



## Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

### Transitions Vibrationnelles De l'Hexamethylenetetramine en Phase Solide

M.-P. Chédin <sup>a</sup>, Jean-Pierre Le Rolland <sup>a</sup>,  
Georgette Capderroque <sup>a</sup> & GÉRard G. Dumas <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Physique Moléculaire I,  
Université Pierre et Marie Curie, Tour 22, 1er  
étage, 4 Place Jussieu, 75230, Paris, Cedex 05,  
France

Version of record first published: 14 Oct 2011.

To cite this article: M.-P. Chédin, Jean-Pierre Le Rolland, Georgette Capderroque & GÉRard G. Dumas (1981): Transitions Vibrationnelles De l'Hexamethylenetetramine en Phase Solide, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 78:1, 67-84

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948108082148>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# Transitions Vibrationnelles De l'Hexaméthylènetétramine en Phase Solide

MARIE-PAULE CHÉDIN, JEAN-PIERRE LE ROLLAND,  
GEORGETTE CAPDERROQUE et GÉRARD G. DUMAS

*Laboratoire de Physique Moléculaire I, Université Pierre et Marie Curie, Tour 22,  
1er étage, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France*

*(Received August 6, 1981)*

The infrared and Raman spectra of polycrystalline hexaméthylènetétramine (H.M.T.) at 300 and 80 K have been recorded. For optically active fundamental vibrations the previous data have been fully confirmed; for the observed two-phonons processes it has been found that in some of them all the lattice normal modes (at wave vector different from zero) are involved while for the quasi totality of the other bands (or lines) only the internal vibrations are concerned. From the full assignment of these overtones and combinations the frequencies of all the optically inactive normal modes have been deduced; some of these last results have been found in fairly good agreement with data given by other experiments. The "abnormal" features observed in the infrared spectra of H.M.T. in KBr pellets have been readily related to the formation of a charge transfer complex between H.M.T. with bromide anions.

Les spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman de l'hexaméthylènetétramine polycristalline ont été enregistrés à 300 et 80 K. Pour les vibrations fondamentales optiquement actives, les données les plus récentes se trouvent confirmées. Parmi les processus additifs à deux phonons observés, nous avons pu séparer ceux qui impliquent les modes de réseau et ceux qui ne concernent seulement que les vibrations internes; l'étude de ces dernières combinaisons, fort nombreuses, nous a permis la détermination des fréquences de tous les modes optiquement inactifs de la molécule H.M.T., certains de ces derniers résultats sont en excellent accord avec les données fournies par d'autres techniques spectroscopiques. Un examen approfondi du spectre de H.M.T. en pastille de KBr montre que celui-ci serait en fait la superposition de deux spectres: l'un relatif à H.M.T. pur, l'autre dû à l'interaction entre le H.M.T. et les ions  $\text{Br}^-$  du bromure de potassium.

## I. INTRODUCTION

Chronologiquement, compte tenu de la haute symétrie de l'hexaméthylènetétramine (H.M.T.) cristallisé, c'est sur ce composé que furent tentés premiers calculs de dynamique de réseau moléculaire (Cochran et Pawley—1964<sup>1</sup>); dans ce premier travail, on rendait compte de l'influence du potentiel inter-

moléculaire par le choix restreint de constantes de forces judicieusement choisies. Ce type d'études, poursuivi et étendu à de nombreux systèmes, fût étayé par de nouvelles données expérimentales (Infrarouge lointain, diffusion Raman basse fréquence, diffusion inélastique de neutrons lents). Dans cette optique, nous étudiâmes le naphthalène, l'anthracène,<sup>2-7</sup> les halogènes,<sup>3,4,8-10</sup> et d'autres composés<sup>4</sup>; dans les deux dernières références, nous avons abordé la question des processus anharmoniques impliquant un mode normal de vibration interne de la molécule avec les photons externes. Nous avons voulu compléter les calculs et données expérimentales obtenus notamment pour Br<sub>2</sub> et I<sub>2</sub> (résultats publiés seulement en partie,<sup>4,10</sup> par l'étude la plus complète possible du H.M.T. cristallisé; dans une étape préalable, objet du présent article, nous voudrions préciser les fréquences des modes normaux de vibrations internes du H.M.T. dans sa phase cristalline.

## II. GENERALITES. TRAVAUX ANTERIEURS

La molécule de H.M.T. préserve sa symétrie (Td) dans le cristal (groupe d'espace T<sub>d</sub><sup>3, 11</sup> une molécule par maille élémentaire dans un site de symétrie Td): il en résulte que les règles de sélection pour le gaz et le solide sont identiques. Les 60 modes normaux de vibrations internes se répartissent suivant les représentations du groupe Td: 4 A<sub>1</sub> + A<sub>2</sub> + 5E + 6F<sub>1</sub> + 9 F<sub>2</sub>; les règles de sélection indiquent que les modes A<sub>1</sub>, E et F<sub>2</sub> sont actifs en diffusion Raman, seuls les modes F<sub>2</sub> sont actifs en absorption infrarouge: on en déduit l'inactivité du mode A<sub>2</sub> et des 6 modes F<sub>1</sub>. On ne peut donc affirmer avoir une connaissance exhaustive des propriétés vibrationnelles du H.M.T. sans avoir déterminé au préalable les fréquences de ces modes inactifs.

Etant donnée la haute symétrie du site cristallin, on ne peut espérer lever la dégénérescence des modes dégénérés: le spectre de diffusion Raman doit présenter 18 raies fondamentales (4 A<sub>1</sub> + 5E + 9 F<sub>2</sub>) tandis que le spectre infrarouge ne permet d'observer que 9 bandes fondamentales (9 F<sub>2</sub>). La plupart des travaux antérieurs ont essentiellement porté sur la détermination des fréquences des modes optiquement actifs.

Dans ce qui suit nous nous limiterons à l'étude des vibrations moléculaires fondamentales de fréquences inférieures à 1500 cm<sup>-1</sup> environ; nous excluons donc celles qui intéressent les modes de valence ν<sub>CH</sub>, des groupements méthylène dont les spectres sont très complexes du fait certainement de résonances de Fermi impliquant notamment deux modes de déformation δ<sub>CH</sub>.

Dans la présente hypothèse, le spectre Raman doit présenter 14 raies fondamentales (3 A<sub>1</sub> + 4 E + 7 F<sub>2</sub>), les modes F<sub>2</sub> devant donner 7 bandes en absorption infrarouge.

Le spectre de diffusion Raman a été étudié pour la première fois il y a juste un demi-siècle par Krishnamurthi,<sup>12</sup> repris par Kahovec<sup>13</sup> (en solution ou à

l'état solide) puis par Sunanda Bai<sup>14</sup> qui détermina l'état de dépolarisation des raies du composé en solution.

