     | 0,766 | 0,35       | 0,79       | 0,75   | 0,75   | -      | 0,69 | 0,64  |
| $InCl_4^-$    | 0,363 | 0,35       | 0,79       | 0,81   | 0,81   | 0,78   | 0,77 | 0,67  |
| $InBr_4^-$    | 0,559 | 0,34       | 0,80       | 0,80 ? | 0,80 ? | 0,75   | 0,74 | 0,66  |
| $InI_4^-$     | 0,667 | 0,32       | 0,77       | 0,84   | 0,65   | 0,71   | 0,70 | 0,62  |
| $TlCl_4^-$    | 0,244 | 0,33       | 0,73       | 0,72 ? | 0,76 ? | -      | 0,73 | 0,64  |
| $TlBr_4^-$    | 0,418 | 0,34       | 0,81       | 0,83   | 0,83   | 0,79   | 0,78 | 0,68  |
| $TlI_4^-$     | 0,531 | 0,34       | 0,77       | 0,77   | 0,77   | -      | 0,71 | 0,64  |

TABLEAU - IV-14 (suite)

| Composé           | $ a $ | $P_{\min.}$ | $P_{\max.}$ | CFUB | CFVOM  | FADINI | MPL  | $p^*$ |
|-------------------|-------|-------------|-------------|------|--------|--------|------|-------|
| Groupe IV         |       |             |             |      |        |        |      |       |
| CF <sub>4</sub>   | 0,741 | 0,48        | 0,83        | 0,58 | 0,61   | 0,63   | 0,66 | 0,71  |
| CCL <sub>4</sub>  | 0,841 | 0,46        | 0,81        | 0,58 | 0,60   | 0,58   | 0,68 | 0,69  |
| CBt <sub>4</sub>  | 0,922 | 0,47        | 0,91        | 0,61 | 0,65   | 0,63   | 0,79 | 0,75  |
| CI <sub>4</sub>   | 0,950 | 0,48        | 0,93        | 0,61 | 0,66 ? | 0,63   | 0,84 | 0,77  |
| SiF <sub>4</sub>  | 0,552 | 0,42        | 0,93        | 0,85 | 0,86   | 0,87   | 0,85 | 0,77  |
| SiCl <sub>4</sub> | 0,695 | 0,39        | 0,86        | 0,77 | 0,78   | 0,76   | 0,75 | 0,71  |
| SiBr <sub>4</sub> | 0,836 | 0,41        | 0,94        | 0,77 | 0,78   | 0,79   | 0,83 | 0,76  |
| SiI <sub>4</sub>  | 0,890 | 0,42        | 0,99        | 0,78 | 0,80   | 0,83   | 0,90 | 0,79  |
| GeF <sub>4</sub>  | 0,326 | 0,40        | 0,88        | 0,88 | 0,88   | 0,87   | 0,86 | 0,75  |
| GeCl <sub>4</sub> | 0,472 | 0,38        | 0,83        | 0,82 | 0,82   | 0,78   | 0,77 | 0,69  |
| GeBr <sub>4</sub> | 0,666 | 0,37        | 0,86        | 0,80 | 0,81   | 0,78   | 0,77 | 0,70  |
| GeI <sub>4</sub>  | 0,759 | 0,39        | 0,93        | 0,83 | 0,84 ? | 0,82   | 0,83 | 0,75  |
| SnCl <sub>4</sub> | 0,355 | 0,39        | 0,88        | 0,87 | 0,88   | 0,86   | 0,86 | 0,75  |
| SnBr <sub>4</sub> | 0,551 | 0,37        | 0,88        | 0,87 | 0,88 ? | 0,86   | 0,85 | 0,74  |
| SnI <sub>4</sub>  | 0,660 | 0,37        | 0,92        | 0,87 | 0,88 ? | 0,86   | 0,85 | 0,74  |
| PbCl <sub>4</sub> | 0,241 | 0,41        | 0,93        | 0,93 | 0,94 ? | 0,90   | 0,92 | 0,80  |
| PbBr <sub>4</sub> | 0,415 | 0,36        | 0,84        | 0,84 | 0,84   | -      | 0,81 | 0,70  |
| PbI <sub>4</sub>  | 0,528 | 0,34        | 0,85        | 0,85 | 0,85   | -      | 0,81 | 0,70  |
| TiCl <sub>4</sub> | 0,574 | 0,33        | 0,83        | 0,84 | -      | 0,79   | -    | 0,67  |
| TiBr <sub>4</sub> | 0,750 | 0,35        | 0,96        | 0,90 | -      | 0,89   | -    | 0,75  |
| TiI <sub>4</sub>  | 0,826 | 0,34        | 0,94        | -    | -      | -      | -    | 0,73  |
| ZnCl <sub>4</sub> | 0,417 | 0,34        | 0,81        | 0,84 | -      | 0,79   | -    | 0,67  |



TABLEAU IV-14 (suite)

| Composé            | $ \alpha $ | $P_{min.}$ | $P_{max.}$ | CFUB   | CFVOM  | FADINI | MPL  | $p^*$  |
|--------------------|------------|------------|------------|--------|--------|--------|------|--------|
| <b>Groupe V</b>    |            |            |            |        |        |        |      |        |
| $NF_4^+$           | 0,710      | 0,51       | 0,86       | -      | -      | 0,70   | -    | 0,74   |
| $PCL_4^+$          | 0,675      | 0,42       | 0,90       | 0,78   | 0,79   | 0,80   | 0,79 | 0,75   |
| $PBr_4^+$ (a)      | 0,822      | 0,43       | 0,97       | -      | -      | -      | -    | 0,78   |
| (b)                |            | 0,51 ?     | 1,16 ?     | 0,77 ? | 0,76 ? | 0,97   | -    | 0,94 ? |
| $AsCl_4^+$         | 0,465      | 0,41       | 0,89 ?     | 0,87   | 0,88 ? | 0,85   | 0,84 | 0,75   |
| $SbCl_4^+$         | 0,350      | 0,44       | 0,94       | 0,92   | 0,94 ? | 0,92   | 0,90 | 0,80   |
| $VCl_4$            | 0,559      | 0,35       | 0,83       | 0,84   | -      | 0,79   | -    | 0,68   |
| <b>Groupe VIII</b> |            |            |            |        |        |        |      |        |
| $FeCl_4^-$         | 0,537      | 0,33       | 0,77       | 0,79   | -      | 0,73   | -    | 0,64   |



