

50376
1965
67

50376
1965
64

UNIVERSITE DE LILLE
FACULTE DES SCIENCES

Mémoire

pour l'obtention du

Diplôme d'Etudes Supérieures



ETUDE D'UNE CELLULE A PASSAGES MULTIPLES POUR LA
SPECTROSCOPIE RAMAN DES GAZ

par

André CHAPPUT

Jury :

M. HEUBEL	Président
M. LUCQUIN	Examinateurs
M. DELHAYE	

Date de soutenance, Lille le, **20.11.1965.**

SCD LILLE 1



D 030 272007 4

50376
1965
67

50376
1965
67

UNIVERSITE DE LILLE
FACULTE DES SCIENCES

Mémoire
pour l'obtention du
Diplôme d'Etudes Supérieures



ETUDE D'UNE CELLULE A PASSAGES MULTIPLES POUR LA
SPECTROSCOPIE RAMAN DES GAZ

par

André CHAPPUT

Jury :

M. HEUBEL	Président
M. LUCQUIN	} Examineurs
M. DELHAYE	

Date de soutenance, Lille le, 20.11.1965.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie Raman à l'Institut de Chimie de Lille, sous la direction de M.DELHAYE, Professeur à la Faculté des Sciences de Lille.

Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour sa bienveillante attention et ses nombreux encouragements.

Je tiens aussi à remercier le personnel technique du Laboratoire pour son étroite collaboration.

ETUDE D'UNE CELLULE A PASSAGES MULTIPLES POUR LA
SPECTROSCOPIE RAMAN DES GAZ

INTRODUCTION

L'étude à haute résolution du spectre de diffusion Raman présente un grand intérêt car elle donne des renseignements sur la structure des molécules : moment d'inertie, distance internucléaire, angle de liaison, symétrie de la molécule.

Cependant l'enregistrement de spectres de gaz présente des difficultés, car l'intensité de la lumière diffusée dans un milieu homogène croît en première approximation avec la densité du milieu. Etant donné la faible densité des gaz, plusieurs dispositifs ont été proposés afin d'augmenter cette intensité : Par exemple Wood (1) utilisait un tube de verre de 5 cm de diamètre et de 150 cm de long, comportant une fenêtre à une extrémité pour observer la lumière diffusée. Le tube était illuminé par une lampe droite à Hg et l'ensemble tube et lampe était complètement entouré par un réflecteur en aluminium poli pour former un four à lumière. Les raies 4047 et 4358 Å⁰ étaient utilisées comme excitatrices.

Malgré le grand volume de ce tube, les spectres n'ont pu être obtenus qu'en quelques dizaines d'heures.

Plus tard Kerby, Smith et Bonner (2) augmentent l'intensité en multipliant le nombre de lampes et en utilisant des réflecteurs elliptiques.

Une autre technique proposée par Rasetti (3) consiste à utiliser des gaz sous des pressions de 10 à 15 atm. en excitant^{PAR} la raie de résonance 2536 Å⁰ du mercure, il bénéficiait de la loi de diffusion en $1/\lambda^4$ et réabsorbait cette raie dans la vapeur de

mercure. Il obtenait les raies les plus fortes du spectre de l' H_2 sous 12 atm. en 40 heures.

Une quatrième méthode, qui nous a paru la plus intéressante consiste à allonger le parcours des rayons lumineux dans le gaz sans en augmenter le volume. En effet, si l'on néglige l'absorption, dans un milieu homogène uniformément éclairé, l'intensité de la lumière diffusée dans une direction donnée est proportionnelle à la longueur du trajet optique dans le milieu diffusant. Sur ce principe nous avons réalisé un appareil à passages multiples, d'une capacité de 9 litres environ, qui augmente l'intensité de la lumière diffusée jusqu'à une valeur proche de celle que l'on observe avec les montages classiques pour l'étude des liquides.

Le présent mémoire comprendra 5 chapitres.

- 1) Rappel sur la structure des raies de vibration et de rotation.
- 2) Principe du passage multiple .
- 3) Description de l'appareil.
- 4) Réglage optique de la cuve à passages multiples.
- 5) Exemples de spectres.

Chapître I

RAPPEL SUR LA STRUCTURE DES RAIES DE VIBRATION ET DE
ROTATION DE LA MOLECULE

A.- NOMBRE DE DEGRES DE LIBERTE -.

C'est le nombre de paramètres qu'il est nécessaire de fixer pour définir une configuration de la molécule. Si une molécule a n atomes la position de chacun d'eux étant déterminée par 3 coordonnées, il faut $3n$ paramètres pour définir la forme et la position de la molécule. Parmi ces $3n$ paramètres il en est 3 qui font intervenir une éventuelle translation et 3 autres qui font intervenir une éventuelle rotation (2 si la molécule est linéaire). Il y aura $3n - 6$ degrés de liberté pour une molécule quelconque et $3n - 5$ pour une molécule linéaire.

B.- MOUVEMENT DE VIBRATION D'UNE MOLECULE DIATOMIQUE . - (4)

La conception la plus simple envisagée pour le mode de vibration d'une molécule diatomique est que ses atomes vibrent harmoniquement autour de leur position d'équilibre. La force qui attire ou repousse ces atomes est pour un atome de masse m_1 :

$$F = \frac{m_1 d^2 r_1}{dt^2} = - K (r - r_e)$$

et pour un atome de masse m_2 :

$$F = \frac{m_2 d^2 r_2}{dt^2} = - K (r - r_e)$$

r est la distance entre les deux atomes.

r_1 et r_2 la distance entre les atomes et le centre de gravité.
 r_e la distance entre chaque atome et leur position d'équilibre.

On en déduit :

$$\frac{m_2 \cdot m_1}{m_1 + m_2} \frac{d^2 r}{dt^2} = -K (r - r_e)$$

ou :

$$-K (r - r_e) = \mu \frac{d^2 r}{dt^2} \quad \text{avec} \quad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

La fréquence de vibration est donnée par :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

Si l'énergie potentielle des deux atomes est $V = \frac{1}{2} K (r - r_e)^2$
 et E l'énergie totale, l'équation décrivant le mouvement des particules est :

$$\frac{d^2 \psi}{d(r - r_e)^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left(E - \frac{1}{2} K (r - r_e)^2 \right) \psi = 0$$

Les solutions n'existent que pour certaines valeurs de E.

$$E(v) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right) = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

v est le nombre quantique de vibration, il peut prendre différentes valeurs 0, 1, 2. Si nous exprimons ces niveaux d'énergie en nombre d'ondes (en divisant par hc) nous obtenons :

$$G(v) = \frac{E(v)}{hc} = \frac{\nu}{c} \left(v + \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

$\frac{\nu}{c}$ est généralement désigné par ω .

$$G(v) = \omega \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

La règle de sélection pour les nombres quantiques de vibration est :

$$\Delta v = \pm 1$$

donc :

$$\nu = G \left(v + \frac{1}{2} \right) - G(v) = \omega$$

Les niveaux d'énergie de vibration de la molécule sont également espacés. Les transitions permises vont donner la même fréquence. Il en résulte que la raie Raman Stokes ou antistokes est unique.

C.- MOUVEMENT DE ROTATION DE LA MOLECULE -. (4).

1) D'après la théorie quantique, l'émission d'un quantum de lumière provient d'une transition entre deux niveaux d'énergie. Le nombre d'onde du quantum émis ou absorbé est $\nu = \frac{E'}{hc} - \frac{E''}{hc}$ ou E' et E'' sont les énergies de rotation dans les niveaux supérieurs et inférieurs respectivement.

$$E = \frac{h^2 j(j+1)}{8\pi^2 I}$$

est la différence entre deux niveaux d'énergie E' et E'' .

$$F(j) = \frac{E}{hc}$$

est le terme de rotation en cm^{-1} .

On en déduit :

$$F(j) = \frac{h}{8\pi^2 Ic} j(j+1) = B j(j+1) \quad (1)$$

avec :

$$B = \frac{h}{8\pi^2 Ic}$$

La règle de sélection pour la rotation est $\Delta J = 0, \pm 2$.
L'intensité des transitions de rotation dépend de la variation de la polarisabilité pendant la rotation.

2) Le spectre Raman de rotation comporte une série de raies autour d'une raie fixe $\Delta J = 0$ (fig.1). Pour les transitions ΔJ ne peut être que positif, il est défini par $j' - j''$ ou j' représente le plus haut niveau et j'' le plus bas. Donc seul $j = +2$ peut être considéré. Nous obtenons deux séries de raies car le niveau le plus haut peut être le stade initial aussi bien que le niveau le plus bas.

Le premier cas (transition $j \rightarrow j + 2$) donne un déplacement vers les grandes longueurs d'ondes (stokes). Le second cas ($j + 2 \rightarrow j$) donne un déplacement vers les courtes longueurs d'ondes (antistokes).

En utilisant la formule (1) nous obtenons la grandeur du déplacement en fréquence :

$$\begin{aligned}\Delta\nu &= F(j+2) - F(j) = B(j+2)(j+3) - Bj(j+1) \\ &= 4Bj + 6B = 4B\left(j + \frac{3}{2}\right)\end{aligned}$$

Nous avons une série de raies raman équidistantes de chaque côté de la raie fixe $\Delta j = 0$. Les séries de raies de rotation ayant $j = +2$ sont appelées les branches S. Les symboles S R Q P et O sont utilisés pour les branches ayant $j = +2, 1, 0, -1, -2$. L'écart constant entre les raies est $4B$ et l'écart entre la première raie et la raie fixe est une fois et demi plus grand.

stokes

anti stokes

J

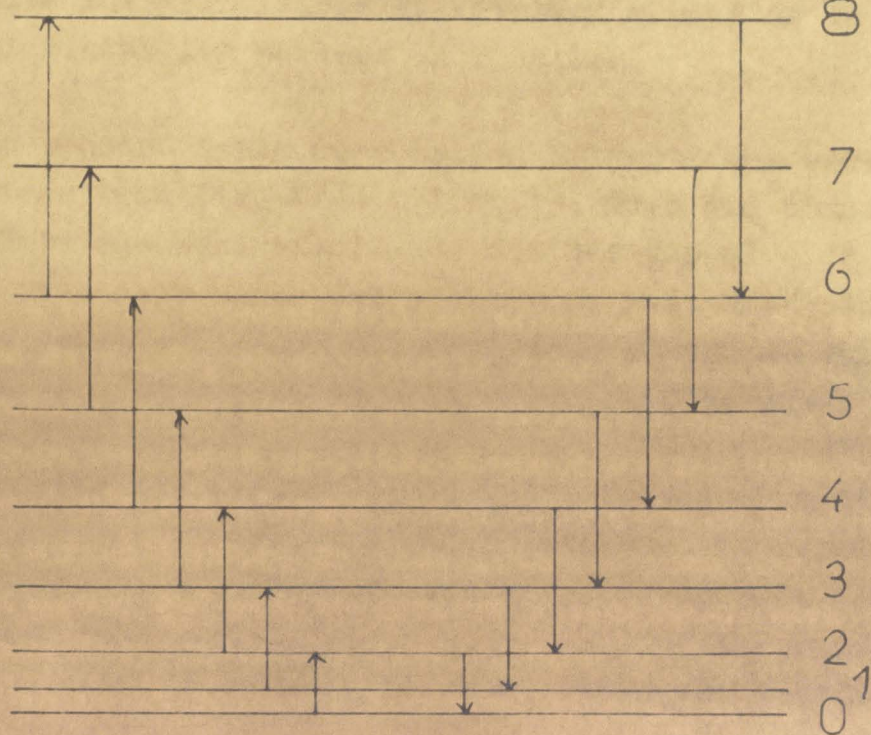


fig 1



Chapitre II

PRINCIPE DE LA CELLULE A GAZ A PASSAGES MULTIPLES

Un tube conventionnel utilise seulement une faible partie de la lumière diffusée, ceci apparaît dans la figure 2.

