

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE
DE PARIS.

T H E S E

présentée par Marguerite Marie DENARIEZ
pour l'obtention
du titre de Docteur 3ème cycle en spectroscopie.

SUJET: CONTRIBUTION A L'ETUDE DU SPECTRE DE VIBRATION DE QUELQUES
MOLECULES DE TYPE DE SYMETRIE C_{3v} .

soutenu le

JURY:

Monsieur JACQUINOT : Président,
Monsieur LENNUIER { Examineurs.
Monsieur BARCHEWITZ

Je remercie tout particulièrement Monsieur le Professeur JACQUINOT, sous la haute direction duquel j'ai préparé ce Doctorat 3ème Cycle en Spectroscopie.

Je voudrais remercier également Monsieur le Professeur LENNUIER et Monsieur le Professeur BARCHEWITZ d'avoir bien voulu accepter de faire partie du Jury de ma thèse.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur BARCHEWITZ qui m'a acceptée dans son Laboratoire et a dirigé ce travail.

Monsieur SALKOFF, de l'Institut Blaise Pascal, a bien voulu se charger de la résolution numérique des problèmes posés dans la première partie de ce travail. Qu'il soit assuré de ma gratitude.

Mes remerciements vont aussi à Alain LECUYER qui m'a permis d'utiliser certains de ses résultats expérimentaux, ainsi qu'à tous mes collègues du laboratoire qui ne m'ont jamais refusé l'aide de leur compétence, soit au point de vue théorique, soit pour les manipulations.

INTRODUCTION .

Nous nous sommes proposés de préciser dans quelle mesure la connaissance des intensités des bandes de vibration des molécules pouvait nous permettre d'atteindre leur moment dipolaire et nous donner des renseignements sur la répartition des charges électriques à l'intérieur de la molécule.

Dans le cas des molécules gazeuses nous essaierons de définir et de calculer des moments des liaisons.

Dans le cas des molécules en solution, nous essaierons de relier les intensités calculées aux intensités des mêmes corps à l'état gazeux à l'aide des différentes théories de la polarisation nous permettant de déterminer un moment dipolaire induit.

Les molécules étudiées sont le chloroforme et les halogénures de méthyle.

Dans le cas des intensités de CHCl_3 à l'état gazeux, le calcul des moments des liaisons nécessitait une analyse vibrationnelle préalable qui constitue la première partie de ce travail.

La détermination des moments des liaisons de cette même molécule en formera la deuxième partie.

L'étude des molécules CHCl_3 et CH_3X en solution en sera la troisième partie.

- PREMIERE PARTIE -

DETERMINATION DU CHAMP DE FORCE DE LA
MOLECULE DE CHCl_3 .

INTRODUCTION -

Le problème que nous nous proposons d'étudier dans cette partie est la détermination du champ de force de la molécule $CHCl_3$ à l'approximation d'ordre zéro (oscillations harmoniques), c'est-à-dire que connaissant les fréquences expérimentales des bandes de vibration, nous allons résoudre le problème de mécanique qui consiste à attribuer une grandeur aux constantes de forces interatomiques. Ceci en supposant que les mouvements des atomes autour de leur position d'équilibre sont assez petits pour que l'on puisse assimiler la fonction potentielle réelle à celle qui résulterait d'oscillations harmoniques autour de la même position d'équilibre.

D'une manière plus mathématique, si nous avons un système non linéaire de N atomes vibrants, l'énergie cinétique peut s'écrire :

$$2T = \sum_{i,j=1}^{3n-6} g_{ij} \dot{R}_i \dot{R}_j$$

et l'énergie potentielle :

$$2V = \sum_{i,j=1}^{3n-6} f_{ij} R_i R_j + \sum_{i,j,k=1}^{3n-6} R_{ijk} R_i R_j R_k$$

- les R_i étant les $3n-6$ coordonnées internes de la molécule;
- les g_{ij} sont des coefficients ne dépendant que de la masse des atomes et de la géométrie de la molécule;
- les $f_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} \right)_0$ sont les constantes de force harmoniques attachées aux coordonnées internes.

Si nous négligeons donc les termes cubiques de la fonction potentielle, les équations de Lagrange nous conduisent à la relation de compatibilité:

$$|g f - \lambda E| = 0$$

où g et f sont les matrices formées à l'aide des coefficients correspondants

définis ci-dessus.

E est la matrice unité.

Les racines de ce déterminant, au nombre de $3n-6$ sont les λ_R , telles que :

$$\lambda_R = 4\pi^2 c^2 \nu_R^2$$

ν_R étant une fréquence harmonique déterminée à partir des fréquences expérimentales.

Connaissant les λ , on peut donc calculer autant de ρ que de λ .

Les calculs sont simplifiés par l'utilisation de la méthode de WILSON (1);

La théorie des groupes et les propriétés de symétrie de la molécule permettent de construire à l'aide des R_j des nouvelles coordonnées S_j dites coordonnées internes symétriques pour lesquelles la matrice G et la matrice F qui leur sont associées ont une forme plus simple. Il en résulte que le déterminant $|GF - \lambda E|$ a aussi une forme plus simple.

Nous commencerons donc par résumer brièvement les propriétés de symétrie du chloroforme.

Ces propriétés de symétrie ont permis de construire l'ensemble des coordonnées symétriques que nous rappellerons.

Ensuite nous calculerons la matrice G , puis les fréquences harmoniques du chloroforme et du chloroforme deutéré.

Nous insisterons alors sur la méthode de calcul nous permettant d'obtenir les valeurs numériques de la matrice F .

I.1 - PROPRIETES DE SYMETRIE DE CHCl3

La molécule au repos possède un axe de symétrie d'ordre 3 noté C_3 et dirigé suivant la liaison C-H et trois plans de symétrie $\sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''$ passant tous par l'axe C_3 et contenant une liaison C-Cl. Donc cette molécule appartient au type de symétrie C_{3v}

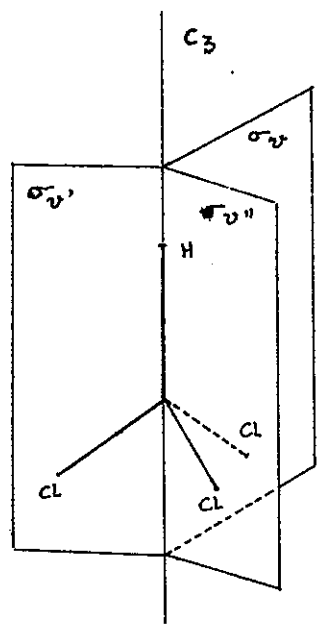


Fig. 1.1

Les opérations de symétrie du groupe sont

E laissant la molécule inchangée

C_3^1 et C_3^2 correspondant à des rotations

de la molécule d'axe C_3 et d'amplitude $\frac{2\pi}{3}$

et $\frac{4\pi}{3}$

$\sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''$ correspondant à des réflexions par rapport aux plans correspondants.

Donc, puisque nous avons 6 opérations de symétrie, l'ordre du groupe est 6.

D'une manière générale, le mouvement de vibration de la molécule est décrit par la superposition de $3N-6$ vibrations fondamentales auxquelles sont associées $3N-6$ coordonnées normales notées Q_i ($i = 1, 2, \dots, 3N-6$).

La théorie des groupes permet alors de prévoir les types de symétrie auxquels doivent nécessairement appartenir les coordonnées normales Q_i et le nombre de ces coordonnées appartenant à chaque type de symétrie.

Pour CHCl3, on trouve comme types de symétrie possibles :

Type A_1 auquel appartiennent les coordonnées symétriques dans toutes les opérations du groupe.

Type A_2 auquel appartiennent les coordonnées symétriques par rapport à C_3^1 et C_3^2 et antisymétriques par rapport aux plans σ_v .

Type E auquel appartiennent les coordonnées doublement dégénérées.

Par la théorie des caractères on détermine alors qu'il existe

3 coordonnées Q_i de type A_1

6 coordonnées Q_i de type E .

Ces résultats sont consignés dans le tableau I.

Les représentations irréductibles du groupe C_{3v} et le tableau des caractères nous serviront plus spécialement dans la deuxième partie de ce travail.

- TABLEAU I -

REPRESENTATIONS IRREDUCTIBLES DU GROUPE C_{3v} .

m	E	C_3^1	C_3^2	σ_v	$\sigma_{v'}$	$\sigma_{v''}$
$\Gamma^{A_1}(m)$	1	1	1	1	1	1
$\Gamma^{A_2}(m)$	1	1	1	-1	-1	-1
$\Gamma^E(m)$	1 0 0 1	$-\frac{1}{2} -\frac{\sqrt{3}}{2}$ $\frac{\sqrt{3}}{2} -\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2} +\frac{\sqrt{3}}{2}$ $-\frac{\sqrt{3}}{2} -\frac{1}{2}$	1 0 0 -1	$-\frac{1}{2} -\frac{\sqrt{3}}{2}$ $-\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}}{2}$ $\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{1}{2}$

TABLEAU DES CARACTERES .

m	E	C_3^1, C_3^2	$\sigma_v, \sigma_{v'}, \sigma_{v''}$
$\chi_{A_1}(m)$	1	1	1
$\chi_{A_2}(m)$	1	1	-1
$\chi_E(m)$	2	-1	0
$\chi_m(m)$	15	0	3
$\chi_T(m)$	3	0	1
$\chi_R(m)$	3	0	-1

OMBRE DE MOUVEMENTS DE CHAQUE TYPE .

	N_{total}	$N_{translation}$	$N_{Rotation}$	$N_{vibration}$
A_1	4	T_z	0	3
A_2	1	0	R_z	0
E	5	T_x, T_y	R_x, R_y	3

I.2 - CHOIX DES COORDONNEES INTERNES ET SYMETRIQUES

Les coordonnées internes sont des coordonnées liées aux déplacements des atomes qui permettent d'éliminer la translation et la rotation en bloc de la molécule.

Nous avons pris 10 coordonnées :

$$\Delta D, \Delta d_1, \Delta d_2, \Delta d_3, \Delta \alpha_{12}, \Delta \alpha_{13}, \Delta \alpha_{23}, \Delta \beta_1, \Delta \beta_2, \Delta \beta_3$$

(Cf. Figure 1.2).

Les $\Delta \alpha$ et $\Delta \beta$ sont liés par la condition :

$$(I-1) \quad \sin \alpha (\Delta \alpha_{12} + \Delta \alpha_{23} + \Delta \alpha_{31}) - 3 \sin 2\beta (\Delta \beta_1 + \Delta \beta_2 + \Delta \beta_3) = 0$$

donc nous avons bien 9 coordonnées internes indépendantes comme l'exige la théorie.

Les coordonnées symétriques sont formées à l'aide de combinaisons linéaires des coordonnées internes. Il existe autant de coordonnées symétriques indépendantes d'un certain type que de coordonnées normales du même type. Nous aurons donc 3 coordonnées S_i de type A_2 indépendantes, mais nous en calculerons 4 pour tenir compte de la coordonnée interne supplémentaire introduite par raison de symétrie.

Une de ces coordonnées S_2 ne sera que la traduction de la condition (I-1) et n'interviendra donc plus dans la suite des calculs.

Pour le type E , nous aurons donc 6 coordonnées symétriques groupées par paires: $S_{i\alpha}$ et $S_{i\beta}$. Dans la suite des calculs nous ne nous servirons que des $S_{i\beta}$.

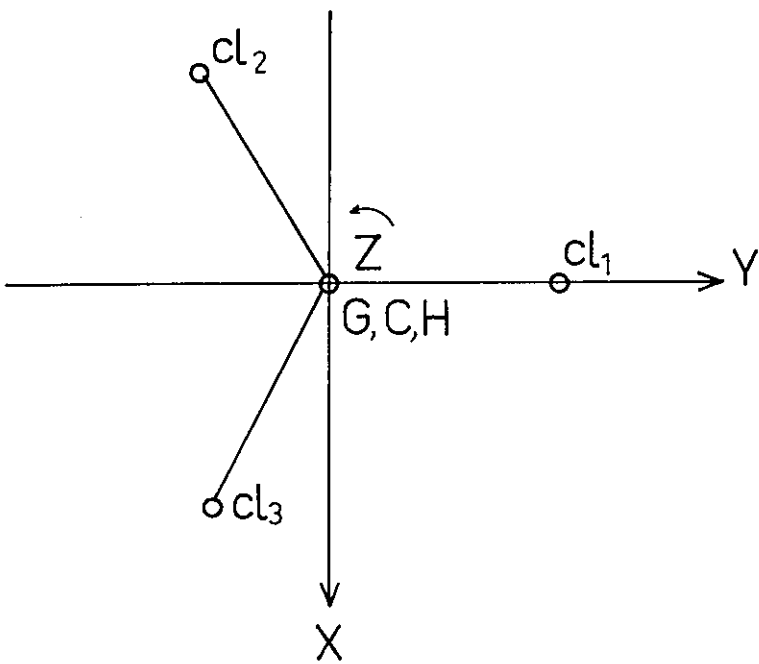
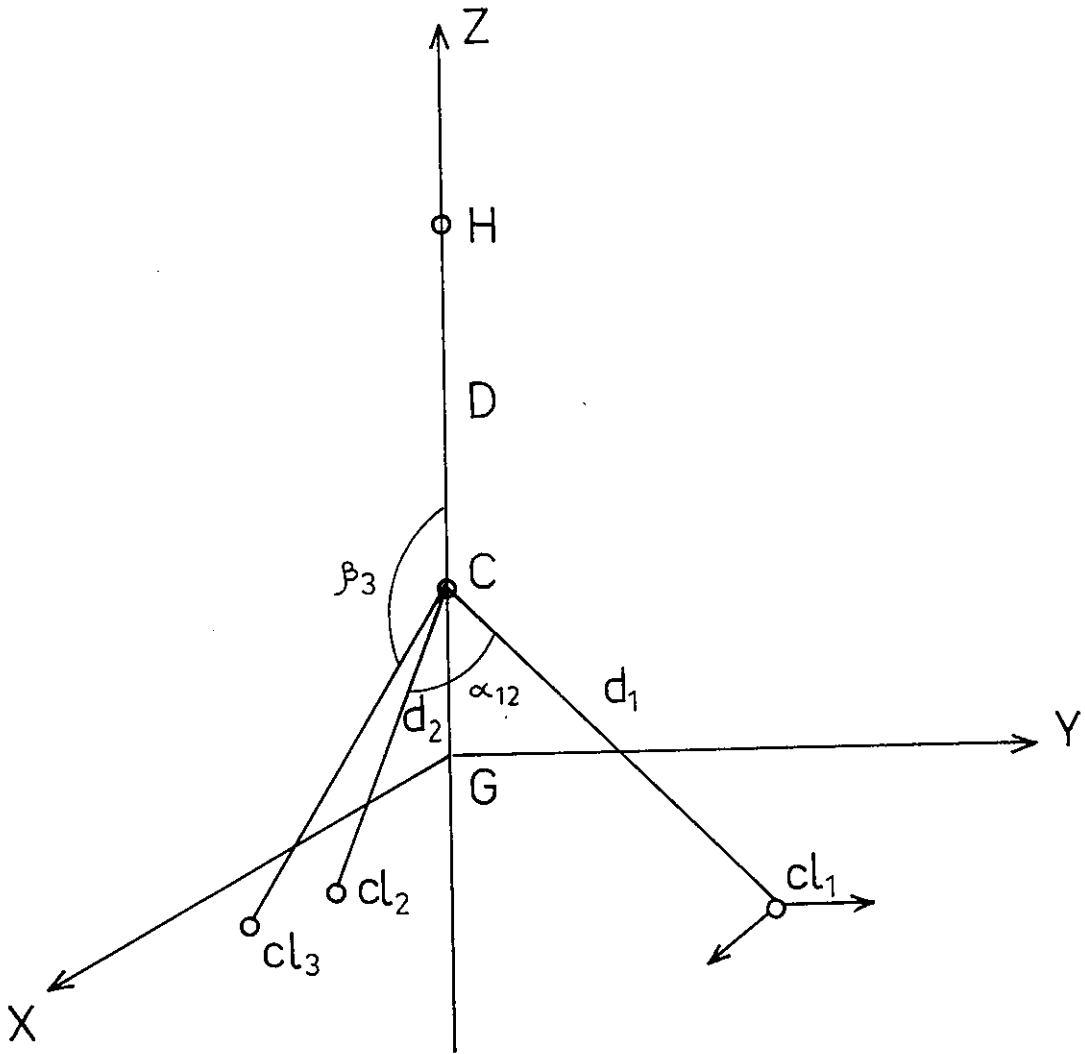
Ces différentes coordonnées sont consignées dans le tableau II.

Appelons alors U la matrice orthogonale de transformation telle que :

$$S = UR$$

Elle permet de passer des coordonnées internes R_j aux coordonnées symétriques S_i . Nous donnons dans le tableau III les coefficients de cette matrice.

fig. 1- 2



- TABLEAU II -

Coordonnées symétriques utilisées.

Pour le type A_1 :

$$S_2 = \frac{2\sqrt{3} \sin \alpha}{(4\sin^2 \alpha + 9\sin^2 2\beta)^{1/2}} [\Delta \alpha_{12} + \Delta \alpha_{23} + \Delta \alpha_{31}]$$

$$- \frac{\sqrt{3} \sin 2\beta}{(4\sin^2 \alpha + 9\sin^2 2\beta)^{1/2}} [\Delta \beta_1 + \Delta \beta_2 + \Delta \beta_3]$$

$$S_1 = \Delta D$$

$$S_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} [\Delta d_1 + \Delta d_2 + \Delta d_3]$$

$$S_3 = \frac{\sqrt{3} \sin 2\beta}{(4\sin^2 \alpha + 9\sin^2 2\beta)^{1/2}} [\Delta \alpha_{12} + \Delta \alpha_{23} + \Delta \alpha_{31}]$$

$$- \frac{2\sqrt{3} \sin \alpha}{3(4\sin^2 \alpha + 9\sin^2 2\beta)^{1/2}} [\Delta \beta_1 + \Delta \beta_2 + \Delta \beta_3]$$

Pour le type E :

$$S_{4\alpha} = \frac{1}{\sqrt{6}} [2\Delta d_1 - \Delta d_2 - \Delta d_3]$$

$$S_{4\beta} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Delta d_2 - \Delta d_3]$$

$$S_{5\alpha} = \frac{1}{\sqrt{6}} [2\Delta \beta_1 - \Delta \beta_2 - \Delta \beta_3]$$

$$S_{5\beta} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Delta \beta_2 - \Delta \beta_3]$$

$$S_{6\alpha} = \frac{1}{\sqrt{6}} [2\Delta \alpha_{23} - \Delta \alpha_{31} - \Delta \alpha_{12}]$$

$$S_{6\beta} = \frac{1}{\sqrt{6}} [\Delta \alpha_{31} - \Delta \alpha_{12}]$$

- TABLEAU III -

MATRICE U.

	ΔD	Δd_1	Δd_2	Δd_3	$\Delta \beta_1$	$\Delta \beta_2$	$\Delta \beta_3$	$\Delta \alpha_{12}$	$\Delta \alpha_{23}$	$\Delta \alpha_{31}$
S_r	0	0	0	0	A	A	A	-B	-B	-B
S_1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S_e	0	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	0	0	0	0	0	0
S_3	0	0	0	0	B	B	B	A	A	A
$S_{4\beta}$	0	0	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	0	0	0	0	0	0
$S_{5\beta}$	0	0	0	0	0	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	0	0	0
$S_{6\beta}$	0	0	0	0	0	0	0	$-1/\sqrt{2}$	0	$1/\sqrt{2}$
$S_{4\alpha}$	0	$2/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	0	0	0	0	0	0
$S_{5\alpha}$	0	0	0	0	$2/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	0	0	0
$S_{6\alpha}$	0	0	0	0	0	0	0	$-1/\sqrt{6}$	$2/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$

On a posé :

$$A = - \frac{\sqrt{3} \sin 2\beta}{(4 \sin^2 \alpha + 9 \sin^2 2\beta)^{1/2}}$$

$$B = - \frac{2\sqrt{3} \sin \alpha}{(4 \sin^2 \alpha + 9 \sin^2 2\beta)^{1/2}}$$

I.3 - CALCUL DE LA MATRICE G.

On a vu que, en fonction des coordonnées internes l'énergie cinétique du système s'écrivait :

$$2T = \sum_{i,j=1}^{3n-6} g_{ij} R_i R_j.$$

Si maintenant nous effectuons le changement de coordonnées $S = UR$, on obtient :

$$2T = \sum_{i,j=1}^{3n-6} G_{ij} S_i S_j.$$

Nous voulons donc calculer la matrice G connaissant la masse des atomes de CHCl_3 et la géométrie de la molécule.

La méthode générale de calcul des coefficients G_{ij} a été mise au point par ELIASHEVITCH (2) et le détail des calculs pour la molécule de chloroforme se trouve dans la thèse de LECUYER (3). Nous nous bornerons à rappeler brièvement la méthode.

