

# L'effet Raman : des molécules poly-atomiques

Autor(en): **Weigle, Jean**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **14 (1932)**

PDF erstellt am: **13.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-740775>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# L'EFFET RAMAN

## DES MOLÉCULES POLY-ATOMIQUES <sup>1</sup>

PAR

**Jean WEIGLE**

(Avec 3 figures.)

---

### I. — INTRODUCTION.

Nous nous proposons ici de décrire brièvement les phénomènes de la diffusion de la lumière pour bien caractériser l'effet Raman; puis de parler plus complètement des progrès que cette nouvelle méthode d'investigation a permis de réaliser dans l'étude de la structure des molécules compliquées. Nous laisserons donc de côté le point de vue de la mécanique quantique, car, en première approximation, la description des phénomènes peut se faire très simplement au moyen de notions purement classiques. Il ne faudrait toutefois pas oublier que ce mode d'exposé peut conduire à des résultats erronés, car évidemment la mécanique classique ne peut nous offrir qu'une explication par analogie.

### II. — DIFFUSION DE LA LUMIÈRE.

Lorsque de la lumière tombe sur une molécule, plusieurs phénomènes peuvent se produire; nous décrivons ces phénomènes, soit du point de vue de la théorie ondulatoire, soit de celui des quanta de lumière par raison de simplicité.

<sup>1</sup> Conférence faite aux colloques de Physique de l'Université de Genève.

A. — *Effet Tyndall.*

La lumière est donc faite d'ondes électromagnétiques. Sous l'influence du champ électrique variable de la radiation, les électrons d'une molécule vibrent avec la fréquence imposée et émettent à leur tour de la lumière dans toutes les directions. Ces ondes secondaires sont cohérentes, c'est-à-dire qu'elles peuvent interférer entre elles puisqu'elles sont toutes émises par des électrons vibrant régulièrement les uns par rapport aux autres.

Si les molécules sont arrangées en un réseau bien défini (cristal), les interférences des ondes secondaires seront négatives, sauf dans des directions privilégiées. Toutefois cela ne peut arriver que si la longueur d'onde de la lumière est de l'ordre de grandeur de la distance qui sépare deux molécules voisines du réseau. Cette condition montre que seuls les rayons X pourront déceler ce phénomène d'interférences; en effet on a pu l'observer, et les taches lumineuses résultant des interférences positives ont reçu le nom de taches de Laue.

Tous les corps dont les molécules ne sont pas arrangées régulièrement diffusent la lumière par effet Tyndall dans toutes les directions. On peut montrer que l'intensité de la lumière ainsi diffusée est inversement proportionnelle à la quatrième puissance de sa longueur d'onde  $\lambda$ . Par conséquent, si l'on envoie de la lumière blanche à travers un gaz ou un liquide, le bleu ( $\lambda = 4.10^{-5}$  cm) sera seize fois plus diffusé que le rouge ( $\lambda = 8.10^{-5}$  cm), ce qui explique la couleur bleue du ciel et de l'eau pure.

La lumière diffusée est en général polarisée, car les électrons vibrent dans un plan perpendiculaire à la direction de propagation de la lumière incidente. Toutefois il se peut que les électrons soient attachés à la molécule par des forces telles qu'elles l'obligent à vibrer obliquement par rapport au champ électrique de la radiation incidente. On voit donc que l'étude de la polarisation de la lumière diffusée peut nous renseigner sur la façon dont les électrons sont liés à la molécule.

En résumé, la lumière diffusée de l'effet Tyndall a toujours la même longueur d'onde que la lumière incidente.