Ces travaux furent repris, en étudiant cette fois des monocristaux orientés, par Mathieu *et al.*<sup>15</sup>: ces auteurs pûrent ainsi classer les raies observées par type de symétrie, ce qui n'avait pu être fait complètement avant eux: dans la région spectrale intéressée, ces auteurs attribuent et précisent les fréquences de 12 des 14 raies attendues (seuls manquent les 2 modes  $\delta_{CH_3}$  de symétrie E et A<sub>1</sub>, sur lesquels nous reviendrons); par ailleurs ils observent une vingtaine de combinaisons entre 400 et 2850 cm<sup>-1</sup>.

En outre, la même équipe<sup>16</sup> confirma l'attribution des modes F<sub>2</sub> en étudiant, pour la première fois, le spectre d'absorption infrarouge d'échantillons monocristallins: ils notèrent dans le spectre la présence de nombreuses bandes plus faibles qu'ils interprêtèrent comme dûes à des combinaisons: vibration interne—vibration interne ou vibration interne—vibration externe.

Des études parallèles,<sup>17,18</sup> menées à la même époque, donnèrent des résultats expérimentaux similaires mais certaines attributions présentèrent un désaccord avec celles données précédemment.<sup>16</sup> Signalons encore les travaux de Shiro<sup>19</sup> confirmant la plus grande partie des résultats de Mathieu *et al.*<sup>15,16</sup> Plus récemment, Bertie et Solinas<sup>20</sup> ont étudié les spectres infrarouge et Raman à basse température de H.M.T. et H.M.T. perdeutériée: la comparaison de leurs spectres ainsi que l'application de la règle des produits permet d'attribuer sans ambiguïté les vibrations fondamentales observées en diffusion Raman et en absorption infrarouge. Ces auteurs,<sup>16</sup> prolongeant ainsi les études préliminaires de Mathieu<sup>16</sup> et de Mecke,<sup>18</sup> ont essayé d'attribuer les nombreuses transitions optiques de faible intensité dans le dessein de proposer des fréquences pour les modes normaux optiquement inactifs. En outre, ils ont proposé un spectre calculé<sup>20</sup> en bien meilleur accord avec les données expérimentales que celui donné antérieurement.<sup>19</sup>

### III. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Le H.M.T. (Touzart et Matignon) a été purifié par double sublimation; en diffusion Raman le produit a été étudié dans un capillaire en verre; en absorption infrarouge le produit ainsi traité, mélangé à du KBr, a été étudié sous forme de pastilles (nous verrons plus loin l'importance de l'échantillonnage). Les spectres Raman ont été enregistrés par un spectromètre Jobin-Yvon Ramanor type HG2S: la radiation excitatrice ( $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ ) est fournie par un laser à argon ionisé Spectra-Physics modèle 164. La précision en fréquence sur les raies les mieux définies est de  $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$  mais comme la fidélité instrumentale n'est que de  $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$  les fréquences des raies ne seront données qu'à  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$  près.

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés, soit avec un appa-

reil Perkin-Elmer 225, soit avec un spectromètre Beckmann IR 4240: ce dernier possédant un expanseur d'échelle est particulièrement adapté à l'étude des bandes de faible intensité (précision  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$  sur les bandes les mieux définies). Les études en fonction de la température (de 400 à 80 K) ont pu être développées:

- en diffusion Raman avec un cryostat Cryocirc Coderg,
- en absorption infrarouge avec une cuve Eurolabo (les spectromètres IR ont été purgés par un courant permanent d'azote gazeux préalablement desséché).

#### IV. RESULTATS ET COMMENTAIRES

La Figure 1 présente le spectre d'absorption infrarouge de H.M.T. à 80K sous deux épaisseurs différentes: on note entre 1500 et 400  $\text{cm}^{-1}$  la présence des 7 bandes  $F_2$  attendues; pour l'échantillon le plus épais on observe (dispersion mise à part) de nombreuses bandes d'intensité faible.

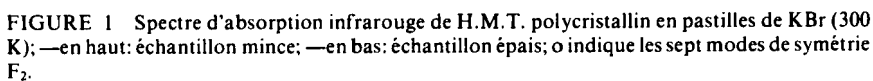
La Figure 3 donne le spectre de diffusion Raman entre 400 et 1500  $\text{cm}^{-1}$  (à 80 K).

L'ensemble de nos résultats est consigné dans le Tableau I dans lequel nous rappelons les études antérieures de Mathieu *et al.*<sup>15,16</sup> et de Bertie<sup>20</sup>; la nomenclature utilisée pour la dénomination des modes normaux est celle de Herzberg.<sup>21</sup>

Dans l'exploitation des données du Tableau I nous distinguerons d'une part le cas des modes fondamentaux puis celui des autres transitions optiques observées.

##### IV.1. Modes fondamentaux

A part de légers écarts de fréquence nos résultats recoupent ceux de Mathieu<sup>15,16</sup> et de Bertie<sup>20</sup> sauf pour la région des vibrations de déformation  $\delta_{CH_3}$  pour laquelle nous avons déjà noté des imprécisions: en théorie, nous avons 3 modes de déformation des groupements méthylènes ( $1 A_1 + 1 E + 1 F_2$ ): tous ces modes sont actifs en diffusion Raman. Dans la région "habituelle" où l'on trouve ce type de mode (1450–1460  $\text{cm}^{-1}$ ), en accord avec Mathieu,<sup>15</sup> nous n'observons qu'une seule raie intense située à 1454  $\text{cm}^{-1}$  de symétrie E; en particulier, nous ne confirmons pas la présence de raie à 1457  $\text{cm}^{-1}$  donnée par Bertie.<sup>20</sup> En absorption infrarouge nous n'observons qu'une bande (à 1456  $\text{cm}^{-1}$ ) qui ne peut être attribuable qu'au seul mode  $F_2$ . Signalons que le H.M.T. adsorbé sur silice<sup>22</sup> présente en absorption infrarouge, outre la bande évoquée ci-dessus (déplacée en fréquence (1463  $\text{cm}^{-1}$ )), un épaulement très net situé à 1468  $\text{cm}^{-1}$ , il pourrait s'agir de la bande relative au mode  $\nu_2 (A_1)$  que l'on