## Cinquième Partie

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES

-oo0oo-

#### CHAPITRE I

##### PREPARATION DES COMPOSES

Les halogénures simples utilisés dans cette étude étaient des composés facilement accessibles dans le commerce ou par une préparation chimique connue. Une évaporation sous vide directement dans le tube Raman évite tout phénomène de fluorescence.

A température ordinaire le mélange de deux halogénures simples  $AX_n$  et  $AY_n$  ( $A = B, Ge, Sn, Ti$ ) entraîne des réactions d'échange qui permettent d'accéder aux halogénures mixtes. Ces réactions de réorganisation étant très rapides, il n'est pratiquement pas possible d'isoler et de conserver à l'état pur les halogénures mixtes formés. Ils ne



peuvent être étudiés que sous forme de mélanges.

I. - HALOGENURES MIXTES DU SILICIUM . -

Leur préparation a été mise au point par M.B.DELHAYE-BUISSET . Dans le cas du silicium les réactions d'échange ne se produisent pas à la température ordinaire. Les halogénures mixtes peuvent être préparés à température élevée, par exemple par action d'un halogène sur un halogénosilane et être séparés par distillation fractionnée<sup>53, 57</sup>. L'action d'un halogénure d'hydrogène sur un halogénure mixte du silicium ( par exemple :  $HB\kappa + SiCl_3I$  à  $500^\circ$ ) donnera ensuite un mélange contenant les trois chlorobromoiodures, qui seront cette fois-ci non séparables par suite de la faible stabilité thermique des composés iodés<sup>46</sup>.

II. - CHLOROBROMOMETHANES . -

Les méthodes généralement utilisées pour leur préparation conduisent à un mélange complexe de  $CCL_4$ ,  $CCL_3Br$ ,  $CCL_2Br_2$ ,  $CCLBr_3$ , et  $CB\kappa_4$  dont la séparation se révèle toujours difficile. Ces méthodes consistent à partir du chloroforme ou du chlorure de méthylène sur lesquels on fait réagir du brome, soit entre  $200^\circ$  et  $300^\circ$ , la réaction se faisant alors en tube scellé dans un four<sup>94</sup>, soit par une réaction photochimique à la température d'ébullition du mélange<sup>151</sup>.

Pour obtenir les chlorobromométhanes avec un plus grand degré de pureté nous nous sommes inspirés d'une idée de DELWAULLE et FRANCOIS<sup>58</sup> qui consiste à traiter par l'hypobromite de sodium en liqueur alcaline le trihalogénoéthanal correspondant, soit  $CCL_3CHO$ ,  $CCL_2BrCHO$  et  $CCLBr_2CHO$ <sup>24</sup>.

A. - Préparation du trichlorobromométhane  $\text{CCl}_3\text{Br}$  . -

L'agitation vigoureuse d'une solution aqueuse d'hydrate de chloral dans une solution alcaline d'hypobromite de sodium conduit à la formation d'une couche laiteuse peu abondante à la partie inférieure du liquide qui après lavage à l'eau distillée, séchage sur  $\text{CaCl}_2$  anhydre et distillation donne  $\text{CCl}_3\text{Br}$ . Ce trichlorobromométhane se présente comme un liquide incolore d'indice 1,53, de densité 1,96 à 15° et de température d'ébullition 105°. Il est insoluble dans l'eau et très soluble dans l'éther et l'alcool.

B. - Préparation du dichlorobromométhane  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$  . -

C'est la plus longue par suite de la préparation préalable de l'éthanal halogéné correspondant. Elle se fait en trois étapes:

1. - Préparation du dichloracétal  $\text{CCl}_2\text{H}-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  :

pour laquelle nous avons utilisé la chloration de l'alcool éthylique suivant les méthodes de LIEBEN<sup>98</sup>, FRISTCH<sup>72</sup> et de CHATTAWAY-BACKEBERG<sup>29</sup>. Le dichloracétal se présente comme un liquide incolore, soluble dans l'alcool d'où l'eau le précipite.

$$d = 1,14 \text{ à } 14^\circ \quad n_{25}^D = 1,436 \quad T_E = 182^\circ\text{C}$$

2. - Passage au dichlorobromoéthanal  $\text{CCl}_2\text{BrCHO}$  :

en utilisant la méthode décrite par JACOBSEN et NEUMEISTER<sup>85</sup> qui consiste à ajouter du brome par petites quantités à du dichloracétal chauffé sous réfrigérant ascendant.

Le dichlorobromoéthanal est un liquide incolore, d'odeur piquante, extrêmement lacrymogène.

Ses constantes physiques sont :

$$d = 1,92 \text{ à } 15^\circ\text{C} \quad T_E = 126^\circ$$

3. - *Obtention du dichlorobromométhane  $CCL_2Br_2$  :*

en versant le dichlorobromoéthanal dans une solution d'hypobromite suivant le procédé décrit pour  $CCL_3Br$ .