B. — *Fluorescence.*

Considérons maintenant la lumière comme faite de petits grains d'énergie  $h\nu$ , des photons,  $h$  étant la constante de Planck ( $6.55 \cdot 10^{-27}$  ergs.sec.) et  $\nu$  la fréquence de la vibration lumineuse ( $\nu = \frac{c}{\lambda}$ ,  $c = 3 \cdot 10^{10}$  cm/sec., vitesse de la lumière). On sait d'autre part qu'une molécule peut exister (pendant des temps plus ou moins courts) sous différents états d'énergie  $E_0$ ,  $E_1$ ,  $E_2$ , etc. Si, par exemple, la différence d'énergie  $E_0 - E_2$  est égale à  $h\nu$ , un photon de cette énergie tombant sur la molécule sera absorbé. Puis, plus tard, la molécule reviendra à son état primitif en ré-émettant sous forme de lumière soit le photon  $h\nu$ , soit deux photons,  $h\nu_1$  correspondant au saut de  $E_2$  à  $E_1$ , et  $h\nu_2$  correspondant à  $E_1 - E_0$ . Ces deux photons auront ensemble la même énergie que le photon initial (conservation de l'énergie) et les lumières émises auront donc des longueurs d'onde plus grandes que celle de la lumière incidente, mais parfaitement définies (loi de Stoke). Cette réémission d'énergie ayant lieu à des moments déterminés par le bon vouloir de la molécule (donc des moments tout à fait indéterminés), la lumière diffusée de cette façon par un grand nombre de molécules n'est plus cohérente. Elle n'est pas non plus polarisée. Ce phénomène a reçu le nom de fluorescence.

C. — *Effet Compton.*

Un photon a une quantité de mouvement égale à  $mc = \frac{h\nu}{c}$  ( $m$ , masse apparente du photon). Si la fréquence  $\nu$  est très grande (petite longueur d'onde, rayons X), la quantité de mouvement est grande aussi bien. En arrivant sur un électron libre (ou faiblement lié), le photon produit un choc mécanique (analogue au choc de deux sphères élastiques), et une partie de son énergie est transmise à l'électron sous forme d'énergie cinétique. Le reste de l'énergie  $h\nu'$  rebondit sous forme d'un autre photon dans une direction fixée par les lois de la mécanique. Ce phénomène a été nommé effet Compton, d'après son premier observateur. Son importance réside dans le fait qu'il

démontre, peut-être mieux encore que l'effet photoélectrique, la nature particulière de la lumière. Cet effet, du reste, ne peut être observé qu'avec de la lumière de très courte longueur d'onde, car pour qu'il puisse y avoir un échange d'énergie non négligeable entre deux particules qui entrent en collision, il faut que leurs masses soient du même ordre de grandeur. Or la masse  $\frac{h\nu}{c^2}$  d'un photon ne devient comparable à celle de l'électron que pour des fréquences de rayons X.

La lumière diffusée par effet Compton n'est ni cohérente ni polarisée.

#### D. — *Effet Raman.*

Voyons maintenant quels sont les différents états énergétiques dans lesquels la molécule peut exister. Laissons de côté l'énergie cinétique de translation de la molécule qui, vu la grande masse de celle-ci par rapport à la masse du photon, ne peut intervenir dans les échanges d'énergie. Une molécule peut donc absorber de l'énergie de trois façons différentes: soit en augmentant sa vitesse de rotation, soit en augmentant l'amplitude des vibrations des atomes les uns par rapport aux autres, soit encore par sauts électroniques. Ces derniers n'interviendront pas dans notre explication. On sait que tous ces modes énergétiques sont quantifiés, c'est-à-dire que la molécule peut avoir des énergies de rotation  $E'_r, E''_r, E'''_r$ , etc., ou des énergies de vibration  $E'_v, E''_v, E'''_v$ , etc., à l'exclusion de toutes les autres. On sait aussi que la différence d'énergie entre deux états adjacents de rotation est beaucoup plus petite que celle correspondant à deux états vibratoires immédiatement voisins.