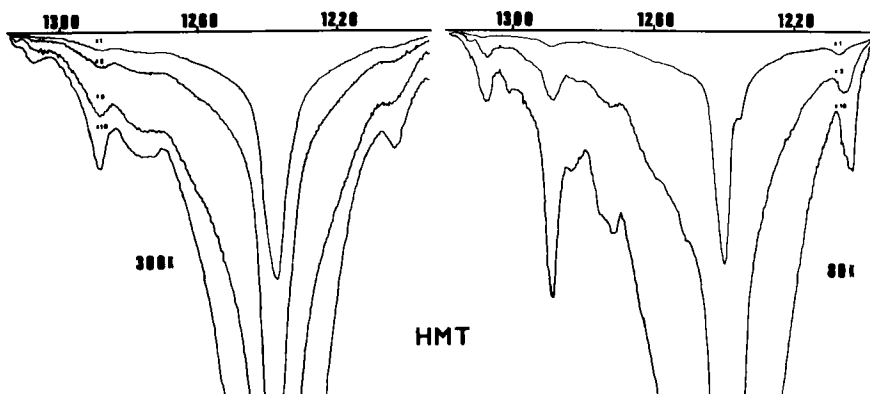


FIGURE 2 Effets de la température et de l'expansion d'échelle sur la bande à  $1239\text{ cm}^{-1}$ ; —à droite H.M.T. à  $300\text{ K}$  ( $\times 1$ ;  $\times 2$ ;  $\times 5$ ;  $\times 10$ ); —à gauche H.M.T. à  $80\text{ K}$  ( $\times 1$ ;  $\times 2$ ;  $\times 10$ ); la bande située au dessous de  $1220\text{ cm}^{-1}$  est due à une combinaison interne.

n'observe pas en diffusion Raman et qui posséderait (-en effectuant une correction en fréquence due au site-) une fréquence d'environ  $1463\text{ cm}^{-1}$ . Signalons que l'ordre des fréquences expérimentales ainsi trouvée:  $\nu_7$  (E)  $1454$ ;  $\nu_{19}$  ( $F_2$ )  $1456$ ,  $\nu_2$  ( $A_1$ )  $1463\text{ cm}^{-1}$  est le même que l'ordre proposé théoriquement:<sup>20</sup>  $1458.8$ ;  $1459.4$ ;  $1459.9\text{ cm}^{-1}$ . Si cette hypothèse est valable, nous possédons ainsi les fréquences de tous les modes de vibration de H.M.T. optiquement actifs ( $\nu_{CH}$  exceptés). L'étape suivante va être consacrée à un essai de la détermination des fréquences des 6 modes optiquement inactifs ( $1 A_2 + 5 F_1$ ).

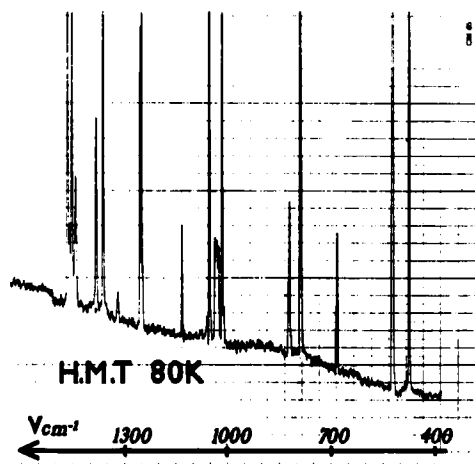


FIGURE 3 Spectre de diffusion Raman de H.M.T. polycristallin à  $80\text{ K}$ .



TABLEAU I  
Transitions Vibrationnelles de H.M.T cristallisé

Diffusion raman		Frequences (en cm <sup>-1</sup> )				Attributions Proposees
Réf. (15) 300K	Réf. (20) 300K	Présent travail 80K	Réf. (16) 300K	Réf (20) 300K	Présent travail 80K	
465	463	463.5				$\nu_{10}$ (E)
		(500?) ep.				—
513	512	514.3 } 517 } 560 }	513	513.7	512	$\nu_{25}$ (F <sub>2</sub> )
					573	$\nu_{25} + \nu_L$
586						
622		622			619	$\nu_{24} - \nu_L$
			630	630	636	$\nu_{24} - \nu_L$
		640 (662?)				—
693	671 } 674.5 }	674 } 678 }	674	674	674	$\nu_{24}$ (F <sub>2</sub> )
696					682	(voir texte)
710			711	712	712	$\nu_{24} + \nu_L$
		716				
				726 735	727	$\nu_{24} + \nu_L$
756		755			749	2 $\nu_{16}$
					765	$\nu_{23} - \nu_L$
782	779	778	777		779	$\nu_4$ (A <sub>1</sub> )
					-----	(voir texte)
				807.5		—
812	810 } 814 }	813 } 816 } 838 }	812	812.5	813	$\nu_{23}$ (F <sub>2</sub> )
			835	834	835	$\nu_{10} + \nu_{16}$
			856	856	854	$\nu_{23} + \nu_L$
				872	870	$\nu_{23} + \nu_L$
					952	$\nu_{22} - \nu_L$
		976		975	975	$\nu_{10} + \nu_{25}$
				992		
1005	1004	1007	1007	1000	1001	$\nu_{22}$ (F <sub>2</sub> )
	1015			1006 } 1013 }	1008 } 1015 }	(voir texte)
1020	1017	1020			-----	$\nu_9$ (E)
	1024	1025		1020	(1023)	2 $\nu_{25}$ (voir texte)
1041	1042	1004			-----	$\nu_3$ (A <sub>1</sub> )
			1050	1048	1047	$\nu_{24} + \nu_{16}$
					-----	(voir texte)
		1064			1063	$\nu_{22} + \nu_L$
		1087				$\nu_3 + \nu_L$
1100					-----	—
		1125			1122	(voir texte)
			1135	1133.5	1133	$\nu_{10} + \nu_{24}$
		1190	1193	1191	1190	$\nu_{24} + \nu_{25}$
		1209		1208	1205	$\nu_{23} + \nu_{16}$

TABLEAU I (suite)