Nous avons d'après ce qui précède :

$$G = U g U'$$

ou U' désigne la matrice transposée de U et g peut s'écrire :

$$g = B m^{-1} B' \quad \text{avec} \quad R = B r$$

r étant la matrice colonne formée par l'ensemble des coordonnées cartésiennes de déplacement $(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N)$, la matrice masse ayant la forme :

Les valeurs numériques utilisées sont les suivantes :

$$m_d = 5,884588 \cdot 10^{-23}$$

$$m_e = 1,992199 \cdot 10^{-23}$$

$$m_H = 0,167315 \cdot 10^{-23}$$

$$m_D = 0,334372 \cdot 10^{-23}$$

$$\alpha = 110^\circ 24'$$

$$\beta = 108^\circ 22' 53''$$

$$l = 1,767 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

$$L = 1,073 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

{ réf. (4)

- TABLEAU IV -

COEFFICIENTS DE LA MATRICE G DE TYPE A₁

$$G_{11} = \mu_c + \mu_H$$

$$G_{12} = \mu_c \sqrt{3} \cos \beta$$

$$G_{13} = -\mu_c \left[\frac{3B}{l} \frac{(1 - \cos 2\beta)}{\sin \alpha} + \frac{6A}{l} \frac{(1 - \cos \alpha)}{\sin \alpha} \cos \beta \right]$$

$$G_{22} = \mu_c l + \mu_c (1 + 2 \cos \alpha)$$

$$G_{23} = -\mu_c \left[\frac{\sqrt{3}B}{l} 2 \cos \beta \frac{(1 - \cos \alpha)}{\sin \beta} + \frac{2\sqrt{3}A}{l} \frac{(1 - 2 \cos^2 \alpha + \cos \alpha)}{\sin \alpha} \right]$$

$$G_{33} = \mu_c \left[\frac{6A^2}{l^2 \sin^2 \alpha} (1 + \cos \alpha - 2 \cos^2 \alpha) \right. \\ \left. + \frac{3B^2}{l} + \frac{6AB \cos \alpha (1 - \cos \alpha)}{l^2 \sin \alpha \sin \beta} \right] \\ + \mu_c \left[\frac{3B^2}{l^2 \sin^2 \beta} (3 - 5 \cos^2 \beta + 2 \cos \alpha \cos \beta) + \frac{12A^2}{l^2 \sin^2 \alpha} (1 + 2 \cos^2 \alpha - 3 \cos^2 \alpha) \right. \\ \left. + \frac{12AB}{l^2 \sin \alpha \sin \beta} (3 \cos^2 \beta \cos \alpha - 2 \cos \alpha) \right. \\ \left. + \frac{12AB}{l^2 \sin \alpha \sin \beta} (2 \cos \beta - 4 \cos \alpha \cos \beta + 2 \cos^2 \alpha \cos \beta) \right]$$

- TABLEAU V -

COEFFICIENTS DE LA MATRICE G DE TYPE E

$$G_{44} = N_c + N_c (1 - \cos \alpha)$$

$$G_{45} = -N_c \frac{(1 - \cos \alpha)}{\sin \beta} \left(\frac{1}{L} - \frac{1}{e} \cos \beta \right)$$

$$G_{46} = \frac{N_c}{e \sin \alpha} (1 - \cos \alpha)^2$$

$$G_{55} = \frac{N_H}{e^2} + \frac{N_H}{L^2} (1 - \cos \alpha) + \frac{N_c}{\sin^2 \beta} (1 - \cos \alpha) \left(\frac{1}{L} - \frac{1}{e} \cos \beta \right)^2$$

$$G_{56} = \frac{N_H}{e^2} \frac{\cos \beta (\cos \alpha - 1)}{\sin \beta \sin \alpha} - N_c \frac{(1 - \cos \alpha)^2}{e \sin \alpha \sin \beta} \left(\frac{1}{L} - \frac{1}{e} \cos \beta \right)$$

$$G_{66} = \frac{N_H}{e^2} \left(\frac{2 \sin^2 \alpha - \cos \alpha (1 - \cos \alpha)}{\sin^2 \alpha} \right) + N_c \left[\frac{1}{e^2} \frac{(1 - \cos \alpha)^3}{\sin^2 \alpha} \right]$$

- TABLEAU VI -

TYPE DE SYMETRIE A_1 .

	S_1	S_2	S_3
S_1	$6,478707 \cdot 10^{23}$	$-0,276240 \cdot 10^{23}$	$0,648096 \cdot 10^{31}$
S_2	$G_{ij} = G_{ji}$	$0,321757 \cdot 10^{23}$	$-0,356665 \cdot 10^{31}$
S_3			$0,590418 \cdot 10^{39}$

TYPE DE SYMETRIE E .

	S_4	S_5	S_6
S_4	$0,846859 \cdot 10^{23}$	$-0,793719 \cdot 10^{31}$	$0,551197 \cdot 10^{31}$
S_5	$G_{ij} = G_{ji}$	$7,985749 \cdot 10^{39}$	$-0,62066 \cdot 10^{39}$
S_6			$0,586797 \cdot 10^{39}$

Matrices G pour $CHCl_3$.

- TABLEAU VII -

TYPE DE SYMETRIE A_1 .

	S_1	S_2	S_3
S_1	$3,492638 \cdot 10^{23}$	$-0,276240 \cdot 10^{23}$	$0,648096 \cdot 10^{31}$
S_2	$G_{ij} = G_{ji}$	$0,321757 \cdot 10^{23}$	$-0,356665 \cdot 10^{31}$
S_3			$0,590418 \cdot 10^{39}$

TYPE DE SYMETRIE E .

	S_4	S_5	S_6
S_4	$0,846859 \cdot 10^{23}$	$-0,793719 \cdot 10^{31}$	$0,551197 \cdot 10^{31}$
S_5	$G_{ij} = G_{ji}$	$4,488121 \cdot 10^{39}$	$-0,62066 \cdot 10^{39}$
S_6			$0,586797 \cdot 10^{39}$

Matrices G pour $CD \mathcal{C}_3$.

I.4 - CALCUL DES FREQUENCES HARMONIQUES .

La théorie précédente s'applique à une fonction potentielle harmonique, donc à une fonction potentielle d'ordre zéro.

On a :

$$H_0 = T + V_0$$

avec
$$H_0 = \sum_i (\dot{Q}_i^2 + \lambda_i Q_i^2) .$$

Les valeurs propres E_0 de H_0 sont $h \lambda^{1/2} (v + \frac{1}{2})$ (pour les vibrations non dégénérées).

Connaissant la fréquence expérimentale, on peut la corriger de manière à obtenir la fréquence harmonique qui correspond à E_0 , donc au champ de force d'ordre zéro.

C'est ce que nous avons essayé de faire. Si on tient compte de la correction d'anharmonicité, on trouve en posant :

$$G(v_1, v_2, \dots, v_b) = \frac{E(v_1, \dots, v_b)}{hc}$$

$$G = \sum_s \omega_s (v_s + \frac{g_s}{2}) + \sum_{s,s'} \alpha_{ss'} (v_s + \frac{g_s}{2}) (v_{s'} + \frac{g_{s'}}{2}) + \sum_{s,s'} g_{ss'} l_s l_{s'}$$

g_s étant le degré de dégénérescence de la vibration de fréquence ω_s (en cm^{-1}), et l_s un nombre quantique nul pour les vibrations non dégénérées.

$v_i = 1$, $v_j \neq i = 0$ donne le terme spectral $G(0, \dots, v_i = 1, \dots, 0)$ correspondant à la bande fondamentale de fréquence ν_i .

Nous voyons donc que pour calculer les E_0 il nous faut connaître

suffisamment de bandes de combinaisons et d'harmoniques pour calculer les α_{ij} .

Dans le cas du chloroforme, le spectre du liquide est très bien connu (LISITSA (6)). Nous avons donc calculé les coefficients d'anharmonicité α_{ij} les plus importants dûs aux vibrations (H) en supposant qu'ils étaient les mêmes pour l'état liquide et pour l'état gazeux. Cela nous a paru assez logique vu que la perturbation apportée aux niveaux d'énergie par l'anharmonicité est pour ces vibrations de l'ordre de dix fois plus importante que la perturbation apportée par les interactions moléculaires en phase condensée.

Pour le chloroforme deutéré, nous n'avons pu déterminer assez d'harmoniques et de bandes de combinaisons pour que le problème soit résolu (cf. LECUYER (3)). Nous avons donc été amenés à employer les approximations suggérées par HANSEN et DENNISSON (7) et appliquées en particulier par CHANG (8). La principale de ces approximations étant que, si l'on pose:

$$\nu_i = (1 - \alpha_i) \omega_i$$

$$\nu_i^{(D)} = (1 - \alpha_i^{(D)}) \omega_i^{(D)}$$

on a
$$\frac{\alpha_i}{\alpha_i^{(D)}} = \frac{\omega_i}{\omega_i^{(D)}} \approx \frac{\nu_i}{\nu_i^{(D)}}$$

cette loi étant parfaitement vraie pour les molécules diatomiques.

Nous obtenons alors les fréquences harmoniques consignées dans le tableau VIII.

- TABLEAU VIII -

FREQUENCES ANHARMONIQUES OBSERVEES ET FREQUENCES HARMONIQUES CALCULEES .

Pour CHCl_3 .

	ν anharmonique	ω harmonique
ν_1	3 033 cm^{-1}	3 201,5 cm^{-1}
ν_2	678 cm^{-1}	691 cm^{-1}
ν_3	368 cm^{-1}	373,5 cm^{-1}
ν_4	1 220 cm^{-1}	1 257 cm^{-1}
ν_5	772 cm^{-1}	779,1 cm^{-1}
ν_6	263 cm^{-1}	266,5 cm^{-1}

Pour CDCl_3 .

	ν anharmonique	ω harmonique
ν_1	2 261,5 cm^{-1}	2 326 cm^{-1}
ν_2	659,2 cm^{-1}	664 cm^{-1}
ν_3	365 cm^{-1}	367 cm^{-1}
ν_4	914,5 cm^{-1}	930,8 cm^{-1}
ν_5	747 cm^{-1}	753 cm^{-1}
ν_6	263 cm^{-1}	266,5 cm^{-1}

1.5 - MATRICE F

Si nous appliquons le changement de coordonnées défini par $S = UR$ à la forme quadratique :

$$2V = \sum_{i,j=1}^{3N-6} p_{ij} R_i R_j$$

elle prend la forme :

$$2V = \sum_{i,j=1}^{3N-6} F_{ij} S_i S_j$$

où les F_{ij} sont nuls pour S_i et S_j appartenant à deux types de symétrie différents.

On a donc :

$$F = U F U'$$

Le problème vibrationnel de la molécule sera donc résolu quand nous connaîtrons la matrice F .

Physiquement, il peut être intéressant d'exprimer chaque F_{ij} en fonction des f_{Re} qui ont une signification directe. D'où le tableau X en partant des f_{Re} définis par le tableau IX.

- TABLEAU IX -

	ΔD	Δd_1	Δd_2	Δd_3	$\Delta \beta_1$	$\Delta \beta_2$	$\Delta \beta_3$	$\Delta \alpha_{12}$	$\Delta \alpha_{23}$	$\Delta \alpha_{31}$
ΔD	f_D	f_{Dd}	f_{Dd}	f_{Dd}	$f_{D\beta}$	$f_{D\beta}$	$f_{D\beta}$	$f_{D\alpha}$	$f_{D\alpha}$	$f_{D\alpha}$
Δd_1		f_d	f_{dd}	f_{dd}	$f'_{d\beta}$	$f_{d\beta}$	$f_{d\beta}$	$f_{d\alpha}$	$f'_{d\alpha}$	$f_{d\alpha}$
Δd_2			f_d	f_{dd}	$f_{d\beta}$	$f'_{d\beta}$	$f_{d\beta}$	$f_{d\alpha}$	$f_{d\alpha}$	$f'_{d\alpha}$
Δd_3				f_d	$f_{d\beta}$	$f_{d\beta}$	$f'_{d\beta}$	$f'_{d\alpha}$	$f_{d\alpha}$	$f_{d\alpha}$
$\Delta \beta_1$					f_β	$f_{\beta\beta}$	$f_{\beta\beta}$	$f_{\alpha\beta}$	$f'_{\alpha\beta}$	$f_{\alpha\beta}$
$\Delta \beta_2$						f_β	$f_{\beta\beta}$	$f_{\alpha\beta}$	$f_{\alpha\beta}$	$f'_{\alpha\beta}$
$\Delta \beta_3$			$f_{ij} = f_{ji}$				f_β	$f'_{\alpha\beta}$	$f_{\alpha\beta}$	$f_{\alpha\beta}$
$\Delta \alpha_{12}$							f_α	$f_{\alpha\alpha}$	$f_{\alpha\alpha}$	$f_{\alpha\alpha}$
$\Delta \alpha_{23}$								f_α	$f_{\alpha\alpha}$	$f_{\alpha\alpha}$
$\Delta \alpha_{31}$										f_α

Matrice f .

- TABLEAU X -

Matrice F en fonction des f_{ij} .

f_D	$\sqrt{3} f_{Dd}$	$3B f_{D\beta} + 3A f_{D\alpha}$
$\sqrt{3} f_{Dd}$	$f_d + 2 f_{dd}$	$\sqrt{3}(2B f_{d\beta} + B f'_{d\beta})$ $+ \sqrt{3}(2A f_{d\alpha} + A f'_{d\alpha})$
$3B f_{D\beta} + 3A f_{D\alpha}$	$\sqrt{3}B (f'_{d\beta} + 2 f_{d\beta})$ $+ \sqrt{3}A (f'_{d\alpha} + 2 f_{d\alpha})$	$3B^2 f_{\beta} + 6B^2 f_{\beta\beta}$ $+ 6AB f'_{\alpha\beta} + 12AB f_{\alpha\beta}$ $+ 3A^2 f_{\alpha} + 6A^2 f_{\alpha\alpha}$

I - Type A_1 .

$f_d - f_{dd}$	$f'_{d\beta} - f_{d\beta}$	$f'_{d\alpha} - f_{d\alpha}$
$f'_{d\beta} - f_{d\beta}$	$f_{\beta} - f_{\beta\beta}$	$f'_{\alpha} - f_{\alpha\beta}$
$f'_{d\alpha} - f_{d\alpha}$	$f'_{d\beta} - f_{d\beta}$	$f_{\alpha} - f_{\alpha\alpha}$

II - Type E .

I.6 - METHODE DE CALCUL DES F .

Nous avons vu que pour chaque type de symétrie la méthode de WILSON nous conduisait à écrire des relations entre la matrice F , la matrice G et les fréquences :

$$(1.6.1) \quad |GF - \lambda_i E| = 0 \quad \text{ou} \quad \lambda_i = 4\pi^2 \nu_i^2 c^2$$

$$i = 1, 2, \dots, n.$$

Ces équations étant en nombre n égal au nombre de vibrations du type de symétrie considéré.

Dans le cas du chloroforme, nous avons deux types de symétrie pour les vibrations, donc deux systèmes de relations (1.6.1). Considérons par exemple les vibrations de type E .

Nous avons trois vibrations distinctes de ce type, donc trois relations de la forme (1.6.1) avec $i = 1, 2, 3$.

Mais F est une matrice symétrique à trois lignes et trois colonnes. Si donc G et les λ_i sont connus, nous avons ici trois équations pour 6 inconnues; les F_{ij} . Nous avons alors utilisé les données relatives au chloroforme déterminé. En effet, puisque à l'ordre zéro les constantes de force F doivent être les mêmes pour $CHCl_3$ et $CDCl_3$, nous avons encore trois équations du type précédent. Donc, finalement 6 équations pour 6 inconnues que nous noterons :

$$|G_1 F - \lambda_i E| = 0 \quad i = 1, 2, 3 \quad \text{pour } CHCl_3$$

$$|G_2 F - \mu_i E| = 0 \quad i = 1, 2, 3 \quad \text{pour } CDCl_3$$

La résolution mathématique de ce système a été conduite avec l'aide de Monsieur SALKOFF de l'Institut BLAISE PASCAL.

Tout d'abord nous remarquons que ces 6 équations ne sont malheureusement pas indépendantes. En effet:

$$(1.6.2) \quad \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = |G_1 F|$$

$$\mu_1 \mu_2 \mu_3 = |G_2 F|$$

(en explicitant le produit des racines d'un polynôme du troisième degré).

On peut encore écrire (1.6.2) :

$$\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = |G_1| \times |F|$$

$$\mu_1 \mu_2 \mu_3 = |G_2| \times |F|$$

$$\text{d'où } |F| = \frac{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}{|G_1|} = \frac{\mu_1 \mu_2 \mu_3}{|G_2|}$$

donc les deux systèmes d'équations ne nous donnent qu'une même relation sur les

F_{ij} : la valeur du déterminant $|F|$ et imposent la condition de compatibilité:

$$\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = \frac{|G_1|}{|G_2|} \mu_1 \mu_2 \mu_3$$

Cette condition représente la relation connue entre les produits des fréquences d'un corps et de celles de son deutéré. Nous l'avons vérifié lors de l'établissement des fréquences harmoniques. Le problème admettra donc une infinité de solutions.

Nous remarquons ensuite que les matrices G_1 et G_2 ne diffèrent que par un seul coefficient: G_{55} pour le problème de type E.

Nous avons donc sous forme matricielle :

$$G_2 = G_1 - J$$

$$\text{avec } J = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & J & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

donc nous avons en multipliant à droite par F :

soit finalement :

$$\text{trace } G_2 F = \text{trace } G_1 F - \text{trace } \delta F$$

ou encore :

$$\mu_1 + \mu_2 + \mu_3 = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 - \delta F_{55}$$

d'où

$$F_{55} = \frac{\sum \lambda - \sum \mu}{\delta}$$

Le coefficient F_{55} est donc déterminé d'une manière unique. Pour le problème de type A_1 , on démontrerait de même que le coefficient F_{11} est également entièrement déterminé.

En utilisant ensuite les produits deux à deux des λ et des μ , on arrive finalement à déterminer les autres F_{ij} en fonction d'un seul.

Numériquement nous avons donc demandé à la machine à calculer de nous sortir une suite de solution en faisant varier, F_{12} pour le type A_1 et F_{45} pour le type E , au voisinage des valeurs de F qui avaient une signification physique. Pour choisir une solution parmi cette infinité, nous avons procédé de la façon suivante:

Si l'on considère les F de type E , le plus estimable des F_{ij} est le $F_{44} = f_{dd} - f_{ddd}$ [cf. tableau X].

Pour le type de vibration A_1 , nous retrouvons

$$F_{22} = f_{dd} + 2 f_{ddd}$$

Nous appuyant sur les travaux de CRAWFORD (9) sur le chlorure de méthyle et de SVERDLOV (10) sur CH_2Cl_2 , nous avons admis que l'ordre de grandeur de f_{dd} était $3,5 \cdot 10^5$ dynes/cm et que f_{ddd} était négatif et au maximum égal à $0,60 \cdot 10^5$ dyne/cm.

Les solutions numériques, admettant un minimum pour

$$F_{22} \simeq 4,8 \cdot 10^5 \text{ dyne/cm nous avons été amenés à choisir}$$

$$f_d \simeq 3,6 \cdot 10^5 \text{ dyne/cm} \quad F_{44} \simeq 3 \cdot 10^5 \text{ dyne/cm}$$

$$f_{dd} \simeq 0,60 \cdot 10^5 \text{ dyne/cm} \quad F_{22} \simeq 4,8 \cdot 10^5 \text{ dyne/cm}$$

la solution numérique donnée par la machine, la plus près de ces valeurs, conduit aux résultats rassemblés dans le tableau XI.

Les résultats sont exprimés en dynes/cm pour les constantes de force entre variations de longueurs, en $\frac{\text{dyne} \times \text{cm}}{\text{rad.}^2}$ lorsque les coordonnées sont des variations angulaires

, en $\frac{\text{dyne}}{\text{rad.}}$ pour les coefficients d'interaction entre coordonnées de longueurs et d'angles.

- Discussion de ces résultats -

Nous avons déjà remarqué qu'un des avantages de cette méthode de calcul était de nous permettre de déterminer de manière unique les coefficients

$$F_{11} = f_D$$

$$F_{55} = f_B - f_{BB}$$

Malheureusement ce résultat n'est pas généralisable à toutes les molécules et leurs deutérées car il faut pour cela qu'un seul terme change entre la matrice du corps et celle de son deutéré.

Notons aussi que pour lever l'indétermination sur les F les auteurs (8,11) ont suggéré d'utiliser les valeurs des constantes rotationnelles \mathcal{J} et D qui sont reliées directement aux constantes de forces F_{ij} . Dans le cas du chloroforme ces constantes rotationnelles n'ont pas encore pu être déterminées.

Un calcul approximatif des erreurs sur les F introduites par le choix de f_D a été effectué par LECUYER (3). Pour les termes diagonaux et la plupart des constantes d'interaction l'erreur maximum serait de 5%.

De toute manière une erreur de 5 % sur les constantes de force nous conduit à une erreur négligeable sur les vecteurs propres \mathbf{L} que nous allons maintenant calculer et qui seuls interviendront dans la deuxième partie de ce travail pour le calcul des moments des liaisons.

- TABLEAU XI -
Matrice F numérique .

$5,79926 \cdot 10^5$	$0,300000 \cdot 10^5$	$-1,0346651 \cdot 10^{-3}$
$0,300000 \cdot 10^5$	$4,83208 \cdot 10^5$	$3,63149 \cdot 10^{-3}$
$-1,034651 \cdot 10^{-3}$	$2,63149 \cdot 10^3$	$4,76431 \cdot 10^{-11}$

I - Type A_1 .

$2,99816 \cdot 10^5$	$0,23788 \cdot 10^{-3}$	$-0,507499 \cdot 10^{-3}$
$0,23788 \cdot 10^{-3}$	$0,761722 \cdot 10^{-11}$	$0,328615 \cdot 10^{-11}$
$-0,507499 \cdot 10^{-3}$	$0,328615 \cdot 10^{-11}$	$1,25237 \cdot 10^{-11}$

II - Type E .

I.7 - CALCUL DES L.

Connaissant la matrice, nous obtenons facilement les matrices F pour chaque type de symétrie.

On peut alors calculer les vecteurs propres L de GF , tels que $L^{-1}GF L = \lambda$

Si nous normons ces vecteurs de telle manière que $LL' = G$ nous obtenons:

$$L'FL = \lambda$$

Effectuons alors le changement de variable :

$$S = LQ$$

l'énergie potentielle devient :

$$2V = \sum_k \lambda_k Q_k^2$$

et l'énergie cinétique :

$$2T = \sum_k \dot{Q}_k^2$$

Nous sommes donc bien ramenés à la superposition de mouvements oscillatoires simples. C'est donc bien la matrice L ainsi définie qui nous permettra de passer des coordonnées symétriques aux coordonnées normales.