Supposons maintenant qu'un photon  $h\nu$  tombe sur une molécule. Il communiquera une partie de son énergie à la molécule et le reste rebondira sous forme d'un nouveau photon. Mais, comme la molécule peut absorber plusieurs sortes d'énergies, par exemple l'énergie  $E'_v - E_0 = h\nu'_v$  ou encore  $E'_r - E_0 = h\nu'_r$  ou  $E''_r - E_0 = h\nu''_r$  les photons diffusés n'auront pas tous la même énergie. Après avoir mis la molécule en rotation, le photon  $h\nu$  a perdu l'énergie  $h\nu'_r$  par exemple, et il ne reste que  $h\nu - h\nu'_r = h\nu'$  pour le photon diffusé. Toutefois,

comme les énergies de rotation  $h\nu'_r$  sont très petites par rapport à  $h\nu$  (si le photon incident est de la lumière visible), la nouvelle fréquence  $\nu'$  ne sera que très peu différente de l'ancienne  $\nu$  et, à moins d'analyser la lumière diffusée au moyen d'un spectroscopie très dispersif, on ne pourra pas les séparer. Tel n'est pas le cas pour les vibrations qui, elles, accumulent beaucoup plus d'énergie à chaque saut. En observant la lumière diffusée, on verra donc, autour de la longueur d'onde incidente correspondant à  $\nu$  diffusée par effet Tyndall, d'autres lignes spectrales correspondant à des photons ayant mis la molécule dans différents états vibratoires.

A la température ordinaire, les molécules sont déjà, naturellement, dans différents états énergétiques. On dit que les molécules sont déjà excitées. Il se pourra que lorsque le photon vient frapper une molécule excitée, celle-ci, au lieu d'absorber une partie de l'énergie du photon, lui communique au contraire son surplus d'énergie de façon qu'après la collision la molécule ne tourne ou ne vibre plus. Le photon diffusé aura dans ce cas une énergie plus grande correspondant à  $h\nu + h\nu_m$ .

D'une façon générale, l'apparence spectrale de la lumière diffusée sera celle de la figure 1.

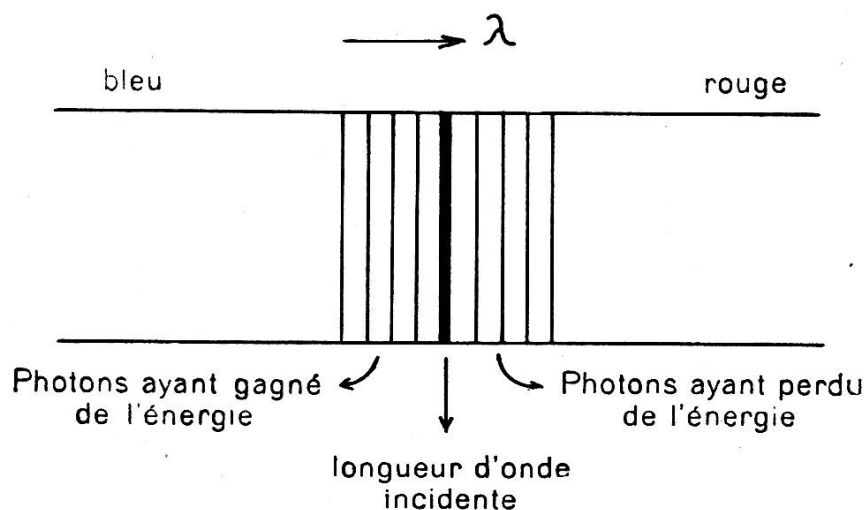


Fig. 1.

On observera donc autour de la ligne spectrale primaire une série de satellites. Et les mesures des distances en longueurs d'onde séparant la ligne primaire et les lignes Raman nous

indiqueront exactement les fréquences avec lesquelles la molécule peut vibrer. La lumière diffusée par effet Raman ne semble pas cohérente. Elle peut être polarisée. Cet effet, découvert expérimentalement par le physicien hindou Raman en 1928, avait été prévu théoriquement par Smekal en 1926.