Fréquences (en cm <sup>-1</sup> )						
Diffusion raman			Absorption infrarouge			Attributions Proposées
Réf. (15) 300K	Réf. (20) 300K	Présent travail 80K	Réf. (16) 300K	Réf (20) 300K	Présent travail 80K	
1238	1236 } 1241 }	1239 } 1244 } 1280 1299 1309	1240  1280 1293	1234 } 1238 } 1280 1291	1239 }  1279 1289 1306 1327	$\nu_{21}$ (F <sub>2</sub> )  $\nu_{21} + \nu_L$ et $\nu_{16} + \nu_{15}$ $\nu_{23} + \nu_{25}$
1307	1306 1324	1348				$\nu_8$ (E)
1354	1349	1370	1370	1372	1369.5	$\nu_{20}$ (F <sub>2</sub> )
1375	1370		1393	1393	1393	$\nu_{22} + \nu_{16}$
1428	1426	1430		1432	1430	$\nu_{15} + \nu_{25}$
1441	1439.5	1441	1438	1440	1440	$\nu_{20} + \nu_L$
1454	1454 1457	1454  1470 1481	1458	1458	1456	$\nu_7$ (E) $\nu_{19}$ (F <sub>2</sub> ) $\nu_{22} + \nu_{10}$ $\nu_9 + \nu_{10}$ $\nu_{23} + \nu_{24}$
			1493 1515	1489	1487	$\nu_9 + \nu_{25}$
		1560			1527	$\nu_{16} + \nu_{14}$ $2\nu_4$
			1593		1592	$\nu_{23} + \nu_4$ $\nu_{15} + \nu_{24}$
			1606 1630		1605 1628 1646	$\nu_{16} + \nu_{21}$ $2\nu_{23}$ $\nu_{10} + \nu_{14}$ $\nu_{22} + \nu_{24}$
			1692		1689	$\nu_9 + \nu_{24}$ $\nu_{14} + \nu_{25}$ $\nu_{10} + \nu_{21}$
		(1697)?				$\nu_{15} + \nu_{23}$ $\nu_5 + \nu_{10}$ $\nu_3 + \nu_{24}$
			1730		1729	$\nu_{20} + \nu_{16}$ $\nu_{21} + \nu_{25}$
		1753	1746		1747	$\nu_4 + \nu_{22}$ $\nu_8 + \nu_{10}$
			1786 1800 1829		1783 1802 1825	$\nu_{22} + \nu_{23}$ $\nu_9 + \nu_{23}$ $\nu_7 + \nu_{16}$
					1835	$\nu_{20} + \nu_{10}$ $2\nu_{15}$
		1833			1869	$\nu_8 + \nu_{25}$ $\nu_{10} + \nu_7$ $\nu_{12} + \nu_{25}$
		1866	1870			$\nu_9 + \nu_{15}$
		1918			1938	—
			1943 1953		1949 (1973)?	$\nu_4 + \nu_{14}$ $\nu_7 + \nu_{25}$

TABLEAU I (suite)

Frequences (en cm <sup>-1</sup> )						
Diffusion raman		Absorption infrarouge				
Réf. (15) 300K	Réf. (20) 300K	Présent travail 80K	Réf. (16) 300K	Réf (20) 300K	Présent travail 80K	Attributions Proposees
1986		1982			1988	$\nu_{13} + \nu_{24}$
		1990				$\nu_{14} + \nu_{23}$
			2025		2021	$\left\{ \begin{array}{l} 2\nu_{22} \\ \nu_4 + \nu_{21} \\ \nu_8 + \nu_{24} \end{array} \right.$
2034						—
		2052			2050	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_{22} + \nu_3 \\ \nu_{23} + \nu_{21} \end{array} \right.$
2065			2064		2058	$\nu_9 + \nu_3$
					2074	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_{24} + \nu_{12} \\ \nu_5 + \nu_{23} \end{array} \right.$
		2087			2084	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_{13} + \nu_4 \\ 2\nu_3 \end{array} \right.$
		2109			2114	$\nu_{13} + \nu_{23}$
			2120			—
					2134	$\nu_{19} + \nu_{24}$
		2137				
			2142			
			2156		2150	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_4 + \nu_{20} \\ \nu_{21} + \nu_{15} \end{array} \right.$
					2164	$\nu_8 + \nu_{23}$
		2172				$\nu_5 + \nu_{15}$
		2180			2180	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_{14} + \nu_{22} \\ \nu_{20} + \nu_{23} \end{array} \right.$
2250		2250			2250	$\nu_{22} + \nu_{21}$
			2262		2267	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_8 + \nu_{15} \\ \nu_9 + \nu_{21} \\ \nu_7 + \nu_{23} \end{array} \right.$
			2272			—
					2284	$\nu_3 + \nu_{21}$
					2296	$\nu_5 + \nu_3$
		2307				$\nu_{22} + \nu_{13}$
					2315	$\nu_{12} + \nu_{15}$
		2335			2334	$\nu_9 + \nu_{13}$
		2345			2339	$\nu_3 + \nu_{13}$
					2347	$\nu_8 + \nu_{22}$
				(2359)	$2\nu_{14}$	
		2368			2367	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_7 + \nu_{15} \\ \nu_9 + \nu_8 \end{array} \right.$
			2390		2386	$\nu_9 + \nu_{20}$
	2395					—
	2408		2403		2405	$\nu_{20} + \nu_3$
					2417	$\left\{ \begin{array}{l} \nu_{12} + \nu_{22} \\ \nu_{14} + \nu_{21} \end{array} \right.$
		2434			2430	$\nu_{12} + \nu_9$
					2461	$\nu_{22} + \nu_7$
			2470		2469	$\nu_7 + \nu_9$

TABLEAU I (suite)

Diffusion raman		Frequences (en cm <sup>-1</sup> )		Absorption infrarouge		Attributions Proposees
Réf. (15) 300K	Réf. (20) 300K	Présent travail 80K	Réf. (16) 300K	Réf (20) 300K	Présent travail 80K	
2631 2651		2486	2484		2481	2ν <sub>21</sub>
			2514			ν <sub>14</sub> + ν <sub>13</sub>
		2523			2517	2ν <sub>5</sub> —
					2535	ν <sub>8</sub> + ν <sub>14</sub>
		2585			2579	ν <sub>14</sub> + ν <sub>12</sub>
					2606	ν <sub>5</sub> + ν <sub>8</sub>
		2634				ν <sub>5</sub> + ν <sub>20</sub>
		2651	2654		2649	ν <sub>12</sub> + ν <sub>21</sub>
					2657	ν <sub>5</sub> + ν <sub>12</sub>
		2664				ν <sub>13</sub> + ν <sub>8</sub>
		2682				ν <sub>13</sub> + ν <sub>20</sub>
					2692	2ν <sub>8</sub>
2698		2703	2708		2700	ν <sub>2</sub> + ν <sub>21</sub>
						ν <sub>7</sub> + ν <sub>21</sub>
2738		2720			2718	ν <sub>8</sub> + ν <sub>20</sub>
		2741			2743	2ν <sub>20</sub> —
		2762				
		2768				ν <sub>12</sub> + ν <sub>20</sub>
		2798				ν <sub>7</sub> + ν <sub>8</sub>
				2815		2ν <sub>12</sub> —
		2844		2840	2836	ν <sub>2</sub> + ν <sub>20</sub>

IV.2. Spectres á deux phonons

Les spectres vibrationnels, tant infrarouge que Raman (Tableau I) révèlent, outre les transitions fondamentales traitées ç*i*-avant, un très grand nombre de bandes (ou raies) d'intensité moindre dont la quasi totalité est due á des processus á deux phonons (voir Tableau I).

Comparons nos résultats obtenus, dans ce domaine, á ceux déterminés antérieurement (Tableau II).