La fenêtre de sortie du tube est soit placée contre la fente du spectrographe, soit projetée à une certaine distance et la fente considérée est alors l'image conjuguée de la fente du spectrographe sur la fenêtre du tube. Considérons une molécule P et l'angle solide α qui est nécessaire à l'illumination correcte du collimateur. Cette molécule diffuse dans toutes les directions, mais seul un petit faisceau lumineux limité par la surface de la fente entrera dans le spectrographe.

Nous avons vu que l'intensité croît avec la longueur du trajet de la lumière diffusée. Si nous plaçons un miroir concave à l'arrière de la cuve, nous augmenterons le trajet vu par le spectrographe. Ce dernier voit maintenant deux faisceaux (fig.3) : le faisceau directement émis par la molécule et le faisceau réfléchi par le miroir C provenant de l'image virtuelle P' de la molécule.

On peut aller plus loin encore et récupérer une partie de la lumière émise vers l'avant ~~est~~ perdue car elle sort de l'angle solide vu par le spectrographe. Si nous plaçons de chaque côté de cette fente des miroirs semi-circulaires A et B convenablement orientés, la lumière pourra être réfléchie vers l'arrière de la cuve, elle sera reprise par le miroir C et dirigée vers la fente (fig.4).

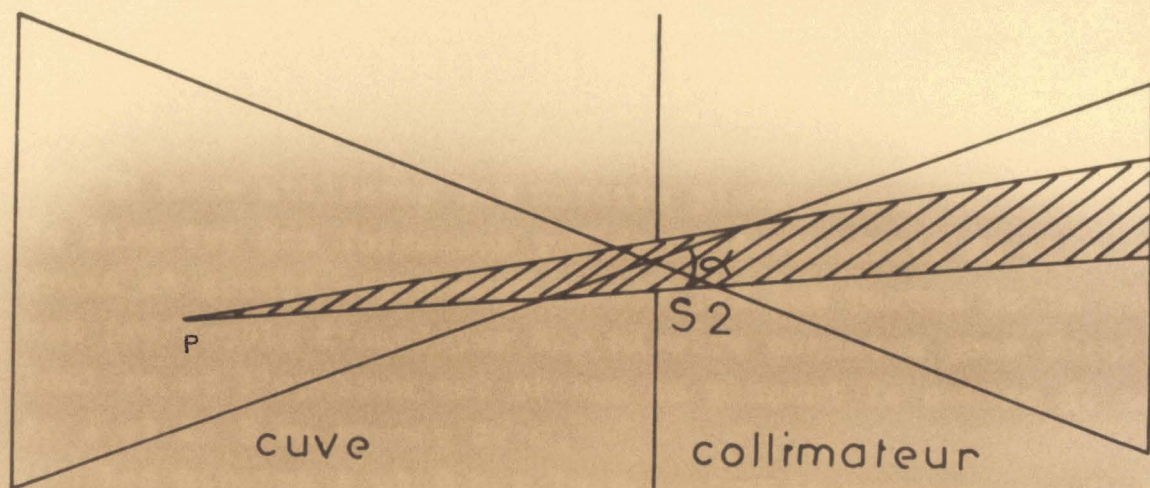


fig 2

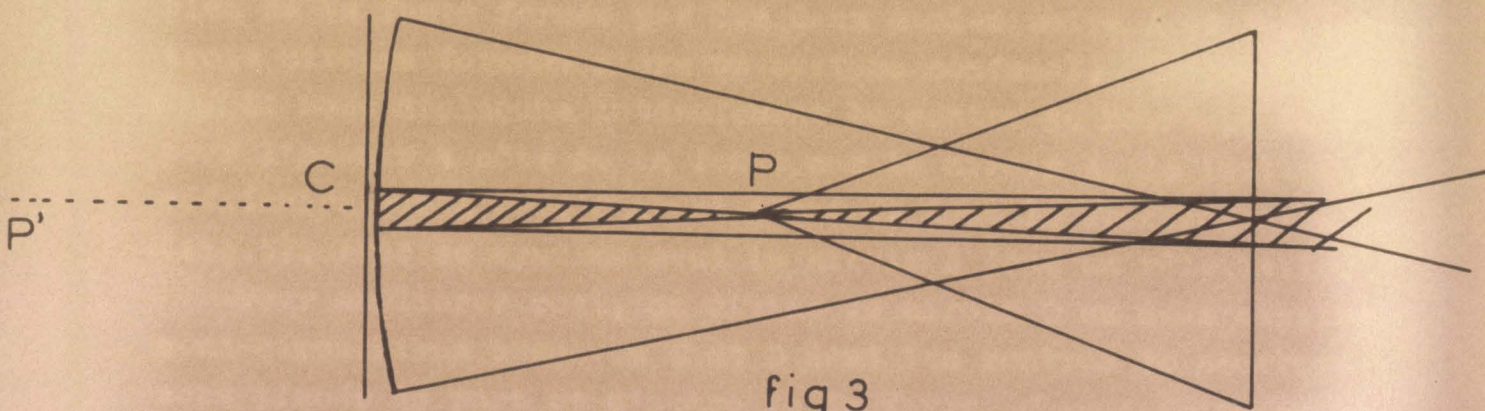


fig 3

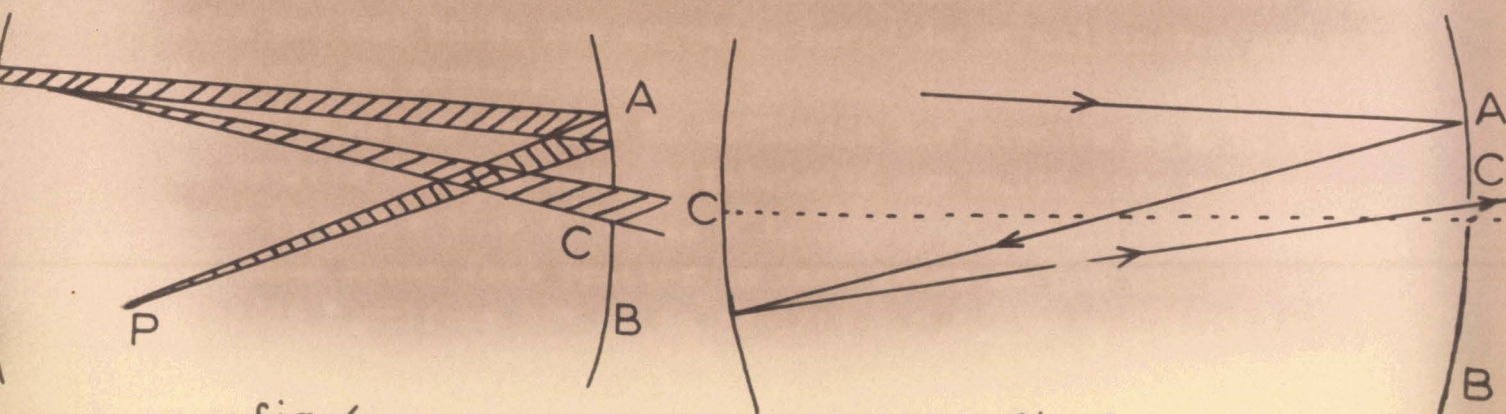


fig 4

fig 5

Si nous utilisons des miroirs plans, après quelques réflexions, le diamètre des faisceaux réfléchis deviendrait de plus en plus grand et serait rapidement limité par les parois de la cuve. Il est préférable d'employer des miroirs concaves pour focaliser la lumière et l'optimum est obtenu en plaçant le centre de courbure de A et de B au sommet de C.

Les miroirs A et B ont leurs centres de courbure confondus, nous pouvons les assimiler à un miroir unique percé d'une fente selon un diamètre. D'autre part pour assurer une focalisation convenable, il faut que le centre de courbure de C se trouve dans le plan de la fente formée par les deux demi-miroirs A et B ; les trois miroirs formant alors un système confocal.

Si nous déplaçons latéralement le centre de courbure de C pour l'amener à côté de la fente sur le miroir A, la lumière se réfléchira sur A puis C avant d'entrer dans le spectrographe (fig.5). Avec ce système seul le miroir A joue un rôle utile.

Pour améliorer ceci, on divise le miroir C en deux miroirs semi-circulaires concaves C et D dont les centres de courbure sont placés de part et d'autre de la fente. Chaque faisceau se réfléchit sur A, D, B et C alternativement (fig.6).

Notre réalisation comporte trois miroirs sphériques seulement : deux miroirs semi-circulaires C et D et un miroir circulaire unique, dont les deux moitiés réfléchissantes A et B sont séparées par une bande non argentée large de un millimètre qui sert de fente de sortie.

Si R est le facteur de réflexion des miroirs et n le nombre de trajets dans la cuve, l'intensité est multipliée par le facteur $(1 + R + R^2 + R^3 + \dots R^n)$.

Nous avons fait traiter la face avant de nos miroirs par le procédé "Amplivex 98" de la Société M.T.O., ce qui leur donne