### III. — IMPORTANCE DE L'EFFET RAMAN COMME MÉTHODE EXPÉRIMENTALE.

Les spectres lumineux émis par les molécules diatomiques sont aujourd'hui connus d'une façon complète. On a tiré de leur étude des renseignements très précis sur la structure de ces molécules, sur leur énergie de dissociation, sur les procédés par lesquels elles peuvent se dissocier, etc. Mais cette étude n'a pas été facile expérimentalement, car les spectres de rotation et de vibration tombent en général dans l'infra-rouge. On ne peut donc plus les photographier et les méthodes qu'il faut alors employer pour les déceler sont très peu sensibles. L'effet Raman, qui vient décaler ces spectres et les placer autour d'une ligne spectrale visible quelconque, est donc un gros progrès. Qui-conque s'est occupé de molécules diatomiques n'a pas manqué d'être frappé par la nature extrêmement complexe des spectres qu'elles émettent, complexité qui est fort bien extériorisée par les notations qu'il faut employer pour décrire ces spectres. Que sera-ce donc pour des molécules même faites de trois atomes seulement ? Or il arrive dans les spectres Raman que seules les fréquences fondamentales sont en général excitées, ce qu'on peut montrer théoriquement. Une molécule soustraira donc au photon incident suffisamment d'énergie pour sauter d'un niveau d'énergie vibratoire le plus bas au suivant, tandis que d'autres sauts ne se produiront pas. Si l'on veut, les harmoniques des vibrations seront absents. Les spectres Raman nous donneront donc immédiatement les fréquences des vibrations fondamentales des molécules. Nous verrons plus loin l'importance de cette connaissance.

Il est cependant une autre espèce de renseignements fournis par l'effet Raman, renseignements qui concernent par exemple



les relations entre molécules lorsqu'elles sont suffisamment rapprochées les unes des autres comme dans les liquides, ou encore les déductions de la mécanique statistique. Voyons maintenant quelques-uns de ceux-ci.

A. Demandons-nous tout d'abord quelle doit être l'intensité relative des lignes Raman qui se trouvent du côté des petites longueurs d'onde, c'est-à-dire qui correspondent à des photons diffusés d'énergies plus grandes que celle des photons incidents. Elles proviennent, comme nous l'avons dit, des collisions entre des photons primaires et des molécules excitées qui, au moment du choc, cèdent aux photons leur énergie d'excitation. Si les fréquences de la molécule sont  $\nu_1, \nu_2, \nu_3 \dots$ , les lignes Raman auront les fréquences  $\nu + \nu_1, \nu + \nu_2, \nu + \nu_3 \dots$ , etc., où  $\nu$  est la fréquence de la lumière incidente. Donc l'intensité de chacune de ces lignes sera proportionnelle au nombre de molécules de la substance diffusante qui se trouvent dans chaque état d'excitation  $\nu_1, \nu_2, \dots$  etc. Or la mécanique statistique nous donne des renseignements précis à ce propos. On peut, par le théorème de Boltzmann, calculer pour un corps en équilibre thermique la distribution des molécules sur chaque niveau d'énergie, c'est-à-dire le nombre de molécules ayant chacune des énergies  $\nu_1, \nu_2 \dots$ , etc. On trouve que le nombre des molécules correspondant à l'état  $\nu_i$  est donné par

$$N_{\nu_i} = A(\nu_i) e^{-\frac{h\nu_i}{KT}},$$

où  $A(\nu_i)$  est une quantité indépendante de la température,  $K$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température absolue. L'étude des spectres Raman à différentes températures a bien vérifié cette relation, c'est-à-dire a vérifié le théorème fondamental de la mécanique statistique, ce qui est d'une importance certaine.

B. Nous avons vu que les énergies permises de vibrations  $E'_v, E''_v$ , etc., sont beaucoup plus séparées les unes des autres que les niveaux d'énergie de rotation. Donc dans un spectre d'émission, les lignes spectrales correspondant à une transition



entre deux états vibratoires sont suivies d'autres lignes très rapprochées provenant de transitions entre deux états de rotation. Ce sont ces lignes secondaires de rotation qui donnent l'apparence de bandes lumineuses aux spectres moléculaires, lorsque le spectroscopie employé n'est pas très dispersif. De la même façon, si les molécules peuvent tourner librement, les lignes Raman seront diffuses, étalées par ces rotations, car le photon incident pourra céder suffisamment d'énergie pour mettre les molécules à la fois en vibration et en rotation. En comparant les spectres Raman de l'eau et de la glace, on s'aperçoit que les lignes de la glace sont beaucoup plus nettes que celles de l'eau. C'est bien là l'effet que nous attendions puisque dans le cristal de glace les molécules ne peuvent plus tourner.