Le Tableau II montre clairement que nous obtenons, tant en diffusion Raman qu'en absorption infrarouge, un nombre de transitions á deux phonons plus élevé. Parmi celles-ci, il convient de distinguer deux catégories:

—l'une dans laquelle sont impliqués une vibration interne et tous les modes du réseau cristallin, soit **k**<sub>α</sub> le vecteur d'onde du mode interne (de fréquence ν<sub>*i*</sub>) et **k**<sub>β</sub> celui d'un mode externe (de fréquence ν<sub>*j*</sub>): toutes les combinaisons ν<sub>*i*</sub> + ν<sub>*j*</sub> ou ν<sub>*i*</sub> - ν<sub>*j*</sub> sont permises dans la mesure où **k**<sub>α</sub> ± **k**<sub>β</sub> = 0; en fait le mode interne

TABLEAU II

Nombre de transitions à deux phonons observées (H.M.T.)

Gamme spectrale	DIFFUSION RAMAN			ABSORPTION INFRAROUGE		
	Réf. 15	Réf. 20	Présent travail	Réf. 16	Réf. 20	Présent travail
entre 400 et 1500 $\text{cm}^{-1}$	8	11	26	12	24	29
entre 1500 et 2860	9		35	29		57

\* BERTIE <sup>20</sup> donne quelques valeurs à partir de 2800  $\text{cm}^{-1}$ : son propos étant l'étude des vibrations de valence des groupements méthylènes.

étant généralement peu dispersé ( $\nu_i(\mathbf{k}_a) \approx \nu_i(0)$ ) et le mode externe étant relatif à n'importe quelle valeur du vecteur d'onde, la bande résultante est reliée à la densité d'états à un phonon du cristal. En ce qui concerne les combinaisons additives, la Figure 4 montre bien la similitude non fortuite des spectres du côté haute fréquence des bandes fondamentales observées à 674, 1239 et 2953  $\text{cm}^{-1}$ . Dans une publication ultérieure nous reviendrons plus en détail sur cette importante question en l'étendant à d'autres cristaux moléculaires.<sup>23</sup>

—la seconde met en jeu deux modes internes: c'est à ce dernier type de transitions auquel nous allons nous intéresser plus spécialement: le Tableau III résume nos résultats:

La première colonne donne les fréquences expérimentales des 20 modes normaux attendus entre 300 et 1500  $\text{cm}^{-1}$ ; nous les avons classés dans le sens des fréquences croissantes et numérotés de 1 à 20†; par ailleurs, nous formons une ligne avec les mêmes fréquences classées dans le même ordre: nous avons ainsi un tableau matriciel de 400 cases: chacune d'elle-notée ( $ij$ )-donne la fréquence de combinaison additive du mode fondamental de numéro  $i$  de la lère colonne et du mode fondamental de numéro  $j$  de la lère ligne ( $i = j$  pour les premiers harmoniques).

Toutes les fréquences situées en-dessous de la diagonale du tableau sont les données expérimentales Infrarouge et Raman que nous avons obtenues; celles qui sont au-dessus sont les fréquences calculées: il convient donc de comparer

† les modes inactifs sont classés d'après leurs fréquences théoriques.<sup>20</sup>

TABLEAU III  
H.M.T. solide; processus à deux phonons (vibrations internes)

Indice de ligne	Indice de lignes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
mode de vibration de (fréquence) (cm <sup>-1</sup> )		$\nu_{16}$ (F <sub>1</sub> )	$\nu_{10}$ (E)	$\nu_{21}$ (F <sub>2</sub> )	$\nu_{24}$ (F <sub>2</sub> )	$\nu_4$ (A <sub>1</sub> )	$\nu_{23}$ (F <sub>2</sub> )	$\nu_{15}$ (F <sub>1</sub> )	$\nu_{22}$ (F <sub>2</sub> )	$\nu_9$ (E)	$\nu_3$ (A <sub>1</sub> )	$\nu_{14}$ (F <sub>1</sub> )	$\nu_{21}$ (F <sub>2</sub> )	$\nu_5$ (A <sub>2</sub> )	$\nu_{13}$ (F <sub>1</sub> )	$\nu_4$ (E)	$\nu_{20}$ (F <sub>2</sub> )	$\nu_{12}$ (F <sub>1</sub> )	$\nu_7$ (E)
1	$\nu_{16}$ (F <sub>1</sub> ) 377	754 755	840.5	889	1051	1155	1190	1294	1385	1397	1418	1557	1616	1638	1683	1725	1747	1781	1831
2	$\nu_{10}$ (E) 463.5	835	927	975.5	1137.5	1241.5	1276.5	1370.5	1471.5	1483.5	1504.5	1643.5	1702.5	1724	1769.5	1811.5	1833.5	1867.5	1917.5
3	$\nu_{21}$ (F <sub>2</sub> ) 512.0	—	975	1024 1024	1186.0	1290.0	1325.0	1429	1520.0	1532.0	1553.0	1692	1751	1773	1818	1860	1882	1916	1966
4	$\nu_4$ (F <sub>2</sub> ) 674.0	1046	1133	1190	1348.0	1452	1487	1591	1682	1694	1715	1854	1913	1935	1980	2022	2044	2078	2128
5	$\nu_9$ (A <sub>1</sub> ) 778				1452	1556 1560	1591	1695	1786	1798	1819	1958	2017	2039	2084	2126	2148	2182	2232
6	$\nu_{21}$ (F <sub>2</sub> ) 813	1205		1327	1487	1592	1628 1626	1730	1821	1833	1854	1993	2052	2074	2119	2161	2183	2217	2260
7	$\nu_{15}$ (F <sub>1</sub> ) 917	1299		1430	1590		1729	1834 1834	1925	1937	1958	2097	2156	2178	2223	2265	2287	2321	2371

