

## 101. Vibrations de valence C-H/C-D fondamentales et harmoniques de dérivés halogénés du méthane et du deutériométhane

par M. Avanesoff, Ho Dac Thang et T. Gäumann

Institut de Chimie Physique, Ecole Polytechnique Fédérale, Lausanne

(8 III 71)

*Summary.* The fundamentals and overtones of the C–H stretching vibrations of a number of halogenated methanes and deuteriomethanes are compared with a hypothetical model consisting of isolated groups. The anharmonicity constants are evaluated and lie between  $-20\text{ cm}^{-1}$  and  $-130\text{ cm}^{-1}$  for the C–H and C–D stretching vibrations. The value of the anharmonicity constant for a coupling between two different modes of vibration is always greater (in absolute numbers) than its value for an overtone of one frequency. The constant is larger for a symmetric mode than for an asymmetric mode in the case of a C–H vibration; the contrary is true for a C–D bond. Complex interactions between different vibrations often strongly modify the spectra of the overtones. It is shown, however, that the conception of an isolated group is helpful for evaluating the spectra of these substances.

**1. Introduction.** – L'étude des vibrations de valence C–H des *n*-alcane dans une optique de fréquences de groupe a déjà fait l'objet d'une communication [1]. L'extension naturelle de cette étude aux harmoniques de ces vibrations est en cours. Cependant, la complexité du problème (la multiplication et le chevauchement prévisibles des bandes du spectre infrarouge proche) nous a paru nécessiter une étude préalable de groupes analogues dans des molécules beaucoup plus simples: les halogénures de méthane.

La littérature abonde en publications concernant leurs vibrations fondamentales, et Herzberg [2] en cite un très grand nombre. Depuis, d'autres études ont été publiées [3] [4]; mais très peu d'entre elles traitent des harmoniques des vibrations de valence C–H et de l'anharmonicité de ces vibrations [3] [5–9]<sup>1)</sup>. La présente communication a donc pour objet l'étude des harmoniques des vibrations de valence C–H dans les halogénures de méthane. L'interprétation de leur spectre infrarouge proche permet la détermination des fréquences harmoniques et des constantes d'anharmonicité. Cette interprétation servira de base à la proposition d'un modèle de groupe pour les harmoniques des vibrations de valence C–H des *n*-alcane [10]. Nous étudierons successivement les oscillateurs diatomiques C–H, triatomiques CH<sub>2</sub>/CD<sub>2</sub> et tétratomiques CH<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub> des halogénures de méthane. Un modèle théorique précédera dans chaque cas nos résultats et servira de cadre à nos interprétations. A l'exception des cas des dihalogénométhane, nous ne considérons ici que les vibrations de valence C–H (C–D) dont les fréquences sont supposées être séparables des autres fréquences de vibration de la molécule [11]. Les constantes d'anharmonicité rapportées ne concernent donc que ces vibrations et leurs termes de couplages. Les fréquences fondamentales et

<sup>1)</sup> L'article de revue de la référence [9], concernant l'interprétation des spectres infrarouge proche, contient une importante bibliographie.

harmoniques seront décrites comme des niveaux d'énergie se rapportant au niveau zéro,  $G_0$ , selon la notation de *Herzberg* [12].

**2. Partie expérimentale.** – Nous avons étudié le groupe C–H dans les trois haloformes:  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHBr}_3$  et  $\text{CHI}_3$ , dont seul le dernier est solide; le groupe méthylène dans les cinq halogénures:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ,  $\text{CD}_2\text{Br}_2$  et  $\text{CD}_2\text{I}_2$ . Pour le groupe méthyle, nous avons étudié  $\text{CH}_3\text{I}$  et  $\text{CD}_3\text{I}$ .

Tous les spectres ont été relevés en phase liquide pure, sauf celui de  $\text{CHI}_3$  examiné en solution dans  $\text{CCl}_4$ . Nous avons utilisé une cellule en KBr de  $60\ \mu\text{m}$  d'épaisseur en infrarouge et des cuves en verre de silice de 0,1 mm, 1 mm, 1 cm et 10 cm pour l'infrarouge proche.

Les fréquences des vibrations de valence et de déformation fondamentales ont été relevées sur un spectromètre *Perkin Elmer* 521, et celles des harmoniques de ces vibrations, sur un spectromètre *Beckman* DK-2A. Des courbes d'étalonnage nous permettent de mesurer les fréquences sur le spectromètre *Perkin Elmer* [13] et les longueurs d'onde sur le spectromètre *Beckman* [14]. Dans le cas de ce dernier nous avons dû thermostatiser le compartiment des sources pour obtenir des mesures reproductibles. Les fréquences des fondamentales sont mesurées à  $\pm 2\ \text{cm}^{-1}$  près, à cause de la largeur des bandes en phase liquide. Pour les harmoniques, pour les erreurs sur les longueurs d'onde sont estimées à  $\pm 2\ \text{nm}$ , ce qui correspond à environ  $\pm 7\ \text{cm}^{-1}$  et  $\pm 15\ \text{cm}^{-1}$  pour les régions des premier et deuxième harmoniques respectivement.

**3. Groupe CH.** – 3.1. *Théorie.* Dans les haloformes, les masses des atomes d'halogène étant beaucoup plus grandes que celle de l'atome d'hydrogène, le groupe C–H peut être considéré dans une très bonne approximation comme une molécule diatomique.

Un développement du potentiel en série de puissance:

$$V = \frac{1}{2} k_{(2)} q^2 + \frac{1}{3!} k_{(3)} q^3 + \frac{1}{4!} k_{(4)} q^4 + \dots$$

donne l'énergie [12]:

$$G(v) = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e(v + \frac{1}{2})^3 + \dots,$$

où  $\omega_e x_e$  et  $\omega_e y_e$  sont des constantes d'anharmonicité. On a en général  $\omega_e y_e \ll \omega_e x_e \ll \omega_e$ , et  $\omega_e x_e$  est habituellement positif. Les règles de sélection donnent des intensités qui décroissent rapidement avec  $\Delta v$ . Si on exprime les niveaux d'énergie par rapport au niveau  $v = 0$ , on notera [12]:

$$\begin{aligned} G_0(v) &= G(v) - G(0) = (\omega_e - \omega_e x_e)v - \omega_e x_e v^2 \\ G_0(v) &= \omega_0 v - \omega_0 x_0 v^2, \end{aligned}$$

avec  $\omega_0 = \omega_e - \omega_e x_e$  et  $\omega_0 x_0 = \omega_e x_e$ , si on néglige les termes d'ordre supérieur. Il est plus commode d'avoir une relation reliant  $G_0$  à la fréquence fondamentale observée  $\nu$ :

$$\begin{aligned} \nu = G_0(1) &= \omega_e - 2\omega_e x_e = \omega_0 - \omega_0 x_0 \\ G_0(v) &= \nu v + (v - v^2)\omega_e x_e. \end{aligned}$$

Ce qui donne pour les harmoniques étudiés plus loin:

$$\begin{aligned} G_0(2) &= 2\nu - 2\omega_e x_e & G_0(4) &= 4\nu - 12\omega_e x_e \\ G_0(3) &= 3\nu - 6\omega_e x_e & G_0(5) &= 5\nu - 20\omega_e x_e. \end{aligned}$$

Nous nous proposons dans la suite de déterminer les constantes d'anharmonicité  $\omega_e x_e$ , les fréquences mécaniques  $\omega_e$  (fréquence d'un oscillateur anharmonique classique pour une amplitude infinitésimale) et les énergies de dissociation des liaisons C–H,

pour trois haloformes. De plus, nous évaluerons  $k_{(2)}$  et le potentiel de *Morse* pour la «molécule diatomique» C-H.

3.2. *Résultats et discussion.* L'identification des harmoniques des vibrations de valence C-H ne pose pas de problème (cf. tableau 1). Le tableau 1 regroupe de plus les constantes d'anharmonicité, les fréquences harmoniques, les énergies de dissociations et les constantes de force [12]. L'énergie de zéro  $G(0)$  est dans tous les cas de 4,4 kcal/mole. Dans le cas de l'iodoforme, seul le premier harmonique a pu être observé, à cause de la très forte absorption de l'iode. On constate une grande similitude de la liaison C-H des haloformes, puisque les constantes d'anharmonicité, les constantes de forces et les fréquences mécaniques sont très proches les unes des autres.