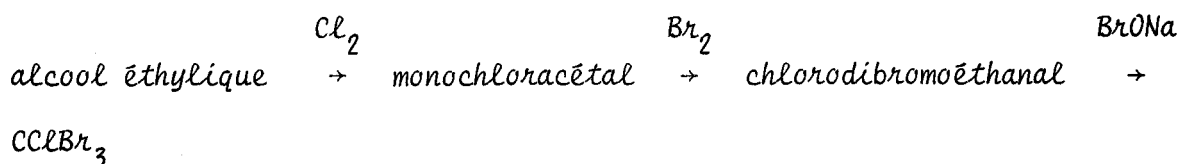
$CCL_2Br_2$  est un liquide incolore avec :

$$d = 2,385 \text{ à } 20^\circ \quad n_{20}^D = 1,55 \quad T_E = 130^\circ$$

C. - *Préparation du chlorotribromométhane  $CCLBr_3$  . -*

Pour ce composé, nous avons utilisé plusieurs méthodes de préparation :

1. - La première est calquée sur celle de  $CCL_2Br_2$  suivant le schéma :



Le mode de préparation du monochloracétal

$CCLH_2CH(OC_2H_5)_2$  est le même que celui du dichloracétal dont il est l'étape préliminaire. Mais il est plus difficile lors de la chloration de l'alcool de s'arrêter au stade du monochloracétal<sup>72</sup>, liquide incolore de constantes physiques :

$$d = 1,02 \text{ à } 15^\circ C \quad n_{20}^D = 1,42 \quad T_E = 157^\circ$$

Le chlorodibromoéthanal  $CCLBr_2CHO$  est un liquide incolore, lacrymogène, bouillant à  $148^\circ$ , de densité  $d = 2,28$  à  $15^\circ C$ .

Le chlorotribromométhane  $CCLBr_3$  se présente à température ordinaire sous la forme de cristaux blancs, facilement sublimables sous vide. Ils fondent à  $55^\circ C$ . Leur température d'ébullition est de  $160^\circ C$  environ. Il est instable à la lumière et à une élévation de température.

2. - Nous avons mis au point d'autres méthodes de préparation de  $CCLBr_3$  en faisant réagir directement sur une solution alcaline concentrée d'hypobromite de sodium certains composés facilement accessibles dans le commerce comme la dichloracétone symétrique  $CCLH_2-CO-CCLH_2$  ou la chloracétone  $CCLH_2-CO-CH_3$ <sup>59</sup>. De même le bromal  $CBr_3-CHO$  versé dans de l'hypochlorite de sodium concentré et contenant un excès de soude, conduit à des mélanges de  $CBr_3Cl$  et  $CBr_3H$  facilement séparables par distillation.

Pour  $CCLBr_3$  la méthode de préparation la plus simple et qui conduit au meilleur rendement semble être celle qui part de la dichloracétone symétrique.

## CHAPITRE II

### I. - MISE EN EVIDENCE DES SPECTRES RAMAN . -

Trois types de montage utilisant des spectrographes à réseau ont été utilisés au cours de cette étude :

1. - *Spectrographe à chambre photographique* :<sup>45</sup> possédant un objectif ouvert à F/7 et réglé pour la région 5 000 - 6 000 Å . Vu la faible stabilité des composés bromés et iodés étudiés, l'excitatrice était la radiation 5 460 Å d'une lampe à mercure héliocœdale fonctionnant sous 18 à 20 ampères.

La dispersion de 25 cm<sup>-1</sup> par mm permet une excellente résolution des spectres Raman. Malgré la faible luminosité d'un tel appareil, l'emploi de plaques photographiques très sensibles (Eastman Kodak 103 aD) permet d'obtenir des spectres Raman complets avec des temps de pose de une à quelques dizaines d'heures. Les spectres photographiques ont été enregistrés au microdensitomètre JOYCE.

2. - *Spectromètre photoélectrique CODERG PH.1* : (réseau 1200t/mm, focale 600 mm). La source utilisée était un laser OIP He-Ne 181 E de puissance utile 70 mW après élimination des raies non stimulées du plasma par un filtre interférentiel  $6\,328 \pm 0,5$ . Les nombres d'onde des raies observées

ont été vérifiés en prenant comme source un laser à krypton ionisé (CRL Model 52) à  $6\,471\text{ \AA}$ .

Ce montage s'est révélé particulièrement utile pour déterminer le degré de dépolarisation des raies Raman puisqu'il suffit d'interposer une lame demi-onde sur le trajet optique pour enregistrer successivement les deux composantes du spectre Raman.

3. - Pour la mise en évidence des effets isotopiques  $^{35}\text{Cl} - ^{37}\text{Cl}$  le spectromètre employé était un monochromateur double CODERG équipé d'un réseau à 1 800 traits/mm. Le courant d'obscurité du photomultiplicateur était réduit par refroidissement à  $-100^\circ\text{C}$  et par un champ magnétique.

L'utilisation d'un cryostat à circulation d'azote liquide<sup>141</sup> a permis d'obtenir les structures fines des raies Raman avec une excellente résolution. Ce cryostat pouvait être remplacé par un microfour cylindrique pour l'étude d'échantillons solides à la température ordinaire.

#### - Remarques -

Dans le premier montage le tube Raman est constitué d'un tube de verre avec face plane. Le volume d'échantillon nécessaire est important ( $\approx 15\text{ cm}^3$ ). Dans les deux autres montages, les cellules utilisées sont constituées d'un simple tube cylindrique de verre de 3 mm de diamètre intérieur, surmonté d'une ampoule de garde dans laquelle on évapore directement sous vide le composé à étudier. Le volume de l'échantillon qui est de l'ordre de 50 microlitres nécessite l'utilisation d'une platine de transfert pré-réglée.

#### II. - METHODES DE CALCUL . -

Les calculs ont été effectués sur machine HONEYWELL-BULL M 40. Les procédures utilisées, sont des procédures mises

au point au Laboratoire de Calcul Numérique de l'Université de Lille, en collaboration avec Mme A.REMY. Tous les programmes ont été écrits en langage ALGOL.