Les valeurs numériques de L sont rassemblées dans les tableaux XII et XIII.

- TABLEAU XII -

Matrices L pour le type A ,

$80,3957 \cdot 10^{10}$	$3,86999 \cdot 10^{10}$	$-0,415186 \cdot 10^{10}$
$-2,65967 \cdot 10^{10}$	$-15,1342 \cdot 10^{10}$	$9,25386 \cdot 10^{10}$
$6,95025 \cdot 10^{18}$	$23,2376 \cdot 10^{18}$	$1,45882 \cdot 10^{18}$

I - CHU_3 .

$59,0332 \cdot 10^{10}$	$2,74030 \cdot 10^{10}$	$-0,527741 \cdot 10^{10}$
$-3,89766 \cdot 10^{10}$	$-15,1607 \cdot 10^{10}$	$8,76750 \cdot 10^{10}$
$9,97490 \cdot 10^{18}$	$22,0748 \cdot 10^{18}$	$1,91296 \cdot 10^{18}$

II - CDU_3 .

- TABLEAU XIII -

Matrices L pour le type E .

$-5,55685 \cdot 10^{10}$	$-28,5558 \cdot 10^{10}$	$0,738460 \cdot 10^{10}$
$88,5028 \cdot 10^{18}$	$10,7274 \cdot 10^{18}$	$6,06876 \cdot 10^{18}$
$-3,71228 \cdot 10^{18}$	$-18,9580 \cdot 10^{18}$	$-14,6154 \cdot 10^{18}$

I - CHU_3 .

$14,54212 \cdot 10^{10}$	$-25,1961 \cdot 10^{10}$	$0,737758 \cdot 10^{10}$
$-66,3876 \cdot 10^{18}$	$-6,63658 \cdot 10^{18}$	$6,06307 \cdot 10^{18}$
$9,68513 \cdot 10^{18}$	$-16,7144 \cdot 10^{18}$	$-14,6159 \cdot 10^{18}$

II - CDU_3 .

- DEUXIEME PARTIE -

SUR LE CALCUL DES MOMENTS DES LIAISONS

DE LA MOLECULE $CHCl_3$.

INTRODUCTION -

Le problème que nous étudierons dans cette partie est le calcul des moments des liaisons de la molécule de $CHCl_3$ à l'aide des valeurs des intensités des bandes de vibration.

Les mesures expérimentales nous permettent d'associer à une vibration ν_k d'une molécule en phase gazeuse, un coefficient d'absorption intégré A_k tel que :

$$A_k = \frac{1}{n\ell} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \text{Log} \left(\frac{I_0}{I} \right) d\nu$$

n étant la concentration du gaz,

ℓ la longueur du trajet de la lumière incidente à travers le gaz,

$I_0(\nu)$ l'intensité d'une radiation monochromatique incidente de fréquence ν ,

$I(\nu)$ l'intensité de cette radiation après passage dans une cuve de longueur ℓ , contenant un gaz absorbant de concentration n .

A l'hypothèse d'harmonicité mécanique des vibrations dont nous nous sommes servi jusqu'à présent, nous joindrons l'hypothèse d'harmonicité électrique.

C'est-à-dire que nous supposerons que le moment dipolaire d'une molécule vibrante peut s'écrire :

$$M = M_0 + \sum_i \left(\frac{\partial M}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i$$

en négligeant les termes d'ordre supérieur à 1 en Q_i

Dans ces conditions, on démontre que pour une vibration fondamentale non

dégénérée :

$$(II-1) \quad A_K = \frac{N\pi}{3c^2} \sum_{j=\alpha, \beta, \gamma} \left| \left(\frac{\partial M_j}{\partial R_K} \right)_0 \right|^2$$

et que pour une vibration fondamentale doublement dégénérée :

$$A_K = \frac{N\pi}{3c^2} \sum_{j=\alpha, \beta, \gamma} \sum_{i=a, b} \left| \left(\frac{\partial M_j}{\partial R_K} \right)_0 \right|^2$$

où N est le nombre d'Avogadro,

c la vitesse de la lumière,

A_K s'exprime en cm^2/mole

On peut alors essayer, connaissant les termes $\left(\frac{\partial M}{\partial R} \right)_0$ et les relations $S = LQ = UR$, d'exprimer $\left(\frac{\partial M}{\partial R} \right)_0$ en fonction de $\left(\frac{\partial M}{\partial R} \right)_0$ et d'interpréter les $\left(\frac{\partial M}{\partial R} \right)_0$ en fonction des moments des liaisons et de leurs dérivées par rapport aux longueurs de ces liaisons.

Nous allons donc d'abord préciser les différentes hypothèses nécessaires à l'établissement de la notion de moment de liaison.

Ensuite nous donnerons un aperçu de quelques méthodes employées pour leur détermination.

Puis nous étudierons en détail la méthode de SVERDLOV qui nous a paru la plus rationnelle.

Nous appliquerons alors cette méthode à la molécule de chloroforme.

II.1 - DEFINITION DE LA NOTION DE MOMENT DE LIAISON

Soit une molécule polyatomique quelconque. A chaque liaison XY de cette molécule on associe un moment μ_{XY} tel que :

- la somme de ces moments étendue à toutes les liaisons de la molécule est à chaque instant égale au moment dipolaire total de la molécule.

(Mais la valeur de ces μ_{XY} sera toujours calculée relativement à la position d'équilibre);

- les moments des liaisons sont dirigés suivant les liens valenciels .

SVERDLOV (12) a montré récemment que même cette hypothèse de départ était sujette à caution et a essayé de déterminer l'ordre de grandeur d'une composante de μ_{XY} perpendiculaire à XY . Nous conserverons cependant momentanément cette hypothèse que nous justifieront par le degré de précision atteint;

- on trouve alors que les moments des liaisons sont grossièrement proportionnels à la différence d'électronégativité des atomes en présence;

- pour les dérivés des moments de liaison, soit par rapport aux longueurs des liaisons, soit par rapport aux angles des liaisons, deux degrés d'approximation différents ont été utilisés.

1° Degré d'approximation zéro.

On suppose $\frac{\partial \mu_i}{\partial \varphi} = 0$, φ étant l'angle de deux liaisons adjacentes quelconques ,

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial Q_j} = 0 \quad \text{pour } i \neq j .$$

Cette approximation a été communément employée par GOLIKE (13), CRAWFORD (14), MORCILLO (15), DOYENNETTE (17).

2° Approximation du premier ordre.

On tient compte de toutes les dérivées premières $\frac{\partial \mu_i}{\partial R_j}$. SVERDLOV (18) souligne le caractère arbitraire de la première approximation qui conduit parfois à des résultats différents suivant les modes de vibration considérés. Il en souligne l'analogie avec l'approximation du champ de force vibrationnel obtenue en négligeant les coefficients d'interaction f_{ij} .

II.2 - DIFFERENTES METHODES EMPLOYEES

On sait que $S = LQ$ $S = UR$

d'où $R = U^{-1}LQ$

On a alors, M_j étant une composante du moment dipolaire M ,

$$\left(\frac{\partial M_j}{\partial R} \right)_0 = L' U^{-1} \left(\frac{\partial M_j}{\partial R} \right)_0$$

$\left(\frac{\partial M_j}{\partial R} \right)_0$ désignant la matrice colonne formée avec les $\left(\frac{\partial M_j}{\partial R_k} \right)_0$.

D'après notre définition des moments des liaisons on a toujours :

$$M_j = \sum_i \mu_i \cos(i, j)$$

M_j étant la projection de M sur l'axe j ,

$\cos(i, j)$, l'angle de la i ème liaison avec l'axe j .

(II.2.1) - d'où
$$\left(\frac{\partial M_j}{\partial R_k} \right)_0 = \sum_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial R_k} \right)_0 \cos(i, j) + \sum_i \mu_i \left[\frac{\partial \cos(i, j)}{\partial R_k} \right]_0$$

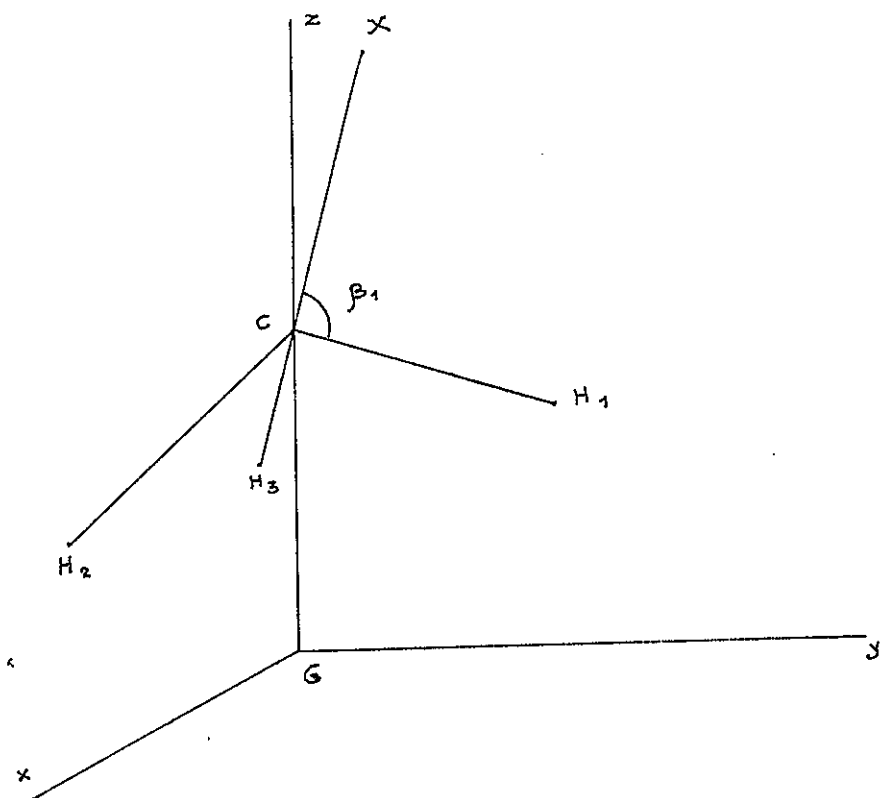
Les angles (i, j) expriment à chaque instant l'angle des liaisons par rapport à un système de référence fixe.

Prenons l'exemple des halogénures de méthyle. Leur configuration d'équilibre appartient au groupe C_{3v} . On peut prendre comme axes fixes :

G_z dirigé suivant la liaison CX de la molécule au repos,

G_x et G_y dans un plan perpendiculaire à G_z

et tel que CH_1 soit dans le plan (G_z, G_y)



Des conditions de symétrie permettent d'établir que, pour les mouvement de type A_1 , $\frac{\partial M}{\partial R_i}$ est dirigé suivant l'axe Gz , donc égal à $\frac{\partial M_z}{\partial R_j}$.

De même, pour les mouvements de type E , on trouve que $\frac{\partial M}{\partial R_j}$ est perpendiculaire à l'axe Gz .

Remarquons tout de suite que dans les mouvements de type A_1 , CX reste sur Gz , donc on a tout simplement :

$$M_z = N_{Cx} + \sum_i N_{Chi} \cos \beta_i$$

et nous n'avons alors aucune difficulté pour calculer $\frac{\partial M_z}{\partial S_3}$, par exemple.

Occupons nous donc des mouvements de type E . On a :

$$M_y = N_{Cx} \cos(Gy, CX) + \sum_i N_{Chi} \cos(Gy, Chi)$$

et si nous voulons calculer $\frac{\partial M_{Gy}}{\partial S_5}$, par exemple, il faut calculer les relations liant (Gy, CX) et (Gy, CH_i) avec S_5 en tenant compte que les variations (CX, Gy) et (Gy, CH_i) sont telles que la rotation de la molécule autour de G soit nulle.

CRAWFORD (14) lève alors la difficulté de cette manière: il calcule $\left(\frac{\partial M_{Gy}}{\partial S_j}\right)' = P_j$ pour un ΔS particulier laissant la liaison CX dirigée suivant Gz .
Il a ensuite :

$$\frac{\partial M_{Gy}}{\partial S_j} = P_j - \nu_{Rj}$$

où ν_{Rj} est dû à la variation du moment dipolaire lors de la rotation liée à ce mouvement particulier.

BIARGE, HERRAMZ, MORCILLO (15, 16) procèdent d'une manière analogue.

Il nous a paru plus rationnel de ne pas introduire les coordonnées symétriques de WILSON dans la résolution de ce problème.

Pour cela, nous avons utilisé la méthode de SVERDLOV.

II.3 - METHODE DE SVERDLOV (19)

Au lieu d'utiliser les coordonnées internes, qui étaient les plus appropriées au problème de vibration, SVERDLOV exprime les déplacements angulaires des liaisons en fonction des coordonnées dites valence-optique, R , c'est-à-dire des variations d'angle entre les axes de coordonnées choisis et les liaisons.

Il forme alors les coordonnées symétriques dites valence-optique \mathcal{Y}' qu'il relie aux coordonnées symétriques de la méthode de WILSON par des relations géométriques.

Ces nouvelles coordonnées angulaires lui permettent d'écrire une nouvelle

équation (II.2.1) où les angles (i, j) sont tout simplement les coordonnées valence-optique choisies.

D'où il peut obtenir rigoureusement dans l'approximation du premier ordre les relations entre $\frac{\partial M_j}{\partial R_k}$, les μ_i et $\frac{\partial \mu_i}{\partial q_j}$.

Nous développerons les calculs dans le cas de la molécule de chloroforme.

a) Coordonnées valence-optique de $CHCl_3$.

Elles seront notées γ_{ni} , l'indice n se rapportant à la liaison, l'indice aux différents axes de coordonnées. Ainsi les γ_{0i} seront relatifs à la liaison CH , les γ_{ji} aux liaisons CCl_i .

La figure est toujours Fig. I.2.

L'angle θ est l'angle aigu (Gx, Gz) à l'équilibre.

Nous avons 4 liaisons valentielles dans la molécule, donc 12 γ_{ni} dont 3 indépendants.

On exprime les 4 relations auxquelles satisfont les γ_{ni} en différentiant pour chaque liaison l'égalité exprimant que la somme des carrés des cosinus directeurs est égale à l'unité. On obtient :

$$\begin{aligned} \gamma_{0z}^2 &= \gamma_{0x}^2 + \gamma_{0y}^2 \\ \gamma_{1y} &= \gamma_{1z} = 0 \\ \text{(II-3-1)} \quad \sqrt{3} K \gamma_{2x} - \lambda \gamma_{2y} + 2 \cos \theta \gamma_{2z} &= 0 \\ \sqrt{3} K \gamma_{3x} - \lambda \gamma_{3y} - 2 \cos \theta \gamma_{3z} &= 0 \\ K &= \frac{\cos \frac{\alpha}{2}}{2} = \sqrt{1 - \frac{3}{4} \sin^2 \theta} \\ \lambda &= \sqrt{1 - \frac{1}{4} \sin^2 \theta} \end{aligned}$$

On peut alors passer aux coordonnées angulaires sphériques qui permettent de construire plus facilement les coordonnées symétriques.

En notant par ψ les variations angulaires des angles des liaisons $C U_n$ avec l'axe z , par ψ' l'angle de rotation des liaisons $C U_n$ autour de Oz , par w l'angle de rotation de la liaison $C U$ dans les plans $z\alpha$ et zy , on obtient en tenant compte de (II.3.1) :

$$\gamma_{0\alpha} = w\alpha$$

$$\gamma_{0y} = wy$$

$$\gamma_{0z} = \sqrt{w^2\alpha + w^2y}$$

$$\gamma_{1\alpha} = \sin\theta \psi_1$$

$$\gamma_{1y} = \psi_1$$

$$(II-3-2.) \quad \gamma_{1z} = \psi_1$$

$$\gamma_{2\alpha} = -\frac{\sin\theta}{2K} \psi_2 - \frac{\sqrt{3}}{2K} \cos\theta \psi_2$$

$$\gamma_{2y} = \frac{\sqrt{3}}{2\lambda} \sin\theta \psi_2 - \frac{\cos\theta}{2\lambda} \psi_2$$

$$\gamma_{2z} = \psi_2$$

$$\gamma_{3\alpha} = -\frac{\sin\theta}{2K} \psi_3 + \frac{\sqrt{3}}{2K} \cos\theta \psi_3$$

$$\gamma_{3y} = -\frac{\sqrt{3}}{2\lambda} \sin\theta \psi_3 - \frac{\cos\theta}{2\lambda} \psi_3$$

$$\gamma_{3z} = \psi_3$$

b) Passage aux coordonnées symétriques.

Nous savons que le nombre de coordonnées symétriques appartenant à un type de symétrie est égal au nombre de mouvements possibles appartenant au type de symétrie considéré.

Or, nous avons trouvé dans la première partie de ce travail (cf. tableau I):

$$n_E = 10 \text{ dont 2 rotations et 2 translations,}$$

$$n_{A_1} = 4 \text{ dont 1 translation,}$$

$$n_{A_2} = 1 \text{ 1 rotation .}$$

Il nous faut donc trouver 3 coordonnées de type A_1 , et 8 coordonnées de type E , puisque nous n'éliminons pas la rotation.

Parmi ces coordonnées symétriques, celles portant sur l'allongement des liaisons sont conservées, puisque nous n'avons changé que les coordonnées angulaires.

Il ne nous reste donc à trouver qu'une coordonnée de type A_1 , et 6 coordonnées de type E .

Pour la détermination de la coordonnée de type A_1 , NIELSEN (32) a montré que l'on a :

$$S_j = \frac{1}{N} \sum_m \chi_{A_1}(m) m R_j$$

où $m R_j$ est la transformée de la coordonnée R_j par l'opération de symétrie m .

N étant un facteur de normalisation.

Etablissons donc un tableau montrant la transformation des coordonnées normales pour chaque opération de symétrie.

	E	C_3^2	C_3^1	σ_r	$\sigma_{r'}$	$\sigma_{r''}$
ψ_1	ψ_1	ψ_2	ψ_3	$-\psi_1$	$-\psi_3$	$-\psi_2$
ψ_2	ψ_2	ψ_3	ψ_1	$-\psi_3$	$-\psi_2$	$-\psi_1$
ψ_3	ψ_3	ψ_1	ψ_2	$-\psi_2$	$-\psi_1$	$-\psi_3$
ψ_1	ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_1	ψ_3	ψ_2
ψ_2	ψ_2	ψ_3	ψ_1	ψ_3	ψ_2	ψ_1
ψ_3	ψ_3	ψ_1	ψ_2	ψ_2	ψ_1	ψ_3
w_x	w_x			$-w_x$		
w_y	w_y			w_y		

Pour A_1 , on trouve :

$$\sum \psi = 0$$

$$\sum \psi = \frac{1}{\sqrt{3}} (\psi_1 + \psi_2 + \psi_3)$$

$$\sum w = 0$$

Pour la détermination des coordonnées de type E, on sait que :

$$S_{ia} = \sum_j a_j R_{ij}$$

$$S_{ib} = \sum_j b_j R_{ij}$$

Soit si $R_i = \psi_i$

$$S_{y_a} = a_1 \psi_1 + a_2 \psi_2 + a_3 \psi_3$$

$$S_{y_b} = b_1 \psi_1 + b_2 \psi_2 + b_3 \psi_3$$

Si l'on applique alors une opération du groupe à ces coordonnées, on montre que S'_{ij} devient S'_{ij} telle que :

$$S' = \Gamma S,$$

Γ étant la matrice de la représentation irréductible pour l'opération considérée.

Par exemple appliquons à S l'opération σ_v .

$$S'_{ia} = S_{ia} \quad S'_{ib} = -S_{ib}$$

Nous avons donc pour la coordonnée ψ :

$$S'_{ia} = -a_1 \psi_1 - a_2 \psi_2 - a_3 \psi_3 = a_1 \psi_1 + a_2 \psi_2 + a_3 \psi_3$$

$$S'_{ib} = -b_1 \psi_1 - b_2 \psi_2 - b_3 \psi_3 = -b_1 \psi_1 - b_2 \psi_2 - b_3 \psi_3$$

$$\text{d'où } a_1 = 0 \quad a_2 = -a_3 \quad b_2 = b_3$$

en appliquant alors à S l'opération C_3^1 on obtient assez de relations pour déterminer tous les a_i et b_j . On trouve :

$$S_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_2 - \psi_3)$$

$$S_b = \sqrt{\frac{2}{3}} \left(\psi_1 - \frac{1}{2} \psi_2 - \frac{1}{2} \psi_3 \right).$$

En appliquant de même les opérations σ_v et C_3^1 aux coordonnées symétriques relatives à φ on obtient :

$$S_a = \sqrt{\frac{2}{3}} \left(\psi_1 - \frac{1}{2} \psi_2 - \frac{1}{2} \psi_3 \right)$$

$$S_b = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_2 - \psi_3).$$

Pour les w on trouve :

$$S_a = w_d$$

$$S_b = w_{ae}.$$

Nous avons rassemblé ces résultats en calculant la matrice U (tableau XIV).

c) Relations des coordonnées valence-optique et des coordonnées de WILSON.

On peut écrire :

$$\begin{aligned} \psi^{A_1} &= \sum_1^3 E_i R_i \\ \psi^E &= \sum_4^6 E_i R_i \\ \psi^E &= \sum_4^6 F_i R_i \\ w^E &= \sum_4^6 G_i R_i . \end{aligned}$$

Il s'agit alors d'exprimer E , F , G en fonction des L .