Tableau 1. *Fréquences des vibrations de valence C-H des haloformes*

Fréquences observées (cm <sup>-1</sup> )					
	$\nu_1$	$2\nu_1$	$3\nu_1$	$4\nu_1$	$5\nu_1$
CHCl <sub>3</sub>	3019	5914	8676	11 324	13 846
CHBr <sub>3</sub>	3024	5910	8684	11 324	13 846
CHI <sub>3</sub>	3012	5900	—	—	—

Constantes d'anharmonicité, fréquences harmoniques, énergie de dissociation et constante de force a)

	$2\omega_e x_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$\omega_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$D_0$ (kcal/mole)	$k_{(2)} \cdot 10^{-5}$ (dyne/cm)
CHCl <sub>3</sub>	$124 \pm 4$ b)	$3141 \pm 6$	$109 \pm 4$	$5,40 \pm 0,02$
CHBr <sub>3</sub>	$125 \pm 6$	$3144 \pm 10$	$109 \pm 6$	$5,41 \pm 0,03$
CHI <sub>3</sub>	124	3136	109	5,39

a) La notation adoptée est celle de *Herzberg* [15].

b) Les erreurs pour le chloroforme et le bromoforme sont calculées à partir des variances obtenues par la régression linéaire:  $\Delta G = G(v+1) - G(v) = -2\omega_e x_e v + v$ .

Pour illustrer le potentiel de la «molécule diatomique» C-H, nous avons reporté la courbe de *Morse* pour CHCl<sub>3</sub> (cf. fig. 1). Les énergies de dissociation trouvées concordent

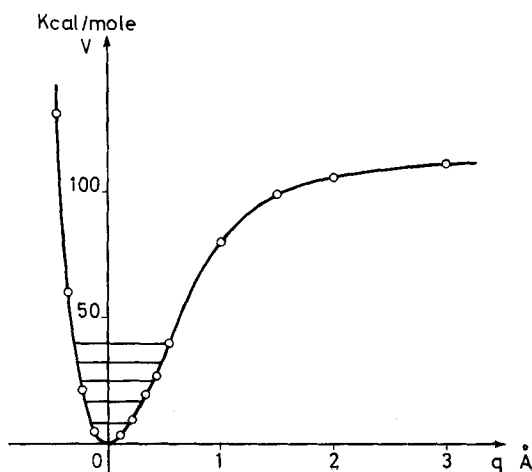


Fig. 1. *Potentiel de Morse de la liaison C-H des haloformes*

bien avec celles déterminées ailleurs [8]<sup>2)</sup> par des méthodes semblables, mais diffèrent sensiblement de celles mesurées par des méthodes cinétiques (96 kcal/mole, cf. [15]). Comme on s'y attend, la constante de force croît quand on passe de  $\text{CHCl}_3$  à  $\text{CHBr}_3$ , car le brome est moins électronégatif. On observe par contre une diminution avec  $\text{CHI}_3$ . Cette diminution qui affecte la fréquence de la vibration de valence C–H de l'iodoforme par rapport au bromoforme se retrouvera dans les halogénures de méthylène.

**4. Groupe  $\text{CH}_2$ .** – 4.1. *Théorie.* Les halogénures de méthylène ont la symétrie  $C_{2v}$  (cf. [2], p. 317), donc la même symétrie qu'un groupe  $\text{CH}_2$  isolé. Dans l'optique d'un modèle de groupe, appliqué au groupe  $\text{CH}_2$ , nous négligeons les couplages entre les vibrations de valence C–H et celles mettant en jeu des halogènes. Quoique la vibration de déformation du groupe  $\text{CH}_2$  subisse de tels couplages, car sa fréquence est proche d'autres fréquences de vibration de la molécule, nous l'introduisons dans notre modèle pour expliquer une bande de combinaison.

4.1.1. *Symétrie des niveaux.* Les vibrations de valence C–H symétriques et antisymétriques ont les symétries  $A_1$  et  $B_1$  respectivement, la vibration de déformation a la symétrie  $A_1$ . La symétrie des combinaisons est donnée par les produits directs des symétries des vibrations entrant dans la combinaison. Les harmoniques de fondamentales non dégénérées pairs ( $v$  pair) sont du genre complètement symétrique, les impairs ( $v$  impair) sont du même genre que le niveau fondamental correspondant [11]. Ainsi les harmoniques des vibrations du genre  $A_1$  seront tous de symétrie  $A_1$ , ceux des vibrations du genre  $B_1$  seront de symétrie  $A_1$  si  $v$  est pair et  $B_1$  si  $v$  est impair.

Les relations suivantes permettent d'établir la symétrie des niveaux étudiés<sup>3)</sup>:

$$(a_1)^2 = A_1; (b_1)^2 = A_1; (a_1)^3 = A_1 \\ (b_1)^3 = B_1; a_1 \times b_1 = B_1.$$

4.1.2. *Energie des niveaux.* L'énergie de vibration d'une molécule polyatomique, si l'on introduit des termes d'ordre supérieur à deux, est égale à la somme des énergies correspondant à chaque mode et aux termes de couplage entre les différents modes (cf. [2], p. 205 et suiv.).

$$G(v_1, v_2, \dots) = \sum_i \omega_i (v_i + \frac{1}{2}) + \sum_i \sum_{k \geq i} x_{ik} (v_i + \frac{1}{2})(v_k + \frac{1}{2}) + \dots$$

$$G_0(v_1, v_2, \dots) = \sum_i \omega_i^0 v_i + \sum_i \sum_{k \geq i} x_{ik}^0 v_i v_k + \dots,$$

$$\text{avec: } \omega_i^0 = \omega_i + x_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{k \neq i} x_{ik} + \dots,$$

$x_{ik} = x_{ki}$  et  $x_{ik}^0 = x_{ki}^0$ , si les termes d'ordre supérieur sont négligés.

Nous aurons donc pour le groupe  $\text{CH}_2$  une énergie fonction de trois nombres quantiques:  $v_1$  pour la vibration de valence symétrique,  $v_3$  pour l'antisymétrique et  $v_2$  pour la déformation.

$$G_0(v_1, v_2, v_3) = \omega_1^0 v_1 + \omega_2^0 v_2 + \omega_3^0 v_3 + x_{11}^0 v_1^2 + x_{22}^0 v_2^2 + x_{33}^0 v_3^2 + x_{12}^0 v_1 v_2 \\ + x_{13}^0 v_1 v_3 + x_{23}^0 v_2 v_3$$

<sup>2)</sup> Apparemment une erreur s'est glissée dans le tableau de la référence [8].

<sup>3)</sup> La notation adoptée est celle de [2], les lettres minuscules correspondent aux représentations des vibrations individuelles, et les majuscules aux états résultants.

$$G_0(v_1, v_2, v_3) = v_1 v_1 + v_2 v_2 + v_3 v_3 + (v_1^2 - v_1) x_{11} + (v_2^2 - v_2) x_{22} + (v_3^2 - v_3) x_{33} + v_1 v_2 x_{12} + v_1 v_3 x_{13} + v_2 v_3 x_{23},$$

avec:  $\omega_1^0 = \omega_1 + x_{11} + \frac{1}{2} x_{12} + \frac{1}{2} x_{13}$ .

$\nu_1 = \omega_1^0 + x_{11}^0$ : fréquence fondamentale observée

$x_{11} = x_{11}^0$ : constante d'anharmonicité propre au mode 1

$x_{12} = x_{12}^0$ : constante d'anharmonicité de couplage entre les modes 1 et 2.

