

# THÈSE

présentée

à la Faculté des Sciences de l'Université de Lille

pour obtenir

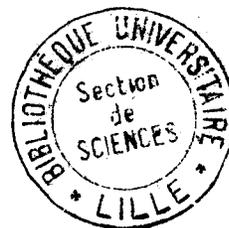
le titre de Docteur Troisième Cycle

(Chimie Structurale)

par

NICOLE DURRIEU-MERCIER

Spectres Raman de Molécules colorées  
et Photosensibles



Thèse soutenue le Mai 1969 devant la Commission d'Examen

MM. C. GLACET	Président
J. HEUBEL	} Examineurs
M. DELHAYE	

- . UNIVERSITE DE LILLE - FACULTE DES SCIENCES . -  
-----

- . Doyens Honoraires . -  
-----

MM. H. Lefebvre

M. Parreau

- . Professeurs Honoraires . -  
-----

MM. Arnoult

Beghin

Cau

Chapelon

Chaudron

Cordonnier

Deheuvels

Dehorne

Dolle

MM. Fleury

Germain

Kourganoff

Lamotte

Lelong

Mme. Lelong

MM. Mazet

Michel

Normant

MM. Pariselle

Pascal

Pauthenier

Roig

Roseau

Roubine

Wiemann

Zamansky

Kampe de Feriet

- . Doyen . -  
-----

R. Defretin, Professeur Biologie et Physiologie  
Animales

- . Assesseurs . -

-----

MM. Heubel	Professeur de Chimie Minérale
Lebrun	Professeur d'Electronique, Electro- technique et Automatique.

- . Professeurs . -

-----

MM. Bacchus	Astronomie et Calcul Numérique.
Beaufils	Catalyse.
Bonneman	Chimie Analytique Industrielle.
Becart	Spectroscopie Moléculaire.
Eloch	Psychophysiologie
Bonte	Géologie Appliquée.
Boughon	Mathématiques.
Bouisset	Physiologie Générale.
Bouriquet	Physiologie Végétale.
Celet	Géologie Dynamique.
Constant	Hyperfréquences et semi-conducteurs.
Corsin	Palynologie. Paléontologie Végétale.
Decuyper	Mathématiques.
Dedecker	Mathématiques.
Defretin	Biologie Marine.
Dehors	Automatique et Calcul Analogique.
Delattre	Géologie Régionale.
Deleau	Sédimentologie.

MM.	Delhaye	Spectroscopie Raman.
	Descombees	Mathématiques.
	Durchon	Endocrinologie des Invertébrés.
	Fouret	Physique des Solides Rayons X.
	Gabillard	Géopropagation et Résonances Magnétiques.
	Glacet	Chimie Organique I.
	Gontier	Mécanique des Fluides.
	Heim de Balsac	Ecologie des Vertébrés.
	Heubel	Chimie Minérale I.
	Hocquette	Botanique.
	Lebrun	Spectrométrie des Liquides et Mesures Automatiques.
Mle	Lenoble	Optique Atmosphérique.
MM.	Linder	Cytogénétique.
	Lucquin	Chimie de la Combustion.
	Marion	Chimie.
	Martinot-Lagarde	Mécanique des Fluides.
Mle	Marquet	Mathématiques.
MM.	Montariol	Métallurgie.
	Montreuil	Physico-Chimie Biologique.
	Moriamez	Physique des Ultra-Sons.
	Mouvier	Chimie.
	Parreau	Mathématiques.
	Perez	Mécanique des Cristaux.
	Pham Mau Quan	Mathématiques.
	Prouvost	Minéralogie.
	Savard	Catalyse.
	Schiltz	Spectroscopie Générale.
	Schaller	Entomologie
Mme	Schwartz	Mathématiques.

MM. Tillieu	Physique Théorique.
Tridot	Chimie Minérale Appliquée.
Vidal	E.E.A.
Dercourt	Sciences de la Terre.
Vivier	Prostitologie et Microscopie Electronique.
Waterlot	Géologie Stratigraphique.
Wertheimer	Spectroscopie hertzienne et Electronique quantique.
Vaillant	Mathématiques Pures.

- . Maîtres de Conférences . -

-----

MM. Aubin	Mathématiques Pures.
Beghin	Mécanique des Fluides.
Bellet	Spectroscopie hertzienne et Electronique quantique.
Benabou	Mathématiques.
Billard	Stases Anisotropes.
Boillet	Spectroscopie Infra Rouge.
Bui Trong Lieu	Mathématiques.
Capron	Biologie Animale.
Cherruault	Mathématiques.
Carrez	Calcul Numérique.
Cortois	Physique.
Devrainne	Chimie Minérale II.
Mme Dran	Chimie Organique II.
MM. Goudmand	Photochimie.
Guilbault	Physiologie Comparée.
Guillaume	Microbiologie.
Huard de La Mapre	Calcul Numérique.