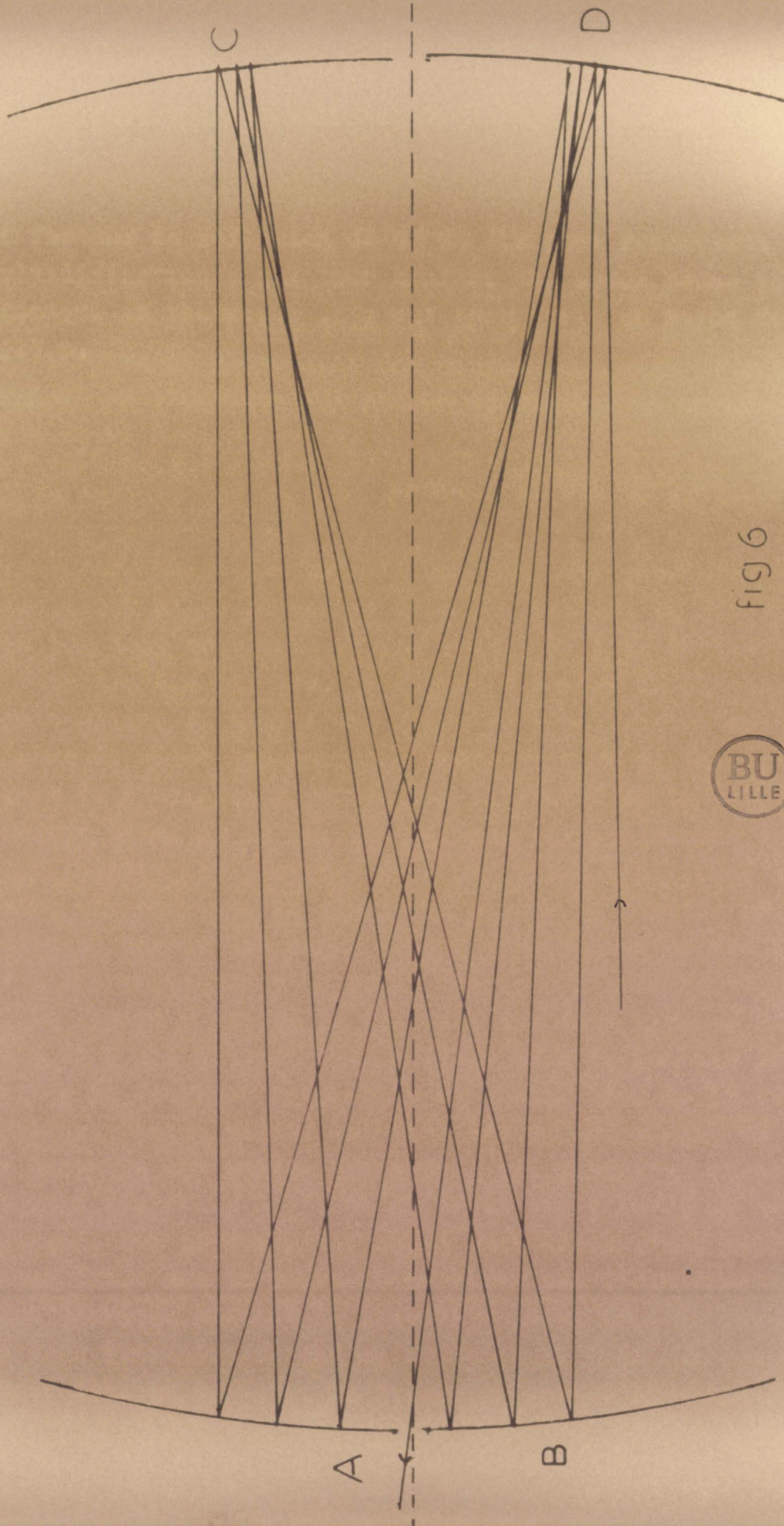


fig 6



un facteur de réflexion de 98 %. Ils sont recouverts d'une couche multidiélectrique qui leur confère une assez bonne résistance chimique et thermique .Ils ont tous trois un rayon de courbure de 1,17 m.

-oOo-

Chapître III

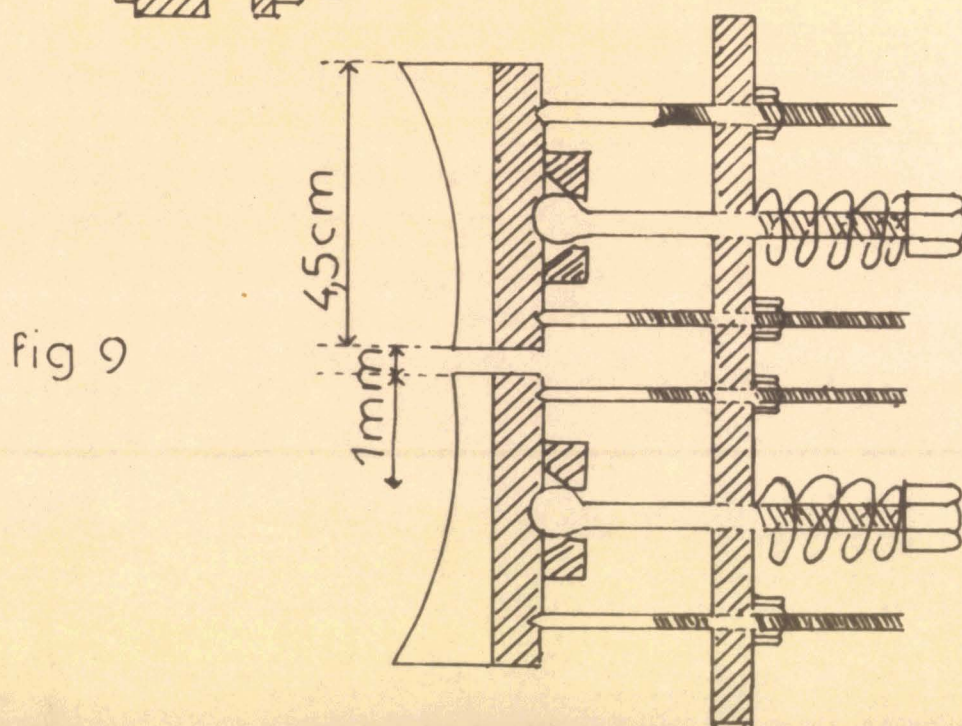
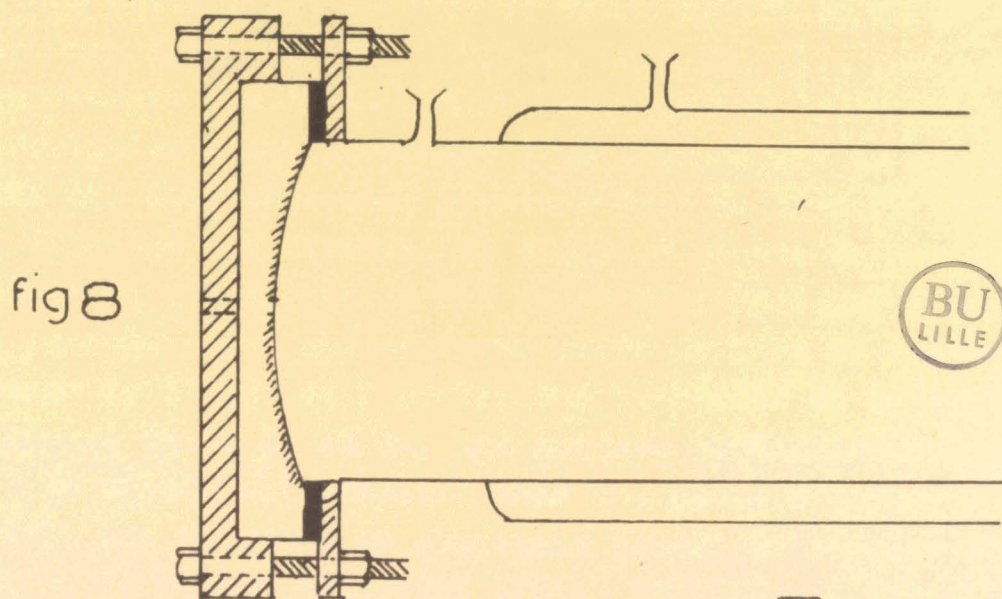
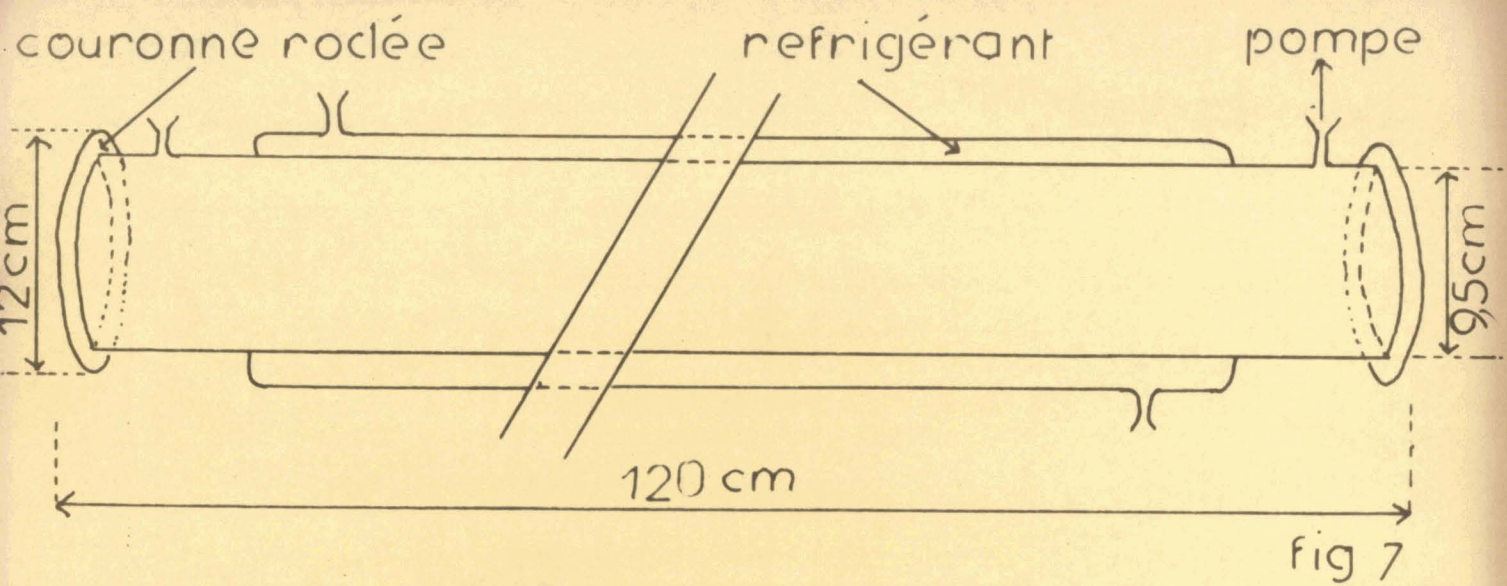
DESCRIPTION DE L'APPAREIL