On remarque ce même effet de l'amincissement des raies Raman de l'eau lorsqu'on dissout dans celle-ci une quantité suffisante de  $\text{HNO}_3$  par exemple. Les molécules d'eau qui sont des dipôles électriques sont alors fixées par le champ électrique des ions de l'électrolyte et ne peuvent plus tourner.

C. Suivant l'état gazeux ou liquide dans lequel se trouvent les molécules, on observe des fréquences de vibration un peu différentes, comme on devait s'y attendre. Dans le liquide, les champs de force qui entourent les molécules doivent pénétrer dans les molécules voisines et avoir une influence certaine sur leurs mouvements internes. L'étude théorique de ces questions n'a pas encore été faite et une investigation systématique de ces influences n'a pas non plus été entreprise. Cependant, pour donner une idée de l'ordre de grandeur de ces effets, nous avons réuni dans la table I les mesures effectuées sur certaines molécules:

TABLE I.

*Fréquence de vibration des molécules à l'état liquide et gazeux.*

	HCl	NH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) { liquide . . .	2885	3334	2915
{ vapeur . . .	2780	3298	2908

L'intensité des lignes correspondant aux différents modes vibratoires change aussi avec la concentration, et il semble qu'il y ait là un champ d'étude considérable.

Ces trois exemples suffiront à montrer l'importance expérimentale de l'effet Raman et cependant, comme nous l'avons dit plus haut, son champ d'application principal concerne les vibrations et la structure des molécules complexes.

#### IV. — STRUCTURE DES MOLÉCULES COMPLEXES.

Nous avons vu que les lignes du spectre Raman nous indiquent la fréquence avec laquelle les molécules peuvent vibrer. Pour pouvoir déduire de cette observation des renseignements précis sur la structure des molécules, il faudrait savoir à quelle sorte de vibration ces fréquences se rapportent.

La molécule de  $\text{SO}_2$ , par exemple, donne trois fréquences: 525, 1145 et 1334  $\text{cm}^{-1}$ . (Les fréquences données ici comme dans la table I sont mesurées en  $\text{cm}^{-1}$  plutôt qu'en  $\text{sec}^{-1}$ , dimension des  $\nu$  dont nous avons parlé plus haut; ces fréquences sont définies par  $\nu (\text{cm}^{-1}) = \frac{\nu (\text{sec}^{-1})}{c}$ , ou  $c$  est la vitesse de la lumière; on préfère ces dimensions car elles donnent des nombres qui ne sont pas trop grands tandis qu'on aurait pour une fréquence 1000 en  $\text{cm}^{-1}$  une fréquence  $3.10^{13} \text{sec}^{-1}$ ).

On peut voir que les vibrations possibles sont les suivantes:

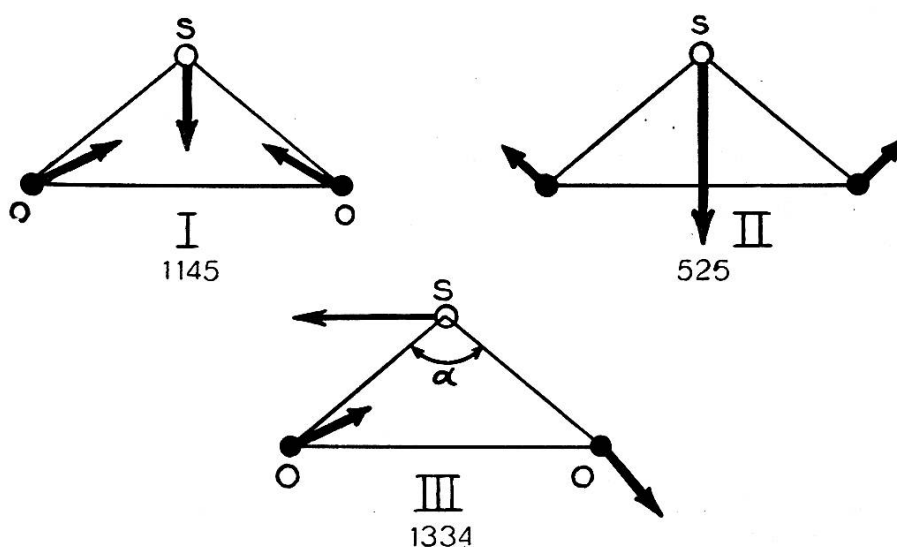


Fig. 2.

Comment peut-on alors attribuer la fréquence 525 à la vibration II ? Différentes règles théoriques viennent à notre secours pour nous aider à reconnaître les vibrations. Il y a premièrement l'intensité relative des lignes Raman, qui nous permet de tirer certaines conclusions. Dans les spectres d'absorption des molécules (spectres se trouvant en général dans l'infrarouge), les vibrations symétriques ne jouent aucun rôle et cela pour certaines raisons analogues aux règles de sélection des spectres atomiques. Dans les spectres Raman, ce sont au contraire ces vibrations inactives qui sont le plus fortement excitées. Les lignes Raman de grande intensité devront donc correspondre à des vibrations symétriques. D'autre part, la théorie prédit exactement pour les différentes vibrations l'état de polarisation de la lumière. L'observation de cette polarisation permettra de nouveau une différenciation. On arrive ainsi petit à petit à éliminer des interprétations possibles celles qui sont fausses.

Quoique la molécule vibre comme un tout, on a remarqué que certaines fréquences se retrouvaient approximativement dans un grand nombre de molécules qui n'avaient de semblables que certaines combinaisons, certaines liaisons, comme par exemple la liaison d'un atome d'hydrogène avec un atome de carbone. On a donc pu de cette façon attribuer, par comparaison, la fréquence observée à une liaison déterminée. La table II montre la fréquence d'une vibration correspondant à  $C = O$  dans différents corps, tandis que la table III se rapporte à la vibration  $C - H$ .

TABLE II.

*Fréquence de la vibration  $C = O$ .*

	<i>v</i>
$H_3C \cdot CO \cdot OH$ . . . . .	1669
$H_3C \cdot CO \cdot C_6H_5$ . . . . .	1679
$H_3C \cdot CO \cdot H$ . . . . .	1716
$H_3C \cdot CO \cdot OCH_3$ . . . . .	1740
$H_3C \cdot CO \cdot Br$ . . . . .	1809
$H \cdot CO \cdot OH$ . . . . .	1647
$H \cdot CO \cdot NH_2$ . . . . .	1670
$Cl \cdot CO \cdot Cl$ . . . . .	1810

TABLE III.

*Fréquence de la vibration C — H.*

H . CO . CCl <sub>3</sub> . . . . .	2867
H . CO . NH <sub>2</sub> . . . . .	2882
H . CO . OH . . . . .	2951
Cl <sub>3</sub> C . CHCl <sub>2</sub> . . . . .	2985
HC . Cl <sub>3</sub> . . . . .	3018
H . C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	3050
H . C ≡ N . . . . .	3213
HC ≡ CH . . . . .	3320

Comme on le voit, ce n'est qu'en première approximation qu'on peut parler d'une vibration de liaison, puisque sa fréquence ne reste pas constante. On voit aussi dans ces tables combien le reste de la molécule vient affecter la fréquence de la vibration. Ce mode de représentation est cependant utile, car il permet de se représenter l'allure générale des vibrations d'une molécule simple.