Les fondamentales observées sont données par:

$$G_0(1, 0, 0)^4 = \nu_1 = \omega_1^0 + x_{11}^0 = \omega_1 + 2x_{11} + \frac{1}{2} x_{12} + \frac{1}{2} x_{13}$$

$$G_0(0, 1, 0) = \nu_2 = \omega_2^0 + x_{22}^0 = \omega_2 + 2x_{22} + \frac{1}{2} x_{12} + \frac{1}{2} x_{23}$$

$$G_0(0, 0, 1) = \nu_3 = \omega_3^0 + x_{33}^0 = \omega_3 + 2x_{33} + \frac{1}{2} x_{13} + \frac{1}{2} x_{23}.$$

Dans la région du premier harmonique, les transitions observées sont données par:

$$G_0(2, 0, 0) = 2\nu_1 + 2x_{11}$$

$$G_0(1, 0, 1) = \nu_1 + \nu_3 + x_{13}$$

$$G_0(0, 0, 2) = 2\nu_3 + 2x_{33}$$

$$G_0(0, 2, 1) = 2\nu_2 + \nu_3 + 2x_{22} + 2x_{23}$$

$$G_0(1, 2, 0) = 2\nu_2 + \nu_1 + 2x_{22} + 2x_{12}.$$

Dans la région du deuxième harmonique:

$$G_0(3, 0, 0) = 3\nu_1 + 6x_{11}$$

$$G_0(2, 0, 1) = 2\nu_1 + \nu_3 + 2x_{11} + 2x_{13}$$

$$G_0(1, 0, 2) = \nu_1 + 2\nu_3 + 2x_{33} + 2x_{13}$$

$$G_0(0, 0, 3) = 3\nu_3 + 6x_{33}.$$

4.1.3. *Perturbations.* Certaines modifications doivent être apportées dans le cas où des résonances accidentelles entre des niveaux de vibration de même symétrie et d'énergies très voisines auraient lieu. Si la résonance vibrationnelle est du premier ordre, c'est une résonance de *Fermi* entre une fondamentale et un harmonique. Si elle est du deuxième ordre, c'est une résonance de *Darling-Dennison* entre deux harmoniques ou combinaisons (cf. [2], p.215 et suiv., références citées). Dans les deux cas, les termes anharmoniques, qui ordinairement ne produisent qu'un faible effet, interviennent fortement pour séparer et donner un caractère mixte aux niveaux et pour échanger les intensités. Les énergies perturbées de 2 niveaux en résonance sont données par le déterminant séculaire [2]:

$$\begin{vmatrix} E_1^0 - E & W_{12} \\ W_{21} & E_2^0 - E \end{vmatrix} = 0$$

$E = \frac{1}{2}(E_2^0 + E_1^0) \pm \frac{1}{2} \sqrt{4|W_{12}|^2 + (E_1^0 - E_2^0)^2}$ ,  $E_1^0$  et  $E_2^0$  sont les énergies non perturbées,  $E_1$  et  $E_2$  sont les énergies perturbées,  $\delta = E_1^0 - E_2^0$ ,  $\Delta = E_1 - E_2$ : séparation des niveaux observée,  $W_{12}$ : élément de la matrice perturbatrice contenant des constantes de forces cubiques ou quartiques (cf. fig.2).

4) Dans les tableaux de résultats on n'indiquera que la valeur des nombres quantiques de vibration pour la transition considérée et la symétrie du niveau impliqué.

4.2. *Résultats et discussions pour CH<sub>2</sub>X<sub>2</sub>. – Région des fondamentales.* Les bandes observées et leurs attributions sont indiquées dans le tableau 2, A. La règle de la moyenne appliquée aux vibrations de valence symétriques et antisymétriques permet d'une part de contrôler les attributions et de l'autre d'évaluer les couplages entre ces vibrations de valence et les autres vibrations de la molécule [1]. Dans l'ensemble la concordance est très bonne, montrant ainsi que le modèle de groupe est valable. Le premier harmonique de la vibration de déformation n'est pas observé bien qu'il soit actif en infrarouge (A<sub>1</sub>), ce qui montre bien que l'on peut généralement négliger ces vibrations dans l'étude des harmoniques des vibrations de valence C–H.

Tableau 2. *Fréquences du groupe CH<sub>2</sub>/CD<sub>2</sub> des halogénures de méthylène et de dideutérométhylène*

A. Fréquences fondamentales (cm <sup>-1</sup> )								
	(001) <sup>a</sup> B <sub>1</sub>		(100) A <sub>1</sub>		(010) A <sub>1</sub>		Moyenne <sup>b</sup>	$\nu_1$ Haloforme
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3052		2983		1422		3018	(3019)
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	3063		2987		1390		3025	(3024)
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	3043		2966		1353		3005	(3012)
CD <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	2312		2195		1026		2254	–
CD <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	2297		2182		1002		2240	–

B. Fréquences dans la région du premier harmonique (cm <sup>-1</sup> )								
	(002) A <sub>1</sub>		(101) B <sub>1</sub>		(200) A <sub>1</sub>		(021) B <sub>1</sub>	
	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	6104	6064	6035	5914	5966	5891	5896	5843
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	6126	6083	6050	5924	5974	5889	5843	5780
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	6086	6036	6009	5886	5932	5848	5749	5685
CD <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	4624	4587	4507	4444	4390	4358	4364	4332
CD <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	4594	4554	4479	4411	4364	4324	4301	4264

C. Fréquences dans la région du deuxième harmonique (cm <sup>-1</sup> )								
	(003) B <sub>1</sub>		(102) A <sub>1</sub>		(201) B <sub>1</sub>		(300) A <sub>1</sub>	
	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	9156	8993	9087	8901	9018	8720	8949	8658
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	9189	9021	9113	8909	9037	8696	8961	8628
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	9129	8969	9052	8846	8975	8632	8898	8550
CD <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	6936	6840	6819	6689	6702	6555	6585	6496
CD <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	6891	6780	6776	6623	6661	6485	6546	6431

D. Constantes d'anharmonicité et perturbations (cm <sup>-1</sup> )								
	$x_{11}$	$x_{33}$	$x_{13}$	$a$	$b$	$c$	$I(300)/I(102)$ <sup>c</sup>	$\Delta/\delta$ <sup>d</sup>
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-30	-27	-119	14	0	111	3,40	12,0
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	-35	-29	-132	15	6	123	1,43	7,0
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	-40	-27	-131	4	2	108	0,43	3,7
CD <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	-14	-20	-47	3	24	5	–	–
CD <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	-18	-22	-59	4	21	7	–	–

<sup>a</sup>)  $G_0(0,0,1)$  est noté en abrégé (001), cf. 4.1.2.

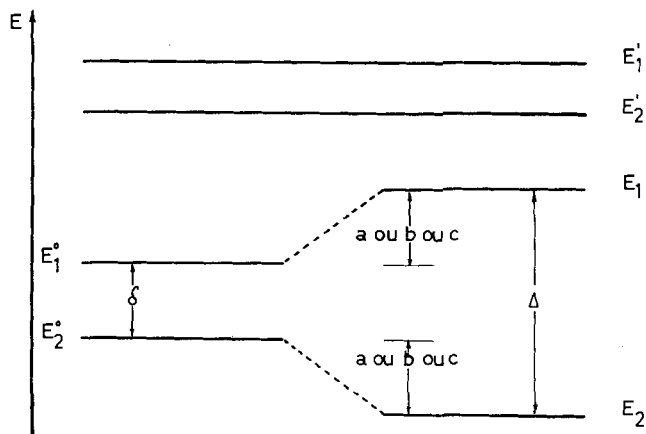
<sup>b</sup>) Moyenne arithmétique de (001) et (100).

<sup>c</sup>) Intensité relative des bandes (300) et (102), cf. 4.4.

<sup>d</sup>) Comparaison des perturbations qui affectent (300) et (102), cf. 4.4.