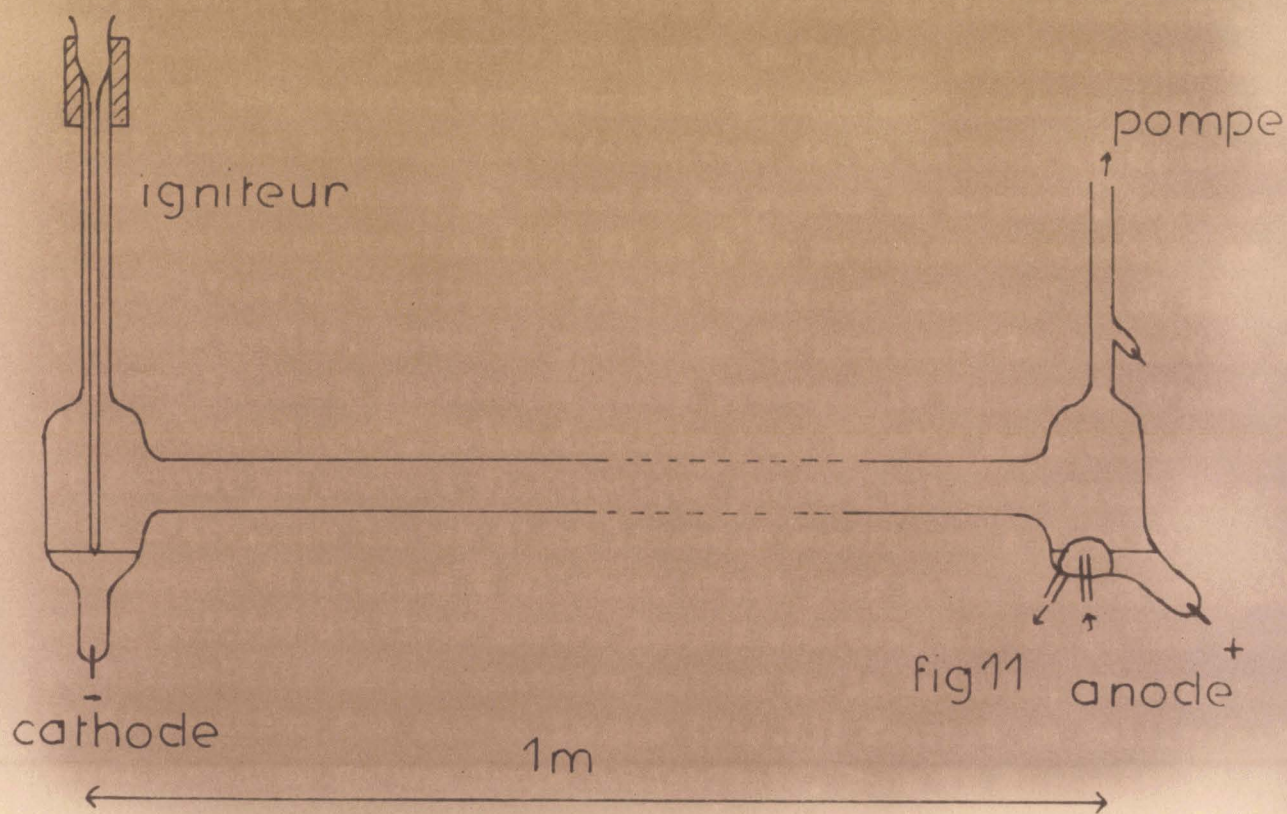
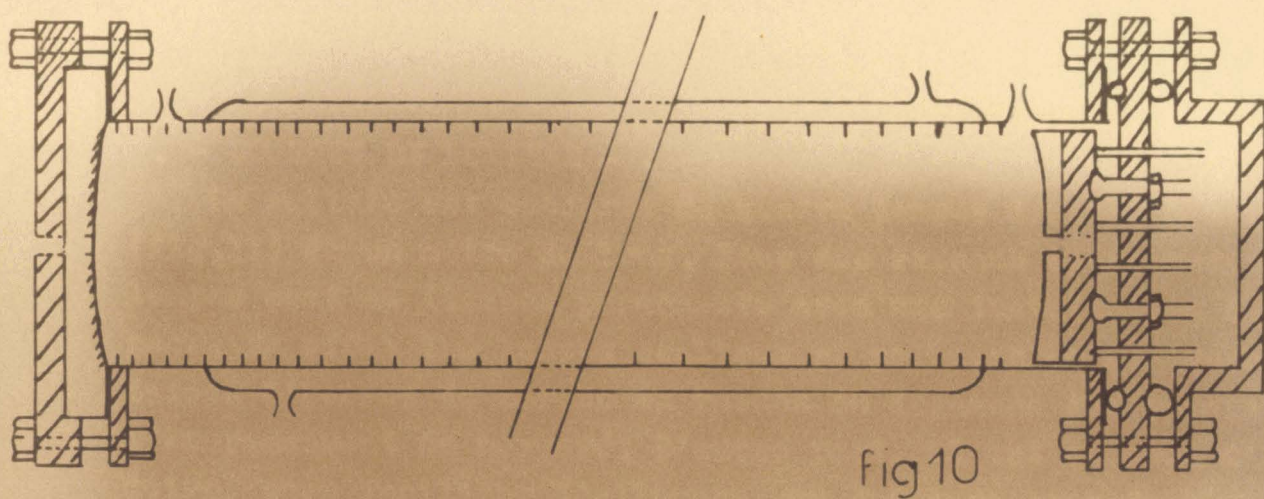
1. - CELLULE A PASSAGES MULTIPLES - .

La cellule est un tube de verre de 120 cm de long et d'un diamètre intérieur de 9,5 cm (fig.7). Elle est maintenue à température constante grâce à une jaquette parcourue par une circulation d'eau provenant d'un thermostat. La cellule se termine par deux couronnes planes rodées de 1 cm de large permettant la fixation des miroirs. La figure 8 montre la disposition du miroir unique A, muni d'une fente de 1 millimètre non métallisée. Il possède aussi une couronne rodée de 1 cm de large, ce qui permet de l'appliquer contre une extrémité de la cellule. Il a un diamètre total de 12 cm, une surface réfléchissante de 9,5 cm.

Le miroir est encastré dans une pièce métallique qui se visse contre une couronne en aluminium placée de l'autre côté des bords rodés. Le miroir est ainsi plaqué étroitement contre la cellule par l'intermédiaire d'un joint torrique d'étanchéité.

La figure 9 montre la fixation des deux miroirs semi-circulaires C et D qui doivent être mobiles afin de pouvoir placer leurs centres de courbure respectifs de chaque côté de la fente du miroir A. Chaque miroir est fixé contre une plaque en aluminium sur laquelle est montée une rotule qui permet au miroir de pivoter. Ils sont réglables à l'aide de trois vis placées au sommet du triangle. Ces pièces métalliques sont elles-mêmes solidaires d'une plaque fixée sur la couronne de verre par l'intermédiaire d'un joint torrique suivant le procédé employé pour le premier miroir. Ces deux demi-miroirs ont un diamètre de 9 cm car ils doivent entrer dans la cellule. La figure 10 montre l'ensemble cuve-miroirs.





2. - SOURCES DE LUMIERE - .

La cellule est entourée de quatre lampes droites à mercure (fig.11) de un mètre de long. Pour des raisons de commodité, les lampes sont en liaison permanente avec une installation de pompage. En effet les lampes scellées se polluent en quelques centaines d'heures de marche en raison du dégazage des parois et de l'encrassement du mercure. D'autre part, il est commode d'introduire, pour faciliter l'allumage, un gaz rare sous faible pression qu'on élimine par pompage.

Les lampes sont reliées par l'intermédiaire de 4 robinets et d'une nourrice à une pompe secondaire à diffusion de mercure amorcée par une pompe à palettes (fig.12). Les robinets permettent de couper le pompage des lampes pendant l'allumage ou d'isoler pendant quelques instants des lampes en cours de fonctionnement.

Chaque lampe comporte une anode refroidie par circulation d'eau et une cathode dans laquelle plonge un "igniteur isolé". Avant chaque allumage un préchauffage de la cathode et du corps de la lampe augmente la pression de vapeur du mercure. Lorsque la lampe est sous tension (150 V) et à la pression convenable, on allume l'arc en appliquant sur "l'igniteur" une impulsion de quelques Kvolts. Entre la pointe de "l'igniteur" et la surface du mercure le champ électrique élevé provoque la formation d'une "tache cathodique". Cette dernière joue le rôle de cathode chaude et fournit un courant électronique intense qui entretient le régime d'arc. Des lampes d'une longueur supérieure à 1,50 m deviennent difficiles à allumer. C'est pour cette raison que nous avons préféré utiliser quatre lampes courtes, plutôt qu'une lampe hélicoïdale unique enroulée autour de la cellule. D'autre part la disposition des quatre lampes (fig.13) fournit un éclairage aussi homogène qu'une lampe hélicoïdale. Dans le dispositif à

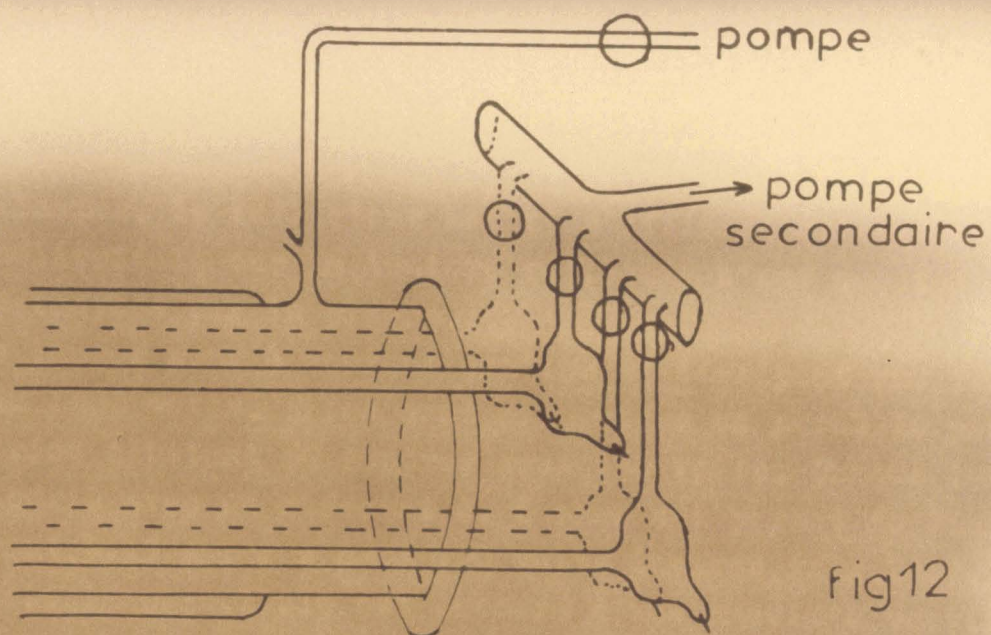


fig12

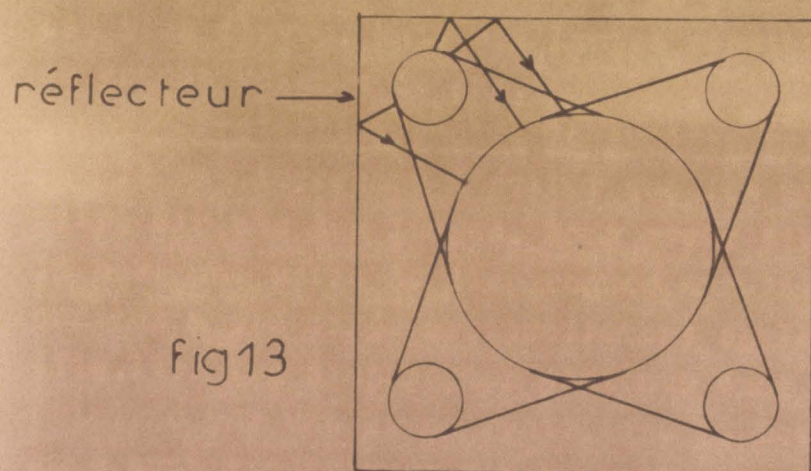
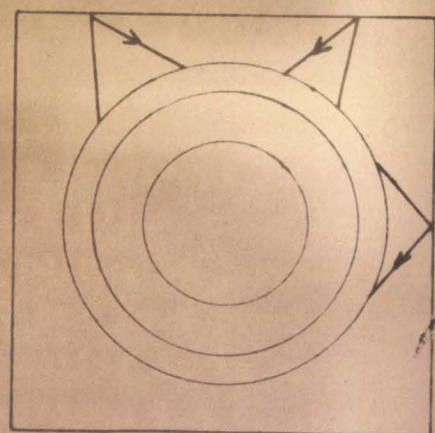


fig13



réflecteur

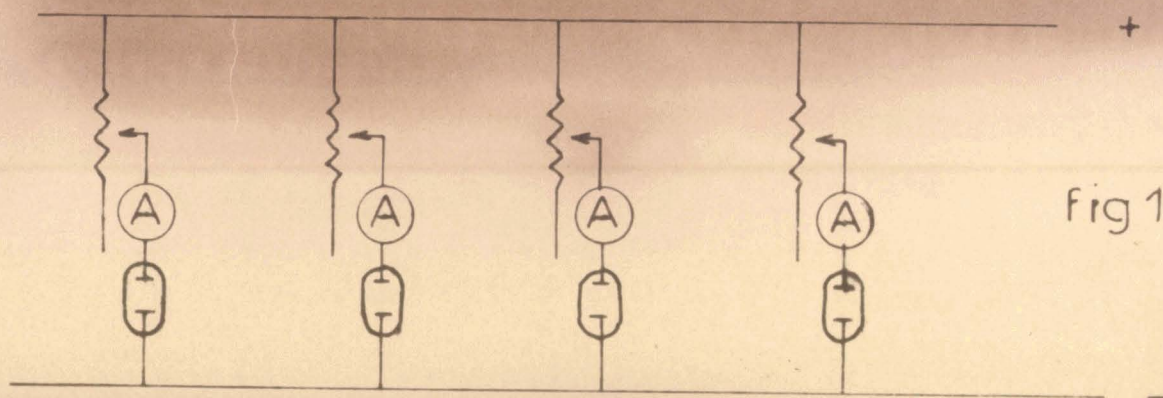


fig 14a

quatre lampes, le réflecteur est plus efficace qu'avec une lampe hélicoïdale car la lumière réfléchie n'est que faiblement réabsorbée par le plasma.