### CONCLUSION GENERALE

L'étude comparative des fréquences de vibration entre deux halogénures simples de même atome central  $AX_n$  et  $AY_n$  a montré qu'il existait la relation  $F_X \approx k_{XY}^2 F_Y$  entre les matrices des constantes de force, toutes les constantes de force étant exprimées dans la même unité ( $md/\text{Å}$ ).

En considérant que le coefficient de proportionnalité  $k_{XY}$  était en première approximation inversement égal au rapport des longueurs des liaisons  $AX$  et  $AY$ , il a été possible d'établir des relations entre les constantes de force des halogénures mixtes et celles des halogénures simples correspondants.

Ces relations ont permis de proposer une méthode originale de calcul des fréquences de vibration d'halogénures mixtes tétraédriques  $AX_n Y_{4-n}$  et plans  $BX_n Y_{3-n}$  à partir des fréquences des halogénures simples correspondants et en fonction d'un paramètre dont la valeur ne peut varier que de 0,4 à 1.

La prévision ~~des fréquences~~ ~~est~~ révélée très satisfaisante pour des chlorobromures, chloriodures, bromiodures et chlorobromiodures de C, Si, Ge, Sn, Ti et B. La méthode appliquée à une cinquantaine



d'entre eux a conduit à une valeur optimale du paramètre de 0,73. Cette valeur est en accord avec les données expérimentales supplémentaires liées au champ de forces et les modèles moléculaires qui conduisent à une matrice  $F$  qui ait un sens physique sur le plan énergétique. Elle semble correspondre à la valeur moyenne d'une contrainte physique qui rend particulièrement simple la prévision des fréquences de vibration des types d'halogénures étudiés dans ce travail.

Il est possible d'envisager des halogénures mixtes dont les vibrations normales des halogénures simples correspondants se répartissent en représentations irréductibles d'une manière différente. Les seuls qui soient bien connus actuellement sont ceux du  $P$  et de  $As$ . La définition du paramètre devra alors être modifiée, mais il ne fait aucun doute que la méthode de prévision des fréquences de vibration de ces nouveaux types de composés pourra encore s'inspirer de la relation :

$$F_x = k_{xy}^2 F_y.$$

ANNEXE

COORDONNÉES DE SYMETRIE

Les coordonnées de symétrie  $S$  utilisées dans les molécules étudiées sont tirées de la littérature<sup>34, 122, 131, 142</sup>, ou déterminées par nous-mêmes (cas de  $AX_2Y_2$  et des halogénures de bore).

Elles ont été choisies chaque fois que cela était possible de telle manière que dans les éléments des matrices  $F$  qui contiennent des constantes de force d'interaction du type  $\delta_{mn}$  et  $\delta'_{mn}$ , celles-ci se présentent sous forme de différence (cf. Partie II, chapitre IV).

La matrice  $U$  obtenue par  $S = UR$ , les éléments des matrices  $G$  et  $F$  s'obtiennent par l'application de la méthode de DECIUS et WILSON<sup>152</sup>.

1. - Molécule  $AX_4$  tétraédrique  $T_d$  :

$$S_1(A_1) = \frac{1}{2} (\Delta t_1 + \Delta t_2 + \Delta t_3 + \Delta t_4)$$

$$S_{2a}(E) = \frac{1}{\sqrt{12}} (2\Delta\alpha_{23} - \Delta\alpha_{12} - \Delta\alpha_{13} + 2\Delta\alpha_{14} - \Delta\alpha_{34} - \Delta\alpha_{24})$$

$$S_{2b}(E) = \frac{1}{2} (\Delta\alpha_{13} - \Delta\alpha_{12} + \Delta\alpha_{24} - \Delta\alpha_{34})$$

$$S_{3a}(F_2) = \frac{1}{2} (\Delta t_1 - \Delta t_2 + \Delta t_3 - \Delta t_4)$$

$$S_{3b}(F_2) = \frac{1}{2} (\Delta t_1 + \Delta t_2 - \Delta t_3 - \Delta t_4)$$

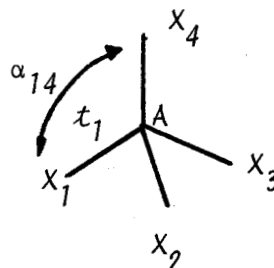
$$S_{3c}(F_2) = \frac{1}{2} (-\Delta t_1 + \Delta t_2 + \Delta t_3 - \Delta t_4)$$

$$S_{4a}(F_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta\alpha_{24} - \Delta\alpha_{13})$$

$$S_{4b}(F_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta\alpha_{34} - \Delta\alpha_{12})$$

$$S_{4c}(F_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta\alpha_{14} - \Delta\alpha_{23})$$

$$S_r(A_1) = \frac{1}{\sqrt{6}} (\Delta\alpha_{12} + \Delta\alpha_{13} + \Delta\alpha_{14} + \Delta\alpha_{23} + \Delta\alpha_{24} + \Delta\alpha_{34}) \equiv 0$$



2. - Molécule  $AX_3$  tétraédrique  $C_{3v}$  :

$$S_1(A_1) = \Delta r$$

$$S_2(A_1) = \frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta t_1 + \Delta t_2 + \Delta t_3)$$



$$S_5(A_2) = \frac{1}{2} (\Delta\beta_1 - \Delta\beta_2 - \Delta\beta_3 + \Delta\beta_4)$$