Dans les vibrations de type A_1 , la liaison CH reste alignée sur B_3

donc :

$$E_i^{A_1} = L_{3i}$$

ensuite dans les vibrations de type E nous avons :

$$\begin{aligned} \beta_1 - \frac{1}{2} \beta_2 - \frac{1}{2} \beta_3 &= \psi_1 - w_y - \frac{1}{2} \left(\psi_2 - w_x \frac{\sqrt{3}}{2} + \frac{1}{2} w_y \right) \\ &\quad - \frac{1}{2} \left(\psi_3 + w_x \frac{\sqrt{3}}{2} + \frac{1}{2} w_y \right) \end{aligned}$$

- TABLEAU XIV -

	D	d ₁	d ₂	d ₃	ψ ₁	ψ ₂	ψ ₃	ψ ₁	ψ ₂	ψ ₃	w _{ax}	w _{ay}
D	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
d _{AI}	0	1/√3	1/√3	1/√3	0	0	0	0	0	0	0	0
ψ _{AI}	0	0	0	0	1/√3	1/√3	1/√3	0	0	0	0	0
d _{EE}	0	0	1/√2	-1/√2	0	0	0	0	0	0	0	0
l _{EII}	0	√2/3	-1/√6	-1/√6	0	0	0	0	0	0	0	0
ψ _{EI}	0	0	0	0	0	1/√2	-1/√2	0	0	0	0	0
ψ _{EII}	0	0	0	0	1/√3	-1/√6	-1/√6	0	0	0	0	0
ψ _{EIII}	0	0	0	0	0	0	0	1/√3	-1/√6	-1/√6	0	0
ψ _{EIV}	0	0	0	0	0	0	0	0	1/√2	-1/√2	0	0
w _{EI}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
w _{EII}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
R	1/√6	0	0	0	0	0	0	1/√6	1/√6	1/√6	1/√6	-1/√6

Matrice U telle que :

$$\psi = UR$$

D'où :

$$\beta_1 - \frac{1}{2} \beta_2 - \frac{1}{2} \beta_3 = \psi_1 - \frac{1}{2} \psi_2 - \frac{1}{2} \psi_3 - \frac{3\omega_4}{2}$$

$$(II.3.6) \quad \sqrt{\frac{2}{3}} L_5 \dot{L} = \sqrt{\frac{2}{3}} E_i^E - G_i^E$$

On trouve de même une relation liant $L_6 \dot{L}$ et les E, F, G :

$$(II.3.7) \quad L_6 \dot{L} = \frac{\sqrt{3}}{2K} [-\sin \theta F + E \cos \theta]$$

Il nous faut encore une condition entre les coefficients C, E, F, G pour les types dégénérés. On l'obtient en éliminant la rotation. On écrit que le moment cinétique du système par rapport à l'axe G_x est nul. Soit :

$$(II.3.8) \quad c L_4 \dot{L} + e E_i + f F_i + g G_i = 0$$

Le calcul des coefficients c, e, f, g ne présente aucune difficulté théorique, mais est assez fastidieux. On écrit

$$\sum_i G M_i \wedge m_i \Delta M_i = 0$$

m_i désignant la masse de l'atome i repéré par le point M_i .

Il suffit d'annuler la composante de ce moment par rapport à G_x pour avoir la condition cherchée. On obtient :

$$(III.3.9) \quad \begin{aligned} c &= \sqrt{\frac{3}{2}} \left(\frac{3m^2 \omega}{M} d \sin \theta \cos \theta - \frac{m \omega m_H}{M} D \sin \theta \right) \\ e &= \sqrt{\frac{3}{2}} \left[m \omega d^2 \sin^2 \theta + \frac{m \omega}{M} d^2 \cos^2 \theta (m_H + m_c) \right. \\ &\quad \left. + \frac{m \omega m_H}{M} d D \cos \theta \right] \\ f &= \sqrt{\frac{3}{2}} \left(\frac{m_H m \omega}{M} D d \sin \theta + \frac{m \omega}{M} d^2 \sin \theta \cos \theta (m_H + m_c) \right) \\ g &= D^2 \frac{m_H}{M} (m_c + 3m \omega) + 3m \omega d D \frac{m_H}{M} \cos \theta \end{aligned}$$

On peut alors calculer les coefficients E, F, G , à l'aide des coefficients donnés par le problème vibrationnel.

On a alors les relations :

$$(III.3.10) \quad \frac{\partial M}{\partial R_i} = \sum_k L_{ik} \frac{\partial M}{\partial S_k}$$

et puisque $\mathcal{Y} = \mathcal{U} \mathcal{R}$

$$\frac{\partial M}{\partial S_k} = \sum_j U_{kj} \frac{\partial M}{\partial R_j}$$

avec $R_j = D, d_1, d_2, d_3, \psi_1, \psi_2, \psi_3, \varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \omega_x, \omega_y.$

Projetons ces relations vectorielles (III.3.10) sur les 3 axes de coordonnées et calculons les plus explicitement.

On sait que pour le type de symétrie A_1

$$\Delta M_{6x} = \Delta M_{6y} = 0 \quad \text{et}$$

$$\Delta M_{6z} = \mu c l \omega \gamma_0 z + \mu c l d_1 (-\omega s \theta - \sin \theta \gamma_{1z}) + \mu c l d_2 (-\omega s \theta - \sin \theta \gamma_{2z}) + \mu c l d_3 (-\omega s \theta - \sin \theta \gamma_{3z})$$

Soit :

$$\Delta M_{6z} = \mu c l \omega \gamma_0 z - \omega s \theta (\mu c l d_1 + \mu c l d_2 + \mu c l d_3) - \sin \theta \mu c l (\psi_1 + \psi_2 + \psi_3)$$

D'où l'on obtient facilement les dérivées $\frac{\partial M_{6z}}{\partial R_j}$, puis $\frac{\partial M_{6z}}{\partial S_j}$, soient :

$$\frac{\partial M_{6z}}{\partial D} = \frac{\partial \mu c l \omega \gamma_0 z}{\partial D} - 3 \omega s \theta \frac{\partial \mu c l}{\partial D} - 3 \sin \theta \mu c l \frac{\partial \psi}{\partial D}$$

$$(II.3.11) \quad \frac{\partial M_{Gz}}{\partial \varphi_{A1}} = -\sqrt{3} \left(\sin \theta N_{CH} + \cos \theta \frac{\partial N_{CL1}}{\partial \varphi_1} + 2 \cos \theta \frac{\partial N_{CL2}}{\partial \varphi_1} - \frac{\partial N_{CH}}{\partial \varphi_1} \right)$$

$$\frac{\partial M_{Gz}}{\partial d_{A1}} = \sqrt{3} \left(\frac{\partial N_{CH}}{\partial d_1} - \cos \theta \frac{\partial N_{CL1}}{\partial d_1} - 2 \cos \theta \frac{\partial N_{CL2}}{\partial d_1} \right)$$

$$- \sin \theta N_{CH} \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial d_1} + 2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial d_1} \right)$$

Pour le type de symétrie E^{II} :

$$\Delta M_{Gx} = \Delta M_{Gy} = 0$$

$$\Delta M_{Gy} = N_{CH} \sin \omega y_1 + N_{CL1} (\sin \theta - \cos \theta \varphi_1) + N_{CL2} \left(-\frac{1}{2} \sin \theta - \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta \varphi_2 + \frac{\cos \theta \varphi_2}{2} \right) + N_{CL3} \left(-\frac{1}{2} \sin \theta + \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta \varphi_3 + \frac{\cos \theta \varphi_3}{2} \right)$$

d'où

$$\frac{\partial M_{Gy}}{\partial \varphi_{EII}} = -\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \sin \theta N_{CH}$$

$$(II.3.12) \quad \frac{\partial M_{Gy}}{\partial \varphi_{EII}} = \frac{\sqrt{3}}{2} \left(-N_{CL1} \cos \theta + \frac{\partial N_{CL1}}{\partial \varphi_1} \sin \theta - \frac{\partial N_{CL1}}{\partial \varphi_2} \sin \theta \right)$$

$$\frac{\partial M_{Gy}}{\partial d_{EII}} = \frac{\sqrt{3}}{2} \left(\frac{\partial N_{CL1}}{\partial d_1} \sin \theta - \sin \theta \frac{\partial N_{CL2}}{\partial d_1} - \cos \theta N_{CH} \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial d_1} + \frac{\partial \varphi_2}{\partial d_1} \right) \right)$$

$$\frac{\partial M_{Gy}}{\partial \omega_{EII}} = N_{CH}$$

Pour le type de symétrie E les équations

$$\frac{\partial M_{Gy}}{\partial Q_i} = L_{4i} \frac{\partial M_{Gy}}{\partial d^E} + E_i \frac{\partial M_{Gy}}{\partial \varphi^E} + F_i \frac{\partial M_{Gy}}{\partial \psi^E} + G_i \frac{\partial M_{Gy}}{\partial \omega^E}$$

$$(i = 4, 5, 6)$$

nous fournissent donc un système d'équations à quatre inconnues, les $\frac{\partial M_{Gy}}{\partial \psi_K}$. On ramène le système à 3 inconnues en éliminant $\frac{\partial M_{Gy}}{\partial \psi_K} = \mu_{CH}$ par la relation valable à l'équilibre :

$$(II.3.13) \quad \mu_{CH} = \mu_{CH} \nu_3 + 3 \cos \theta \cdot \mu_{CH}$$

où $\mu_{CH} \nu_3$ est connu, $\mu_{CH} \nu_3 = 1$ Debye.

On obtient alors le système d'équations à 3 inconnues.

$$(II.3.14) \quad \frac{\partial M_{Gy}}{\partial Q_i} - \mu G_i^E = L_{4i} \frac{\partial M_{Gy}}{\partial d^E} + E_i \frac{\partial M_{Gy}}{\partial \psi^E} + \mu_{CH} (3 \cos \theta G_i - \sqrt{\frac{3}{2}} \sin \theta F_i)$$

(i = 4, 5, 6)

L'une des inconnues de ce système est tout simplement μ_{CH} : les intensités des vibrations dégénérées vont donc nous permettre d'atteindre les moments des liaisons de CH_2 à l'aide de (II.3.13) et (II.3.14).

II.4 - APPLICATION NUMERIQUE A CH_2 .

Nous calculerons d'abord les coefficients E, F, G qui s'obtiennent à partir des L par les relations linéaires (II.3.6, II.3.7, II.3.8).

D'où le tableau XV.

Ensuite nous avons résolu le système d'équations (II.3.14) en prenant pour $\frac{\partial M}{\partial Q_i}$ les valeurs obtenues à partir des mesures d'intensité effectuées par LECUYER (3) Cf. tableau XVI.

La relation (II.1) liant les coefficients d'absorption et les dérivées ne nous donne que la valeur absolue de ces dérivées et rien ne nous permet de

postuler à priori de leur signe.

Nous avons donc été amenés à résoudre le système (II.3.14) pour toutes les combinaisons de signe possibles des $\frac{\partial M}{\partial R_i}$.

C'est alors que la considération des intensités des bandes de $CD U_3$ nous a été utile. En effet, dans l'approximation où nous nous sommes placés, μ_{CU} doit avoir la même valeur pour la molécule et sa deutérée.

Nous avons donc aussi résolu le système (II.3.14) pour toutes les combinaisons de signes possibles des $\left(\frac{\partial M}{\partial R_i}\right)^D$.

Nous avons alors choisi la combinaison de signes qui nous redonnait sensiblement la même valeur pour μ_{CU} dans CHU_3 et CDU_3 (Cf. tableau XVII).

On a alors :

$$\mu_{CU} = 0,286 \text{ Debye à } 3\% \text{ près .}$$

$$\text{d'où } \mu_{CH} = -0,727 \text{ Debye .}$$

- TABLEAU XV -

Pour CHU_3

	d	φ	ψ	w
Q4	$-0,555685 \cdot 10^{11}$	$1,74789 \cdot 10^{18}$	$3,16581 \cdot 10^{18}$	$-70,8349 \cdot 10^{18}$
Q5	$-2,85558 \cdot 10^{11}$	$3,45769 \cdot 10^{18}$	$14,5646 \cdot 10^{18}$	$-8,72517 \cdot 10^{18}$
Q6	$0,073846 \cdot 10^{11}$	$-0,461476 \cdot 10^{18}$	$10,0033 \cdot 10^{18}$	$-5,33190 \cdot 10^{18}$

Pour CDU_3

	d	φ	ψ	w
Q4	$1,45421 \cdot 10^{11}$	$-3,32234 \cdot 10^{18}$	$-7,84464 \cdot 10^{18}$	$51,4923 \cdot 10^{18}$
Q5	$-2,51961 \cdot 10^{11}$	$3,16382 \cdot 10^{18}$	$12,6769 \cdot 10^{18}$	$8,00554 \cdot 10^{18}$
Q6	$0,0737759 \cdot 10^{11}$	$-0,462882 \cdot 10^{18}$	$9,99768 \cdot 10^{18}$	$-3,99674 \cdot 10^{18}$

Coefficients C, E, F, G de la théorie de SVERDLOV.

- TABLEAU XVI -

Coefficients d'absorption expérimentaux et $\left| \frac{DM}{DR_i} \right|$
calculés pour CH_4 et CD_4 .

Bande	(3) Coefficients A en $cm/mole$	
	CH_4	CD_4
ν_4	$6,4 \cdot 10^6 \pm 4,5 \%$	$1,7 \cdot 10^6 \pm 6 \%$
ν_5	$25,75 \cdot 10^6 \pm 5 \%$	$21 \cdot 10^6 \pm 10 \%$
ν_6	$0,00E \cdot 10^6$	$0,00E \cdot 10^6$

$\left \frac{DM}{DR_i} \right $	CH_4	CD_4
$\left \frac{DM}{DR_4} \right $	67,513	34,795
$\left \frac{DM}{DR_5} \right $	135,42	122,29
$\left \frac{DM}{DR_6} \right $	0	0

- TABLEAU XVII -

Combinaison de signes	μ_{cu} de CHU_3	μ_{cu} de CDU_3
(+, +)	0,2928 D	0,2786 D
(+, -)	0,0125 D	-0,67 D
(-, +)	1,455 D	-1,3 D
(-, -)	1,174 D	-2,285 D

d'où l'on a choisi $\mu_{cu} = 0,286 \pm 3\%$ donné par la combinaison de signes (+ +).

Valeurs trouvées pour μ_{cu} suivant les différentes combinaisons de signes choisies.

(+, -) signifie que $\frac{DM}{DR_4}$ est affecté du signe + ,
 $\frac{DM}{DR_5}$ du signe - .

II.5 - DISCUSSION DES RESULTATS

La précision obtenue dans le calcul des moments des liaisons nous semble excellente, vue l'erreur estimée sur le calcul des coefficients d'absorption. Est-ce que le résultat trouvé pour la valeur du moment μ_{CH} de $CHCl_3$ cadre avec les valeurs déjà calculées du moment de cette même liaison dans d'autres molécules ?

SVERDLOV, dans une série d'articles (20) a établi les résultats suivants pour les valeurs des moments dipolaires de la liaison CH dans différentes molécules :

HCN	$\mu_{CH} = -1,1534$	Debye
C_2H_2	$\mu_{CH} = -0,9433$	Debye
C_2H_4	$\mu_{CH} = -0,69$	Debye
CH_3Cl	$\mu_{CH} = -0,4882$	Debye
CH_3Br	$\mu_{CH} = -0,4908$	Debye
CH_3I	$\mu_{CH} = -0,477$	Debye
CH_4	$\mu_{CH} = -0,37$	Debye
C_2H_6	$\mu_{CH} = -0,298$	Debye

SVERDLOV montre donc que le μ_{CH} est peu sensible à la variation de l'électronégativité de l'halogène (pour les molécules CH_3X), mais par contre est très lié au type d'hybridation des orbitales définissant la liaison CH dans la molécule.

Lorsque l'on passe de CH_2Cl à $CHCl_3$ la proportion d'orbitales d_{p_3} intervenant dans la liaison CH diminue, d'après le tableau précédent il est donc normal que $|\mu_{CH}|$ augmente.

D'un autre point de vue, cette forte valeur trouvée pour le μ_{CH} du chloroforme, définissant un caractère très électro-positif pour l'hydrogène de cette molécule, pourrait servir de base à une explication des phénomènes d'associations moléculaires observés entre le chloroforme et les différents accepteurs de protons (Cf. IIIème Partie).

- TROISIEME PARTIE -

INTENSITES DES BANDES DE VIBRATION

DES GAZ EN SOLUTION.

INTRODUCTION -

Nous avons d'abord donné un compte rendu des mesures d'intensité que nous avons effectuées.

Nous avons ensuite résumé brièvement les différentes théories cherchant à relier A_e et A_g .

A_g désignant l'intensité d'une bande d'un corps à l'état gazeux.

A_e étant l'intensité de la même bande du corps en solution.

Nous avons insisté sur la théorie de BUCKINGHAM (21) qui nous paraissait la plus applicable à nos mesures.

III.1 - MESURES EXPERIMENTALES

Nous avons mesuré les coefficients intégrés d'absorption des bandes ν_1 , ν_2 , ν_5 , ν_6 des molécules CH_3I , CH_3Br et CH_3Cl en solution dans le tétrachlorure de carbone. Puis les bandes de vibration CH de CH_2Cl_2 et de CH_3I dans différents solvants non polaires.

III.1.1 - Principe des mesures

Supposons d'abord que la radiation arrivant sur le spectrographe soit monochromatique de fréquence ν_0 et que la fonction d'appareil du spectrographe soit assimilable à une fonction de Dirac.

Soit alors $I_0(\nu_0)$, l'énergie reçue par le spectrographe pour la fréquence ν_0 . Les hypothèses de Beer et Lambert (chaque couche infiniment mince de substance absorbe une quantité de radiation proportionnelle à l'épaisseur de la couche et à l'intensité $I_0(\nu_0)$ qui la traverse et chaque molécule absorbe indépendamment des autres) permettent d'écrire :

$$I_t(\nu_0) = I_0(\nu_0) e^{-K(\nu_0) \frac{n}{V} l}$$

$I_t(\nu_0)$ étant l'énergie reçue par le spectrographe après le passage de la radiation ν_0 à travers une cuve d'épaisseur l et contenant $\frac{n}{V} = c$ du corps absorbant par unité de volume.

$$\text{On a alors } K(\nu_0) = \frac{1}{cl} \log \frac{I}{I_0}$$

$K(\nu_0)$ étant le coefficient d'absorption du corps étudié pour la fréquence ν_0

Si c est exprimé en moles/cm³

l en cm.

K s'exprime en cm²/mole

Lorsque la source lumineuse émet un spectre continu, l'absorption du corps étudié s'étale sur un certain domaine spectral de bornes ν_1 et ν_2 et on calcule alors le coefficient d'absorption intégré

$$(III.1.1) \quad A(\nu_0) = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \alpha(\nu) d\nu$$

De plus, la fonction d'appareil du spectrographe n'est naturellement pas une fonction de Dirac, mais une fonction $D(\nu)$.

Il en résulte que la courbe donnée par l'enregistreur ne mesure plus $I(\nu)$ mais le produit de convolution $I(\nu) * D(\nu)$ d'où nous pouvons simplement calculer un coefficient d'absorption apparent :

$$A'(\nu_0) = \frac{1}{l} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \log \frac{I'(\nu)}{I'_0(\nu)} d\nu.$$

Mais THORNDIKE, WELLS et WILSON (22) montrent que pour l tendant vers 0 $A'(\nu_0)$ tend vers $A(\nu_0)$.

Pour obtenir $A(\nu_0)$, nous serons donc conduits à extrapoler les résultats obtenus pour $A'(\nu_0)$ en faisant tendre le produit l vers zéro.

Dans le cas des bandes de vibration des composés à l'état liquide, pour suffisamment petit et pour une fente convenable, l'expérience montre que la variation de $A l$ en fonction de l est linéaire (Cf. Fig. (III.1, 2, 3, 4)). L'extrapolation est alors extrêmement simple: la loi de Beer se trouve encore vérifiée.

Lorsque l'on étudie des corps en solution, les calculs montrent que les formules précédentes sont même valables en appelant I_0 l'intensité transmise par le solvant seul.

III.1.2 - Conditions des mesures.

Les spectromètres utilisés sont deux spectrographes PERKIN-ELMER :

- l'un à double passage avec prisme en CaF_2 fonctionnant dans la région allant de 700 cm^{-1} à 1600 cm^{-1} ,
- l'autre à simple passage en LiF dans la région de 3000 cm^{-1} .

Les largeurs de fente utilisées, différentes pour chaque bande, ont été choisies de telle sorte que la largeur à $\frac{1}{2}$ hauteur de la fonction fente soit toujours plus petite ou au maximum égale à la largeur à demi-hauteur de la bande étudiée. On montre que dans ces conditions, la fonction fente du monochromateur ne modifie pas le coefficient d'absorption intégré (23).

Les cuves à liquide utilisées sont formées de deux lames de CaF_2 séparées par des cales de $1/10$ de mm et $5/10$ de mm. Les épaisseurs exactes des cuves étant déterminées par les franges de leur spectre cannelé.

L'erreur sur la concentration est apparue négligeable pour le chloroforme et l'iodure de méthyl. Par contre, l'extrême volatilité de CH_3Br et CH_3Cl ne permet pas d'espérer plus de 5 % de précision sur le calcul des concentrations.

Dans tous les cas l'ordre de grandeur des concentrations était de 10^{-6} mol/l .

III.1.3 - Différentes bandes étudiées.