Fig. 2. Effet de la résonance sur les niveaux d'énergie

$E_i'$ : niveau calculé sans correction d'anharmonicité à partir de la fréquence fondamentale.  $E_i$ ,  $E_i^\circ$ : cf. §4.1.3



Région du premier harmonique. Nous observons quatre bandes dans cette région (cf. tableau 2, B et figures 3 et 5). La bande de plus basse fréquence décroît nettement de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à  $\text{CH}_2\text{I}_2$ . Ceci suggère son attribution à une combinaison avec l'harmonique de la vibration de déformation (021) de symétrie  $B_1$  (cf. tableau 2, A). Sa forte in-

cm <sup>-1</sup>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CH}_2\text{Br}_2$	$\text{CH}_2\text{I}_2$
6100	a) (002) $A_1$	(002) $A_1$	(002) $A_1$
6064	b)	6083 12	6036 13
6000	c) 10		
5900	(101) $B_1$	(101) $B_1$	(101) $B_1$
5914 22		5924 23	5886 18
5891 22	(200) $A_1$	(200) $A_1$	(200) $A_1$
5843 10		5889 22	5848 24
5800	(021) $B_1$	(021) $B_1$	(021) $B_1$
5780 5		5780 5	
5700			(021) $B_1$
			5685 3

Fig. 3. Premier harmonique de  $\text{CH}_2\text{X}_2$

- a) Niveaux non perturbés calculés;
- b) Niveaux perturbés, fréquences observées des transitions correspondantes. Les niveaux de même attribution sont reliés par des pointillés;
- c) Intensités relatives

tensité par rapport à (120), qui n'est pas observée, est due à une résonance avec (101). Les trois autres bandes ne présentent pas de difficultés d'attribution. Elle apparaissent dans l'ordre des fréquences calculées sans correction d'anharmonicité: (002), (101), (200). Les bandes (101) et (200) se rapprochent de  $\text{CH}_2\text{I}_2$  à  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pour ne former qu'une seule bande large non résolue dans ce dernier cas. Ceci renforce notre attribution, puisque ces deux bandes sont de symétries différentes (cf. [2], p. 200, règle de non croisement). Il est prévisible dans ces conditions qu'il y ait croisement dans le  $\text{CH}_2\text{F}_2$ : (200) se situerait alors au-dessus de (101).

*Région du deuxième harmonique.* Quatre bandes sont également observées dans cette région (cf. tableau 2, C et figures 4 et 5). Là encore, les attributions proposées suivent l'ordre des fréquences calculées, sans correction d'anharmonicité, en accord avec [9]: (003), (102), (201) et (300).

*Evaluation des constantes d'anharmonicité et des perturbations.* Les constantes d'anharmonicité que l'on peut immédiatement déduire du modèle théorique (cf. § 4.1.2) et des fréquences observées dans les régions des premier et deuxième harmoniques ne concordent pas. Cela prouve l'existence de perturbations entre les transitions obser-

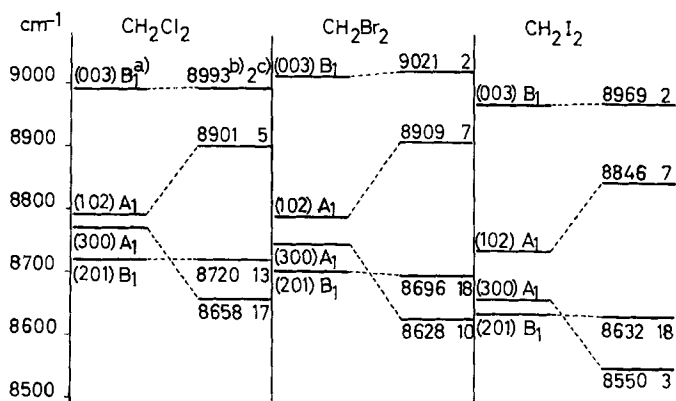


Fig. 4. Deuxième harmonique de  $CH_2X_2$  a), b) et c): cf. fig. 3

Fig. 5. Spectres des fondamentales, premier et deuxième harmoniques des molécules  $CH_2X_2$

En ordonnée, transmission, en abscisse, fréquences croissantes de droite à gauche; de haut en bas: fondamentales, premier et deuxième harmoniques; de gauche à droite; iodure, bromure, chlorure

vées. Nous nous proposons donc de calculer plus précisément les constantes d'anharmonicité et d'évaluer les intensités des perturbations. Comme hypothèse nous admettons que les perturbations ne font intervenir que deux niveaux simultanément et ont donc un effet symétrique sur les niveaux. Nous ne tiendrons compte d'autre part que des résonances entre les harmoniques et combinaisons des vibrations de valence C-H. En effet, les autres harmoniques sont faibles et ne peuvent donner lieu qu'à des effets d'un ordre supérieur. Aux constantes d'anharmonicité prévues par le modèle théorique nous ajoutons maintenant un terme  $a$ ,  $b$  ou  $c$ , qui rend compte de la perturbation, égal à  $(\Delta - \delta)/2$  (cf. fig. 2 et § 4.1.3.). On utilisera seulement les niveaux A<sub>1</sub> de la région du premier harmonique, car un des niveaux B<sub>1</sub>, (021), concerne une combinaison avec le premier harmonique de la déformation. Pour la région du deuxième harmonique on considérera les deux paires de niveaux de symétrie A<sub>1</sub> et B<sub>1</sub>.



Soit  $D_i = E'_i - E_i$  (cf. fig. 2). On a pour la région du premier harmonique: – niveaux de symétrie  $A_1$ :  $D_1 = 2x_{33} - a$ ,  $D_2 = 2x_{11} + a$ . Région du deuxième harmonique: – niveaux de symétrie  $B_1$ :  $D_3 = 6x_{33} - b$ ,  $D_4 = 2x_{11} + 2x_{13} + b$ ; – niveaux de symétrie  $A_1$ :  $D_5 = 2x_{33} + 2x_{13} - c$ ,  $D_6 = 6x_{11} + c$ .

Les résultats de ces calculs sont rapportés dans le tableau 2, D.

4.3. *Résultats et discussions pour  $CD_2X_2$ . – Région des fondamentales.* Les bandes observées et leurs attributions sont rapportées dans le tableau 2, A.  $CD_2Br_2$  ne présentant que deux bandes ne pose pas de problème. Le cas de  $CD_2I_2$  est moins clair puisqu'on observe quatre bandes dans cette région, dont une très faible. Deux de ces bandes correspondent aux vibrations de valence du groupe  $CD_2$ , les deux autres à des harmoniques ou combinaisons. Seule l'attribution sûre de la déformation du groupe  $CD_2$  permettrait d'attribuer une de ces quatre bandes au premier harmonique de cette déformation. Or, il se trouve que cinq bandes peuvent correspondre à la déformation du groupe  $CD_2$  de l'iode: 937, 1002, 1038, 1077 ou 1164  $cm^{-1}$ , et donc peuvent produire une bande harmonique ou de combinaison dans la région des vibrations de valence C–D. Une interprétation complète du spectre de l'iode dans cette région n'a donc pas été possible. Cependant, il semble bien que, comme dans le cas de  $CH_2X_2$ , la fréquence de déformation diminue très nettement du chlorure à l'iode. Les observations concernant  $CD_2Cl_2$  le confirment [16]. C'est pourquoi nous proposons la valeur de 1002  $cm^{-1}$  pour la fréquence de la déformation de  $CD_2I_2$ , celles de  $CD_2Cl_2$  [16] et  $CD_2Br_2$  étant de 1047 et 1026  $cm^{-1}$ . Comme nous le verrons plus loin, cette attribution produit une anharmonicité de la bande (021) voisine de celle de  $CD_2Br_2$ : 27 et 32  $cm^{-1}$  pour  $CD_2I_2$  et  $CD_2Br_2$  respectivement. Pour les vibrations de valence C–D, l'attribution de (001) est claire, mais celle de (100) est déjà moins sûre du fait de la présence de deux bandes de même importance à 2182 et 2137  $cm^{-1}$ . Le choix de la première pour (100) est basé sur la comparaison avec la bande correspondante de  $CD_2Cl_2$  à 2198  $cm^{-1}$  [16] et de  $CD_2Br_2$  à 2195  $cm^{-1}$ . Il reste donc deux bandes non identifiées dans la région des vibrations de valence C–D (cf. fig. 9) à 2137 et 2058  $cm^{-1}$ .