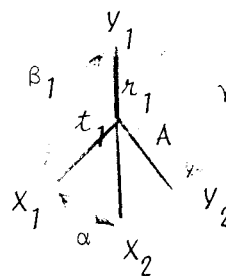
$$S_6(B_1) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta t_1 - \Delta t_2)$$

$$S_7(B_1) = \frac{1}{2} (\Delta\beta_1 + \Delta\beta_2 - \Delta\beta_3 - \Delta\beta_4)$$

$$S_8(B_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta t_1 - \Delta t_2)$$

$$S_9(B_2) = \frac{1}{2} (\Delta\beta_1 - \Delta\beta_2 + \Delta\beta_3 - \Delta\beta_4)$$

$$S_{\chi}(A_1) = \frac{1}{\sqrt{6}} (\Delta\alpha + \Delta\gamma + \Delta\beta_1 + \Delta\beta_2 + \Delta\beta_3 + \Delta\beta_4) \equiv 0$$



avec :

$$\beta_1 = X_1 - A - Y_1$$

$$\beta_4 = X_2 - A - Y_2$$

$$\beta_2 = X_1 - A - Y_2$$

$$\alpha = X_1 - A - X_2$$

$$\beta_3 = X_2 - A - Y_1$$

$$\gamma = Y_1 - A - Y_2$$

4. - Molécule  $AX_2YZ$  tétraédrique  $C_2$  :

$$S_1(A') = \Delta\chi$$

$$S_2(A') = \Delta\delta$$

$$S_3(A') = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta t_1 + \Delta t_2)$$

$$S_4(A') = \frac{1}{\sqrt{6}} (\Delta\alpha - \Delta\beta_1 - \Delta\beta_2 + \Delta\beta_3 + \Delta\beta_4 - \Delta\delta)$$

$$S_5(A') = \frac{1}{\sqrt{6}} (-2\Delta\alpha + \Delta\beta_3 + \Delta\beta_4)$$

$$S_6(A') = \frac{1}{\sqrt{6}} (\Delta\beta_1 + \Delta\beta_2 - 2\Delta\delta)$$

$$S_7(A'') = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta t_1 - \Delta t_2)$$

$$S_8(A'') = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta\beta_1 - \Delta\beta_2)$$

$$S_9(A'') = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta\beta_3 - \Delta\beta_4)$$

$$S_{12}(A') = \frac{1}{\sqrt{6}} (\Delta\alpha + \Delta\beta_1 + \Delta\beta_2 + \Delta\beta_3 + \Delta\beta_4 + \Delta\delta) \equiv 0$$

avec :

$$\beta_1 = X_1 - A - Y$$

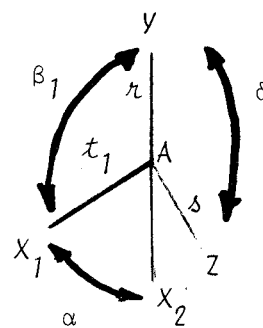
$$\beta_4 = X_2 - A - Z$$

$$\beta_2 = X_2 - A - Y$$

$$\alpha = X_1 - A - X_2$$

$$\beta_3 = X_1 - A - Z$$

$$\delta = Y - A - Z$$



5. - Molécule BXYZ ( $C_s$ ) :

$$S_1(A') = \frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta t + \Delta r + \Delta s)$$

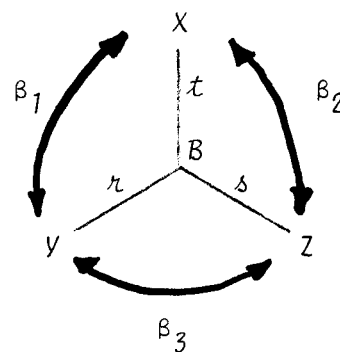
$$S_2(A') = \frac{1}{\sqrt{6}} (2 \Delta r - \Delta t - \Delta s)$$

$$S_3(A') = \frac{1}{\sqrt{6}} (2 \Delta\beta_2 - \Delta\beta_1 - \Delta\beta_3)$$

$$S_4(A') = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta s - \Delta t)$$

$$S_5(A') = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta\beta_1 - \Delta\beta_3)$$

$$S_6(A'') = \frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta\theta_X + \Delta\theta_Y + \Delta\theta_Z)$$



$$S_{\mu}(A') = \frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta B_1 + \Delta B_2 + \Delta B_3) \equiv 0$$

Le même système sert pour  $BX_2Y$  ( $C_{2v}$ ) et  $BX_3$  ( $D_{3h}$ ) avec la transformation :

| $BXYZ$     | $BX_2Y$    | $BX_3$       |
|------------|------------|--------------|
| $S_1(A')$  | $S_1(A_1)$ | $S_1(A'_1)$  |
| $S_2(A')$  | $S_2(A_1)$ | $S_{3a}(E')$ |
| $S_3(A')$  | $S_3(A_1)$ | $S_{4a}(E')$ |
| $S_4(A')$  | $S_4(B_1)$ | $S_{3b}(E')$ |
| $S_5(A')$  | $S_5(B_1)$ | $S_{4b}(E')$ |
| $S_6(A'')$ | $S_6(B_2)$ | $S_2(A''_2)$ |

BIBLIOGRAPHIE

1. J.ALDOUS et J.M.MILLS. Spectrochim.Acta, 19, 1963, p.1567.
2. A.ALIX, Thèse de 3ème Cycle, Avril 1970,REIMS.
3. A.ALIX et L.BERNARD. C.R.Acad.Sc. 270, 1969, p.66 et p.151.
4. A.ALIX. Communication personnelle.
5. B.S.AVERBUKH, L.S.MAYANTS et G.B.SHALTUPER.  
J.Mol.Spectry. 30, 1969, p.310.
6. R.M.BADGER. J.Chem.Phys.2, 1934, p.128.  
3, 1935, p.710.
7. P.BARCHEWITZ. Spectroscopie Infrarouge, tome II,  
Gauthier-Villars, PARIS 1967.
8. H.J.BECKER et K.BALLEIN. Z.Phys.Chemie Neue Folge 54, 1967,  
p.302.
9. H.G.BECKER et R.MATTES. Spectrochim. Acta 23A, 1967, p.2449.
10. H.J.BERNSTEIN et AD.E.PULLIN. J.Chem.Phys.21, 1953, p.2188.
11. H.J.BERNSTEIN. J.Chem.Phys.20, 1952, p.524.
12. H.J.BERNSTEIN. J.Chem.Phys. 20,1952, p.253.
13. F.BILLES. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 47, 1966,  
p.53.
14. O.BRIEUX DE MANDIROLA. J.Mol.Structure 3, 1969, p.465.