Pour les molécules CH_3X les designations des différentes bandes sont rappelées dans le tableau XVIII.

fig III-1

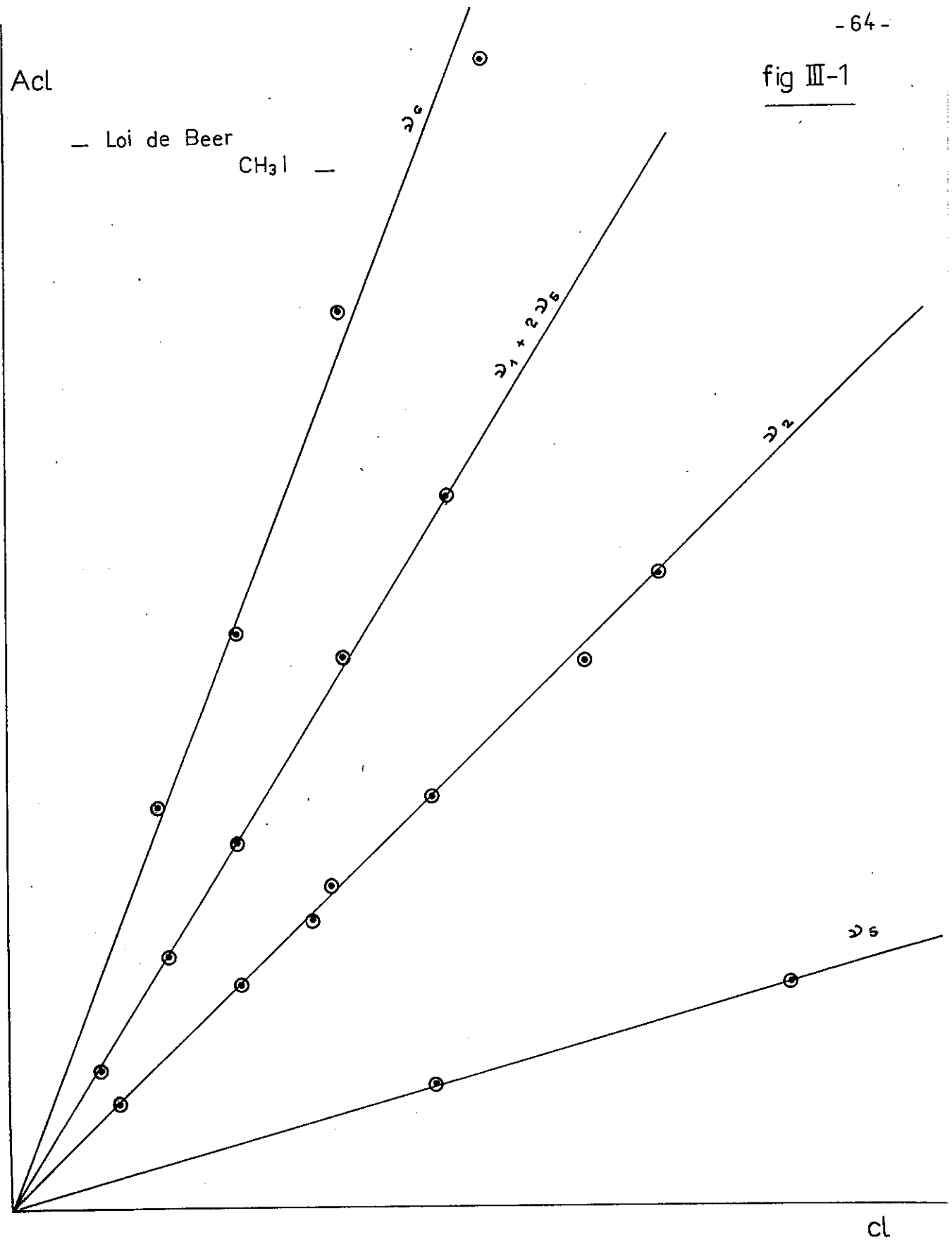


fig. III-2

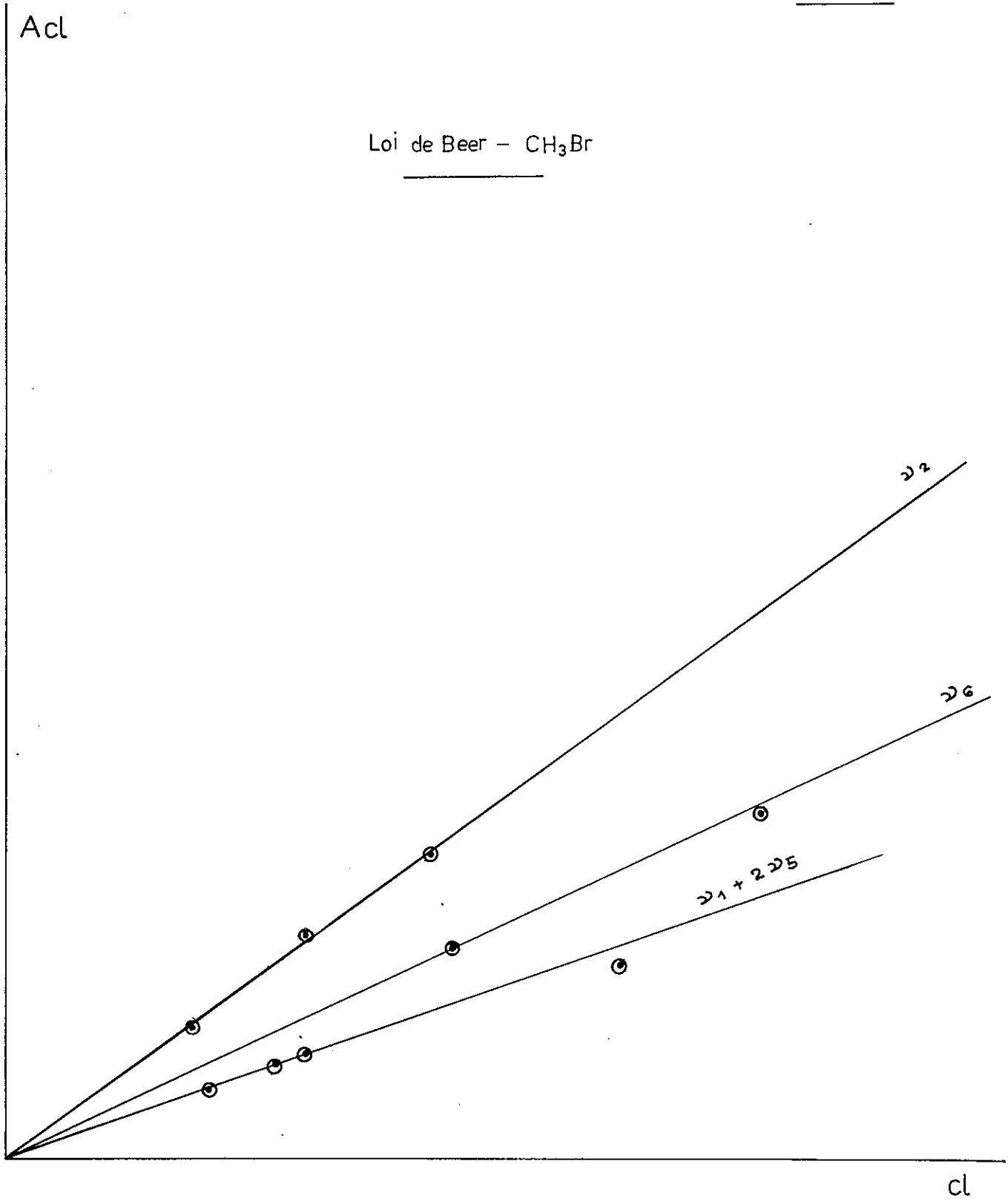


fig. III-3

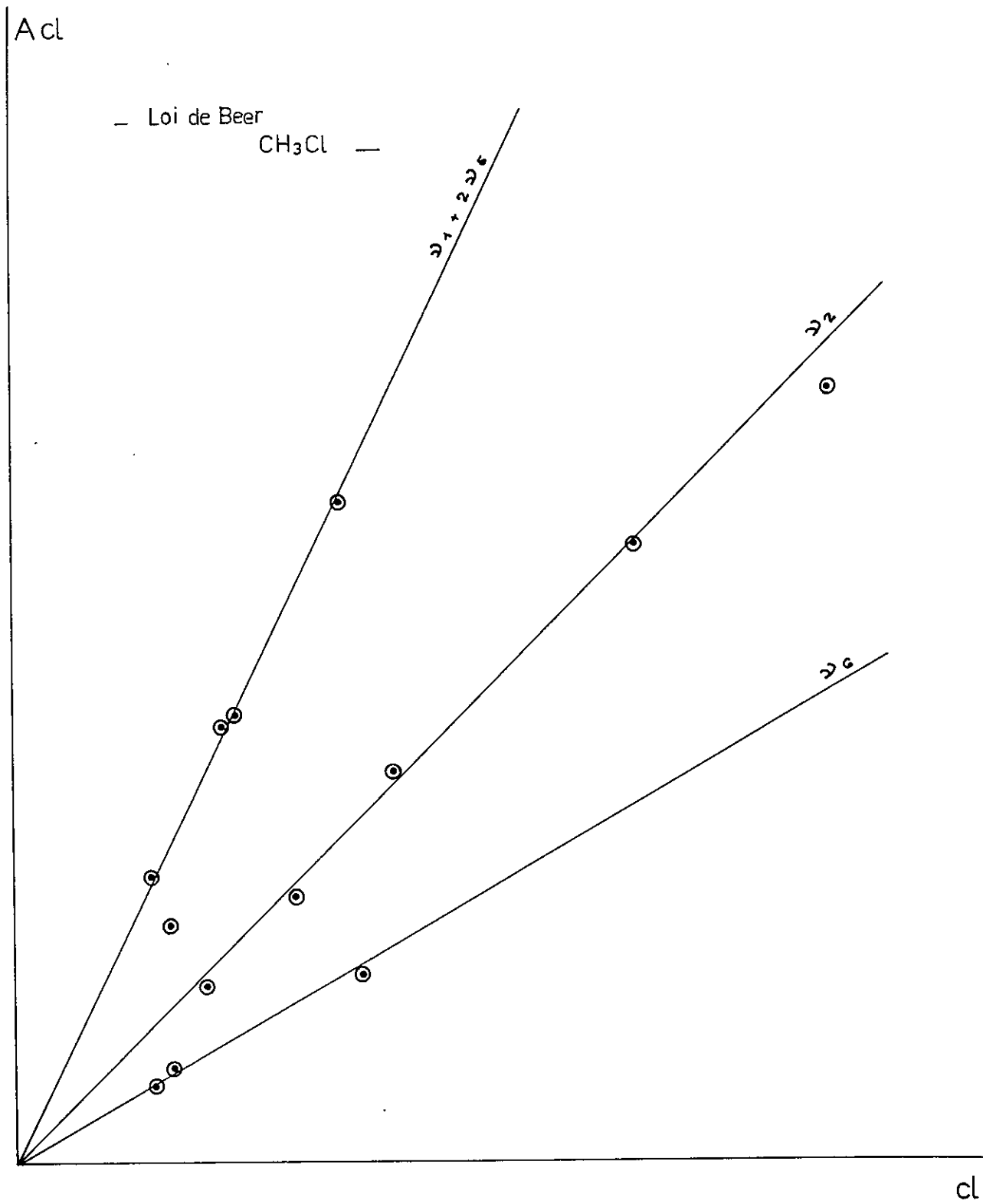
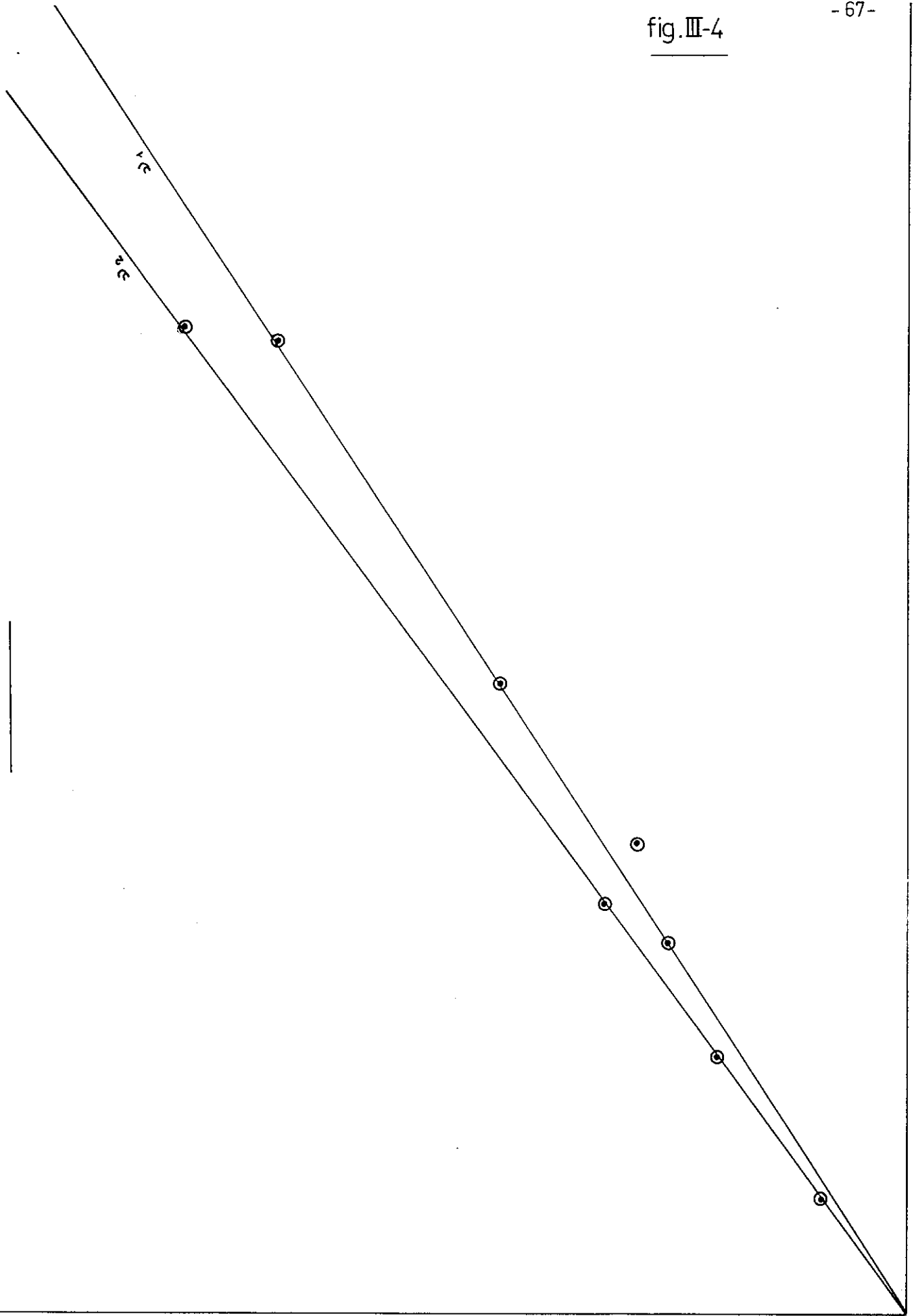


fig. III-4

Loi de Beer - CHCl_3



cl

Acl

- TABLEAU XVIII -

Bandes de vibration fondamentales des halogénures de méthyle.

	ν_1	vibration	CH de valence	\approx	2970 cm^{-1}					
Type A_1	ν_2	vibration	CH de déformation	\approx	1300 cm^{-1}					
	ν_3	vibration	CX de valence	<table border="0" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding-right: 5px;">CH_3I</td> <td style="padding-left: 5px;">732 cm^{-1}</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding-right: 5px;">CH_3Br</td> <td style="padding-left: 5px;">611 cm^{-1}</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding-right: 5px;">CH_3Cl</td> <td style="padding-left: 5px;">365 cm^{-1}</td> </tr> </table>	CH_3I	732 cm^{-1}	CH_3Br	611 cm^{-1}	CH_3Cl	365 cm^{-1}
CH_3I	732 cm^{-1}									
CH_3Br	611 cm^{-1}									
CH_3Cl	365 cm^{-1}									
	ν_4	vibration	CH de valence	\approx	3050 cm^{-1}					
Type	ν_5	vibration	CH de déformation	\approx	1450 cm^{-1}					
	ν_6	déformation totale		\approx	900 cm^{-1}					

Il existe de plus une résonance de Fermi entre ν_1 et le niveau de $2\nu_5$ de type $A_1 + E$.

Pour ν_1 de CH_3X .

Nous savons que le niveau $2\nu_5$ est en résonance de Fermi avec le niveau ν_1 .

Ce qui se traduit par :

- un déplacement des bandes par rapport à leur position non perturbée
- une variation des intensités: la plus intense des bandes cède de l'énergie à l'autre d'une manière telle que

$$\sum I_{\text{perturbées}} = \sum I_{\text{non perturbées}}.$$

Ici on a supposé que l'intensité de la bande $2\nu_5$ non perturbée était assez faible pour être négligée devant l'intensité de la bande ν_1 , d'où

$$I(\nu_1)_{\text{non perturbé}} = \sum I_{\text{perturbées}}.$$

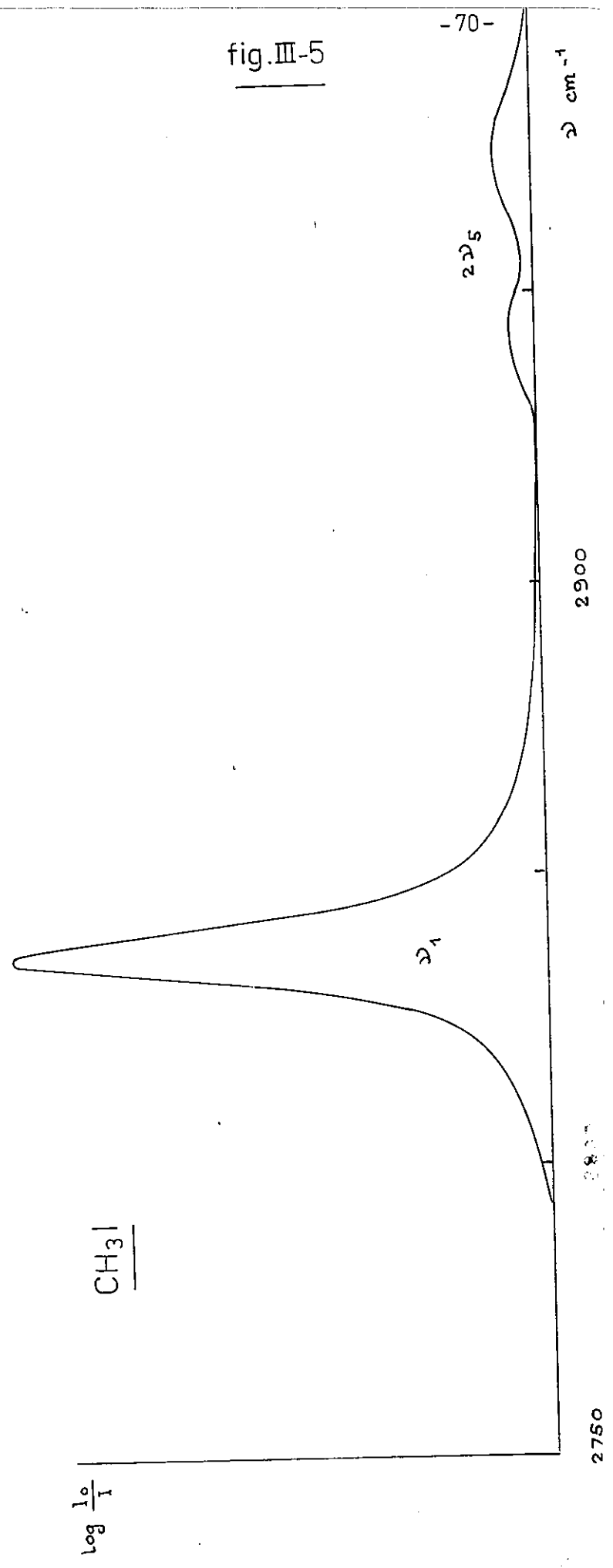
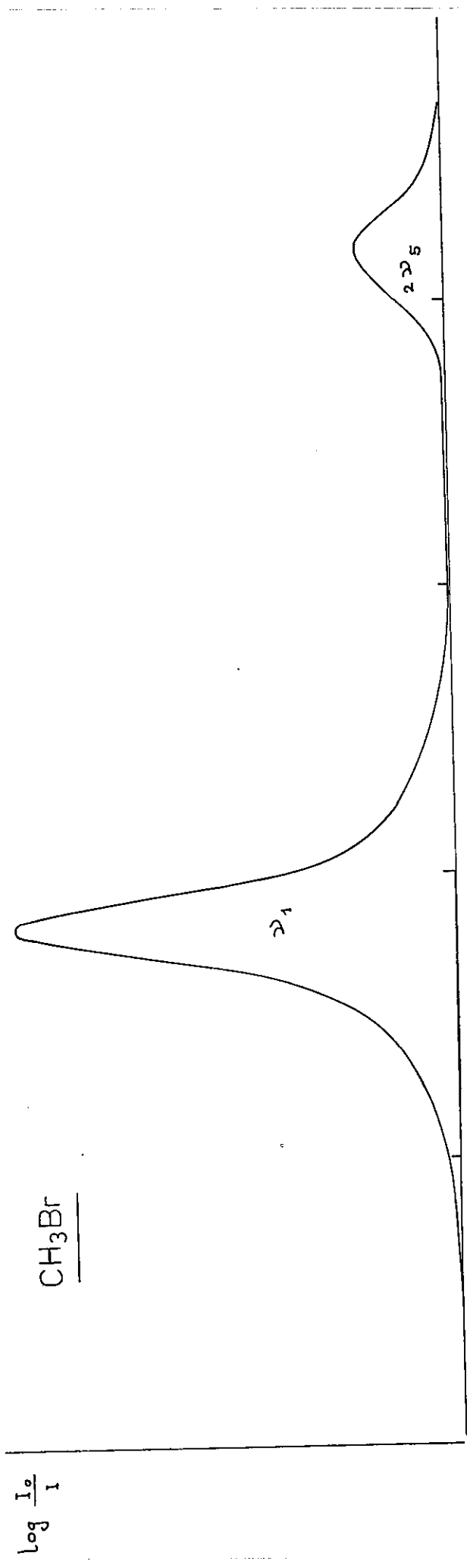
Nous avons donc calculé sans les dissocier $I(\nu_1) + I(2\nu_5)$

Pour CH_3I , nous remarquons que $2\nu_5$ admet deux maxima distants de 20 cm^{-1} . En prenant l'interprétation de JOSIEN (24) on peut supposer qu'un de ces maxima serait dû à $2\nu_5$ non perturbé. En effet, le niveau $2\nu_5$ est de type de symétrie $A_1 + E$ alors que seule la partie A_1 rentre en résonance avec ν_1 .