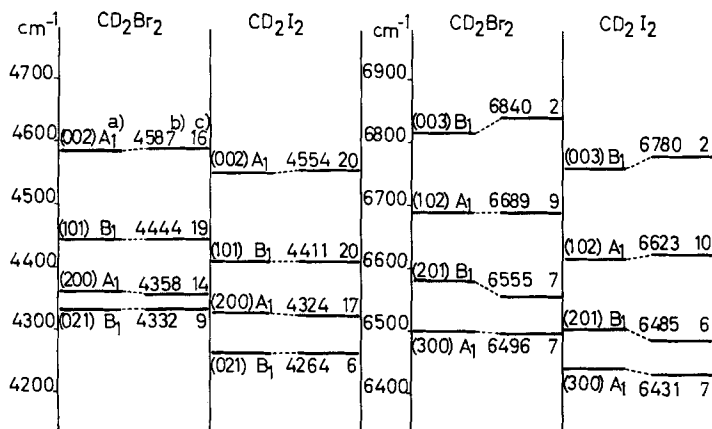


Fig. 6. Premier et deuxième harmoniques de  $CD_2X_2$

a), b) et c): cf. fig. 3

*Région du premier harmonique.* Nous observons quatre bandes dans cette région, comme c'était le cas pour les groupes  $\text{CH}_2$  (cf. tableau 2,B et figures 6 et 7). Nous proposons la même suite de bandes que précédemment: (002), (101), (200) et (021) par ordre des fréquences décroissantes. De même l'intensité de (021) provient d'une résonance avec (101).

*Région du deuxième harmonique.* Nous observons encore quatre bandes (cf. tableau 2,C et figures 6 et 7) et nous proposons la même suite de bandes: (003), (102), (201) et (300) par ordre de fréquences décroissantes.

*Evaluation des constantes d'anharmonicité et des perturbations.* Pour les mêmes raisons et de la même façon que pour le groupe  $\text{CH}_2$ , nous calculons les constantes d'anharmonicité et les effets des perturbations pour le groupe  $\text{CD}_2$ . Les résultats sont rapportés dans le tableau 2,D.

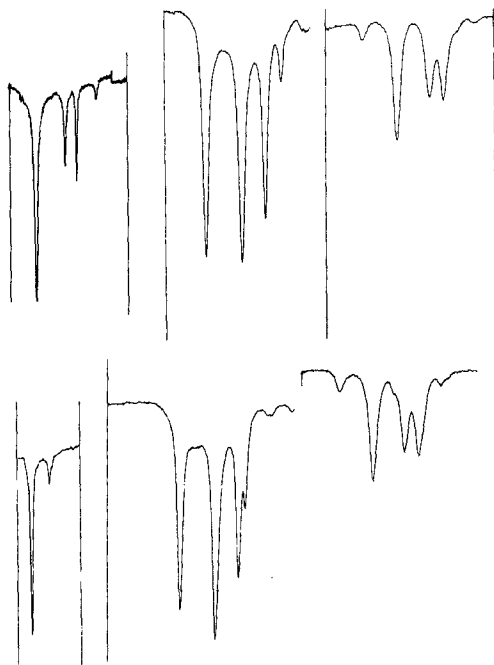


Fig. 7. Spectres des fondamentales, premier et deuxième harmoniques (de gauche à droite) des molécules  $\text{CD}_2\text{X}_2$  (de haut en bas: iodure et bromure)

Même remarque que pour la figure 5

*4.1. Conclusion.* – *Groupe  $\text{CH}_2$ .* Nous constatons, dans le cas des groupes  $\text{CH}_2$  des halogénures de méthylène, une anharmonicité de la vibration de valence antisymétrique légèrement inférieure à celle de la vibration de valence symétrique, contrairement aux prévisions calculées pour l'éthylène [17]. L'anharmonicité de la bande de combinaison (101) est très grande puisque la constante d'anharmonicité  $\alpha_{13}$  qui couple les deux vibrations de valence est supérieure à  $100 \text{ cm}^{-1}$ . On trouve les mêmes ordres de grandeur dans l'étude de la molécule d'eau [18]. Nous constatons que la perturba-

tion entre (102) et (300) est particulièrement forte. En son absence, les niveaux (300) et (201) se croiseraient, ce qui est permis par la règle de non croisement puisqu'ils sont de symétries différentes (cf. fig. 4). Il est intéressant de noter que c'est la résonance qui rétablit l'ordre «logique» des niveaux. Cela met en évidence, une fois de plus, la grande anharmonicité des bandes de combinaisons des vibrations de valence, en l'occurrence (102) et (201).

*Groupe  $CD_2$ .* L'étude du groupe  $CD_2$  confirme la très grande anharmonicité des bandes de combinaisons. Par contre, nous constatons l'inversion des valeurs des constantes d'anharmonicité:  $x_{11}$  est inférieure à  $x_{33}$  pour  $CD_2$ . Nous observons donc un resserrement relatif des niveaux harmoniques de  $CD_2$  par rapport à ceux de  $CH_2$ . Le rapport de l'étalement des bandes dans la région du deuxième harmonique sur celui des fondamentales est de 5,5 pour  $CH_2I_2$  et de 3 pour  $CD_2I_2$ . Ces observations ne sont en fait que la mise en évidence de deux effets: l'effet des termes quadratiques qui produisent un couplage mécanique nettement plus grand dans  $CD_2$  que dans  $CH_2$  et l'effet des termes d'ordre supérieur qui sont responsables de l'anharmonicité. Si ces derniers termes étaient de la même importance dans les deux groupes, on n'observerait pas ce resserrement relatif des niveaux harmoniques de  $CD_2$ . Effectivement les vibrations de valence C–D sont plus «harmoniques» que les vibrations de valence C–H.

*Intensités.* Les différences d'intensités observées dans les spectres des harmoniques des  $CH_2X_2$  et  $CD_2X_2$  s'expliquent par la présence de nombreuses perturbations. Les intensités relatives, évaluées par les hauteurs des bandes, sont rapportées dans les figures 3, 4 et 6. Elles sont à peu près conservées, d'un halogénure à un autre, dans les bandes correspondantes du premier harmonique des  $CH_2X_2$  et des premier et deuxième harmoniques des  $CD_2X_2$ . En effet les perturbations sont alors relativement faibles (cf. tableau 2, D et figures 3 et 5). Dans la région du deuxième harmonique des  $CH_2X_2$  par contre, les intensités de (300) et de (102) varient fortement selon l'halogénure. Ceci confirme la forte perturbation mise en évidence plus haut (cf. tableau 2, D et fig. 4), et présage des perturbations inégales pour les trois halogénures. Nous constatons en effet, d'après les rapports  $I/\delta$  (cf. tableau 2, D), que la perturbation est la plus forte dans le cas du chlorure et diminue successivement pour les bromure et iodure (on peut aussi prévoir ce résultat en première approximation, en supposant  $W_{12}$  constant dans la série des halogénures, sur la base des séparations des niveaux non perturbés). Il ressort du rapport des intensités  $I(300)/I(102)$  que la perturbation augmente l'intensité de (300) et non celle de (102). Nous en déduisons que l'intensité intrinsèque de (300) est faible (cf. (300) de  $CH_2I_2$ , fig. 5), et plus généralement que les intensités des harmoniques des vibrations de valence sont plus faibles que celles des combinaisons de ces vibrations, en l'absence de toute perturbation.

**5. Groupe  $CH_3$ .** – 5.1. *Théorie.* Les halogénures de méthyle ont la symétrie  $C_{3v}$  (cf. [2], p. 312), donc la même symétrie qu'un groupe  $CH_3$  isolé. De même que précédemment pour le groupe  $CH_2$ , nous négligeons les couplages entre les vibrations de valence C–H et la vibration mettant en jeu l'halogène.