Les lampes sont à courant continu et dissipent une puissance de 1800 watts. Elles sont alimentées en parallèle par une génératrice débitant 60 Ampères sous 150 volts. Chaque lampe est en série avec un rhéostat de 6 ohms qui permet de limiter le courant à 15 Ampères sous 120 volts environ (fig.14a). L'ensemble lampe-cellule est entouré d'une enceinte ventilée, cette dernière est en aluminium poli et sert de réflecteur.

Remarque : Des lampes de petite surface auraient une luminance très supérieure car la densité de plasma par unité de surface est plus élevée. Mais ces lampes conviennent mal à l'éclairage de grands volumes de gaz.

Protection contre la lumière parasite :

Il est important d'éviter que les miroirs reçoivent la lumière directe des lampes. Nous avons disposé à l'intérieur de la cuve une série de diaphragmes annulaires noirs. La largeur des anneaux a été fixée arbitrairement égale à 7 mm. Nous considérons (fig.14b) les diaphragmes contenus dans une moitié de la cuve éclairée par une lampe rectiligne L. Les positions des diaphragmes sont symétriques par rapport au centre B de la cuve. La lampe est assimilée à une droite L et aucun point de la lampe ne doit pouvoir éclairer la région S du miroir A. La construction graphique montre que la distance entre les diaphragmes doit diminuer du centre aux extrémités. Elle passe de 42 millimètres à quelques millimètres.

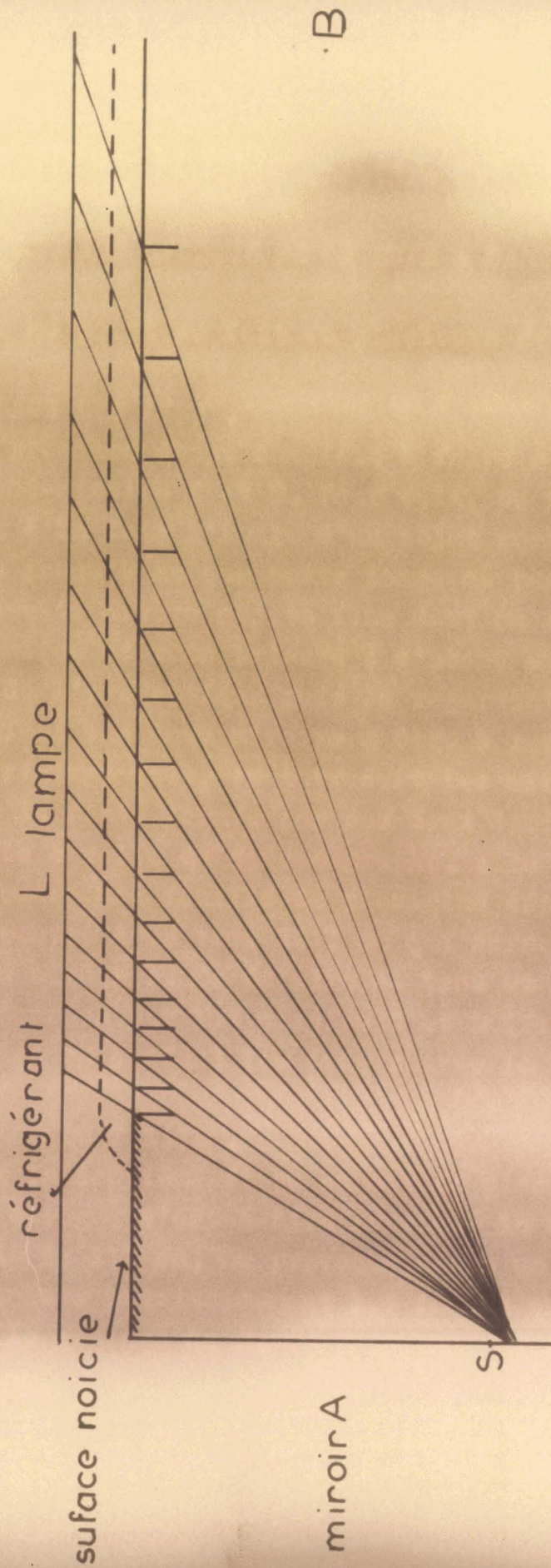


fig 14 b

Chapître IV

REGLAGE OPTIQUE DE LA CUVE A PASSAGES MULTIPLES

La mise au point se fait en plusieurs étapes.

1. REGLAGE DES AXES .

La première étape consiste à faire coïncider les centres des deux demi-miroirs C et D. Pour cela, on regarde dans les deux miroirs à la fois l'image d'un objet rectiligne ; on agit sur les vis jusqu'à ce que cette image ne paraisse plus brisée. On vise ensuite divers objets fins dont on cherche à obtenir une image unique et sans brisure ; d'abord en plaçant l'oeil au voisinage de l'axe optique puis en regardant tangentiellment. On amène ainsi les deux miroirs à être à peu près concentriques.

Ce réglage fait, on introduit les miroirs dans le tube en plaçant la fente formée par ces deux demi-miroirs verticale donc parallèle à celle du spectrographe. A la place exacte du miroir A on dispose une feuille de plexiglas dépoli percée exactement en son centre d'un trou de 1 mm qui correspond à la largeur de la fente du miroir A. On éclaire ce trou et on recueille les deux images données par les miroirs C et D (fig.15). A l'aide des vis de réglage on confond les images avec le trou objet.

2. REGLAGE DU TIRAGE .

Dans la deuxième étape on met en place le miroir A pour vérifier le tirage, c'est-à-dire pour que la distance entre les centres soit de 117 cm. On provoque alors un dérèglement connu de D pour éliminer provisoirement les images qu'il pourrait donner pendant le réglage de C.