Pour expliquer cette simplicité relative, on a introduit la notion de force de valence et de vibration de valence, par

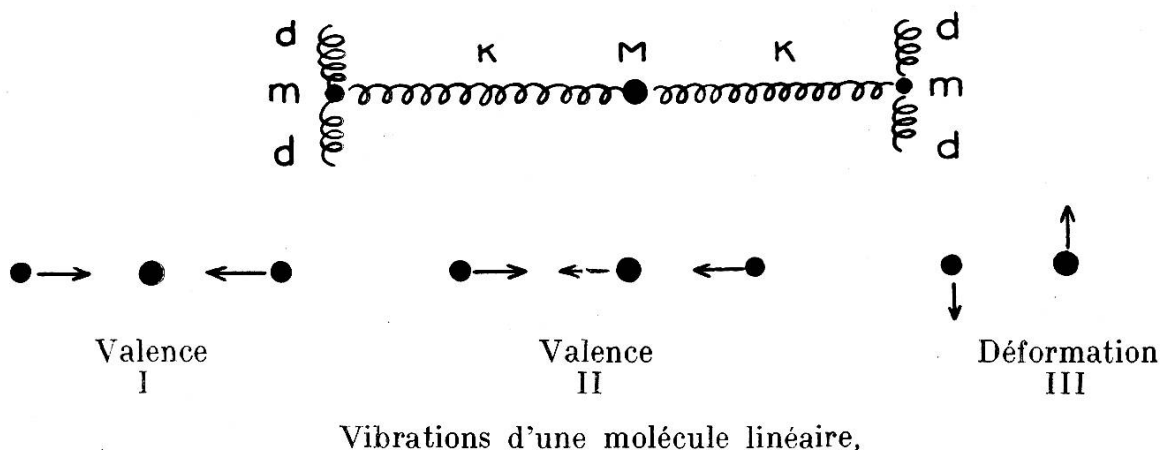


Fig. 3.

opposition aux forces de déformation et aux fréquences qui y correspondent. Une vibration de valence est une vibration qui a lieu dans la direction même de cette valence, tandis qu'une déformation est perpendiculaire à celle-ci. Comme, en général,

l'amplitude des vibrations fondamentales est petite, on a pu les considérer comme harmoniques, c'est-à-dire dues à des forces de restitution purement élastiques, ce qui simplifie le problème considérablement et permet certains calculs simples. Prenons par exemple une molécule triatomique qu'on sait être linéaire grâce au fait qu'elle ne possède pas de moment électrique comme  $\text{CO}_2$  ou  $\text{CS}_2$ . Supposons donc un atome central de masse  $M$  et deux autres atomes de masse  $m$  placés de part d'autre du premier. On suppose que deux ressorts de constante  $k$  ( $k$  en  $\frac{\text{dynes}}{\text{cm}}$  étant la force nécessaire pour produire une déformation de ressort de 1 cm) lient les atomes extrêmes à l'atome central, et que deux autres ressorts de constante  $d$  empêchent les déformations latérales.

La théorie des petites oscillations permet de calculer qu'on doit avoir dans ce cas trois vibrations dont deux de valence et une de déformation, dont les fréquences sont:

$$\begin{aligned} \text{I: } \quad \nu_1 &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{k \frac{4}{m}}, & \text{II: } \quad \nu_2 &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{k \frac{M+2m}{Mn}} \\ \text{et} \quad \text{III: } \quad \nu_3 &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{d \frac{M+2m}{Mn}}. \end{aligned}$$

Comme  $\nu_1$  est une vibration symétrique, elle sera la plus intense, ce qui permettra de la reconnaître. D'autres vérifications sont encore possible, puisque  $\frac{\nu_2}{\nu_1} = \sqrt{\frac{M+2m}{M}}$  d'une façon approchée, en certu de la nature approximative de notre calcul. La table IV nous montre les résultats expérimentaux du spectre Raman de  $\text{CO}_2$  et  $\text{CS}_2$ .

TABLE IV.

*Fréquences de vibrations de molécules linéaires.*

	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\frac{\nu_2}{\nu_1}$	$\sqrt{\frac{M+2m}{M}}$
$\text{CO}_2$ . . . .	1330	2350	680	1.77	1.91
$\text{CS}_2$ . . . .	655	1470	745	2.24	2.51

Si la molécule n'avait pas été linéaire, mais avait eu la forme d'un triangle, on aurait eu  $\frac{\nu_2}{\nu_1} = \sqrt{\frac{M + 2m \sin^2 \alpha}{M + 2m \cos^2 \alpha}}$ , ce qui aurait permis de calculer l'angle  $\alpha$  entre les lignes de valence des deux atomes extrêmes à l'état d'équilibre. C'est ainsi qu'on a obtenu les résultats de la table V.