5.1.1. *Symétrie des niveaux.* Le groupe  $CH_3$  a trois vibrations de valence dont une doublement dégénérée [1]. La vibration de valence C–H symétrique a la symétrie  $A_1$ , la vibration de valence asymétrique, dégénérée, a la symétrie E. La vibration de déformation asymétrique, dont le premier harmonique est observé, a la symétrie E. La

symétrie des combinaisons est toujours donnée par le produit direct des symétries des vibrations entrant dans la combinaison. Celle des harmoniques de fondamentales dégénérées s'obtient d'une façon moins immédiate (cf. [11], p.152, et [2], p.127). Les relations suivantes permettent d'établir les symétries de tous les niveaux étudiés ici:  $(a_1)^2 = A_1$ ,  $(a_1)^3 = A_1$ ,  $a_1 \times e = E$ ,  $(a_1)^2 \times e = E$ ,  $(e)^2 = A_1 + E$ ,  $(e)^3 = A_1 + A_2 + E$ . Les niveaux de mêmes nombres quantiques  $v$  et de nombre quantique  $l$  de valeur 0, 1, 2, 3, 4 ont la symétrie  $A_1$ ,  $E$ ,  $E$ ,  $A_1 + A_2$ ,  $E$  respectivement.

5.1.2. *Energie des niveaux.* L'expression de l'énergie d'un oscillateur polyatomique contenant des vibrations dégénérées est donnée par (cf. [2], p.210):

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

$$G_0(v_1, v_2, \dots) = \sum_i \omega_i^0 v_i + \sum_i \sum_{k>i} x_{ik} v_i v_k + \sum_i \sum_{k>i} g_{ik} l_i l_k,$$

avec:  $d_i = 1$  ou  $2$  selon que la vibration  $i$  est non dégénérée ou doublement dégénérée,  $l_i = v_i, v_i - 2, v_i - 4, \dots$  ou  $0$ ;  $\omega_i^0 = \omega_i + x_{ii} d_i + \frac{1}{2} \sum_{k \neq i} x_{ik} d_k + \dots$ ;  $x_{ik}^0 = x_{ik}$  si les termes d'ordre supérieur sont négligés.

Nous aurons pour les vibrations de valence du groupe  $CH_3$  une énergie fonction de trois nombres quantiques<sup>5)</sup>:  $v_1$  pour la vibration de valence symétrique,  $v_2$  pour la vibration de valence dégénérée et  $l_2$  pour les composantes des harmoniques de la vibration dégénérée.

$$G_0(v_1, v_2, l_2) = \omega_1^0 v_1 + \omega_2^0 v_2 + x_{11} v_1^2 + x_{22} v_2^2 + x_{12} v_1 v_2 + g_{22} l_2^2$$

$$G_0(v_1, v_2, l_2) = \nu_1 v_1 + \nu_2 v_2 + x_{11}(v_1^2 - v_1) + x_{12}(v_2^2 - v_2) + x_{12} v_1 v_2 + g_{22}(l_2^2 - v_2),$$

avec:  $\omega_1^0 = \omega_1 + x_{11} + x_{12}$ ;  $\omega_2^0 = \omega_2 + 2x_{22} + \frac{1}{2}x_{12}$ ;  $\nu_1 = \omega_1^0 + x_{11}$ : fréquence fondamentale observée;  $\nu_2 = \omega_2^0 + x_{22} + g_{22}$ : fréquence fondamentale observée;  $g_{22}$  donne la séparation des niveaux dégénérés sous l'influence de l'anharmonicité.

Les fondamentales observées sont données par:

$$G_0(1, 0, 0) = \nu_1 = \omega_1^0 + x_{11} = \omega_1 + 2x_{11} + x_{12}$$

$$G_0(0, 1, 1) = \nu_2 = \omega_2^0 + x_{22} + g_{22} = \omega_2 + 3x_{22} + \frac{1}{2}x_{12} + g_{22}$$

Dans la région du premier harmonique les transitions observées sont données par:

$$G_0(0, 2, 0) = 2\nu_2 + 2x_{22} - 2g_{22} \text{ pour la composante } A_1$$

$$G_0(0, 2, 2) = 2\nu_2 + 2x_{22} + 2g_{22} \text{ pour la composante } E$$

$$G_0(1, 1, 1) = \nu_1 + \nu_2 + x_{12}$$

$$G_0(2, 0, 0) = 2\nu_1 + 2x_{11}$$

Dans la région du deuxième harmonique:

$$G_0(0, 3, 1) = 3\nu_2 + 6x_{22} - 2g_{22} \text{ pour la composante } E$$

$$G_0(0, 3, 3) = 3\nu_2 + 6x_{22} + 6g_{22} \text{ pour la composante } A_1 + A_2$$

$$G_0(1, 2, 0) = \nu_1 + 2\nu_2 + 2x_{22} + 2x_{12} - 2g_{22} \text{ pour la composante } A_1$$

<sup>5)</sup> Nous n'avons pas suivi ici la notation généralement admise [2] pour les halogénures de méthyle: nos symboles  $v_1(\nu_1)$ ,  $v_2 l_2(\nu_2)$  correspondent dans la notation habituelle à  $v_1(\nu_1)$ ,  $v_4 l_4(\nu_4)$ .

$$G_0(1, 2, 2) = \nu_1 + 2\nu_2 + 2x_{22} + 2x_{12} + 2g_{22} \text{ pour la composante E}$$

$$G_0(2, 1, 1) = 2\nu_1 + \nu_2 + 2x_{11} + 2x_{12}$$

$$G_0(3, 0, 0) = 3\nu_1 + 6x_{11}$$

A ces niveaux nous ajouterons, pour les besoins de la discussion qui suit, ceux correspondant à la déformation asymétrique du groupe  $\text{CH}_3$  et à son premier harmonique.

Les deux nombres quantiques nécessaires à la description de cette vibration dégénérée,  $\nu_3$ , seront  $\nu_3, l_3$  (au lieu de  $\nu_5, l_5$  dans la notation habituelle).

$$G_0(1, 1) = \nu_3 + x_{33} + g_{33}$$

$$G_0(2, 0) = 2\nu_3 + 2x_{33} - 2g_{33} \text{ pour la composante } A_1$$

$$G_0(2, 2) = 2\nu_3 + 2x_{33} + 2g_{33} \text{ pour la composante E}$$

5.2. *Résultats et discussions pour  $\text{CH}_3\text{I}$ .* Des attributions concernant  $\text{CH}_3\text{I}$  en phase gazeuse ont été proposés par Herzberg [5]. Si les fréquences observées ici, en phase liquide, diffèrent, les attributions restent les mêmes.

*Région des fondamentales.* En plus des vibrations de valence C–H, nous observons les deux composantes de l'harmonique de la vibration de déformation  $\nu_3$  (cf. tableau 3,A). L'application de la règle de la moyenne donne  $3016 \text{ cm}^{-1}$ , à comparer à  $3012 \text{ cm}^{-1}$  pour la vibration de valence C–H de  $\text{CHI}_3$ . De cette très faible déviation nous

Tableau 3. Fréquences du groupe  $\text{CH}_3/\text{CD}_3$  des iodures de méthyle et de tridéutériométhyle

A. Fréquences fondamentales ( $\text{cm}^{-1}$ )									
	(011) <sup>a)</sup> E		(100) $A_1$		(20) $A_1$		(22) E		(11) E
$\text{CH}_3\text{I}$	3048		2953		2837		2813		1428
$\text{CD}_3\text{I}$	2289		2140		2064		2064		1040

B. Fréquences dans la région du premier harmonique ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>*</sup>								
	(022) E		(020) $A_1$		(111) E		(200) $A_1$	
	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.
$\text{CH}_3\text{I}$	6096	6070	6096	6024	6001	5901	5906	5841
$\text{CD}_3\text{I}$	4578	4554	4578	4525	4429	4386	4280	4261

C. Fréquences dans la région du deuxième harmonique ( $\text{cm}^{-1}$ )							
	(033) $A_1 + A_2$		(031) E	(122) E	(120) $A_1$	(211) E	(300) $A_1$
$\text{CH}_3\text{I}$	calc.	9144	9144	9049	9049	8954	8859
	obs.	8961	8889	8834	8787	8643	8624
$\text{CD}_3\text{I}$	calc.	6867	6867	6718	6718	6569	6420
	obs.	6757	6627	6592	6553	6468	6367

D. Constantes d'anharmonicité ( $\text{cm}^{-1}$ )				
	$x_{11}$	$x_{12}$	$x_{22}$	$g_{22}$
$\text{CH}_3\text{I}$	– 35	– 100	– 25	12
$\text{CD}_3\text{I}$	– 10	– 40	– 25	10

<sup>a)</sup>  $G_0(0,1,1)$  est noté en abrégé (011).

déduisons que la perturbation entre  $\nu_1(A_1)$  et  $2\nu_3(A_1)$  est très faible. Les positions relatives des composantes  $A_1$  et  $E$  de  $2\nu_3$  prouvent la faiblesse de la perturbation par rapport à la séparation des niveaux dégénérés ( $g_{33}$ ) due à l'anharmonicité. En effet une forte résonance entre  $\nu_1(A_1)$  et la composante  $A_1$  de  $2\nu_3$  repousserait celle-ci en-dessous de la composante  $E$ . Par conséquent, de la séparation des deux composantes de  $2\nu_3$  on peut tirer une bonne évaluation de  $g_{33}$  ( $-6 \text{ cm}^{-1}$ ) et par suite:  $x_{33} = -16 \text{ cm}^{-1}$ .