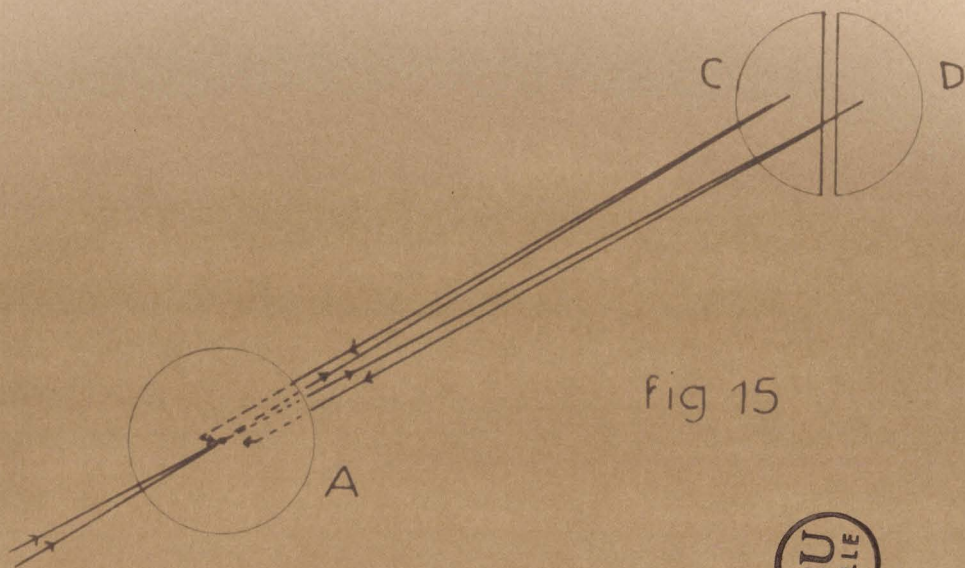


fig 15

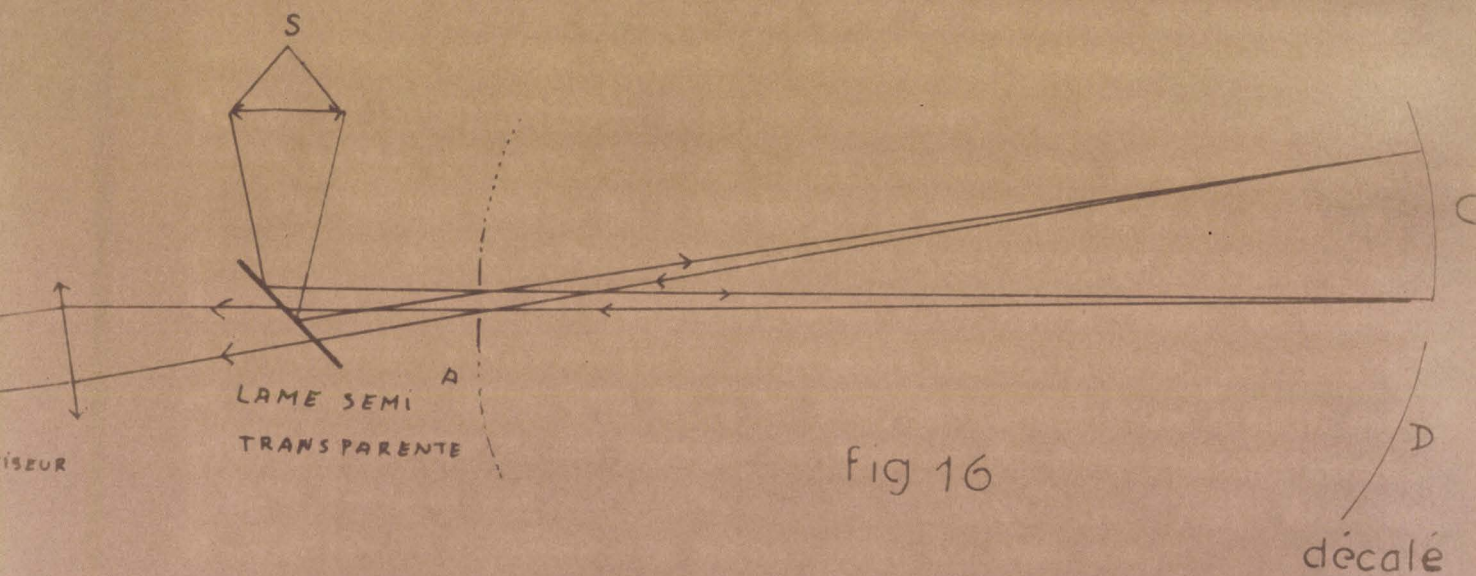


fig 16

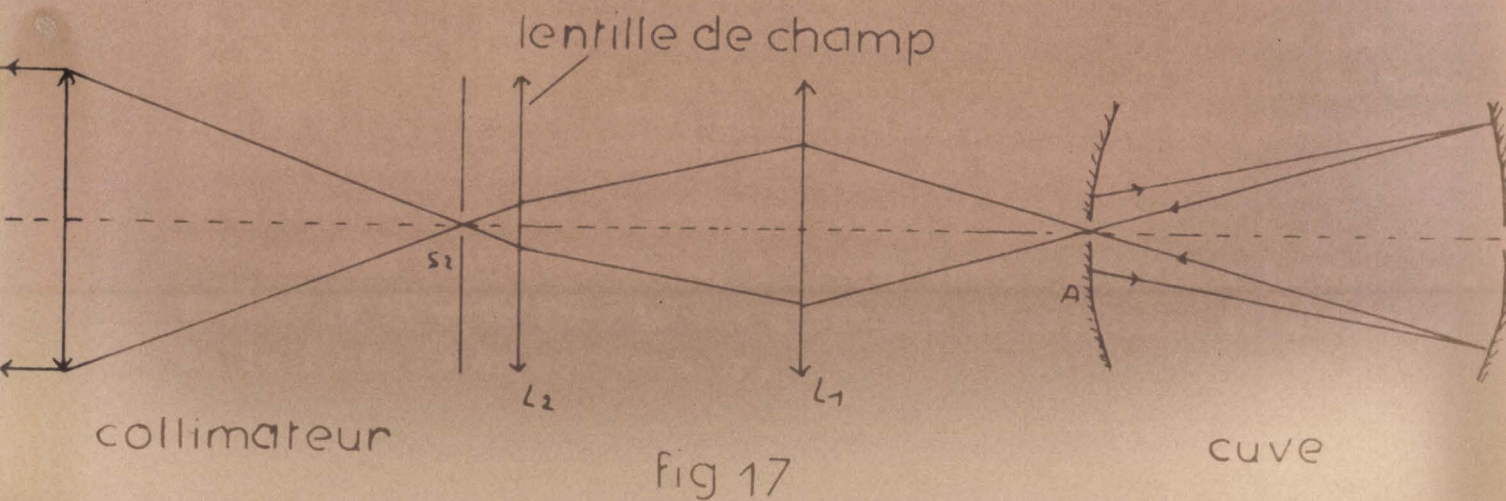


fig 17

On éclaire (fig.16) la fente à travers une lame semi-transparente en y projetant l'image d'une source à l'aide d'une lentille. On repère avec un viscur le bord de la fente et son image donnée par le miroir C. On déplace C jusqu'à ce que le bord de la fente et son image soient nettes dans le même plan. A ce moment la fente et son image sont au centre de courbure de C.

On remplace une fois encore le miroir A par le plexiglas et on provoque un dérèglement connu de C. On déplace le centre de courbure de D jusqu'à ce que le trou et son image soient confondus. On replace le miroir A et on refait la même opération d'auto-collimation avec le miroir D.

3. REGLAGE DU MULTIPASSAGE .

Dans la troisième étape, on enlève une dernière fois le miroir A qu'on remplace par la feuille de plexiglas. On éclaire le trou central et à l'aide des vis de réglage de C et D on amène les images de chaque côté, le plus près possible du trou. On monte définitivement le miroir A en plaçant la fente parallèlement à celle formée par les miroirs C et D. Cette dernière a déjà été placée verticale lors de la première étape. On place une source dans le plan focal du spectrographe et une autre source derrière C et D (fig.18). Entre la fente S_2 du spectrographe et la fente S_1 de la cuve, on interpose un écran dépoli et on observe les images des deux fentes. Si elles sont croisées, il suffit de tourner le miroir A jusqu'à ce que les deux images soient parallèles.

4. ALIGNEMENT AVEC LE SPECTROGRAPHE.

Dans la quatrième étape, il reste encore à aligner le spectrographe et la cuve dans le but d'obtenir la meilleure illumination de la fente et du collimateur.

Pour la commodité de l'explication du passage multiple, nous avons considéré que la fenêtre de la cuve était confondue avec la fente du spectrographe. En réalité la fente de sortie de la cuve a une hauteur de 95 mm et on en forme une image sur la fente du spectrographe, grâce à une lentille convergente L_1 (fig.17). Pour ne pas perdre de lumière on place une lentille de champ devant la fente S_2 qui forme l'image du fond de la cuve sur le collimateur.

Pour vérifier que le réglage de la cuve est correct, on place une source de lumière dans le plan focal du spectrographe (fig.18). En regardant en E on voit les images de la fente se former sur le miroir A (fig.19). Nous avons compté 32 images.

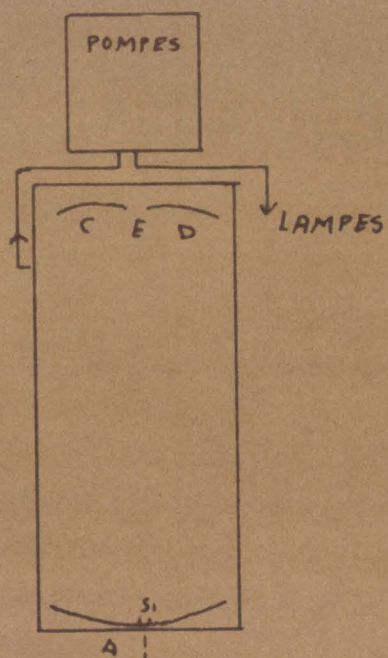
5. CALCUL DU GAIN APPORTE PAR LE MULTIP. ASSAGE .

Nous avons un système comprenant n miroirs de facteur de réflexion R . Les variations de λ et de i angle d'incidence sont négligeables. Le facteur de réflexion résultant est $r = R_1 \cdot R_2 \cdot R_3 \cdot \dots \cdot R_n$.

Le tableau ci-dessous donne r pour diverses valeurs de R et n .

R	n =	5	10	20	32
90		59	34,9	12,1	3,69
95		77,4	59,9	35,8	19,76
98		90,4	81,7	66,8	52,6

On constate donc qu'un gain, même faible, sur le facteur de réflexion à une importance considérable dès que le nombre de réflexions est élevé.



L_1 ← →

L_2 ← →

collimateur

S_2

objectif

CHAMBRE PHOTOGRAPHIQUE

fig 18

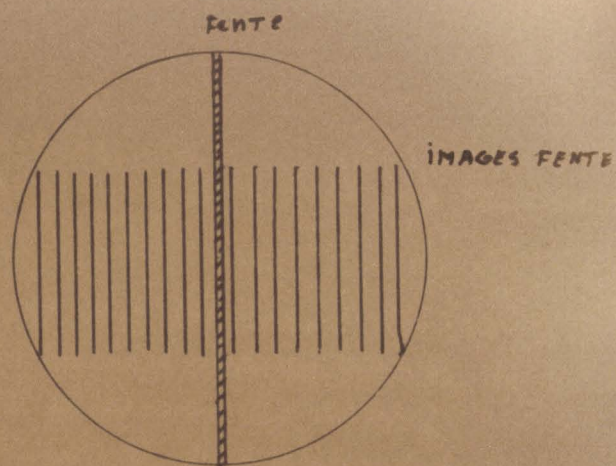


fig 19



6. SPECTROGRAPHE UTILISE . (Fig.17).

Nous avons utilisé un spectrographe Huet dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Système dispersif : 3 prismes.
- Distance focale du collimateur 90 cm.
- Distance focale de l'objectif 60 cm.

Le récepteur de rayonnement est une plaque photographique : nous utilisons des plaques Eastman Kodak 103 aD sensibles dans le bleu. Cet appareil peut être transformé en un spectromètre photoélectrique par adjonction d'un dispositif de balayage et de renvoi du faisceau monté à l'extrémité de la chambre photographique (5).

Notre choix dans cette étude préliminaire s'est porté sur un spectrographe à prismes de préférence à un spectrographe à réseau, car il est nécessaire d'éviter toute raie parasite dans le spectre. En effet les "ghosts" dus à l'utilisation d'un réseau perturberaient les spectres. On distingue deux sortes de "ghosts" : les "ghosts" de Rowland dus à un défaut périodique de taille, sont des images diffractées qui apparaissent sous forme de raies faibles aux environs des raies fortes et qui se superposeraient aux raies de rotation. Les "ghosts" de Lyman, dus à des défauts non périodiques, sont beaucoup plus éloignés de la raie "parente" et apparaissent sous forme de raies qu'on peut confondre avec les raies de vibrations.

Chapitre V

EXEMPLES DE SPECTRES

- SPECTRE DE ROTATION DE L'AZOTE - (6)

Le spectre a été obtenu en 4 heures avec une fente de 5/100. $P = 1$ atm. La raie excitatrice est la $4358 \text{ \AA}$.

Le spectre consiste en une série de raies d'intensités alternativement fortes et faibles pour j pair et impair. Les intensités sont approximativement dans le rapport 3/1. La valeur de B_0 est $1,9897 \pm 0,003 \text{ cm}^{-1}$ et $D_0 = (6,1 \pm 0,5) 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$.

Wilkinson (7) a étudié en émission le spectre électronique et obtient des valeurs en accord avec les précédentes : $B_0 = 1,9898 \pm 0,0005$ $D_0 = 6,4 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$.

- SPECTRE DE ROTATION DE L'O₂ -

Le spectre de rotation de l'oxygène a été obtenu en 4 Heures avec une fente de 5/100. $P = 1$ atm. On observe une dizaine de raies d'intensités égales.

j	=	1	3	5	7	9	11
$\nu \text{ cm}^{-1}$	=	14,30	25,80	37,30	48,80	60,30	71,80

j	=	13	15	17	19
$\nu \text{ cm}^{-1}$	=	83,20	94,70	106,10	117,50

Seuls les niveaux de rotation impairs sont peuplés :