15. H.BURGER et A.RUOFF. Spectrochim. Acta 24A, 1968, p.1863.
16. C.CERF. Bull.Soc.Chim. 1966, p.1526.
17. C.CERF. Bull.Soc.Chim. 1970, p.3885.
18. C.CERF. Bull.Soc.Chim. 1971, p.2889.
19. C.CERF. Bull.Soc.Chim. 1971, p.415.
20. C.CERF et F.WALLART. X° European Congress of Molecular Spectroscopy LIÈGE sep.1969.
21. C.CERF et Mme M.B.DELHAYE-BUISSSET. Bull.Soc.Chim. 1964, p.2818.
22. C.CERF. Bull.Soc.Chim. 1964, p.389.
23. C.CERF et M.DELHAYE. Bull.Soc.Chim. 1964, p.1177.
24. C.CERF. D.E.S. LILLE 1961.
25. A.A.CHALMERS et D.C.McKEAN. Spectrochim. Acta 22, 1966, p.251 et p.269.
26. G.W.CHANTRY et L.A.WOODWARD. Trans. Faraday. Soc. 56, 1960, p.1110.
27. G.W.CHANTRY . Spectrochim. Acta. 21, 1965, p.1007.
28. A.CHAPPUT, M.DELHAYE et J.WROBEL. C.R.Acad.Sc. t.272, 1971, p.461.
29. CHATTAWAY et BACKEBERG. J.Chem.Soc. LONDON 125, 1924, p.1097.
30. K.O.CHRISTE et D.PILIPOVICH. Inorg.Chem. 10, 1971, p.2803.
31. H.H.CLAASSEN. J.Chem.Phys. 22, 1954, p.50.
32. F.F.CLEVELAND, P.R.McGEE, A.G.MEISTER, C.E.DECKER, S.I.MILLER. J.Chem.Phys. 21, 1953, p.243.
33. F.F.CLEVELAND, A.G.MEISTER, F.L.VOELZ. Spectroscopia Molecular, 1957, p.21, 30, 36, 42, 48, 54, 60.
34. N.B.COLTHUP, L.H.DALY et S.E.WIBERLEY. Introduction to infrared and Raman Spectroscopy Academic Press, NEW-YORK, 1964.
35. R.COOPER TAYLOR. J.Chem.Phys.22, 1953, p.714.
36. T.L.COTTRELL. The strengths of Chemical Bonds, Butterworths Scientifics Publications.LONDON 1958

37. C.A.COULSON, J.DUCHESNE et C.MANNEBACK.  
Victor Henri Memorial Volume DESOER,  
LIEGE, 1948, p.33.
38. B.L.CRAWFORD, Jr et J.OVEREND. J.Mol.Spectry. 12, 1964, p.307.
39. S.J.CYVIN,  
Molecular Vibrations and Mean Square  
Amplitudes. Elsevier Publishing  
Company, AMSTERDAM, 1968.
40. J.C.DECIUS. J.Chem.Phys. 16, 1948, p.1025.
41. J.C.DECIUS et E.B.WILSON. J.Chem.Phys. 19, 1951, p.1409.
42. C.E.DECKER, F.F.CLEVELAND et R.B.BERNSTEIN.  
J.Chem.Phys. 21, 1953, p.189.
43. K.DEHNICKE. Z.Anorg.Allgem.Chem. 338, 1965, p.279.
44. M.L.DELE-DUBOIS et F.WALLART. C.R.Acad.Sc. t.272, série B, 1971,  
p. 1059.
45. M.DELHAYE et M.B.DELHAYE-BUISSSET.  
J.Phys. et le Radium 20, 1959, p.655.
46. Mme M.B.DELHAYE-BUISSSET. C.R.Acad.Sc . t.244, 1957, p.770.
47. M.L.DELWAILLE et F.FRANCOIS. C.R.Acad.Sc . t. 220, 1945, p.173.
48. M.L.DELWAILLE, F.FRANCOIS et M. et Mme DELHAYE-BUISSSET.  
J.Phys. et le Radium 15, 1954, p.206.
49. M.L.DELWAILLE et F.FRANCOIS. C.R.Acad.Sc. t.214, 1942, p.828.
50. M.L.DELWAILLE, M.DELHAYE et G.SCHILLING.  
Congr. Intern. Chem. Pur. Appl. 16°,  
PARIS 1957.
51. M.L.DELWAILLE. C.R.Acad.Sc . t. 238, 1954, p.84.
52. M.L.DELWAILLE. J.Phys.Chem. 56, 1952, p.355.
53. M.L.DELWAILLE. et M.B.DELHAYE-BUISSSET.  
Sonderdruck aus IUPAC, Colloquium  
MUNSTER/WESTF. Sept. 1954.
54. M.L.DELWAILLE et F.FRANCOIS. C.R.Acad.Sc . t.214, 1942, p.226.
55. M.L.DELWAILLE. Bull.Soc.Chim. 1957, p.285.
56. M.L.DELWAILLE et C.CERF. Bull.Soc.Chim. 1961, p.196.
57. M.L.DELWAILLE, M.B.BUISSSET et M.DELHAYE.  
J.Am.Chem.Soc. 74, 1952, p.5768.