*Région du premier harmonique.* Les fréquences observées et leurs attributions sont rapportées dans le tableau 3, B. Nous observons les deux composantes de  $2\nu_2$ : (022)E et (020)A<sub>1</sub>. La composante  $E$  ayant une fréquence supérieure,  $g_{22}$  a une valeur positive. Une bande faible est encore observée à  $5675 \text{ cm}^{-1}$ , qui correspond à une combinaison de  $\nu_1$  ou  $\nu_2$  avec  $2\nu_3$  (cf. figures 8 et 9).

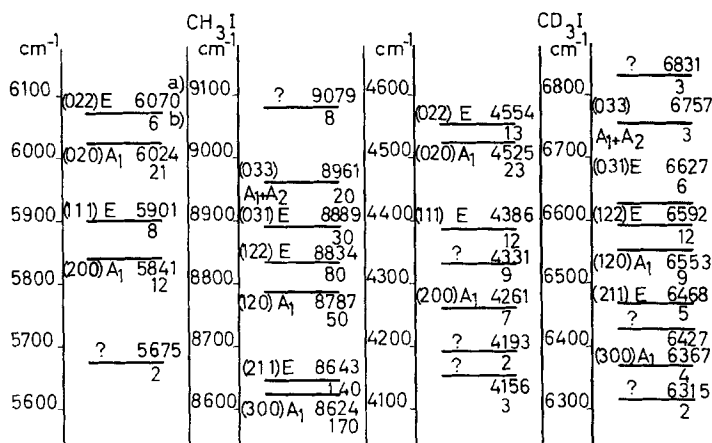


Fig. 8. Premier et deuxième harmoniques des iodures de méthyle et de tridéutériométhyle

a) Fréquences observées et attributions;

b) Intensités relatives

*Région du deuxième harmonique.* Les bandes observées et leurs attributions sont rapportées dans le tableau 3, C. Nous observons les deux composantes doublement dégénérées de  $3\nu_2$ : (033) A<sub>1</sub> + A<sub>2</sub> (dont seule A<sub>1</sub> est observable en IR.) et (031) E. De même nous observons les deux composantes de la combinaison  $\nu_1 + 2\nu_2$ : (122) E et (120)A<sub>1</sub>. Une bande très faible non identifiée est de plus observée à  $9079 \text{ cm}^{-1}$  (cf. figures 8 et 9).

*Évaluation des constantes d'anharmonicité.* Comme pour CH<sub>2</sub>X<sub>2</sub>, les constantes d'anharmonicité que l'on peut déduire des fréquences observées dans les régions des premier et deuxième harmoniques ne concordent pas très bien. Cela s'explique par l'existence de perturbations qui sont beaucoup plus difficiles à évaluer, car maintenant plusieurs niveaux peuvent entrer en résonance. On ne peut plus proposer un modèle simple avec des résonances ne mettant en jeu que deux niveaux. Cependant ces résultats permettent d'évaluer les constantes d'anharmonicité moyennes. Nous trouvons d'après les observations faites dans la région du premier harmonique:

$x'_{11} = -33 \text{ cm}^{-1}$ ,  $x'_{12} = -100 \text{ cm}^{-1}$ ,  $x'_{22} = -24 \text{ cm}^{-1}$  et  $g'_{22} = +12 \text{ cm}^{-1}$ . D'après celles faites dans la région du deuxième harmonique:  $x'_{11} = -39 \text{ cm}^{-1}$ ,  $x'_{12} = -117 \text{ cm}^{-1}$ ,  $x'_{22} = -3$  et  $-40 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g'_{22} = +9$  et  $+12 \text{ cm}^{-1}$ .

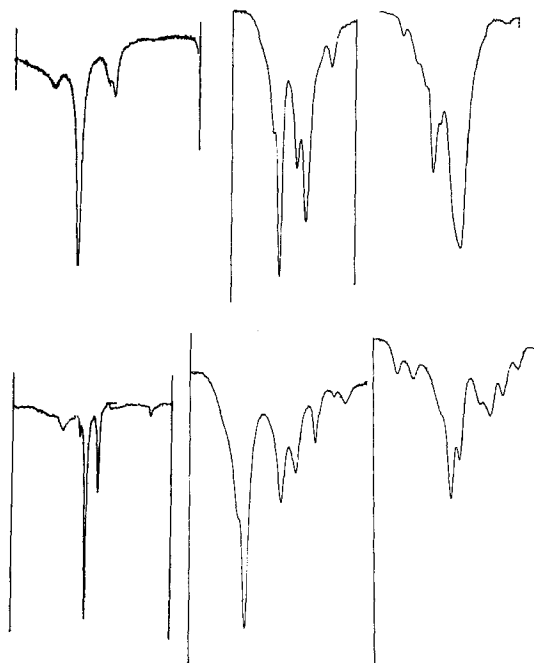


Fig. 9. Spectres des fondamentales, premier et deuxième harmoniques (de gauche à droite) des iodures de méthyle et de tridéutériométhyle (de haut en bas).

Même remarque que pour la figure 5

5.3. Résultats et discussion pour  $\text{CD}_3\text{I}$ . - Région des fondamentales. En plus des vibrations de valence C-D nous observons l'harmonique de la déformation asymétrique du groupe C-D<sub>3</sub> (cf. tableau 3, A). L'application de la règle de la moyenne donne  $2239 \text{ cm}^{-1}$  à comparer à  $2240 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas du  $\text{CD}_2\text{I}_2$  (nous ne disposons pas de la fréquence de vibration de valence C-D de  $\text{CDI}_3$ ). Il semble donc que là encore la perturbation entre  $\nu_1(\text{A}_1)$  et  $2\nu_3(\text{A}_1)$  soit faible. La fréquence de  $2\nu_3$  permet donc d'évaluer l'anharmonicité de la déformation asymétrique:  $x_{33} = -8 \text{ cm}^{-1}$ . Les deux composantes de  $2\nu_3$  n'étant pas séparées,  $g_{33}$  est dans ce cas nulle.

Région du premier harmonique. Les bandes observées et leurs attributions sont rapportées dans le tableau 3, B. On retrouve le même schéma que pour  $\text{CH}_3\text{I}$ . Une bande moyenne est observée à  $4331 \text{ cm}^{-1}$ , qui peut correspondre à la combinaison de  $\nu_2$  avec  $2\nu_3$  (cf. figures 8 et 9). Deux très faibles bandes à  $4193$  et  $4156 \text{ cm}^{-1}$  sont encore observées, qui correspondent à des harmoniques ou combinaisons contenant  $\nu_3$ .

Région du deuxième harmonique. Les bandes observées et leurs attributions sont rapportées dans le tableau 3, C. Là encore la concordance avec le spectre de  $\text{CH}_3\text{I}$  est bonne. Nous observons en plus trois bandes à  $6831$ ,  $6427$  et  $6315 \text{ cm}^{-1}$ , dues à d'autres harmoniques ou combinaisons.