Joly	Endocrinologie des Arthropodes.
Lablache-Combiér	Chimie Organique Physique.
Lacoste	Cryptogamie.
Landais	Chimie Organique II.
Laurent	Mathématiques.
Lehmann	Mathématiques.
Mme Lehmann	Mathématiques.
MM. Loucheux	Chimie Macromoléculaire.
Maes	Spectroscopie hertzienne et Electronique quantique.
Monsigny	Chimie Biologique.
Montel	Optique des Rayons X.
Panet	Electrotechnique.
Parsy	Mathématiques.
Ponsolle	Chimie.
Raczy	Hyperfréquences et semi-conducteurs.
Robert	Calcul Numérique.
Saada	Défauts dans les cristaux.
Salmer	Radioélectricité et Electronique.
Mme Zinn-Justin	Mathématiques.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie Raman de la Faculté des Sciences de Lille, dirigé par Monsieur le Professeur DELHAYE. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma reconnaissance, ainsi que ma profonde gratitude.

Je remercie Messieurs les Professeurs C.GLACET et J.HEUBEL d'avoir bien voulu accepter de faire partie du Jury.

Je remercie Monsieur M.MIGEON qui a dirigé cette recherche, Messieurs CERF et WALLART pour leur aide amicale et précieuse, ainsi que mes Collègues et le Personnel Technique du Laboratoire de Spectroscopie Raman, pour la gentillesse qu'ils m'ont toujours témoignée.

- . SPECTRES RAMAN DE PRODUITS COLORES ET PHOTOSENSIBLES . -

-----

Le but initial de ce travail de recherche était de trouver des exemples intéressants de molécules minérales colorées, photosensibles pouvant être étudiées par spectroscopie Raman, grâce à des méthodes nouvelles, mises au point au Laboratoire.

- . Laser à Rubis (1).
- . Laser à He-Ne et spectromètre PH<sub>1</sub> Coderg.
- . Cryostat à température variable (2).

-----

- . INTRODUCTION . -  
-----

La diffusion moléculaire avec changement de longueur d'onde, plus connue sous le nom d'effet Raman est un phénomène physique qui permet soit d'identifier les molécules, soit de déterminer leur structure.

Cette diffusion, analysée au moyen d'un spectrographe, s'observe lorsque les molécules sont soumises à l'action d'un rayonnement exciteur monochromatique.

Les différentes raies observées sont indépendantes de la longueur d'onde excitatrice, mais ne peuvent être analysées que si elles apparaissent dans un domaine de longueur d'onde où la transmission de l'échantillon est suffisante (Fig. 2a, 2b). Cette nécessité, loin d'échapper aux spécialistes de la spectroscopie Raman, fut très longtemps un obstacle pour eux. En effet, la source utilisée le plus couramment était la lampe à vapeur de mercure (raies  $4358 \text{ \AA}$ ,  $5461 \text{ \AA}$ ). Celle-ci ne permettait ni l'étude des produits fortement colorés, ni celle des produits photosensibles. Il fallut attendre 1956, pour pouvoir entreprendre grâce aux

lampes à Hélium (3 - 4) de telles études.

Depuis l'utilisation des lampes à haute fréquence (5), l'emploi des lasers à Rubis, à Hélium-Néon, à Argon, ainsi que les progrès réalisés sur les spectrographes et les récepteurs, augmentèrent considérablement les possibilités de la spectroscopie Raman. Il restait cependant à trouver quelques exemples prouvant bien les avantages de ces nouvelles méthodes et montrant leur intérêt.

Il nous paraît tout d'abord intéressant de rappeler sous un aspect général l'excitation et l'observation des spectres de substances colorées et photosensibles, ainsi que de décrire rapidement le matériel nous ayant permis la réalisation de ces études.