58. M.L.DELWAULLE et F.FRANCOIS. Bull.Soc.Chim. 1943, p.51.
59. M.L.DELWAULLE et C.CERF. J.Chim.Phys. 1963, p.1195.
60. D.N.DENNISON. Rev.Mol.Phys. 12, 1949, p.175.
61. P.DHAMELINCOURT et M.CRUNELLE-CRAS.  
C.R.Acad.Sc. t. 271, série B, 1970,p.124.
62. C.H.DOUGLAS-CLARK. Phil.Mag. 18, 1934, p.459.
63. R.S.McDOWELL. J.Chem.Phys. 43, 1965, p.319.
64. M.L.DUBOIS, M.B.DELHAYE et F.WALLART.  
C.R.Acad.Sc. t.269, série B, 1969,p.260.
65. J.L.DUNCAN. J.Mol.Spectry. 13, 1964, p.338.
66. J.L.DUNCAN et I.M.MILLS. Spectrochim.Acta. 20, 1964, p.1089.
67. W.F.EDGEELL et R.E.MOYNIHAN. J.Chem.Phys. 27, 1957, p.155.
68. A.FADINI. Z.Naturforschung 21a, 1966, p.2055.
69. T.A.FORD et W.J.ORVILLE-THOMAS. Spectrochim. Acta. 23A, 1967, p.579.
70. D.E.FREEMAN. J.Mol.Spectry. 10, 1963, p.75.
71. A.FRINCH, I.J.HYANS et D.STEELE.Trans.Faraday. Soc. 61, 1965, p.398.
72. FRISTCH. Liebigs Ann. t.279, 1894, p.288.
73. H.FUJII et M.KIMURA. J.Mol.Spectry. 37, 1971, p.517.
74. R.GOLD, J.M.DOWLING et A.G.MEISTER. J.Mol.Spectry. 2, 1958, p.9.
75. W.GORDY. J.Chem.Phys. 14, 1946, p.305.
76. J.GOUBEAU, D.E.RICHTER et H.J.BECHER.  
Z.Anorg.Chem. 13, 1955, p.278.
77. K.HAMADA, G.A.OZIN et E.A.ROBINSON.  
Canad. Jnal. Chem. Vol.49, 1971 , p.477.
78. Handbuck of Chemistry and Physics. 49ème Edition 1968. The Chemical  
Rubber Co, CLEVELAND. OHIO.
79. J.HERRANZ et F.CASTANO. Spectrochim.Acta. 22, 1966, p.1965.
80. G.HERZBERG. Molecular Spectra et Molecular Structure  
tome II, D. Van NOSTRAND Company.Inc.  
NEW YORK, 1949.
81. J.H.HILDEBRAND. J.Chem.Phys. 15, 1947, p.727.

82. J.HIRAISHI, I.NAKAGAWA et T.SHIMANOUCI.  
Spectrochim.Acta. 20, 1964, p.819.
83. C.W.HOBBS et R.S.TOBIAS. Inorg.Chem. 9, 1970, p.1037.
84. R.L.HUBBARD. J.Mol.Spectry. 6, 1961, p.272.
85. JACOBSEN et NEUMEISTER. Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft XV. tome I, p.599, 1882.
86. C.K.JORGENSEN. Inter.J.Quantum.Chem. 1, 1967, p.191.
87. D.C.McKEAN. Spectrochim. Acta. 22, 1966, p.269.
88. W.KIEFFER. Thèse MUNICH 1970.
89. D.KIVELSON et E.B.WILSON. J.Chem.Phys. 20, 1952, p.1575.  
21, 1953, p.1229.
90. G.S.KOPTEV et V.M.TATEVSKIY. Vestn. Mosk. Univ. Ser. Khim. N6, 1966, p.3.
91. B.KREBS, A.MULLER et A.FADINI. J.Mol.Spectry. 24, 1967, p.198.
92. J.A.LADD, W.J.ORVILLE-THOMAS et B.C.COX. Spectrochim. Acta. 19, 1963, p.1911.
93. M.LARNAUDIE. J.Phys. et Radium 15, 1954, p.365.
94. LECOMTE, VOLKRINGER et TCHAKIRIAN. C.R.Acad.Sc. t.204, 1937, p.1927.
95. I.W.LEVIN et S.ABRAMOWITZ. J.Chem.Phys. 44, 1966, p.2562.
96. I.W.LEVIN et S.ABRAMOWITZ. J.Chem.Phys. 43, 1965, p.4213.
97. I.W.LEVIN et S.ABRAMOWITZ. J.Chem.Phys. 44, 1966, p.3353.
98. LIEBEN. Liebigs Ann. 104, 1857, P.114.
99. L.P.LINDEMAN et M.K.WILSON. J.Chem.Phys. 24, 1956, p.242.
100. K.LIVINGSTON , G.A.OZIN et V.FAWCETT. J.Chem.Soc. 18, 1969, p.2840.
101. L.H.LONG et D.DOLLIMORE. J.Chem.Soc. 1954, p.4457.
102. F.N.MASRI et W.H.FLETCHER. J.Chem.Phys. 52, 1970, p.5759.