La présence de la bande $2\nu_5$ non perturbée crée une erreur supplémentaire dans la détermination de l'intensité intégrée (figure III.5).

La présence de la bande ν_4 dont l'intensité est trop faible pour être calculée avec précision mais qui tombe juste dans le pied de la bande ν_1 , nous a obligés à limiter arbitrairement le pied de ν_1 du côté des longueurs d'ondes croissantes.

Pour la bande ν_2 de CH_3X (Cf. Fig. III.6), nous remarquons, spécialement pour CH_3I une petite bande supplémentaire du côté des longueurs d'onde croissantes. Après avoir vérifié qu'il n'existait pas dans la région de bande



induite par interaction solvant-soluté (Cf. DOYENNETTE (25)) nous avons pris pour intensité de la bande la somme des aires.

Nous avons aussi été gênés par la séparation des bandes ν_2 et ν_5 spécialement dans CH_3Cl . Nous avons alors supposé que la bande ν_2 était symétrique et nous avons construit le pied de la bande ν_5 par différence avec l'intensité mesurée par le spectromètre.

Pour la bande ν_5 de CH_3X .

En plus du chevauchement avec la bande ν_2 , la présence des bandes de l'eau que nous n'avons pu complètement faire disparaître, malgré un dispositif de desséchage, a rendu les mesures difficiles (Fig. III.7 - A-B).

Pour la bande ν_1 de CHCl_3 nous pouvons remarquer que ni la forme, ni l'intensité ne subissent de forte altération en passant d'une solution infiniment diluée dans CCl_4 au liquide pur (Fig. (III.10)).

La bande de déformation CH , ν_2 de CHCl_3 est celle qui correspond le mieux à la courbe de LORENTZ théorique. C'est la seule bande parfaitement symétrique dans cette étude. Fig. (III.9).

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux XIX et XX.

fig. III- 6

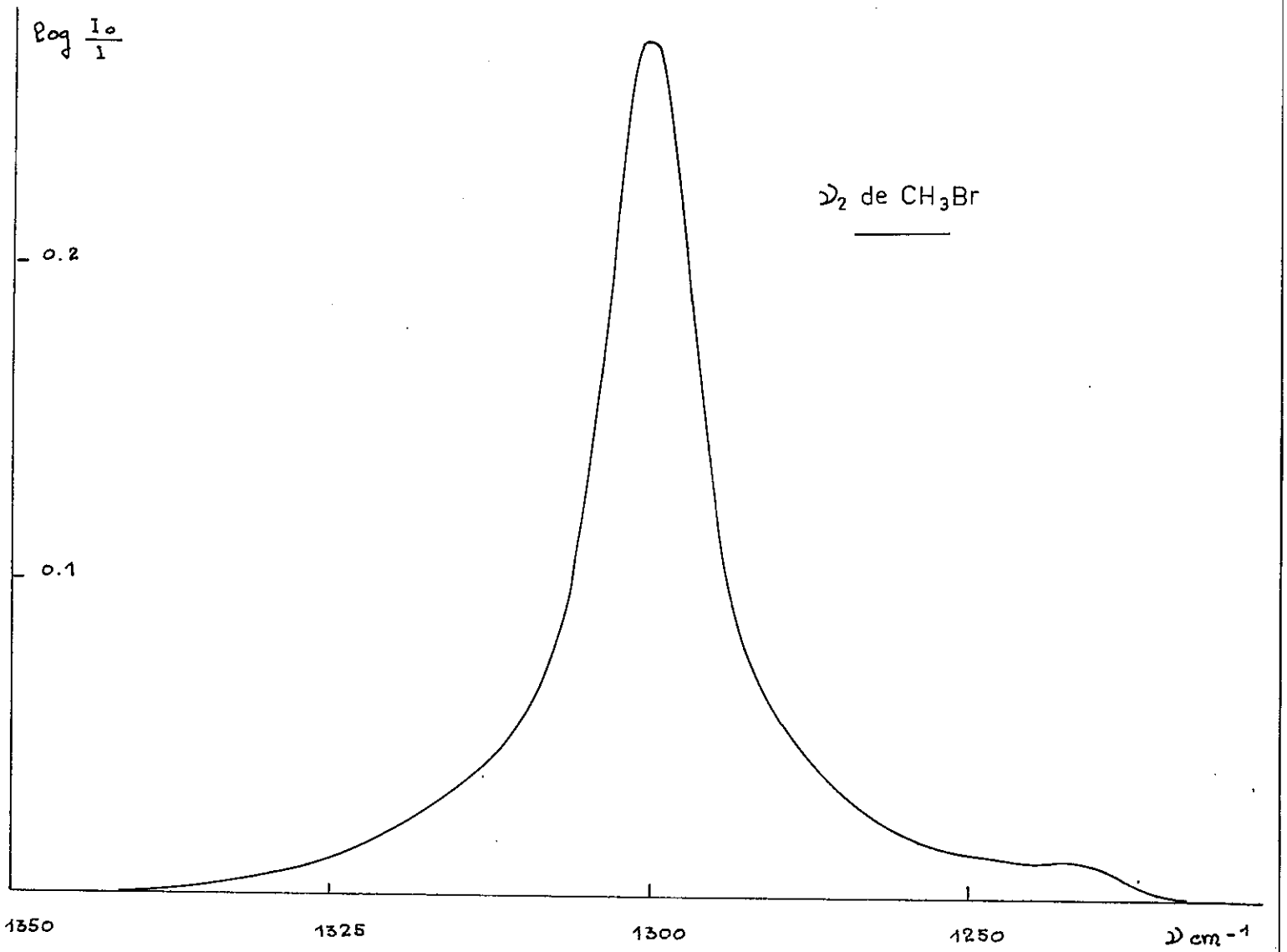
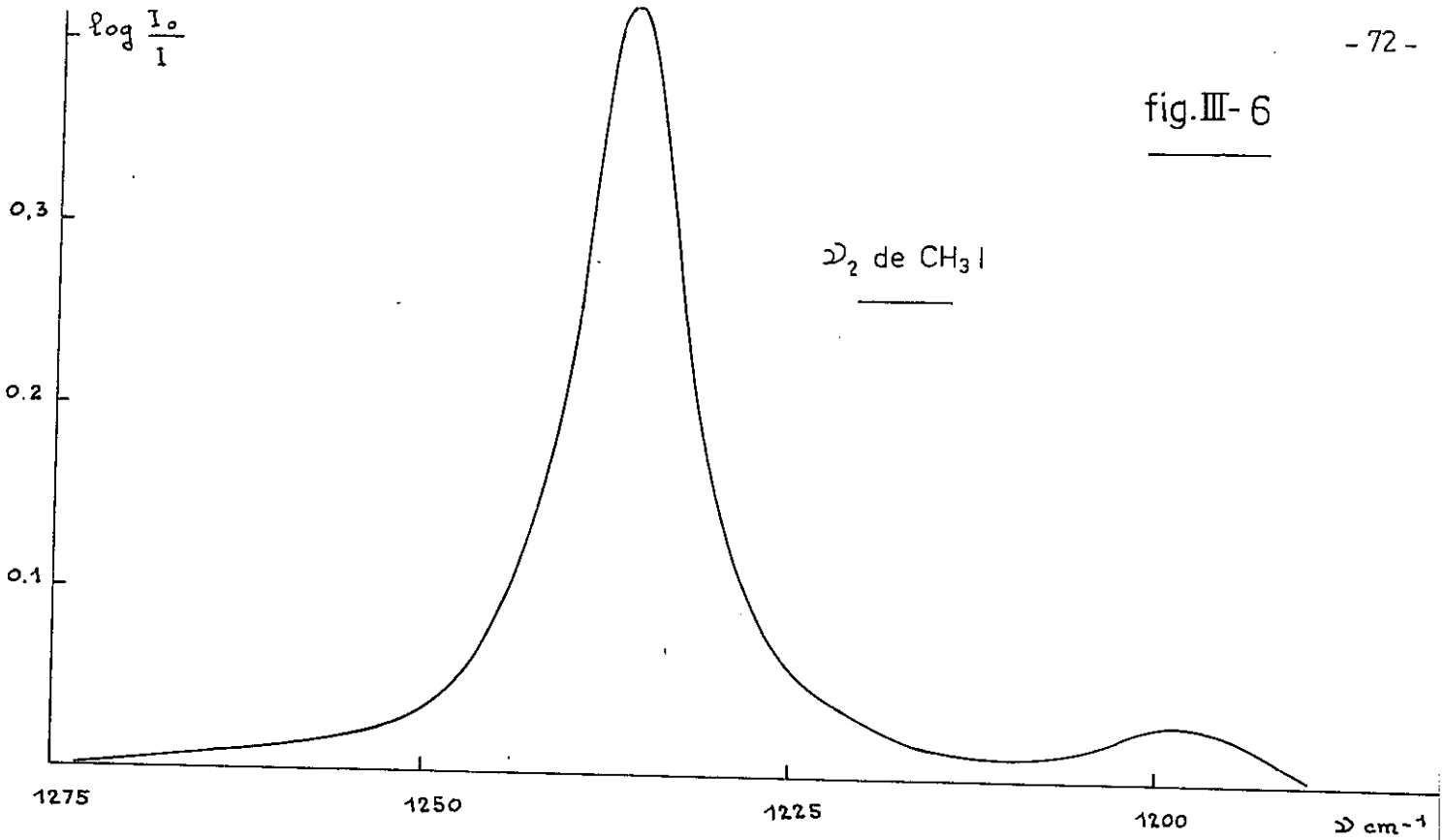


fig. III-7a

enregistrement des bandes $\nu_2 + \nu_5$ de CH_3Cl

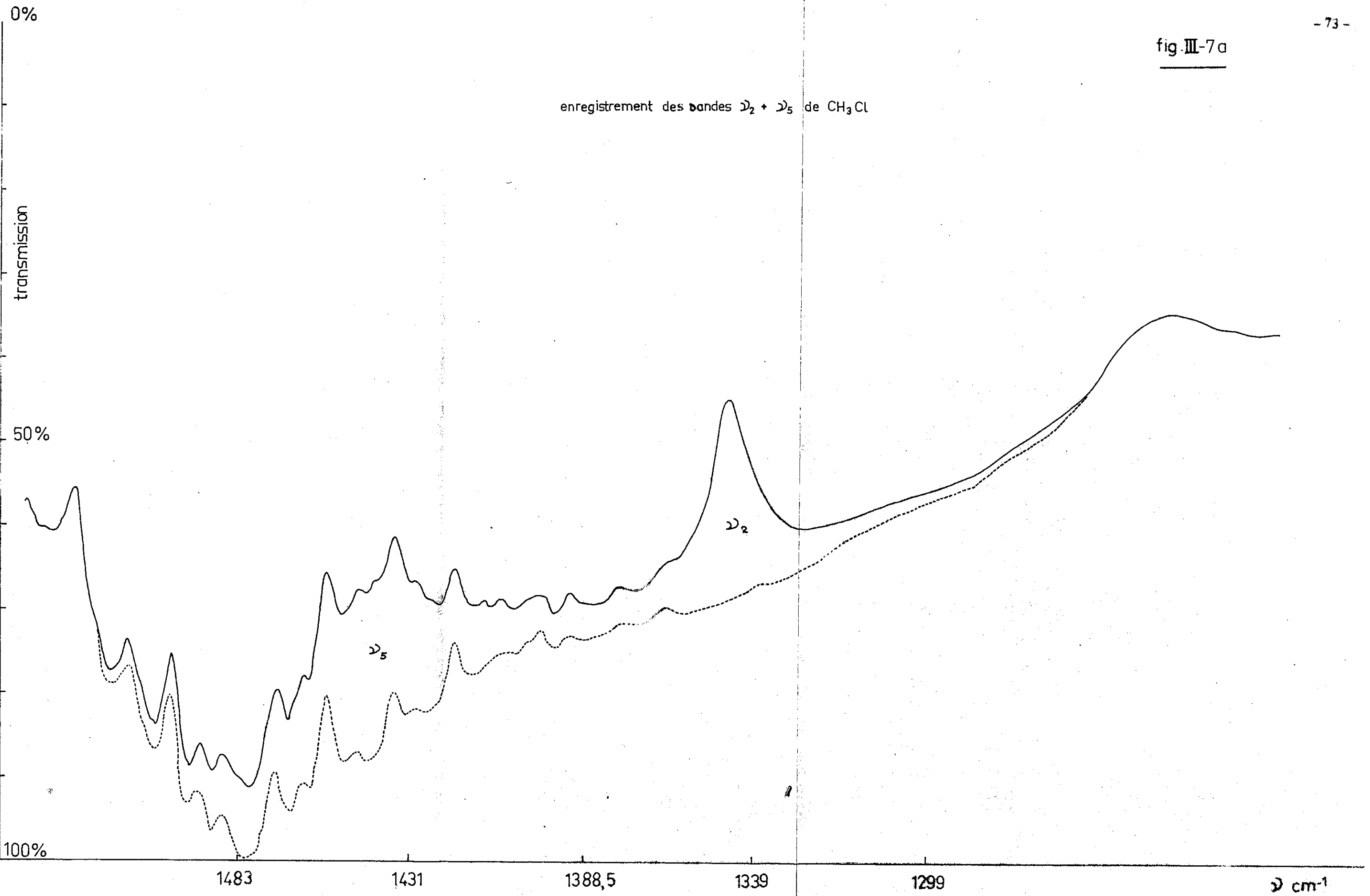


fig. III-7 b

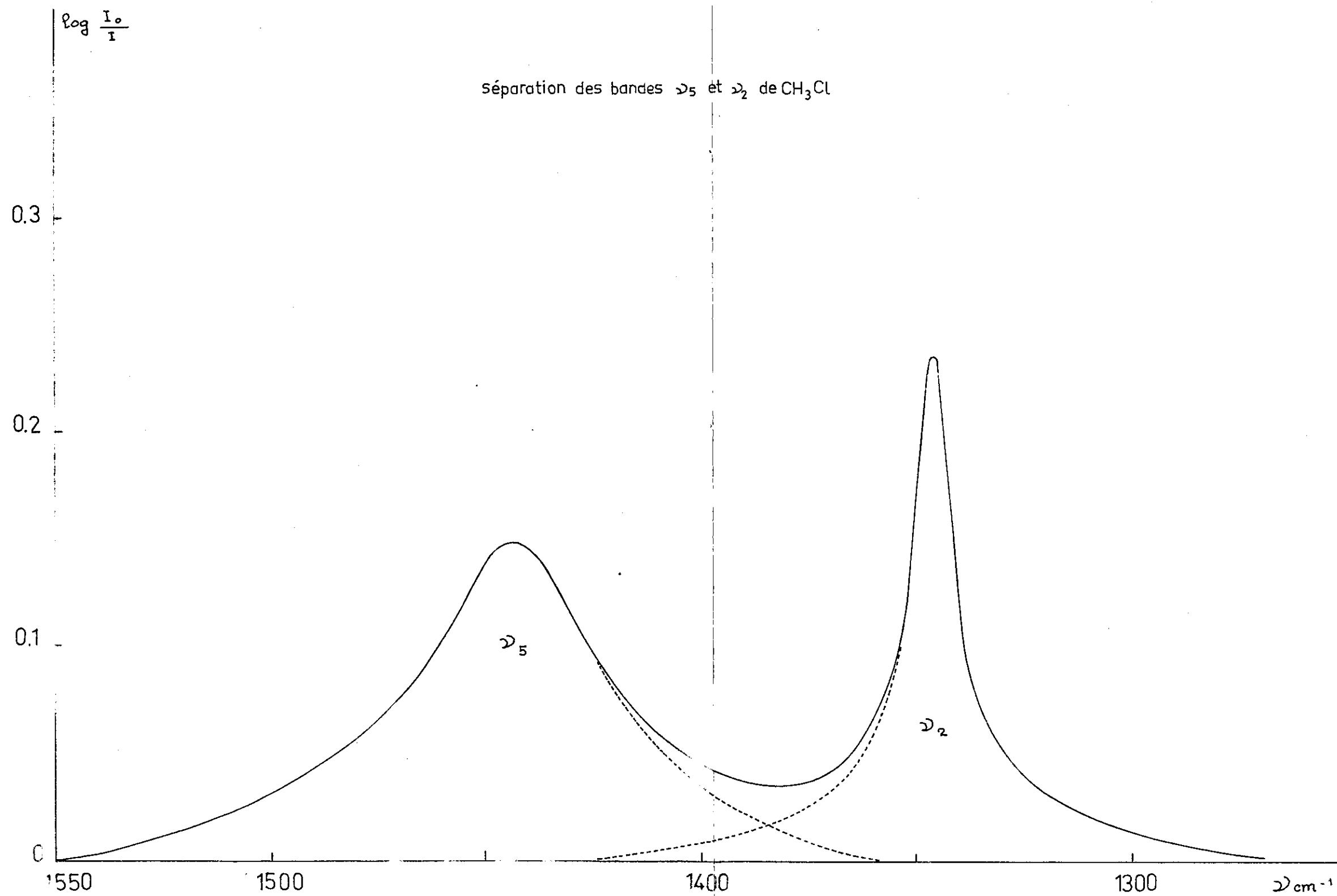
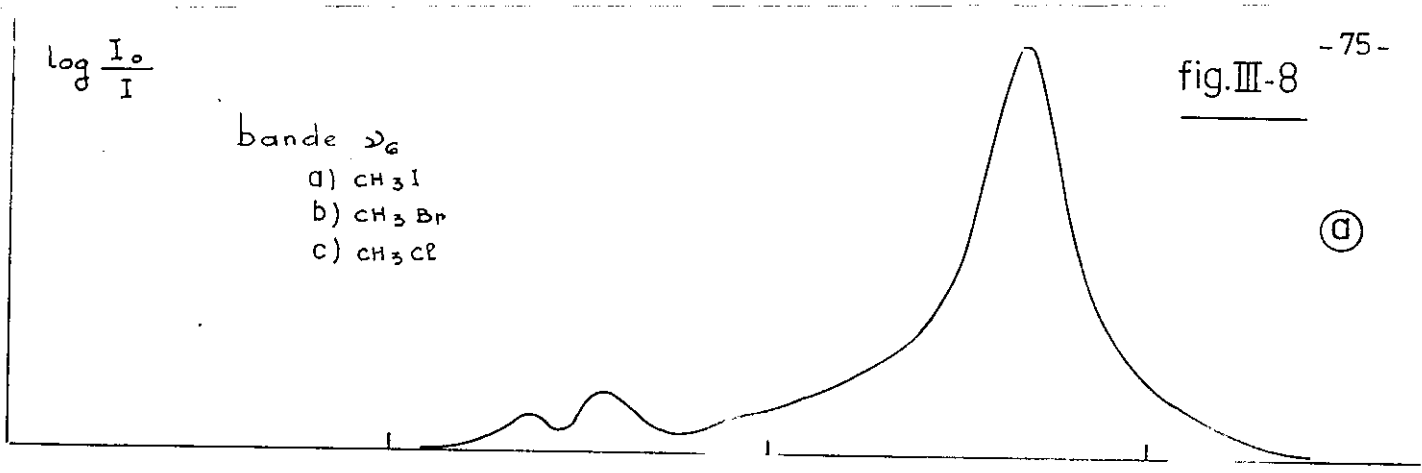


fig. III-8

$\log \frac{I_0}{I}$

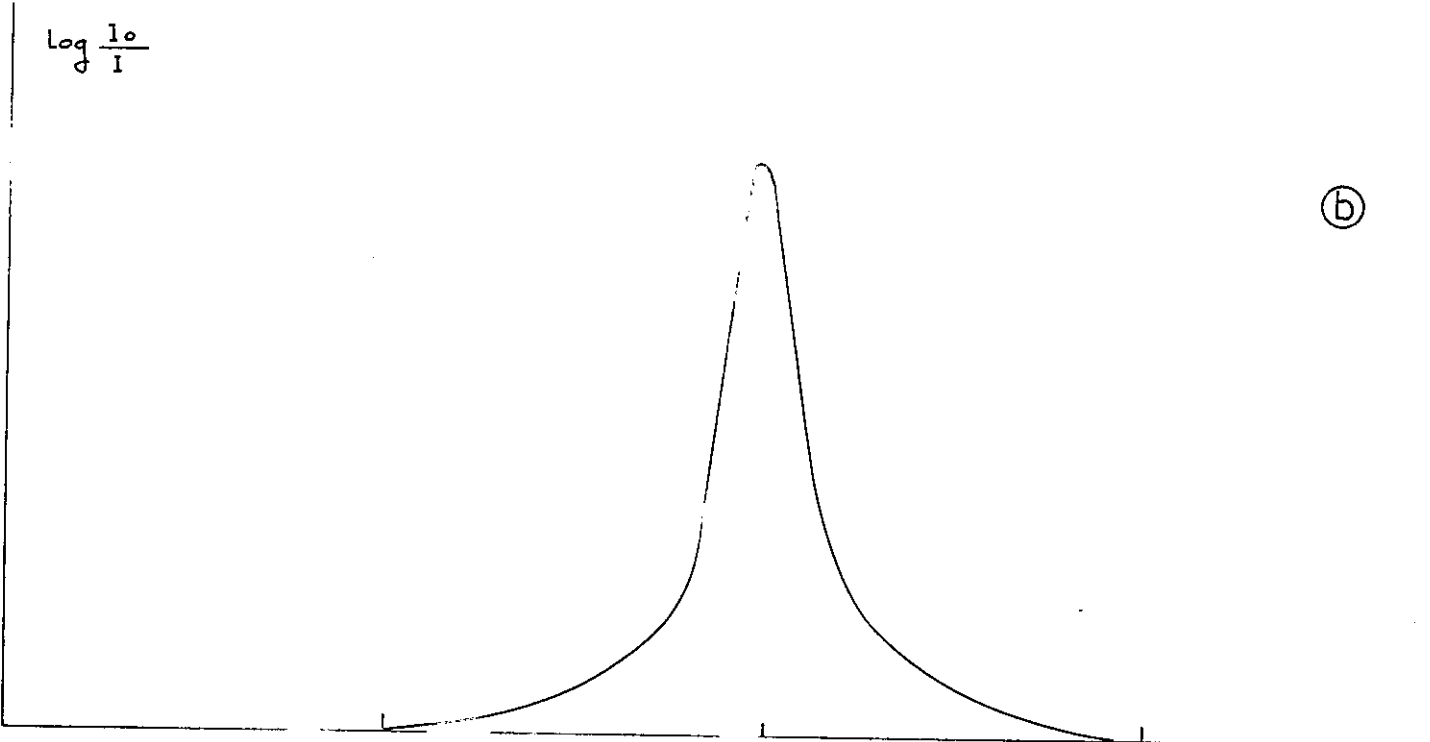
bande ν_6
a) CH3I
b) CH3Br
c) CH3Cl

(a)