## VIBRATIONAL TRANSITIONS

79

8	$\nu_{22}(F_2)$ 1008	1390	1470		1687	1783	1825		<del>2016</del> 2019	2023	2049	2188	2247	2269	2314	2356	2378	2412	2462
9	$\nu_8(E)$ 1020	1430	1481	1527	1687		1825	1938		<del>2037</del>	2061	2197	2259	2281	2326	2368	2390	2424	2474
10	$\nu_1(A_1)$ 1041				1729				2050	2058	<del>2082</del> 2087	2221	2280	2302	2347	2389	2411	2445	2495
11	$\nu_{14}(F_1)$ 1110	1560	1646	1689	1860	1949	1986		2180		<del>2360</del> 2359	2419	<del>2478</del> 2481	2441	2486	2528	2550	2584	2634
12	$\nu_{21}(F_2)$ 1239	1606	1697	1753		2019	2050	2150	2250	2267	2284	2417		2500	2545	2587	2609	2643	2693
13	$\nu_5(A_2)$ 1261		1729				2074	2172			2296			<del>2522</del> 2520	2567	2609	2631	2665	2715
14	$\nu_{13}(F_1)$ 1306				1982	2084	2114		2307	2334	2345	2486			<del>2612</del>	2654	2676	2710	2760
15	$\nu_8(E)$ 1348	1729	1802	1869	2019		2164	2267	2347	2367		2535		2606	2664	<del>2696</del> 2695	2718	2752	2802
16	$\nu_{20}(F_2)$ 1370	1747	1835			2150	2180	<del>2284</del> 2296		2387	2405	2559		2634	2682	2718	<del>2740</del> 2742	2774	2824
17	$\nu_{12}(F_1)$ 1404			1918	2074			2315	2417	2430		2580	2649	2657			2768	<del>2808</del> 2798	2858
18	$\nu_1(E)$ 1454 $\nu_{19}(F_2)$ 1456 $\nu_1(A_1)$ 1459	1833	1918	1973	2134		2267	<del>2367</del> 2387	2460	2470			2700	2718		2798	2836		<del>2910</del> 2915

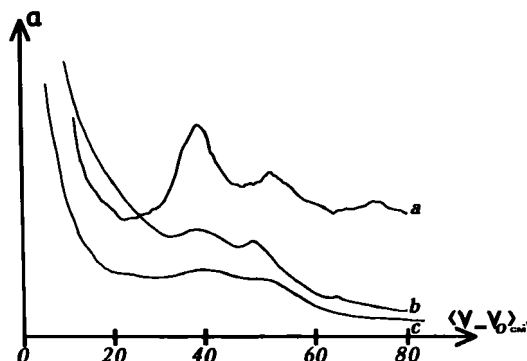


FIGURE 4 Ailes haute fréquence de trois bandes d'absorption infrarouge de H.M.T. 300 K (modes  $F_2$ ). (a): mode  $\nu_{24}$  ( $\nu_0^{24} = 674 \text{ cm}^{-1}$ ); (b): mode  $\nu_{21}$  ( $\nu_0^{21} = 1239 \text{ cm}^{-1}$ ); (c): mode  $\nu_{17}$  ( $\nu_0^{17} = 2953 \text{ cm}^{-1}$ ).

le terme  $(ij)$  expérimental au terme  $(ji)$  calculé à partir des fréquences déterminées expérimentalement.

A partir des 20 modes fondamentaux considérés:

$$(3 A_1 + 1 A_2 + 4 E + 5 F_1 + 7 F_2)$$

nous avons 190 combinaisons binaires possibles (incluant les premiers harmoniques), en principe toutes actives en diffusion Raman et en absorption infrarouge, car elles peuvent s'effectuer quelles que soient les valeurs des vecteurs d'onde impliqués; en fait étant donnée la quasidégénérescence des 3 modes  $\delta_{\text{CH}_2}$ , on doit s'attendre à environ 150 transitions vibrationnelles. Expérimentalement nous trouvons 87 fréquences différentes qui ont pu toutes être attribuées, certaines peuvent d'ailleurs avoir deux (ou plus) attributions possibles (soit 113 vibrations attribuées) (voir Tableau III).

L'examen du Tableau III permet de donner approximativement (à l'anharmonicité mécanique près, supposée faible à basse température) les fréquences des modes optiquement inactifs.

Donnons un exemple: considérons la ligne n°7 relative à la vibration  $\nu_{15}$  ( $F_1$ ) inactive, nous avons les fréquences (1299), 1430, 1590, 1729 et  $1834 \text{ cm}^{-1}$  (combinaisons de  $\nu_{15}$  avec respectivement  $\nu_{16}$  ( $F_1$ ),  $\nu_{25}$  ( $F_2$ ),  $\nu_{24}$  ( $F_2$ ),  $\nu_{23}$  ( $F_2$ ) et  $\nu_{15}$  ( $F_1$ ); nous mettons la première valeur entre parenthèses car elle implique  $\nu_{16}$  inactive); les 4 autres fréquences permettent de proposer pour  $\nu_{15}$  ( $F_1$ ) les fréquences: 918, 916, 916, 918 soit  $917 \text{ cm}^{-1}$ : à partir de cette valeur on peut calculer les éléments de la colonne n°7 et comparer les valeurs des cases de cette colonne à celles des cases de la ligne portant le même numéro: on observe un accord satisfaisant (1429–1430); (1591–1590); (1730–1729); (1834–1834); (1937–1938); (2150–2156); (2178–2172); (2265–2267); (2287–2284); (2321–2315).

De la même façon, nous avons pu déterminer les fréquences des 5 autres modes inactifs (Tableau IV).



TABLEAU IV

H.M.T.: Fréquences des modes optiquement inactifs

Fréquence (cm <sup>-1</sup> ) mode	Réf. (18)	Réf. (20)	Présent travail	Spectre calculé Réf. (20)
$\nu_5$ (A <sub>2</sub> )	—	—	1260.5	1279.2
$\nu_{16}$ (F <sub>1</sub> )	378	378	377	341.3
$\nu_{15}$ (F <sub>1</sub> )	(925)	925	917	911.4
$\nu_{14}$ (F <sub>1</sub> )	1078	—	1180	1179.5
$\nu_{13}$ (F <sub>1</sub> ) <sup>a</sup>	(1315)	1315	1306	1346.2
$\nu_{12}$ (F <sub>1</sub> )	—	—	1404	1401.3

<sup>a</sup> Mathieu *et al* (15) propose 1340 cm<sup>-1</sup> pour ce mode.

Les fréquences déterminées ainsi sont affectées d'une erreur absolue que l'on peut évaluer à 6 cm<sup>-1</sup> environ: compte tenu de cette précision l'examen du tableau IV montre un assez bon accord entre celles-ci et les valeurs du spectre calculé<sup>20</sup> ( $\nu_{16}$  et  $\nu_{13}$  mises à part). En particulier nous proposons pour la première fois une fréquence (1260.5 cm<sup>-1</sup>) pour le mode de symétrie A<sub>2</sub>.