*Evaluation des constantes d'anharmonicité.* Nous pouvons faire ici les mêmes remarques que pour  $\text{CH}_3\text{I}$ . D'après les observations faites dans la région du premier harmonique, nous trouvons:  $x'_{11} = -10 \text{ cm}^{-1}$ ,  $x'_{12} = -43 \text{ cm}^{-1}$ ,  $x'_{22} = -20 \text{ cm}^{-1}$  et  $g'_{22} = +7 \text{ cm}^{-1}$ . D'après celles faites dans la région du deuxième harmonique:  $x'_{11} = -9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $x'_{12} = -42 \text{ cm}^{-1}$ ,  $x'_{22} = -31$  et  $-34 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g'_{22} = +10$  et  $+16 \text{ cm}^{-1}$ .

*5.4. Conclusion.* Comme pour le groupe  $\text{CH}_2$ , nous constatons une anharmonicité plus grande de la vibration de valence symétrique. Dans le groupe deutérié, comme précédemment, nous observons le phénomène inverse ( $x'_{11}$  est plus petit que  $x'_{22}$ ), donc le même resserrement relatif des niveaux. A nouveau les constantes d'anharmonicité de couplage,  $x'_{12}$ , sont nettement plus grandes. L'étude des groupes méthyle ne fait donc que confirmer les observations par ailleurs plus sûres concernant les groupes méthylène. Remarquons que les spectres des iodures de méthyle et de trideutériométhyle sont quelque peu plus compliqués que notre modèle simplifié ne le prévoit. Ceci est particulièrement vrai pour ceux des premier et deuxième harmoniques de  $\text{CD}_3\text{I}$ . Il existe en effet dans ce cas des couplages plus nombreux et plus forts entre les vibrations de valence C-D et les autres vibrations de la molécule. Il en découle une incertitude sur l'attribution de certaines bandes et en particulier sur celles de  $(200)\text{A}_1$  et de  $(300)\text{A}_1$ . Cependant les autres attributions possibles, de  $(200)\text{A}_1$  à  $4331 \text{ cm}^{-1}$  et de  $(300)\text{A}_1$  à  $6427 \text{ cm}^{-1}$ , produisent des  $x'_{11}$  de  $+26$  et  $+1 \text{ cm}^{-1}$  respectivement. L'attribution possible de  $(211)\text{E}$  à  $6427 \text{ cm}^{-1}$  au lieu de  $6468 \text{ cm}^{-1}$  donne un  $x'_{12}$  de  $-61 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui ne change pas son ordre de grandeur. Les bandes moyennes en surnombre peuvent s'expliquer par des combinaisons du type  $\nu_2 + 2\nu_3$  dans la région du premier harmonique,  $2\nu_2 + 2\nu_3$ ,  $\nu_2 + 4\nu_3$  dans celle du deuxième harmonique, des résonances produisant des transferts d'intensité.

Il s'avère donc nécessaire, pour une interprétation plus complète des spectres, d'utiliser un modèle plus évolué qui englobe les vibrations de valence et de déformation, quoique ces dernières soient de moins bonnes fréquences de groupe. Nous proposons cependant un ordre de grandeur des constantes d'anharmonicité des groupes méthyle sur la base des différentes valeurs déduites des spectres (cf. tableau 3, D). Des résultats analogues ont été proposés pour  $\text{CH}_3\text{Br}$  [3] et pour  $\text{CD}_3\text{I}$ , sauf quant au signe de  $g_{22}$ , mais des résultats différents sont proposés pour  $\text{CH}_3\text{I}$  [6].

Nous remercions sincèrement le *Fonds National* de l'aide accordée à ce travail.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] *M. Avanesoff & T. Gäumann*, *Helv.* 54, 995 (1971).
- [2] *G. Herzberg*, «Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules», D. van Nostrand Co., Inc., Princeton, N. J., 1945.
- [3] *Y. Morino & J. Nakamura*, *Bull. chem. Soc. Japan* 38, 443, 459 (1965).
- [4] *E. W. Jones, R. J. L. Popplewell & H. W. Thompson*, *Spectrochim. Acta* 22, 639, 647, 659, 669 (1966); *Proc. Roy. Soc. A* 288, 39, 50 (1965); *V. B. Kartha*, *J. mol. Spectroscopy* 24, 368 (1967); *R. S. Dennen, E. A. Piotrowski & F. F. Cleveland*, *J. chem. Physics* 49, 4385 (1968).
- [5] *G. Herzberg & L. Herzberg*, *Canad. J. Res.* 27 B, 332 (1949).
- [6] *S. Reichman & J. Overend*, *J. chem. Physics* 48, 3095 (1968).
- [7] *T. E. Martin & A. H. Kalantar*, *J. chem. Physics* 49, 235 (1968); *I. Rossi, Nguyen-Van-Thanh & C. Haeusler*, *Canad. J. Chemistry* 47, 3319 (1969).
- [8] *G. J. Boobyer & A. P. Cox*, *J. chem. Education* 45, 18 (1968).
- [9] *W. Kaye*, *Spectrochim. Acta* 6, 257 (1954).
- [10] *M. Avanesoff & T. Gäumann*, *Helv.* (à paraître).



- [11] *E. B. Wilson Jr., J. C. Decius & P. C. Cross*, «Molecular Vibrations», McGraw-Hill Co., New-York 1955.
- [12] *G. Herzberg*, «Spectra of Diatomic Molecules», D. Van Nostrand Reinhold Company, New-York 1950.
- [13] *E. K. Plyler, A. Danti, L. R. Blaine & E. D. Tidwell*, J. Res. Natl. Bureau Standards A64, no 1 (1960).
- [14] *Beckman* Instructions 1220-A, 128 (1963).
- [15] *J. A. Kerr*, Chem. Reviews 66, 465 (1966).
- [16] *S. Saeki & K. Tanabe*, Spectrochim. Acta 25 A, 1325 (1965).
- [17] *K. Machida & J. Overend*, J. chem. Physics 46, 3512 (1967).
- [18] *D. M. Dennison*, Rev. mod. Physics 72, 175 (1940); Physical Review 57, 128 (1940).

## 102. Die konjugative Wechselwirkung zwischen $\pi$ - und *Walsh*-Orbitalen: Das Photoelektron-Spektrum des Homofulvens<sup>1)</sup>

von **R. Gleiter**, **E. Heilbronner** und **A. de Meijere**

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel und Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(11. III. 71)

*Summary.* Analysis of the photoelectron spectrum of homofulvene (**1**) (spiro[2.4]hepta-4,6-diene) confirms the conclusions previously drawn concerning the direct conjugation between  $\pi$ - and *Walsh*-orbitals. It is shown that the resonance integral  $\beta_{bc} = \langle 2p_b | \mathcal{H} | 2p_c \rangle$  (4) appropriate for the semi-quantitative interaction of these orbitals amounts to  $-1.9$  eV, *i.e.* nearly the value for conjugating  $\pi$ -orbitals ( $\beta = -2.4$  to  $-2.5$  eV). This explains the close analogy between the photoelectron spectrum of **1** and that of fulvene.

In einer früheren Mitteilung dieser Reihe [2] wurde anhand einer Analyse der Photoelektronen-Spektren des Bullvalens und seiner Di-, Tetra- und Hexa-hydro-derivate gezeigt, dass die konjugative Wechselwirkung zwischen dem bindenden  $\pi$ -Orbital

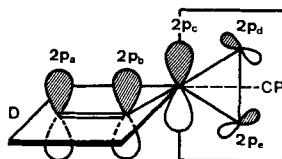
$$\pi = (1/\sqrt{2}) (2p_a + 2p_b) \quad (1)$$

einer Doppelbindung D und dem antisymmetrischen *Walsh*-Orbital  $e_A$  [3]

$$e_A = (1/\sqrt{6}) (2 \cdot 2p_c - 2p_d - 2p_e) \quad (2)$$

$$e_s = (1/\sqrt{2}) (2p_d - 2p_e)$$

eines Cyclopropanrings CP im System D-CP



(3)

durch ein Resonanzintegral  $\beta_{bc}$  beschrieben wird:

$$\beta_{bc} = \langle 2p_b | \mathcal{H} | 2p_c \rangle = -1,9 \text{ eV.} \quad (4)$$

<sup>1)</sup> 22. Mitteilung über Anwendungen der Photoelektronen-Spektroskopie. 21. Mitteilung: [1].