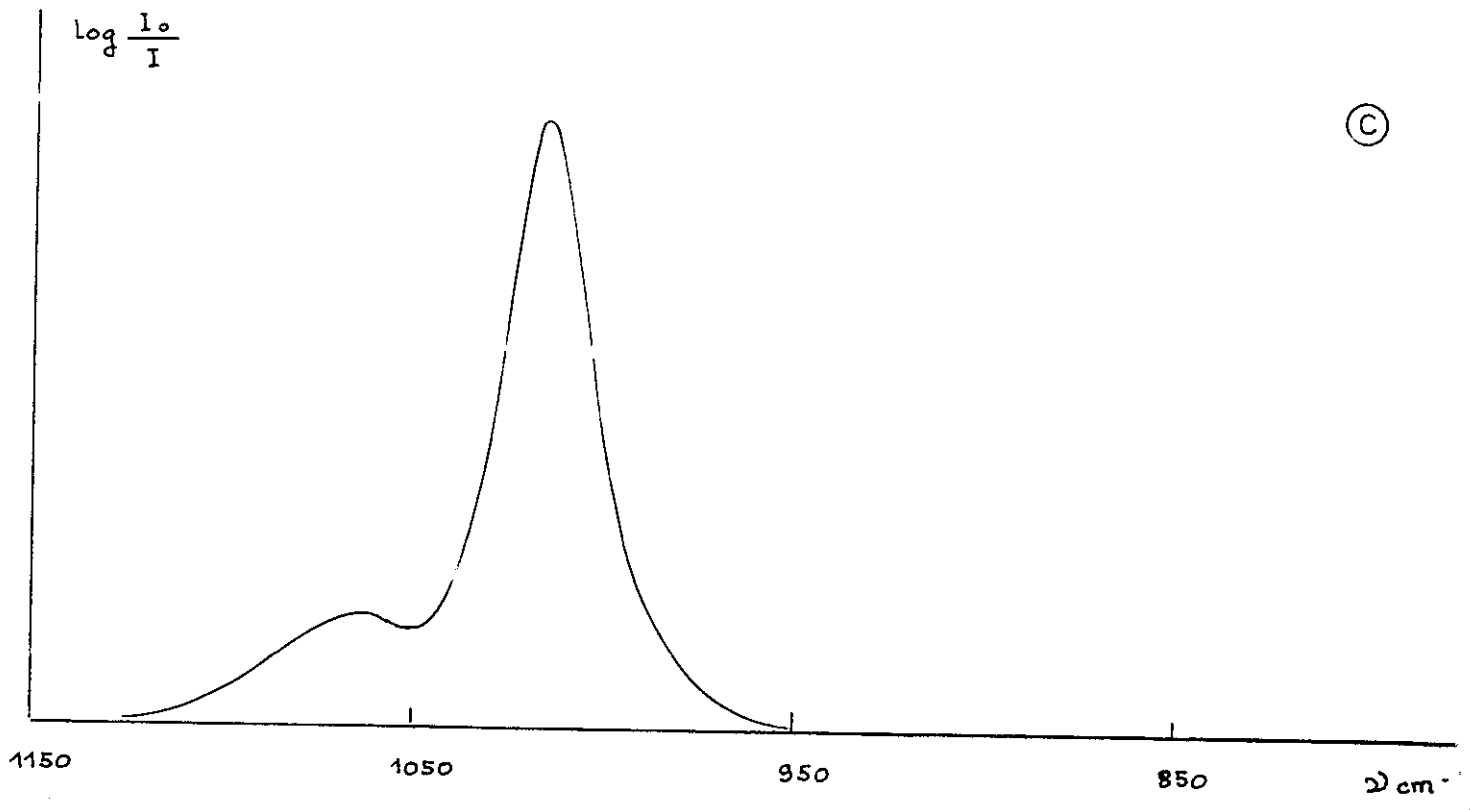
$\log \frac{I_0}{I}$

(b)



$\log \frac{I_0}{I}$

(c)



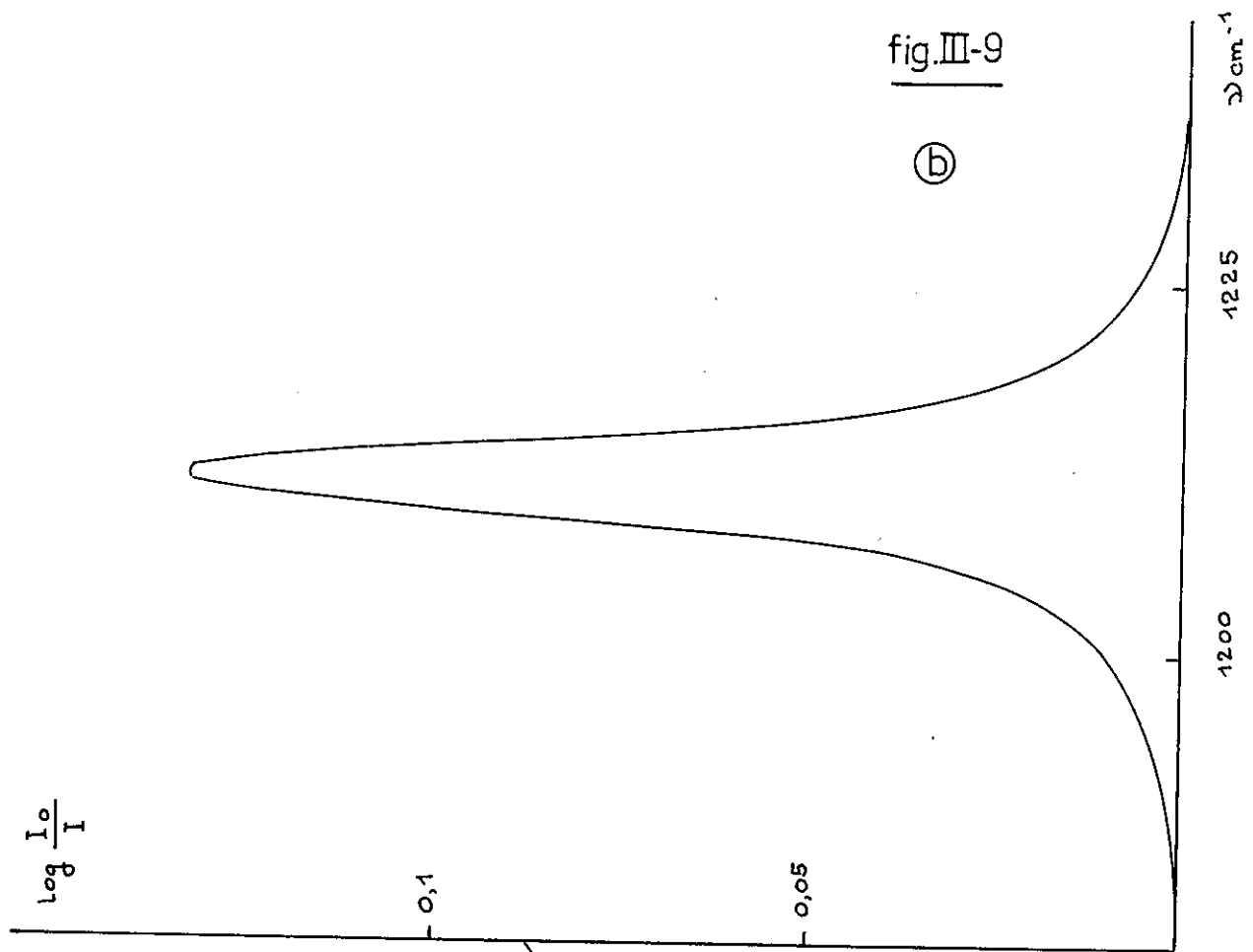
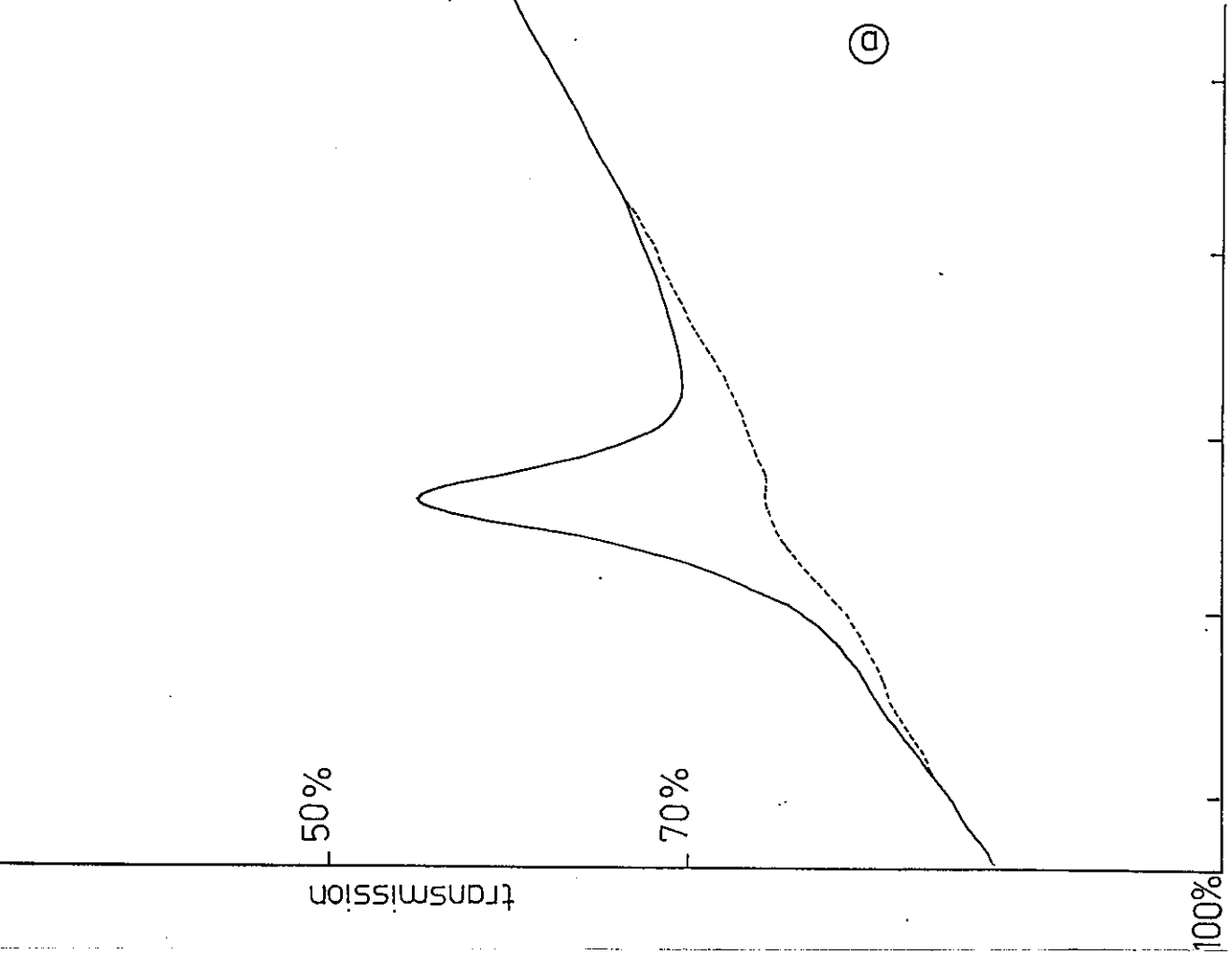


fig.III-9

(b)

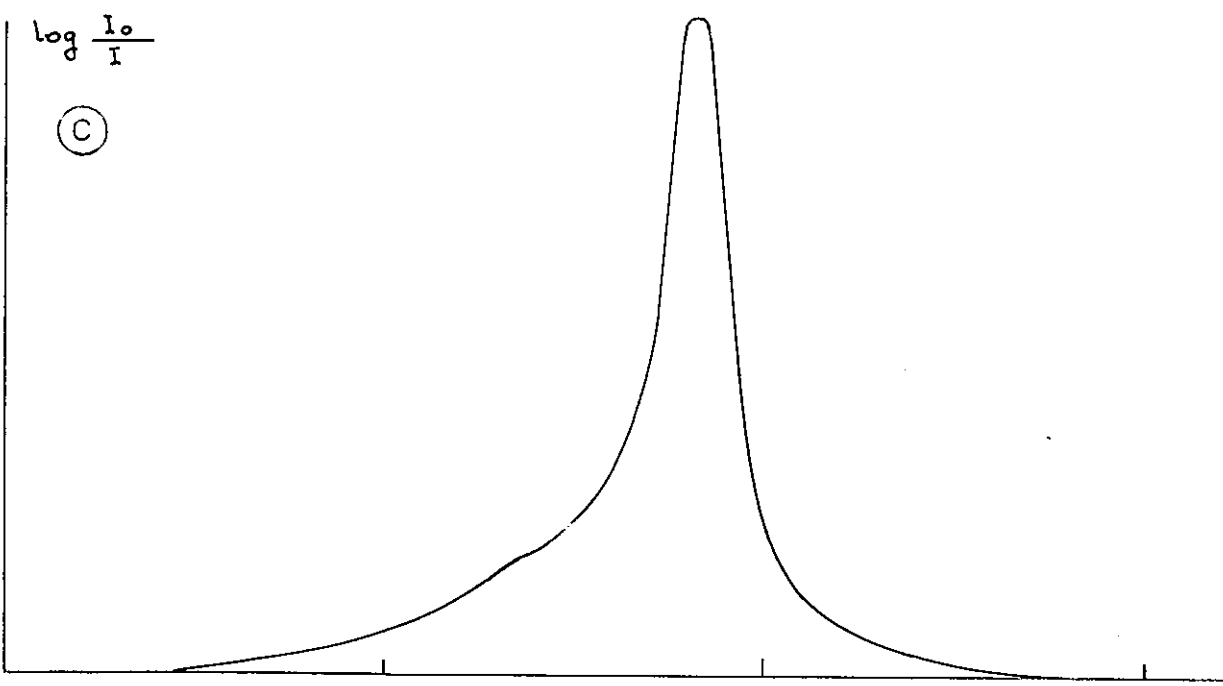
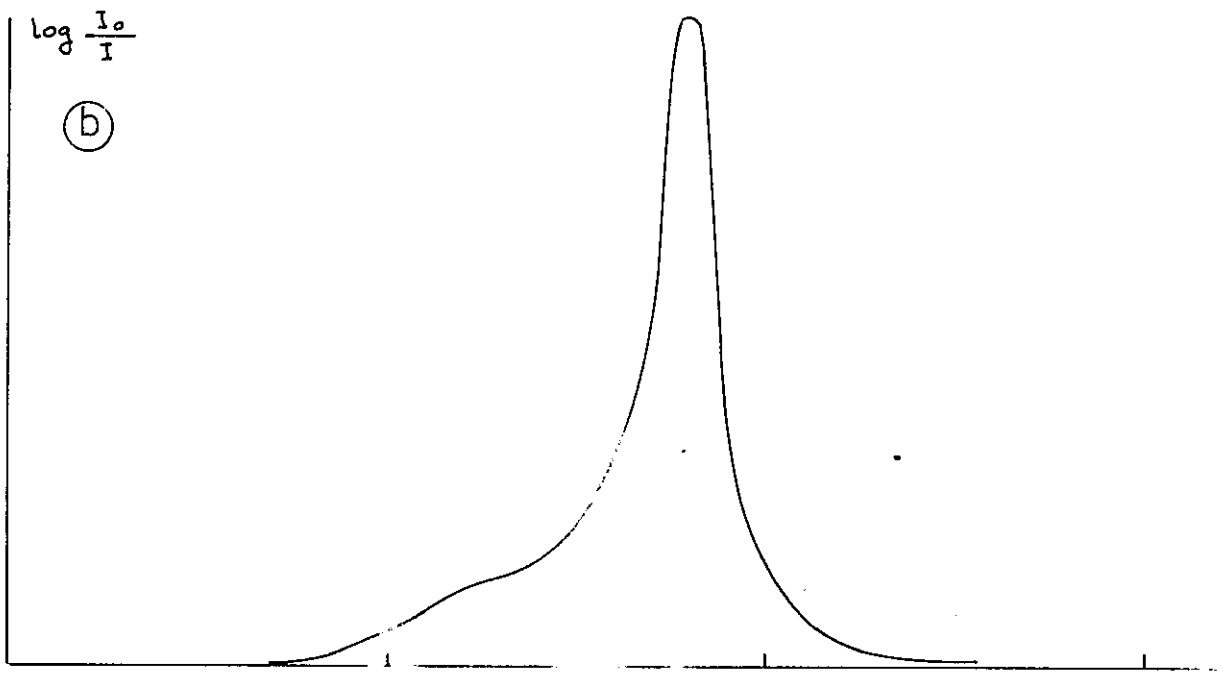
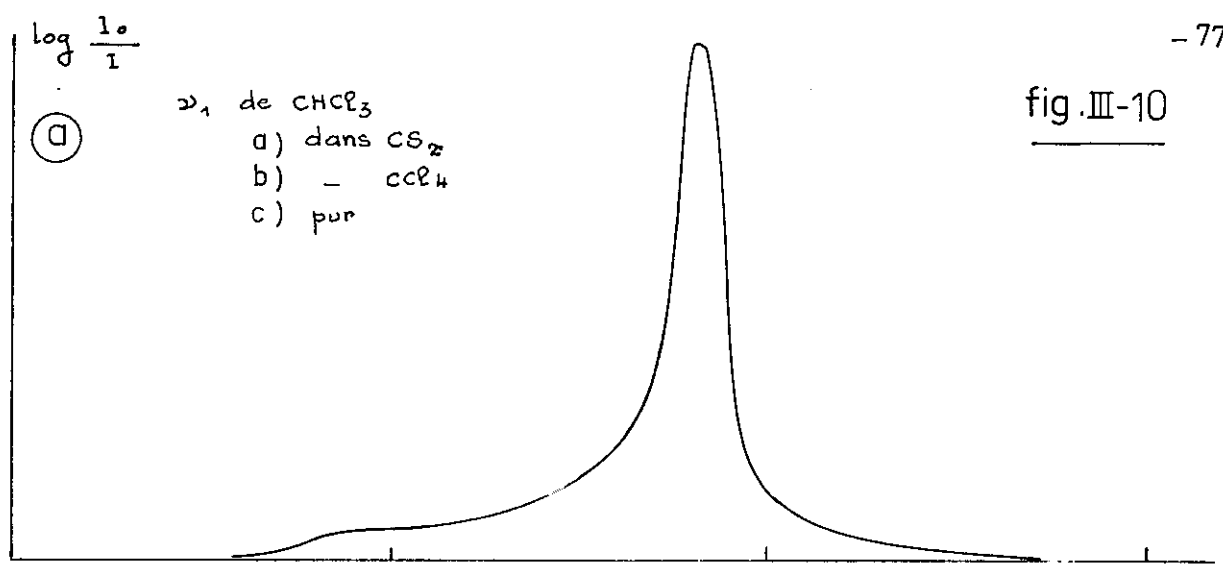


(a)

bande ν_2 de CHCl_3 dans CS_2
a) enregistrement
b) $\text{Log } \frac{I_0}{I} = f(\lambda)$

transmission

fig. III-10



3200 3100 3000 $\nu \text{ cm}^{-1}$

- TABLEAU XIX -

Valeurs des coefficients A_K pour les bandes de vibration de CH_3X en solution dans CCl_4 .