Les modes ci-dessus sont optiquement inactifs à cause de la haute symétrie de la molécule: on peut espérer les observer soit en plaçant la molécule dans un champ local sans symétrie (par exemple: H.M.T. dans une matrice de gaz rare) soit en modifiant sa symétrie par substitution d'un hydrogène ou en faisant entrer la molécule dans un complexe par transfert de charge (C.T.C.). Les C.T.C. cristallisés obtenus à partir de H.M.T. ont fait l'objet de nombreuses études (H.M.T. hexahydrates;<sup>24</sup> H.M.T. halogènes<sup>19,25-30</sup> . . .); les études par absorption infrarouge ont eu pour but essentiel la détermination de la symétrie du complexe; mais, ainsi que nous l'avons signalé il y a fort longtemps,<sup>31,32</sup> c'est un problème difficile car on ne peut séparer les effets de la symétrie propre du C.T.C., de ceux induits par la symétrie locale du site dans lequel se trouve ce C.T.C. (cette question peut être réglée lorsque l'on connaît la symétrie du C.T.C. quasi isolé (en solution diluée par exemple).<sup>31,32</sup>

Selon que les atomes d'azote de H.M.T. fixent un ou deux anions monoatomiques la symétrie moléculaire devient C<sub>3v</sub> ou C<sub>2v</sub>; dans le premier cas les modes F<sub>1</sub> donnent une bande infrarouge (E) tandis que dans le second, ils se manifestent par l'apparition de deux bandes (B<sub>1</sub> + B<sub>2</sub>); dans les deux cas le mode A<sub>2</sub> reste inactif; un excellent exemple est donné par l'étude des complexes H.M.T., I<sub>2</sub> et H.M.T., 2 I<sub>2</sub> effectuée par Bowmaker *et al.*;<sup>30</sup> nous reportons ci-dessous leurs résultats relatifs aux modes F<sub>1</sub> (Tableau V).

Le Tableau V présente un excellent accord pour  $\nu_{16}$ ,  $\nu_{15}$  et  $\nu_{13}$  entre les résultats de Bowmaker<sup>30</sup> et les nôtres; en outre la comparaison des Tableaux V et IV montre que nos valeurs pour  $\nu_{16}$  et  $\nu_{13}$  paraissent plus proches de la réalité

TABLEAU V

Fréquences des modes  $F_1$  dans les C.T.C.: H.M.T.;  $xI_2$ 

C.T.C. mode	H.M.T., 2 $I_2$ ( $C_{2v}$ ) <sup>a</sup>	H.M.T., $I_2$ $C_{3v}$ <sup>a</sup>	Présent travail <sup>b</sup>
$\nu_{16}$	{ 374 384	374	378
$\nu_{15}$	{ 923 928	914	917
$\nu_{14}$	—	—	1180
$\nu_{13}$	{ 1310 1317	1309	1306
$\nu_{12}$	—	—	1404

<sup>a</sup> Réf. (30).<sup>b</sup> Voir Tableau IV.

que les données théoriques (341.3 et 1346.2  $\text{cm}^{-1}$ ;<sup>20</sup> ceci indique qu'il faut donc considérer avec prudence les fréquences calculées.

Pour conclure il faut signaler:

—que Cahay<sup>33</sup> observe en absorption infrarouge une bande à 1190  $\text{cm}^{-1}$  (pour le système H.M.T., KBr en présence d'eau): cette bande, qu'il n'attribue pas, pourrait être due au mode  $\nu_{14}$  ( $F_1$ ) que nous estimons être à 1180  $\text{cm}^{-1}$

—en diffusion in élastique de neutrons Becka<sup>34</sup> observe deux pics situés à 48 meV (385  $\text{cm}^{-1}$ ) et 64.5 meV (520  $\text{cm}^{-1}$ ): le second correspond au mode  $\nu_{25}$  ( $F_2$ ) de fréquence 512  $\text{cm}^{-1}$  (le D.I.N.E.L. introduirait une erreur de + 8  $\text{cm}^{-1}$ ); en effectuant une correction analogue pour l'autre pic, on trouve une fréquence de 377  $\text{cm}^{-1}$  en excellent accord avec le résultat (378  $\text{cm}^{-1}$ ) que nous avons obtenu pour la fréquence du mode  $\nu_{16}$  ( $F_1$ )

Le Tableau I montre, qu'outre les fréquences attribuables à ces processus à deux phonons des deux catégories évoquées ci-dessus, il subsiste quelques bandes d'absorption infrarouge 682, 779, 1001, 1015, (1023), (1047), 1122, de très faible intensité, dont nous n'avons pu préciser l'origine: nous allons aborder cette question par le biais de l'étude de la bande à 1008  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Remarque I: Complexité de la bande à 1008 $\text{cm}^{-1}$

La bande observée à 1008  $\text{cm}^{-1}$ , caractérisant un mode de vibration  $F_2$ , ne doit pas présenter de structure complexe particulière: c'est en effet ce qu'ont obtenu Mathieu *et al.*<sup>16</sup> en étudiant le composé sous forme monocristalline. Pour notre part, nous observons sur cette bande des maxima secondaires situés à 1001 et 1015  $\text{cm}^{-1}$  (signalons que Bertie<sup>20</sup> trouve des résultats analogues sans pouvoir en donner une explication). Nous pensons que celle-ci peut peut-être trouver son origine dans l'échantillonnage du produit; en effet