$$D_0 = 5,610^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

$$B_0 = 1,4378 \text{ cm}^{-1}$$

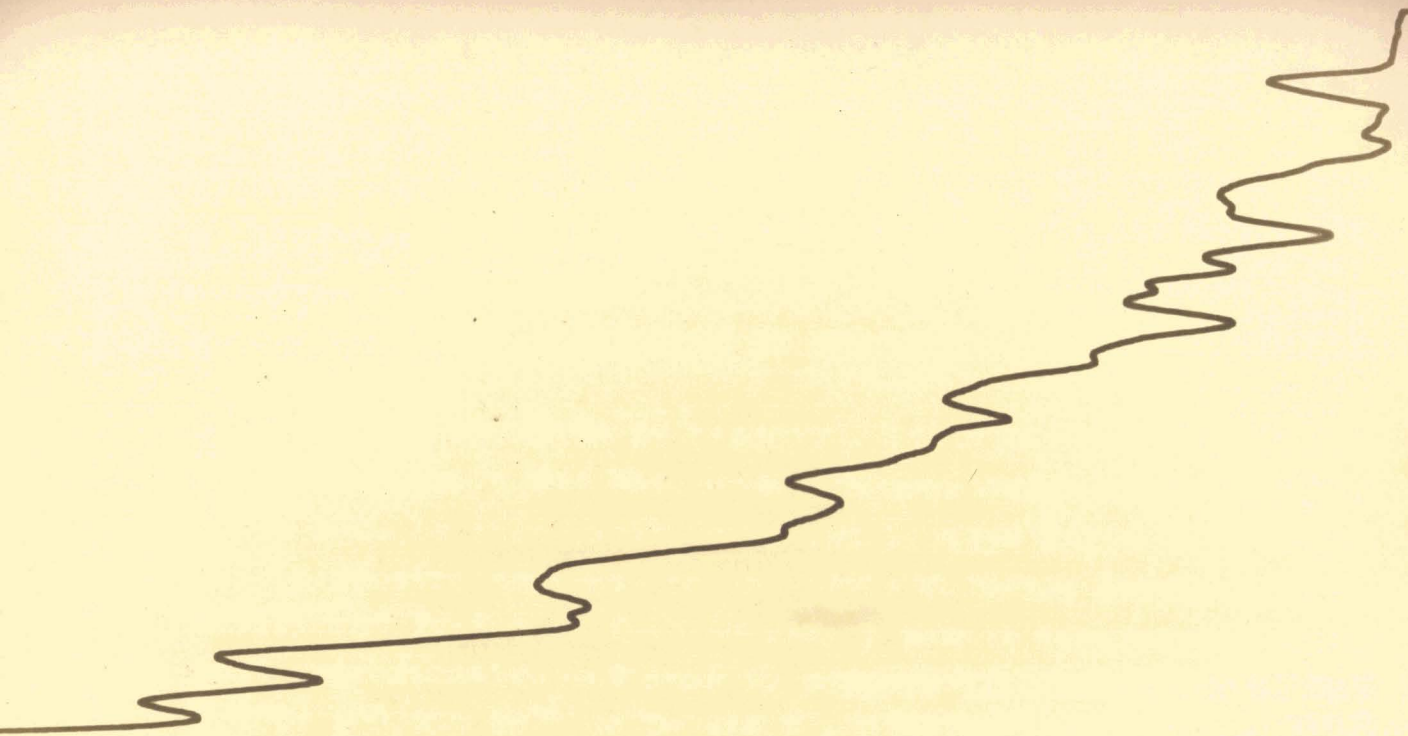
4358 Å

spectre de rotation de l'azote

excitation 4358 Å

fente 2 cm⁻¹

pose 4H p=1 atm



4358 Å

cuve à passages multiples

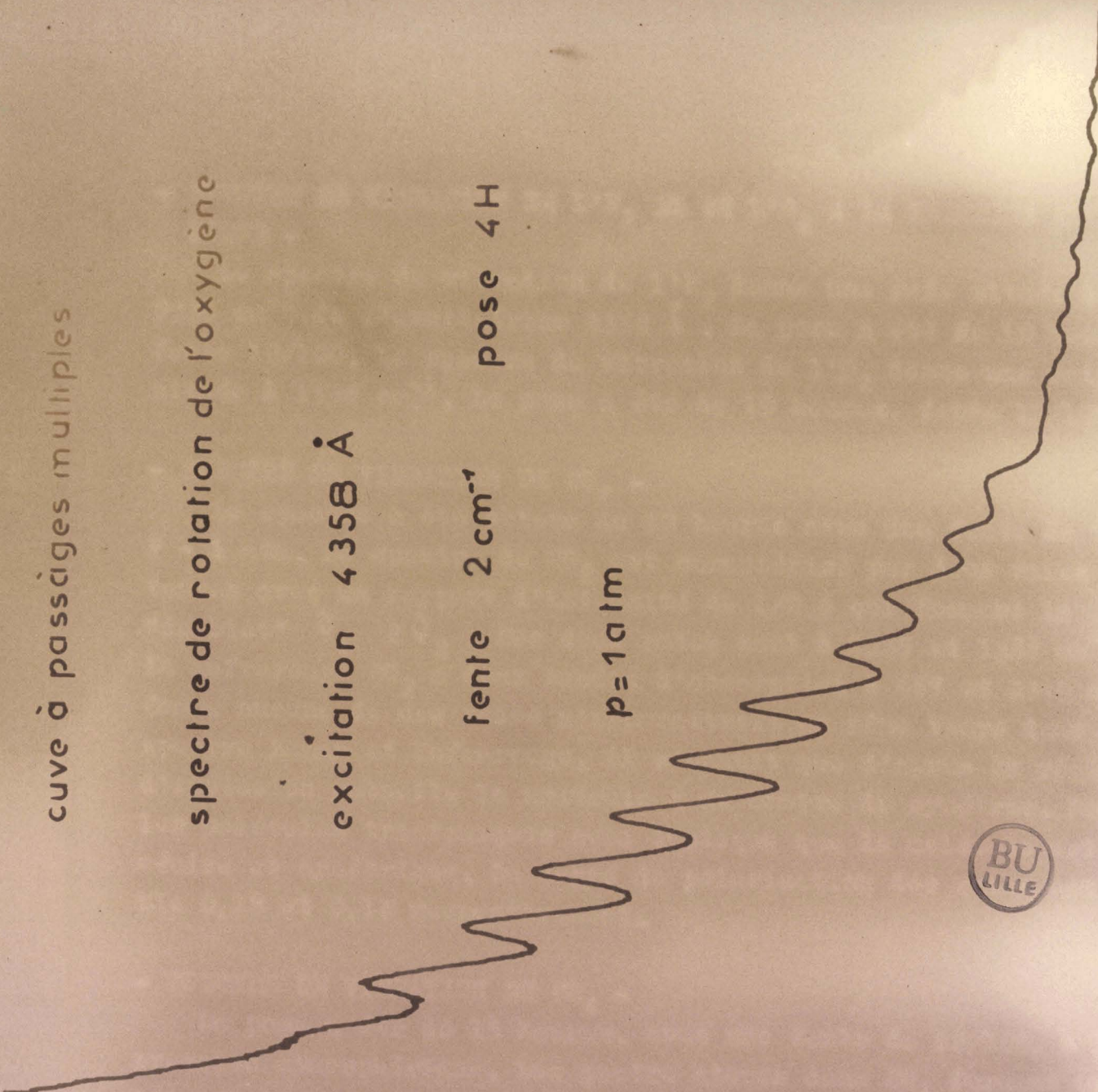
spectre de rotation de l'oxygène

excitation 4358 Å

fente 2 cm⁻¹

pose 4 H

p = 1 atm



- SPECTRE DE VIBRATION DE L' N_2 ET DE L' O_2 A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE -

Le spectre de vibration de l' N_2 donne une raie située à 2330 cm^{-1} de l'excitatrice 4358 Å . La pose a été de 10 heures, fente 12/100. Le spectre de vibration de l' O_2 donne une raie située à 1556 cm^{-1} . La pose a été de 10 heures, fente 12/100.

- SPECTRE DE VIBRATION DE CO_2 -

Le spectre a été obtenu en 10 heures avec une fente de 7/100, $P = 1 \text{ atm}$. Le spectre de CO_2 est caractérisé par deux raies intenses avec un rapport d'intensités de 1/0,6 qui forment le "doublet" ν_1 $2 \nu_2$. Ces deux raies sont à 1285 et 1388 cm^{-1} . En infrarouge CO_2 a deux bandes d'absorption à 667 et 2349 cm^{-1} . Comme aucune de ces raies n'apparaît en même temps dans le spectre Raman et Infrarouge, il s'ensuit que d'après la règle d'exclusion mutuelle la molécule a un centre de symétrie. Pour les molécules triatomiques ceci implique que la molécule est linéaire et symétrique. Le degré de polarisation des raies est faible 0,18 et 0,14 respectivement.

- SPECTRE DE VIBRATION DE CH_4 -

La pose a été de 15 heures, avec une fente de 12/100, à la pression atmosphérique. Les quatre atomes dans CH_4 forment un tétraèdre régulier, dont le centre est occupé par le carbone. CH_4 ne peut avoir un spectre Raman de rotation comme NH_3 . Ceci n'est vrai que pour le modèle tétraédrique, car seules les molécules de symétrie cubique n'ont ^{PAS} de spectre de rotation (toupie sphérique est le nom que l'on donne couramment à cette structure).

spectre de vibration de l'air

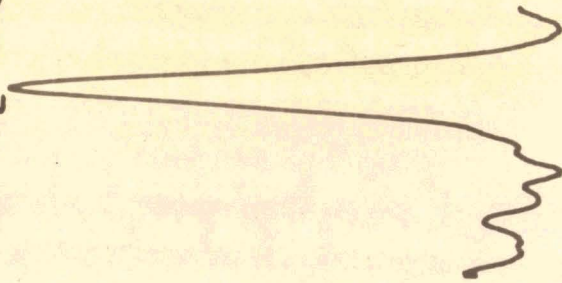
excitation $4358 \text{ \AA}$

fente 4 cm^{-1}

pose 10H

$P=1 \text{ atm}$

$\text{N}_2 \ 2330 \text{ cm}^{-1}$



$\text{O}_2 \ 1556 \text{ cm}^{-1}$



Spectre de vibration de Co_2

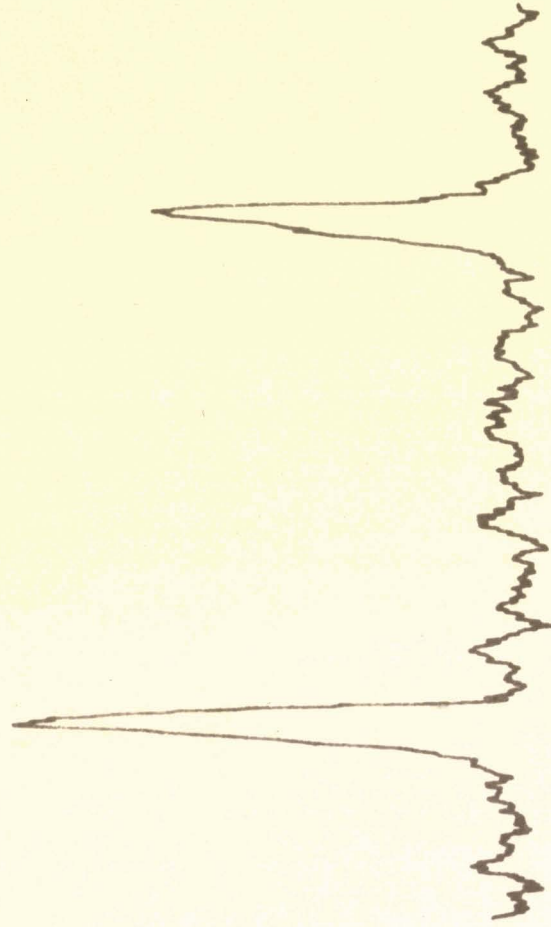
excitation $4358\text{\AA}$

fente 3cm^{-1}

pose 10h $P=1\text{atm}$

1388

1285



Spectre de vibration de CH₄

excitation 4358 Å

fente 4 cm⁻¹

pose 15 h P=1 atm

ν_1
2929

ν_3
3033

ν_2
1540

4358 Å →



Ce modèle est encore confirmé par le spectre de vibration. Des trois raies observées : ν_1 2929 cm^{-1} ; ν_2 1540 cm^{-1} ; ν_3 3033 cm^{-1} (ν_4 n'est observée que dans CH_4 liquide) la plus intense est complètement polarisée. La structure bien connue du méthane a été trouvée grâce à ses spectres de vibration infrarouge et Raman, une molécule tétraédrique a seulement quatre fondamentales, une totalement symétrique ν_1 (a_1), une double vibration dégénérée ν_2 (E) et deux triples vibrations ν_3 ν_4 (F_2). Elles sont toutes quatre actives en Raman, mais seules ν_3 et ν_4 sont actives en Infrarouge. Il est très significatif que le spectre infrarouge n'ait que deux bandes extrêmement intenses à 1306 et 3018 cm^{-1} . Si CH_4 était plan et symétrique (groupe de symétrie D_{4h}) ou pyramidale (groupe de symétrie C_{4v}) les spectres présenteraient trois et quatre fondamentales actives respectivement. De plus, une des fondamentales actives en infrarouge est aussi active en Raman, ce qui est incompatible avec une structure de symétrie plane pour laquelle la règle d'exclusion mutuelle joue.

- SPECTRE DE CFCl_3 -

Pose 12 heures, fente 12/100, P = 20 cmHg.

Nous n'avons observé que cinq raies : 241 - 351 - 535 - 842 - 1090 cm^{-1} . Il manque une raie faible à 394 cm^{-1} .