	Bande	g	A_K en $cm^2/mole$	Erreur estimée
CH_3I	ν_1 à $2958,5\text{ cm}^{-1}$	12 cm^{-1}	$0,924 \cdot 10^6$	1 %
	ν_5 $1427,5\text{ cm}^{-1}$	60 cm^{-1}	$1,160 \cdot 10^6$	3 %
	ν_2 1240 cm^{-1}	8 cm^{-1}	$2,231 \cdot 10^6$	3 %
	ν_6 883 cm^{-1}	28 cm^{-1}	$1,497 \cdot 10^6$	5 %
CH_3Br	ν_1 2959 cm^{-1}	15 cm^{-1}	$1,638 \cdot 10^6$	
	ν_5 1433 cm^{-1}	45 cm^{-1}	$1,79 \cdot 10^6$	
	ν_2 1295 cm^{-1}	$9,5\text{ cm}^{-1}$	$1,711 \cdot 10^6$	
	ν_6 952 cm^{-1}	26 cm^{-1}	$1,072 \cdot 10^6$	
CH_3Cl	ν_1 2954 cm^{-1}	$16,7\text{ cm}^{-1}$	$2,388 \cdot 10^6$	
	ν_5 1441 cm^{-1}	52 cm^{-1}	$1,805 \cdot 10^6$	
	ν_2 1345 cm^{-1}	12 cm^{-1}	$1,171 \cdot 10^6$	
	ν_6 1015 cm^{-1}	$27,5\text{ cm}^{-1}$	$0,642 \cdot 10^6$	

g désigne la largeur à demi-hauteur des bandes, l'erreur n'a été estimée que pour le composé le moins volatil : CH_3I .

- TABLEAU XX -

Intensités des bandes ν de CHCl_3 et CH_3I dans différents solvants non polaires.

Pour CHCl_3 ,

Bande	Solvant	g	A_K en cm^2/mole	Erreur estimée	
ν_1	3019 cm^{-1}	CCl_4	19 cm^{-1}	$0,630 \cdot 10^6$	3 %
	3016 cm^{-1}	CS_2	17 cm^{-1}	$0,596 \cdot 10^6$	3 %
ν_4	1213 cm^{-1}	CCl_4	8,4 cm^{-1}	$2,95 \cdot 10^6$	2 %
	1211 cm^{-1}	CS_2	6,5 cm^{-1}	$3,37 \cdot 10^6$	1 %

Pour CH_3I ,

Bande	Solvant	g	A_K en cm^2/mole	Erreur estimée	
ν_1	2959,5 cm^{-1}	C_4Cl_6	12 cm^{-1}	$0,953 \cdot 10^6$	4 %
ν_2	1237 cm^{-1}	CS_2	8,5 cm^{-1}	$2,837 \cdot 10^6$	2,5 %

III.2 - ESSAIS D'INTERPRETATION DE CES RESULTATS

Précisons d'abord les relations liant l'intensité d'une bande de vibration ν_k à la dérivée $\frac{\partial M}{\partial Q_k}$ du moment dipolaire de la molécule.

On démontre que si

$$\nu_k = \frac{E_m - E_n}{h}$$

$$(III.2.1) \quad A_k = \frac{h \nu_{mn}}{c} \frac{1}{\rho[\nu(m,n)]} \frac{F_0^2}{3} \frac{N_n - N_m}{\nu} |M_m^n|^2$$

où N_n et N_m sont les nombres de molécules par unité de volume dans les états d'énergie E_n et E_m .

ν le nombre de molécules absorbantes par cm^3

$\rho(\nu_{mn})$ la densité du rayonnement dans la transition considérée.

F_0 la valeur moyenne du champ agissant sur la molécule de moment M .

$$F = F_0 \sin 2\pi \nu t$$

$|M_m^n|$ est le moment de transition correspondant à ν_{mn} .

Lorsque le composé étudié est à l'état gazeux M désigne bien le moment dipolaire lié à la molécule que nous avons utilisée dans la IIème partie de ce travail et F est le champ électromagnétique.

Mais dans le cas où les molécules du composé observé sont en solution dans un diélectrique quelconque, un délicat problème de polarisation va se poser: quel sera le champ F agissant sur la molécule? ou, sous une autre forme, en supposant que F est toujours le champ électromagnétique, quel est le nouveau moment M créé par la répartition différente des charges due à l'influence du milieu?

Et, ensuite comment obtiendrons nous les dérivées $\frac{\partial M}{\partial Q_k}$ au cours des vibrations ?

Nous allons résumer brièvement les différentes méthodes utilisées pour relier le coefficient A_l , coefficient d'absorption du composé en solution et A_g coefficient d'absorption de ce même corps à l'état gazeux.

III.2.1 - Formules de DEBYE, ONSAGER et HIROTA

Si l'on suppose que le moment dipolaire de la molécule est le même à l'état liquide et gazeux mais que F varie, on a d'après (III.2.1) :

$$\frac{A_l}{A_g} = \frac{F_0^2}{E_0^2} = \frac{1}{n} \frac{F_0^2}{E^2}$$

Le solvant étant considéré comme un milieu de constante diélectrique $\epsilon = n^2$ et F désigne le champ électrique dans la solution.

Suivant que l'on prend pour le calcul de F , les théories de DEBYE ou d'ONSAGER (25), on obtient les diverses expressions :

$$(III.2.1.1) \quad \frac{A_l}{A_g} = \frac{1}{n} \left[\frac{n^2 + 2}{3} \right]^2$$

$$(III.2.1.2) \quad \frac{A_l}{A_g} = \frac{1}{n} \left[\frac{n_0^2 + 2}{2 + \left(\frac{n_0}{n}\right)^2} \right] \quad n_0 \quad \text{étant l'indice de}$$

réfraction du soluté pour une longueur d'onde éloignée des bandes d'absorption de celui-ci.

Si, au contraire, on suppose que le champ agissant sur la molécule est encore le champ électromagnétique, mais que le moment dipolaire de la molécule à l'état

gazeux, μ , est remplacé par un moment m , le modèle moléculaire d'ONSAGER donne :

$$m = \frac{1}{1-f\alpha} \mu \quad \left(f = \frac{2(\epsilon-1)}{(2\epsilon+1)a^3}, \quad \alpha = \frac{n^2-1}{n^2+2} a^3 \right)$$

où α est le rayon de la cavité d'ONSAGER.

Si l'on suppose alors :

$$\frac{A\ell}{A_g} = \left(\frac{\partial m}{\partial \mu} \right)^2 \quad \text{on obtient la formule d'HIROTA (26)}$$

$$(III.2.1.3) \quad \frac{A\ell}{A_g} = \left[\frac{(n_0^2+2)(2\epsilon+1)}{3(2\epsilon+n_0^2)} \right]$$

Il résulte de l'une ou l'autre de ces trois formules :

1° - que le rapport $\frac{A\ell}{A_g}$ doit être indépendant du mode de vibration considéré, pour une même molécule. (puisqu'il ne dépend que de ϵ , n du solvant et de n_0);

2° - ce rapport doit être indépendant du soluté, pour un même solvant, si l'on considère les formules (III.2.1.1) et (III.2.1.2).

Pour les composés étudiés, il doit rester voisin de 1,3 même si on utilise la formule (III.2.1.3).

Nous avons formé les rapports $\frac{A\ell}{A_g}$ pour les bandes des molécules, CH_3X dont nous avons mesuré l'intensité à l'état liquide, les intensités des mêmes bandes à l'état gazeux étant données par CRAWFORD (14). Nous constatons qu'aucune de ces deux conditions n'est satisfaite.

De même pour les intensités liquides et gazeuses de CH_2 nous

trouvons un résultat nettement aberrant. Les intensités gazeuses sont ici celles de LECUYER (3).

Les résultats sont donnés dans le tableau XXI.

- TABLEAU XXI -

Valeurs du rapport $\frac{A_e}{A_g}$

	ν_1	ν_2	ν_5	ν_6	(1)	(2)
CH_3I	0,745	1,08	1,56	1,67	1,302	1,354
CH_3Br	1,02	1,22	1,59	1,5	1,302	
CH_3Cl	1,12	1,7	1,47	1,59	1,302	

	ν_1		ν_4	
$CHCl_3$	17,5	16,9	0,493	0,562

- (1) Valeur théorique obtenue avec la formule de DEBYE.
 (2) Valeur théorique obtenue avec la formule d'HIROTA en prenant
 $n_D = 1,534$ pour CH_3I .

III.2.2 - Cas particulier du chloroforme.

Les résultats obtenus pour le chloroforme par les théories précédentes semblent particulièrement aberrants pour la bande ν_1 correspondant à la vibration de valence (H).

Remarquons que ce ne sont pas les théories de la polarisation de DEBYE et d'ONSAGER elles-mêmes qui se révèlent inapplicables, mais leur utilisation pour calculer $\frac{\rho_e}{\rho_g}$

En effet, le moment dipolaire calculé à partir de solutions diluées de dans l'hexane a été trouvé égal à 1,05 Debye.

D'un autre côté, il a été calculé égal à 1,1 Debye en solution par la méthode de Debye, et de 1 Debye par le CHCl_3 gazeux (27).

Les théories de Debye et d'Onsager permettent donc de rendre compte d'une manière correcte des phénomènes de polarisation en ce qui concerne le moment dipolaire de CHCl_3 en solution.

Une anomalie de variation d'intensité analogue à celle qui nous intéresse a déjà été étudiée par PIMENTEL (28) sur le chloroforme deutéré dissous dans différents solvants.

PIMENTEL signale que lorsque l'on fait varier la polarité du solvant (du CCl_4 à l'acétone) l'intensité de la bande CD à 2258 cm^{-1} varie de 1 à 10 sans qu'il n'y ait ni déplacement de fréquence appréciable ni élargissement de la bande. Lorsqu'on prend ensuite comme solvant le triéthylamine, l'intensité est 36 fois celle dans CCl_4 , on observe de plus un déplacement de 84 cm^{-1} et une largeur à 1/2 hauteur plus importante.

Il conclut à l'existence d'une liaison particulière CD du chloroforme deutéré analogue à une liaison OH.

Cette liaison CD avec les solvants accepteurs de protons serait d'autre part mise aussi en évidence par résonance magnétique nucléaire (29), (30).

Essayons de voir si une telle liaison est à envisager dans le cas qui nous intéresse :

Nous pouvons remarquer que :

- Les solvants utilisés sont simplement le sulfure de carbone et le tétrachlorure de carbone qui, à priori, ne peuvent servir d'accepteurs de proton pour l'hydrogène de CHCl_3 , donc ne semblent pas susceptibles de former des associations avec CHCl_3 .

- Une légère association chloroforme-chloroforme a été notée par BECKER (31) qui a remarqué un accroissement de l'intensité de la bande de 20 % lorsque l'on passait des solutions diluées de CHCl_3 dans CCl_4 à CHCl_3 pur.

Mais dans le cas étudié ici, les solutions que nous avons utilisées étaient très diluées, nous avons extrapolé nos résultats pour $\alpha \rightarrow 0$, d'ailleurs la loi de variation de A_α en fonction de α obéit à la loi de Beer (Fig. III.4). Ces remarques nous semblent suffisantes pour rejeter l'hypothèse d'association chloroforme-chloroforme dans les solutions diluées qui nous intéressent.

- La forme de la bande CH reste sensiblement la même lorsque l'on passe du liquide pur aux solutions diluées (Fig. III.10). Donc quoique la forme particulière de cette bande reste encore inexpliquée, il ne semble pas exister de bande particulière, due aux molécules associées, qui prendrait de l'importance lorsque

la concentration du soluté augmenterait.

- La largeur à demi-hauteur de ces courbes reste sensiblement la même (alors qu'une liaison hydrogène produit un brusque élargissement de la bande correspondante).

- Enfin, soit lors du passage du gaz au liquide, soit lors du passage de l'état dilué à l'état condensé, nous ne remarquons aucun changement de fréquence important ($\Delta \nu = 3 \text{ cm}^{-1}$ de l'état de solution à l'état liquide pur Fig. III.10).

Pour toutes ces raisons, nous avons déduit que les théories négligeant les actions intermoléculaires orientées à court rayon d'action pouvaient peut-être s'appliquer aux solutions infiniment diluées de CH_2Cl_2 dans des solvants non polaires.

Il est donc possible qu'une théorie qui essaierait de relier les intensités des liquides et les intensités des gaz en tenant compte des variations de la polarisation de la molécule en fonction des différentes coordonnées normales puisse s'appliquer à CH_2Cl_2 comme aux molécules CH_3X . Etudions donc particulièrement la théorie de BUCKINGHAM (21).

III.2.3 - Théorie de BUCKINGHAM

Si l'on suppose l'harmonicité électrique des vibrations nous avons :

$$A_{ig} = \frac{N\pi}{3c^2} \left| \left(\frac{\partial N}{\partial Q_i} \right)_0 \right|^2$$

N étant le nombre d'AVOGADRO.

BUCKINGHAM considère alors A_s , l'intensité correspondant à l'absorption due à un assemblage de sphères macroscopiques de rayon petit par rapport à ν^{-1} ,

ν étant la fréquence de la bande étudiée, comprenant une seule molécule du soluté entouré du solvant. On a alors :

$$A_{\nu i} = \frac{\pi N}{3c^2} \left(\overline{\frac{\partial M}{\partial Q_i}} \right)^2$$

où $\overline{\frac{\partial M}{\partial Q_i}}$ est la dérivée du moment dipolaire de cette sphère fictive, par rapport à la coordonnée normale Q_i et où la barre indique une valeur moyenne sur toutes les configurations du solvant. On a :

$$\left| \overline{\frac{\partial M}{\partial Q_i}} \right|^2 = \left| \frac{9n^2}{(n^2+2)(2n^2+1)} \right|^2 \left| \frac{\partial m}{\partial Q_i} \right|^2$$

d'après la théorie de KIRKWOOD.

$\frac{\partial m}{\partial Q_i}$ représente la dérivée, par rapport à Q_i , du moment dipolaire de la molécule de soluté et de ses voisines comprises dans une sphère dont les dimensions sont très petites relativement à la sphère totale. On a alors d'après la théorie de DEBYE :

$$\frac{A_e}{A_s} = \frac{(n^2+2)^2}{9n}$$

De ces trois relations on déduit :

$$A_e = \frac{9n^3}{(2n^2+1)^2} \frac{\pi N}{3c^2} \left| \overline{\frac{\partial m}{\partial Q_i}} \right|^2$$

Dans le modèle d'ONSAGER nous avons vu que :

$$m = \frac{N}{1 - f_2} \quad \text{donc :}$$

$$\frac{\partial m}{\partial Q_i} = \frac{\partial N}{\partial Q_i} \cdot \frac{1}{1 - f_2} + \frac{\partial f_2}{\partial Q_i} \frac{N}{(1 - f_2)^2} \quad \text{soit :}$$

$$\frac{\partial m}{\partial Q_i} = \frac{\partial N}{\partial Q_i} + \frac{2}{a^3} \left[\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \frac{\partial N}{\partial Q_i} \epsilon_e + \frac{\epsilon_e - 1}{2\epsilon_e + 1} N_e \frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right] + \dots$$

où d_e est la polarisabilité de la molécule, supposée isotrope.

a est le rayon de la cavité d'ONSAGER.

$\frac{d_2}{a^3} = \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 1}$ où n_0 est l'indice de réfraction du soluté pour une fréquence quelconque loin des bandes d'absorption. On a donc finalement :

$$\frac{2n^2+1}{3n\sqrt{h}} \left(\frac{Ae}{Ag} \right)_i^{1/2} = 1 + \frac{d_e}{a^3} \frac{n^2-1}{2n^2+1} + \frac{2\nu_e}{\frac{\partial \nu}{\partial Q_i}} \frac{\frac{\partial d}{\partial Q_i}}{a^3} \cdot \frac{\xi-1}{2\xi+1}$$

et en traçant la courbe des variations de :

$$y = \frac{2n^2+1}{3n\sqrt{h}} \left(\frac{Ae}{Ag} \right)_i^{1/2} - 1 - \frac{d_e}{a^3} \frac{n^2-1}{2n^2+1}$$

en fonction de $\frac{\xi-1}{2\xi+1} = \alpha$ on doit obtenir sensiblement une droite dont la pente mesure :

$$\frac{2\nu_e}{a^3} \frac{\frac{\partial d}{\partial Q_i}}{\frac{\partial \nu}{\partial Q_i}}$$

Nous avons étudié le rapport y/α pour les quelques bandes de CH_2I_2 et CH_3I dont nous avons pu obtenir l'intensité dans deux solvants. (Cf. tableau XXII.)

Nous voyons donc que la formule de BUCKINGHAM limitée au premier terme en nous permet d'obtenir une quantité sensiblement constante par rapport au solvant. La précision obtenue pour la valeur de $y/\alpha = \frac{2\nu_e}{a^3} \frac{\frac{\partial d}{\partial Q_i}}{\frac{\partial \nu}{\partial Q_i}}$ ne rentre cependant pas dans la limite du calcul d'erreurs dues aux mesures des intensités.

Les principales approximations conservées :

- l'hypothèse de la symétrie sphérique pour la cavité d'ONSAGER,
 - la polarisabilité isotrope de la molécule,
- sont peut-être suffisantes pour expliquer une erreur de 20 % que nous avons relevée.

Dans le cas des halogénures de méthyle, les différentes valeurs des dérivées $\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i}$ peuvent justifier les valeurs différentes du rapport $\frac{A_e}{A_e}$ pour les différentes bandes.

Dans le cas de CHCl_3 , cette théorie justifierait la forte intensité de la bande à 3 μ de CHCl_3 en solution par une forte valeur du rapport $\frac{\partial \alpha}{\partial Q_1} \times \frac{1}{\frac{\partial \nu}{\partial Q_1}}$.

La possibilité et la signification physique d'une telle éventualité seraient à discuter.

La répartition des charges fictives dues à la polarisation pourrait peut-être être déterminée avec succès dans le cas du chloroforme en solution dans CCl_4 en appliquant la méthode de SVERDLOV aux intensités A_e . Ce calcul nécessiterait la détermination des intensités A_e de toutes les bandes de type E.

- TABLEAU XXII -

APPLICATION DE LA FORMULE DE BUCKINGHAM

Pour CHCl_3 Bande à $3\,000\text{ cm}^{-1}$

	C^{12}Cl_4	C^{13}Cl_2	
γ	3,065	2,961	
α	0,2263	0,2617	
γ/α	13,54	11,31	$= 12,4 \pm 9\%$

Bande à $1\,200\text{ cm}^{-1}$ de CHCl_3

γ	-0,4164	-0,3823	
α	0,2263	0,2617	
γ/α	-1,840	-1,457	$= -1,65 \pm 12\%$

Bande à $1\,200\text{ cm}^{-1}$ de CH_2I_2

γ	-0,4359	-0,3682	
α	0,2263	0,2617	
γ/α	-1,926	-1,407	$= -1,65 \pm 15\%$

= BIBLIOGRAPHIE =

- (1) WILSON, DECIUS, CROSS - Molecular Vibrations - Mc GRAW-HILL BOOK C^o, Inc -
(1955) NEW YORK
- (2) ELIASHEVITCH - Compte rendu acad. sci. URSS 28,605, (1940)
- (3) LECUYER - Thèse 3^{ème} cycle à paraître
- (4) GORDY - Journal de Chimie Phys. 20,605, (1952)
- (5) HERZBERG - Molecular Spectra II - p,205 -
D. VAN NOSTRAND C^o Inc (1947) NEW YORK
- (6) LISITSA - Optes and Spectro. 6 N^o 5 p.396 (1959)
- (7) HANSEN DENNISSON - J. Chem. Phys. 20,313 (1952)
- (8) CHANG, thèse University of Michigan (1954)
- (9) CRAWFORD DIKSON, MILLS J. Chem. Phys. 27,455 (1957)
- (10) SVERDLOV, KLOCHKOVSKII, KUKINA, MEZHUEVA - Optics and spectr. IX
6.383 (1960)
- (11) MILLS Spectro - Acta 16, 35 (1960)
- (12) SVERDLOV - Optics and spectr. X. 76 (1961)
- (13) GOLIKE MILLS PERSON CRAWFORD - j. Chem. Phys. 25-1266 (1956)
- (14) CRAWFORD, KING, MILLS J. Chem. Phys. 27,445 (1957)
- (15) MORCILLO, HERRANZ, BIARGE - Anales real Soc. Españ. fis y chim IVA
p.77 (1959)
- (16) MORCILLO HERRANZ, BIARGE - spectroch. Acta. (1959) p.110
- (17) DOYENNETTE - thèse 3^{ème} cycle PARIS (1960)
- (18) SVERDLOV - Opt. spectro. 10.76 (1961)
10.371 (1961)
- (19) SVERDLOV - Opt. spectr. 6-477 (1959)

- (20) SVERDLOV - Optics and Spect. XI, 18 (1961)
- (21) BUCKINGHAM Proc. Roy. Soc. 238 p. 253 (1956)
248, 169 (1958)
255, 32 (1960)
- (22) THORNDIKE WELLS WILSON J. Chem. Phys. 15, 157 (1947)
- (23) AMAT thèse, Publ. Sci - Techn. Min. Air (1953) N° 276
- (24) JOSIEN Bull. Soc. Chim. Fr. 1. 88 (1959)
- (25) DOYENNETTE thèse 3ème cycle 2ème sujet PARIS (1960)
- (26) HIROTA Bull. Chem. Soc. Jap. 27-877 (1954)
- (27) BOTCHER theory of electric polarization Houston (1952)
- (28) PIMENTEL HUGGINS J. Chem. Phys. 23-896 (1955)
- (29) PIMENTEL, HUGGINS SHOOLERY 23-1244 (1955)
- (30) REEVES et SCHNEIDER Can J. Chem. 35-251 (1957)
- (31) BECKER Spectr. Acta 9, 743 (1959)
- (32) NIELSEN, BERRYMAN, J. Chem. Phys. 17-659 (1949)
- Et sur les théories de la polarisation:
- BARRIOL Moments dipolaires
 - MIKHAILOV, BURSSTEIN, Soviet Physics Uspekhi 4 N° 3.339-404 (1961)
-