tout comme Bertie,<sup>20</sup> nous avons étudié le H.M.T. dispersé dans du KBr (pastilles). Or le H.M.T. possède 4 fonctions basiques: les 4 atomes d'azote situés aux coins du tétraèdre formé par la molécule. Les atomes, accepteurs d'électrons peuvent réagir avec les ions  $\text{Br}^-$  du "solvant" pour donner des complexes par transfert de charge (C.T.C.). La symétrie moléculaire se trouve modifiée et l'on aura des C.T.C. de symétrie  $\text{C}_{3v}$ ,  $\text{C}_{2v}$  ou  $\text{C}_{3v}$  suivant la fixation de 1, 2 ou 3 anions: la probabilité d'avoir un C.T.C.:  ${}_1\text{H.M.T.} - {}_1\text{Br}^-$  et beaucoup plus grande que celle d'avoir un C.T.C.:  ${}_1\text{H.M.T.} - {}_2\text{Br}^-$ . Nous avons donc retenu l'hypothèse selon laquelle on aurait des cristallites de H.M.T. pur à la périphérie desquels se sont formés des C.T.C. ( ${}_1\text{H.M.T.}, {}_1\text{Br}^-$ ); comme dans un cristallite il y a beaucoup de molécules de H.M.T. pur comparé au nombre de molécules de C.T.C. formés: les bandes de celles-ci seront beaucoup moins intenses que la bande de celles-là. Dans une molécule de C.T.C. de symétrie  $\text{C}_{3v}$  la bande  $\text{F}_2$  donne 2 composantes ( $\text{A}_1 + \text{E}$ ) ce qui explique que le spectre expérimental résulte de la superposition de deux spectres: l'un relatif à H.M.T. pur donne une seule bande intense à  $1008\text{ cm}^{-1}$  (mode  $\text{F}_2$ ) l'autre relatif à H.M.T. complexé présente 2 bandes d'intensité faible  $1001$  et  $1015\text{ cm}^{-1}$ . † Mais il convient de poursuivre le raisonnement: si celui-ci est fondé on doit pouvoir observer les modes  $\text{A}_1$  et  $\text{E}$  qui deviennent actifs dans la symétrie  $\text{C}_{3v}$  (on doit observer, pour chacun de ce type de mode, une bande d'absorption infrarouge). A priori le phénomène sera plus marqué pour les modes de vibrations dans lesquels sont plus spécialement impliqués les atomes d'azote: soient les modes  $\nu_3$  et  $\nu_4$  de symétrie  $\text{A}_1$  (observés en diffusion Raman à  $1044$  et  $778\text{ cm}^{-1}$ ) et les modes  $\nu_9$  et  $\nu_{19}$  de symétrie  $\text{E}$  (observés en Raman à  $1020$  et  $463.5\text{ cm}^{-1}$ ). Le spectre infrarouge présente des bandes d'intensité faible, à  $1047$  et  $779\text{ cm}^{-1}$  d'une part,  $1023\text{ cm}^{-1}$  d'autre part: bien que les bandes situées à  $1047\text{ cm}^{-1}$  et  $1023\text{ cm}^{-1}$  puissent avoir une autre origine (voir Tableau I), la dernière ne peut s'expliquer par un processus à deux phonons. Compte tenu de tout ce qui précède seules restent non attribuées les bandes de fréquence  $682$  et  $1122\text{ cm}^{-1}$  (signalons que Mathieu<sup>15</sup> observe également une raie vers  $690$ ; d'autre part notre spectre Raman présente une raie d'intensité importante à  $1125\text{ cm}^{-1}$  (voir figure III) dont la largeur à mi-hauteur ( $\Delta\nu_{\frac{1}{2}} = 1,5\text{ cm}^{-1}$ ) est approximativement égale à la résolution instrumentale (par comparaison la raie enregistrée à  $1008\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{22}(\text{F}_2)$ ) a un  $\Delta\nu_{\frac{1}{2}} = 4,0\text{ cm}^{-1}$ ): ceci semble indiquer qu'il s'agit d'une raie parasite.

## V. CONCLUSION

Avant d'aborder la question des processus à deux phonons impliquant un mode interne et tous les modes de réseau de H.M.T. (sujet brièvement évoqué

† Dans l'étude du complexe  $\text{H.M.T.} - {}_1\text{Br}_2$ , Bowmaker *et al.*<sup>20</sup> donne  $994$  et  $1017\text{ cm}^{-1}$ .

ici et que nous développons par ailleurs,<sup>23</sup> le présent travail nous a permis principalement de proposer un jeu de fréquences pour les modes optiquement inactifs de la molécule dans le cristal. Par ailleurs, nous pensons avoir mis en évidence l'existence d'un complexe par transfert de charge dans le H.M.T. dispersé dans des pastilles de KBr.

## BIBLIOGRAPHIE

1. W. Cochran and G. S. Pawley, *Proc. Roy. Soc., (London)*, **A280**, 1, (1964).
2. F. Vovelle et G. G. Dumas, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **279**, 125, (1974).
3. F. Vovelle, Thèse d'Etat, Paris (1976) non publiée.
4. G. G. Dumas, Thèse d'Etat, Paris (1978) non publiée.
5. F. Vovelle, M.-P. Chédin and G. G. Dumas, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **48**, 261, (1978).
6. G. G. Dumas, F. Vovelle et M.-P. Chédin, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **290**, 373, (1980).
7. G. G. Dumas, M.-P. Chédin and F. Vovelle, *J. Phys.*, **41**, 905, (1980).
8. G. G. Dumas, F. Vovelle and J.-P. Viennot, *Mol. Phys.*, **28**, 1345, (1974).
9. F. Vovelle and G. G. Dumas, *Chem. Phys. Lett.*, **32**, 324, (1975).
10. F. Vovelle and G. G. Dumas, *Mol. Phys.*, **34**, 1661, (1977).
11. A. K. Duckworth, B. T. M. Willis and G. S. Pawley, *Acta. Cryst.*, **A26**, 263, (1970) et références citées dans cet article.
12. P. Krishnamurthi, *Ind. J. Phys.*, **6**, 309, (1931).
13. L. Kahovec, K. W. F. Kohlrausch, A. W. Reitz and J. Wagner, *Z. Phys. Chem.*, **39B**, 431, (1938).
14. K. Sunanda Bai, *Proc. Ind. Acad. Sci.*, **A20**, 71, (1944).
15. L. Couture-Mathieu, J.-P. Mathieu, J. Cremer et H. Poulet, *J. Chim. Phys.*, **48**, 1, (1951).
16. A. Cheutin et J.-P. Mathieu, *J. Chim. Phys.*, **53**, 106, (1956).
17. R. Mecke et H. Spiesecke, *Ber.*, **88**, 1997, (1955).
18. R. Mecke et H. Spiesecke, *Spectrochim. Acta*, **7**, 387, (1957).
19. Y. Shiro, S. Nakamura, H. Murata and H. Negita, *J. Sci. Hiroshima Univers. A II*, **31**, 131, (1967).
20. J. E. Bertie and M. Solinas, *J. Chem. Phys.*, **61**, 1666, (1974).
21. G. Herzberg, *Infrared and Raman spectra* (Van Nostrand, Princeton, NJ) (1945).
22. G. Karagounis, G. Papavassiliou and G. Makriyannis, *Chimika Cronika, New Series* **1**, 80, (1972).
23. G. G. Dumas et M.-P. Chédin, (travail en cours).
24. T. C. W. Mak, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2799, (1965).
25. M. Marzocchi and E. Ferroni, *Gazz. Chim. ital.*, **91**, 1200, (1961).
26. H. Negita, Y. Nishi and K. Koga, *Spectrochim. Acta.*, **21**, 2144, (1965).
27. S. Ichiba, H. Sakai, H. Negita and Y. Maeda, *J. Chem. Phys.*, **54**, 1627, (1971).
28. G. A. Bowmaker and S. F. Hannan, *Austr. J. Chem.*, **24**, 2237, (1971).
29. G. A. Bowmaker and S. F. Hannan, *Austr. J. Chem.*, **25**, 1151, (1972).
30. G. A. Bowmaker and R. J. Knapstein, *J. C. S. Dalton*, 1928, (1977).
31. J.-P. Viennot et G. G. Dumas, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **271**, 328, (1970).
32. J.-P. Viennot, Thèse 3ème Cycle, Paris (1971) (non publiée).
33. R. Cahay, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **273**, B.655, (1971).
34. L. N. Becka, *J. Chem. Phys.*, **17**, 431, (1962).