TABLE V.  
*Structure des molécules triatomiques.*

Molécule	$\alpha$
O = C = O . . . . .	180°
S = C = S . . . . .	180°
H — S — H . . . . .	90°
O = S = O . . . . .	120°

Une fois qu'on a reconnu telle fréquence comme appartenant à telle vibration, on peut calculer la constante du ressort, c'est-à-dire la force élastique qui joint les différents atomes d'une molécule.

On obtient de cette façon les résultats contenus dans les tableaux VI et VII.

TABLE VI.  
*Forces de valence (k) et de déformation (d).*

Molécule	$k.10^{-5} \frac{\text{dynes}}{\text{cm}}$	$d.10^{-5} \frac{\text{dynes}}{\text{cm}}$
O = C = O . . . . .	13.7	1.2
S = C = S . . . . .	6.9	1.5
O = S = O . . . . .	9.6	1.6
H — S — H . . . . .	3.9	0.2

TABLE VII.  
*Forces de valence (k).*

Liaison	$k.10^{-5} \frac{\text{dynes}}{\text{cm}}$	Liaison	$k.10^{-5} \frac{\text{dynes}}{\text{cm}}$
C — H . . . . .	5.02	C — C . . . . .	4.40
N — H . . . . .	6.39	C — N . . . . .	4.53
O — H . . . . .	6.72	C — O . . . . .	5.05
Cl — H . . . . .	4.38	H — H . . . . .	5.38
C = C . . . . .	11.0	C ≡ C . . . . .	14.82
C = O . . . . .	11.7	C ≡ N . . . . .	19.23
O = O . . . . .	11.4	C ≡ O . . . . .	18.83
		N ≡ N . . . . .	23.11

Ces tables sont intéressantes par le fait qu'elles nous montrent que l'idée en somme simpliste des chimistes (que du reste nous avons faite nôtre pour poursuivre nos calculs) pensant aux valences comme à des ressorts liant les atomes, n'est pas une mauvaise approximation. On voit dans ces tables VI et VII que la force de ces ressorts dépend des atomes qu'ils réunissent, mais que, malgré tout, une double valence est toujours plus forte qu'une valence unique et que, de même, le ressort représentant une triple valence est plus rigide que celui d'une double liaison.

Il est tout à fait remarquable qu'avec des hypothèses aussi simples (et même fausses puisqu'il ne faut pas oublier que la molécule vibre comme un tout), on arrive à des résultats aussi concordants:

#### V. CONCLUSIONS.

Nous avons tâché de donner, dans ces quelques pages, une idée de la puissance expérimentale de la méthode de Raman. Il est bien évident que nous avons passé sous silence beaucoup de faits expérimentaux qui auraient mérité d'être cités dans une étude plus complète. Les structures de molécules beaucoup plus compliquées encore que  $\text{CS}_2$  ou  $\text{SO}_2$  ont déjà été débrouillées; les recherches sur les spectres Raman des molécules diatomiques sont venues apporter de nouvelles confirmations à propos de leur structure. Il semble aussi aujourd'hui que l'étude de la polarisation de la lumière diffusée par effet Raman doive nous apporter des idées nouvelles sur l'interaction de la lumière avec la matière.

Toutefois je ne voudrais pas terminer cet exposé sans citer quelques sources bibliographiques dans lesquelles j'ai puisé tous les renseignements contenus ici. Tout d'abord, le livre de KOHLRAUSCH: *Smekal Raman Effekt*, Springer, Berlin (1931); l'article de DADIEU et KOHLRAUSCH, *Phys. Zeit.*, 33, 165 (1932); l'article de PLACZEK, *Leipziger Vorträge*, 1931.

---