-----

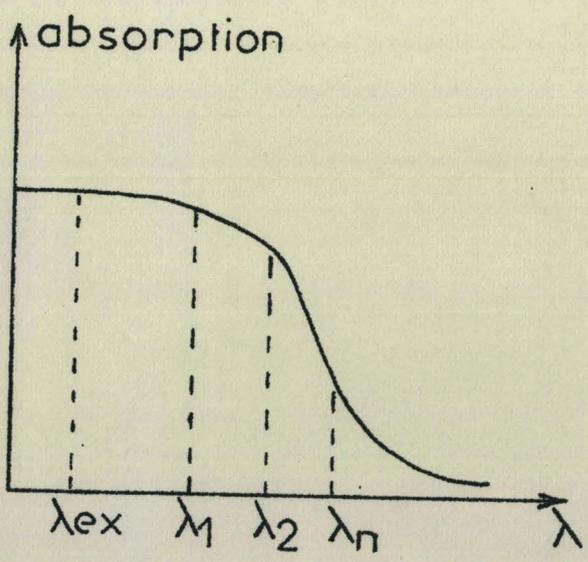
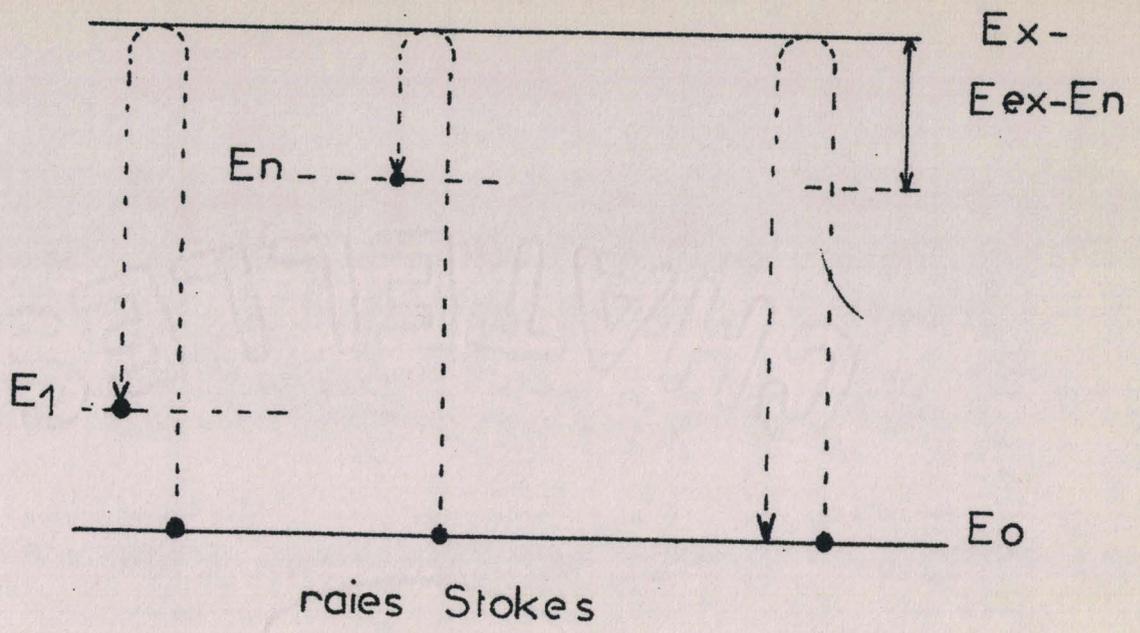
Chapitre I

A. - EFFET RAMAN DE PRODUITS COLORES ET PHOTSENSIBLES . -  
-----

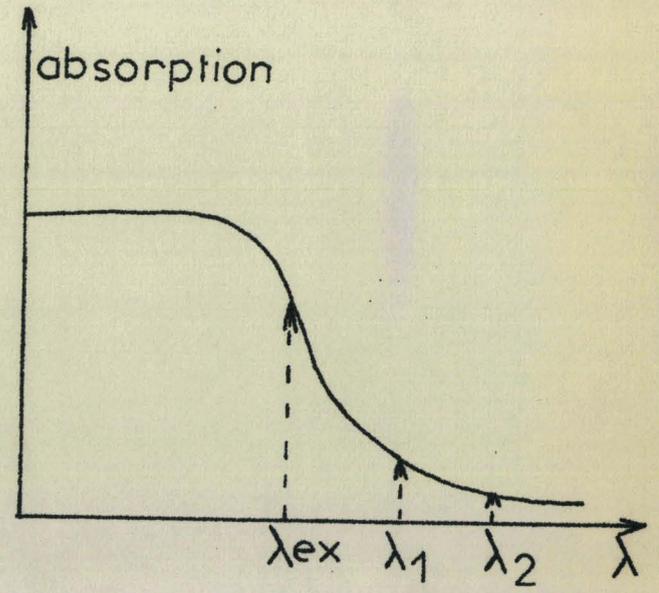
a). Principe de l'Effet Raman .