- SPECTRE DE CF_2Cl_2 -

Pose 14 heures, fente 12/100, P = 50 cmHg. On observe sept raies : 259 - 323 - 425 - 449 - 660 - 918 et 1084 cm^{-1} . Il manque la raie à 640 cm^{-1} et la raie à 1167 cm^{-1} qui sont très faibles. La raie 640 est sans doute un harmonique de la raie 323 cm^{-1} .

Ce modèle est encore confirmé par le spectre de vibration. Des trois raies observées : ν_1 2929 cm^{-1} ; ν_2 1540 cm^{-1} ; ν_3 3033 cm^{-1} (ν_4 n'est observée que dans CH_4 liquide) la plus intense est complètement polarisée. La structure bien connue du méthane a été trouvée grâce à ses spectres de vibration infrarouge et Raman, une molécule tétraédrique a seulement quatre fondamentales, une totalement synétrique ν_1 (a_1), une double vibration dégénérée ν_2 (E) et deux triples vibrations ν_3 ν_4 (F_2). Elles sont toutes quatre actives en Raman, mais seules ν_3 et ν_4 sont actives en Infrarouge. Il est très significatif que le spectre infrarouge n'ait que deux bandes extrêmement intenses à 1306 et 3018 cm^{-1} . Si CH_4 était plan et synétrique (groupe de synétrie D_{4h}) ou pyramidale (groupe de synétrie C_{4v}) les spectres présenteraient trois et quatre fondamentales actives respectivement. De plus, une des fondamentales actives en infrarouge est aussi active en Raman, ce qui est incompatible avec une structure de synétrie plane pour laquelle la règle d'exclusion mutuelle joue.

- SPECTRE DE CFCl_3 -

Pose 12 heures, fente 12/100, P = 20 cmHg.

Nous n'avons observé que cinq raies : 241 - 351 - 535 - 842 - 1090 cm^{-1} . Il manque une raie faible à 394 cm^{-1} .

- SPECTRE DE CF_2Cl -

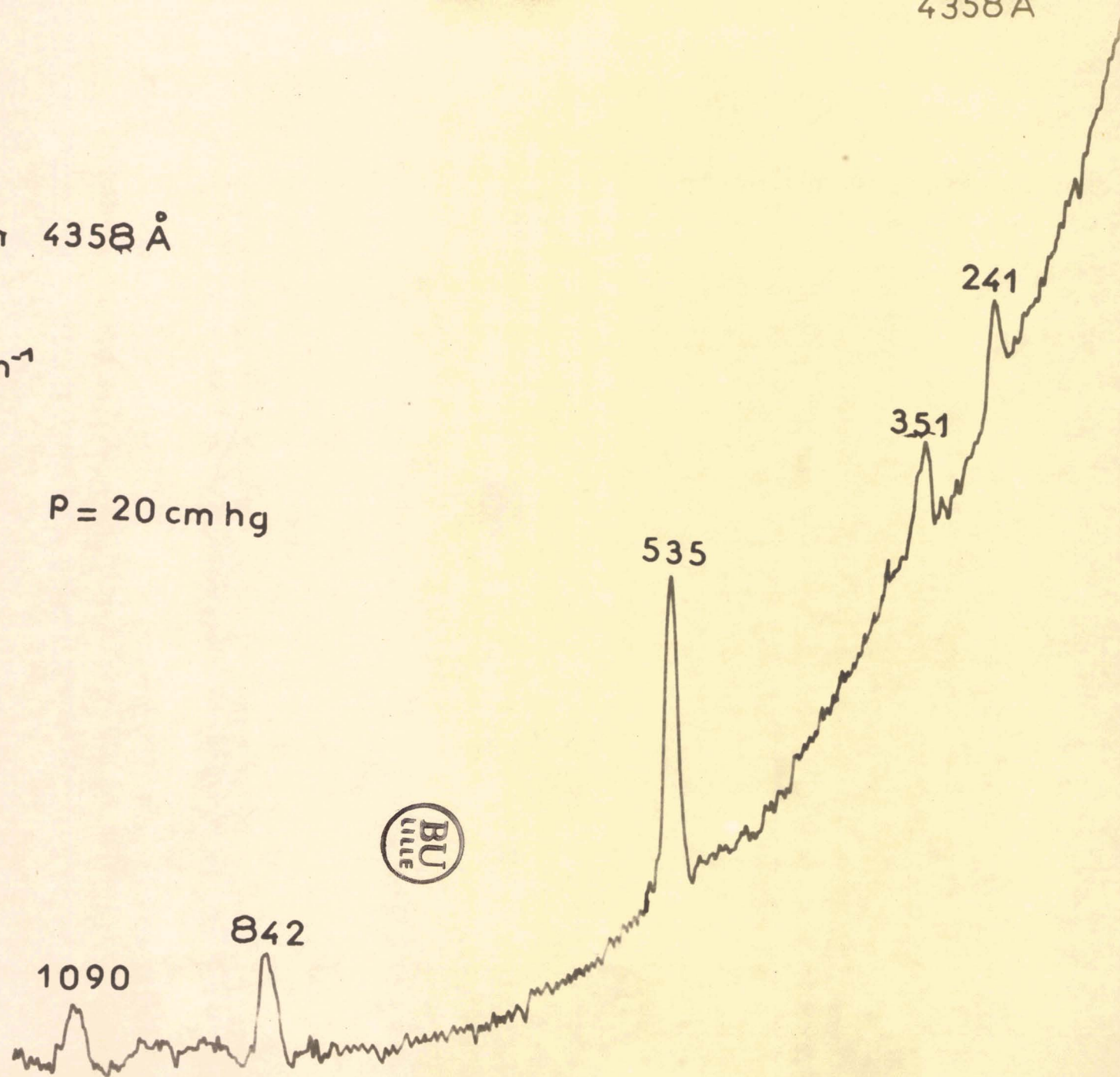
Pose 14 heures, fente 12/100, P = 50 cmHg. On observe sept raies : 259 - 323 - 425 - 449 - 660 - 918 et 1084 cm^{-1} . Il manque la raie à 640 cm^{-1} et la raie à 1167 cm^{-1} qui sont très faibles. La raie 640 est sans doute un harmonique de la raie 323 cm^{-1} .

CFCL_3

excitation $4358 \text{ \AA}$

fente 4 cm^{-1}

pose 12 H $P = 20 \text{ cm hg}$



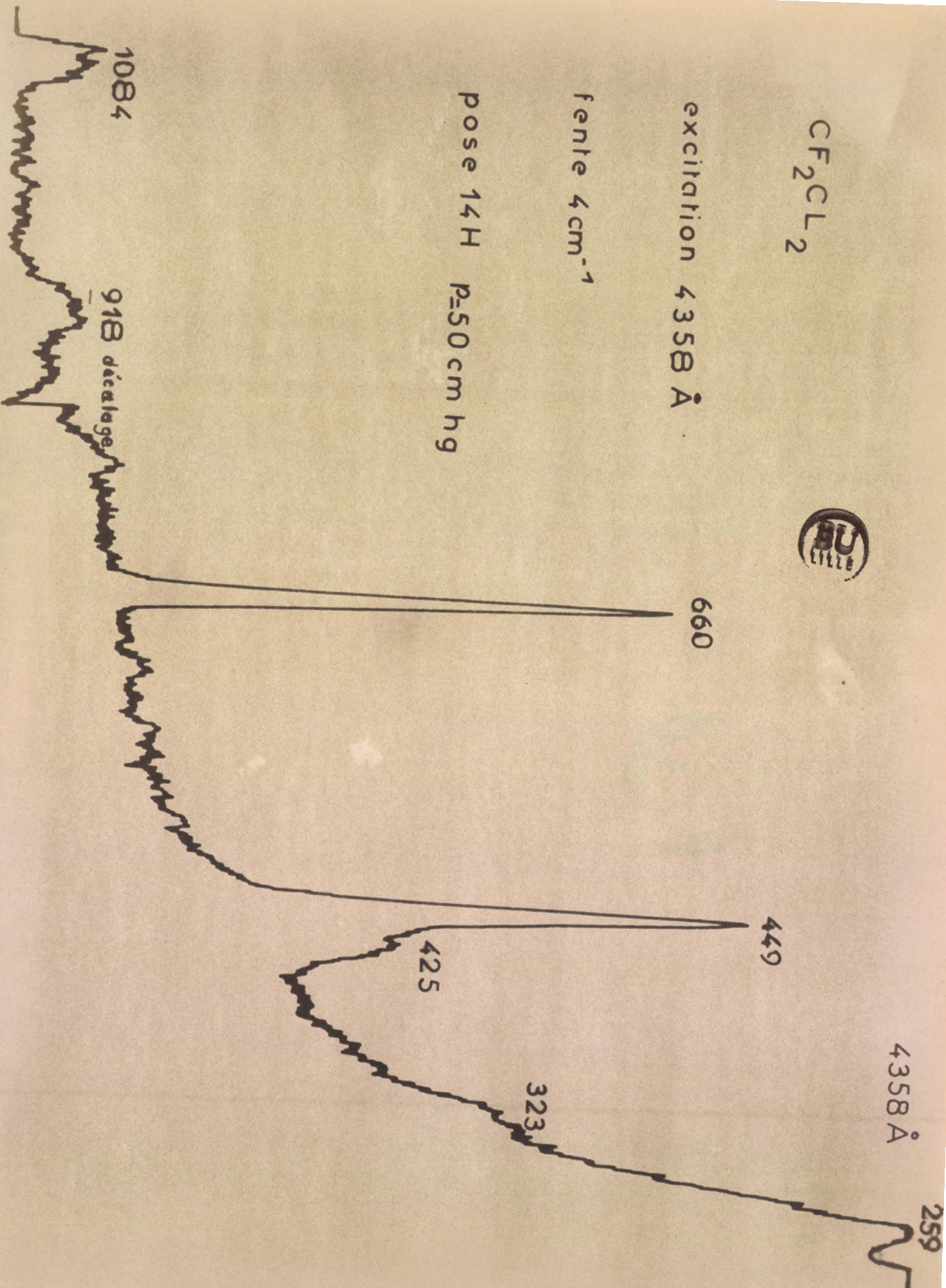
CF₂CL₂



excitation 4358 Å

fente 4 cm⁻¹

pose 14H p=50 cm hg



CONCLUSION

La cuve à passages multiples nous a permis d'observer des spectres de gaz à la pression atmosphérique, bien que la densité du milieu diffusant soit très faible.

Cependant la disposition des miroirs à l'intérieur de la cuve rend le réglage optique du multipassage difficile et ne permet pas l'étude des gaz corrosifs. Nous étudierons un autre dispositif dans lequel la cuve étant fermée par des lames à faces planes parallèles traitées pour n'avoir aucun reflet, les miroirs seront placés à l'extérieur de la cuve à l'abri de toute corrosion. Nous essaierons d'augmenter la précision des mesures en utilisant l'enregistrement photoélectrique.

-000-



BIBLIOGRAPHIE

- (1) WOOD. Phil. Mag. 7 , 744 (1929).
- (2) KIRBY, SMITH and BONNER. J.Chem.Phys. 7. 880 (1939).
- (3) RASETTI. Phys.Rev. 34. 367. (1929).
- (4) F.HERZBERG. Molecular Spectra and Molecular Structure. Tome I.
- (5) M.DELHAYE. Thèse.Fac. Lille (juin 1960).
- (6) STOICHEFF. Advance in Spectroscopy. Tome I.
- (7) WILKINSON. P.G. Astrophys. J.126. 1. (1957).

-oOo-