103. J.H.MEAL et S.R.POLO. J.Chem.Phys. 24, 1956, p.1119.
104. A.G.MEISTER, S.E.ROSER, F.F.CLEVELAND.  
J.Chem.Phys. 18, 1950, p.346.
105. J.M.MILLS. Infrared Spectroscopy and Molecular  
Structure. Elsevier Publishing Company,  
NEW YORK 1963.
106. Y.MORINO, Y.NAKAMURA et T.IIJIMA.  
J.Chem.Phys. 32, 1960, p.643.
107. Y.MORINO, K.KUCHITSU et Y.MURATA.  
Acta Crystallogr. 18, 1965, p.549.
108. A.MULLER et B.KREBS. J.Mol.Spectry. 24 , 1967, p.180.
109. A.MULLER. Z.Phys.Chem. 238, 1968, p.116.
110. A.MULLER. Z.Phys.Chem. (Liepzig) 238, 1968, p.107.
111. K.NAKAMOTO. Infrared Spectra of Inorganic and Coordi-  
nation Compounds. John Wiley and Sons.  
NEW YORK 1963 et 1970(b).
112. J.T.NEU et W.D.GWINN. J. Am.Chem.Soc.70, 1948, p.3463.
113. C.J.PEACOCK, A.MULLER, R.KEBABCIOGLU.  
J.Mol.Structure. 2, 1968, p.163.
114. C.J.PEACOCK, A.MULLER et R.KEBABCIOUGLU.  
J.Mol.Spectry. 27, 1968, p.351.
115. C.J.PEACOCK et A.MULLER. J.Mol.Spectry. 26, 1968, p.454.
116. M.PFEIFFER. J.Mol.Spectry. 31, 1969, p.181.
117. C.S.G.PHILLIPS et R.J.P.WILLIAMS.  
Inorg.Chem. The Clarendon Press, OXFORD  
1966.
118. C.W.F.T.PISTORIUS. J.Chem.Phys. 29 , 1958, p.1174.
119. K.S.PITZER et E.GELLES. J.Chem.Phys. 21, 1953, p.855.
120. K.S.PITZER et D.W.SCOTT. J.Am.Chem.Soc. 65, 1943 , p.803.
121. E.K.PLYLER et W.S.BENEDECT. J.Res.Natl.Bur.Stand 47, 1951, p.202.
122. D.A.PONTARELLI, A.G.MEISTER, F.F.CLEVELAND, F.L.VOELZ, R.B.BERSTEIN  
et R.H.SHERMAN. J.Chem.Phys. 20, 1952, p.1949.
123. P.PULAY et F.TOROK. Acta.Chim.Hung. 44, 1965, p.287.

124. I.V.RIGINA et I.N.GODNEV. Opt.i.Spektr. 8, 1960, p.89.
125. M.A.RING, J.D.H.DONNAY et W.S.KOSKI.  
Inorg.Chem. 1, 1962, p.109.
126. W.SAWODNY, A.FADINI et K.BALLEIN.  
Spectrochim.Acta. 21, 1965, p.995.
127. W.SAWODNY. J.Mol.Spectry.30, 1969, p.56.
128. D.SCHONLAND. Molecular Symmetry. D.Van Nostrand  
Company LTD. LONDON. 1965
129. T.SHIMANOUCI, I.NAKAGAWA, J.HIRAISHI et M.ISHII.  
J.Mol.Spe ctry. 19, 1966, p.78.
130. T.SHIMANOUCI. Pure Appl.Chem. 7, 1963, p.131.
131. T.SHIMANOUCI et I.SUZUKI. J.Mol.Spectry 8, 1962, p.222.
132. H.SIEBERT. Anwendungen der Schwingunsspektroskopie  
in der anorganischen Chemie, Band VII.  
Springer Verlag. BERLIN 1966.
133. T.SIMANOUTI J.Chem.Phys. 17, 1949, P.245.
134. G.STREY. J.Mol.Spectry. 24, 1967, p.87.
135. S.SZOKE et G.JALSOVSKY. J.Mol.Structure 2, 1968, p.93.
136. W.J.TAYLOR. J.Chem.Phys. 18, 1950, p.1301.
137. P.THIRUGNANASAMBANDAM et G.J.SRINAVASAN.  
J.Chem.Phys. 50, 1969, p.2467.
138. P.TORKINGTON. J.Chem.Phys. 17, 1949, p.357.
139. M.TRANQUILLE et M.T.FOREL. J.Chim.Phys. 68, 1971, p.471.
140. D.N.TRIPATHI et S.N.THAKUR. J.Mol.Structure 5, 1970, p.345.
141. F.WALLART. Thèse de Doctorat, LILLE 1970.
142. A.WEBER, A.G.MEISTER et F.F.CLEVELAND.  
J.Chem.Phys. 21, 1953, p.930.
143. E.WENDLING et S.MAHMOUDI. Rev.Chim.Min . 7, 1970, p.1135.
144. E.WENDLING et S.MAHMOUDI. Bull.Soc.Chim. 1970, p.4248.
145. E.WENDLING et S.MAHMOUDI. Bull.Soc.Chim. 1971, p.3.
146. E.WENDLING et S.MAHMOUDI. C.R.Acad.Sc . t.271, série C, 1970,p.5.
147. E.WENDLING et S.MAHMOUDI. Rev.Chim.Min. 7, 1970, p.1007.

148. E.WENDLING , C.CERF et S.MAHMOUDI.  
Bull.Soc.Chim. 1971, p.3883.
149. E.WENDLING, S.MAHMOUDI et C.CERF.  
Spectroscopy Letters, 1971.p.297.
150. T.WENTINK Jr et V.H.TIENSUU. J.Chem.Phys. 28, 1958, p.826.
151. WILLARD et BOHLMAN. J.Am.Chem.Soc. 64, 1942, p.1343.
152. E.B.WILSON, J.C.DECIUS et P.C.CROSS.  
Molecular Vibrations. Mc Graw-Hill Inc.  
NEW YORK 1955.
153. D.F.WOLFE et G.L.HUMPHREY. J.Mol.Structure 3, 1969, p.293.
154. J.WROBEL , A.CHAPPUT et M.DELHAYE.  
Revue du GAMS (à paraître).
155. W.YELLIN et R.A.PLANE. J.Am.Chem.Soc.83, 1967, p.2448.
156. W.A.YERANOS. J.Mol.Spectry. 34, 1970, p.533.
157. J.P.ZIETLOW, F.F.CLEVELAND, A.G.MEISTER.  
J.Chem.Phys. 1A, 1950, p.1076.