L'effet Raman s'observe lorsque les molécules se portent par absorption d'un quantum d'énergie  $\Delta E = h \nu_{ex}$ , d'un niveau d'énergie  $E_0$  à un niveau d'énergie non stationnaire  $E_{ex}$ . Les molécules se désexcitent, retombent aux différents niveaux  $E_0, E_1, E_2 \dots E_n$  en émettant des radiations de fréquences  $\nu_0, \nu_1, \dots \nu_n$  (Fig.1). Ce sont les fréquences Raman observées. Des fréquences, mesurées à partir de la fréquence excitatrice considérée comme origine, sont les fréquences des modes normaux de vibration des atomes constituant la molécule autour de leur position d'équilibre.

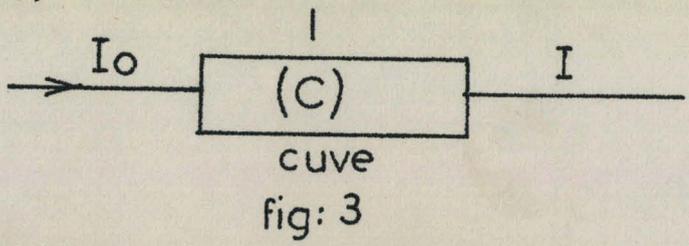
$$\nu_{\text{vibration}} = \nu_{\text{excitatrice}} - \nu_{\text{observée}}$$



(a)  
fig: 2



(b)  
fig: 2



BUS  
LILLE

b). Effet Raman de produits colorés .

Dans le cas des produits colorés, les fréquences Raman ne peuvent être observées que si la transmission de l'échantillon le permet (Fig.2a et 2b). La loi de Beer-Lambert nous indique que pour une longueur d'onde  $\lambda$   $\frac{I_\lambda}{I_{0\lambda}} = e^{-\epsilon_\lambda C \cdot l}$ . (Fig.3). L'absorption augmente avec  $l$  et  $C$ . Lorsque  $\epsilon_\lambda$  est élevé, nous avons intérêt à réduire  $l$  donc à utiliser des micro-cuves. Enfin, la probabilité de "chocs efficaces" entre photons excitateurs et molécules étant faible, il est préférable d'employer des sources excitatrices produisant une forte densité de photons, et de choisir la longueur d'onde excitatrice afin de se situer dans un cas favorable à l'observation des raies Raman. Ce cas se présente lorsque l'énergie  $E_{ex}$  correspondant à la fréquence excitatrice  $\nu_{ex}$  est proche d'une bande d'absorption électronique. La probabilité de chocs efficaces est plus importante. Pour un même rayonnement excitateur le nombre de molécules excitées est plus grand. Chacune des raies Raman observées est plus intense. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet Raman de résonance. (6 - 7 - 8).

c). Intérêt des spectres Raman .

Puisque les fréquences de vibrations normales des atomes constituant la molécule sont indépendantes de la longueur d'onde excitatrice, leur analyse permet donc de caractériser une molécule, d'identifier une

impureté dans un mélange. La spectroscopie Raman complète la spectroscopie Infra Rouge et élargit ses possibilités. Certaines vibrations interdites en Infra Rouge peuvent apparaître en Raman, en particulier les vibrations symétriques par rapport au centre de symétrie de la molécule, ainsi que les vibrations de molécules ne possédant pas de moment dipolaire. Ex .  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ .

En recherche fondamentale la spectroscopie Raman permet de déterminer les structures des molécules. En effet, pour une molécule de formule donnée, l'application de la théorie des groupes permet de calculer pour chaque type de symétrie supposée, le nombre de vibrations normales, leur activité en Infra Rouge, Raman. Là encore les deux méthodes sont complémentaires. Supposons que nous envisagions pour une molécule les groupes de symétrie les plus compatibles avec sa formule brute et la configuration électronique des différents atomes ou ions. La confrontation du spectre de vibration et les résultats théoriques permettent de déduire sa véritable structure.

- . Rappels théoriques . -

1). L'ensemble des opérations de symétrie que peut subir une molécule forme un groupe fini. Soit  $G$  ce groupe,  $g_1, g_2 \dots g_n$  ses éléments.

Si nous expliquons analytiquement l'action des opérations de symétrie sur les vecteurs déplacement des atomes d'une molécule en vibration,

il correspond à chaque opération  $g_1, g_2 \dots g_n$  une matrice de transformation  $R_1, R_2 \dots R_n$ . Ces matrices sont une représentation réductible du groupe  $G$ . La réduction des matrices  $R_1, R_2 \dots R_n$  donne une représentation irréductible du groupe  $G$ , pour chaque opération les traces des matrices irréductibles  $\sum_{j=1}^n a_{jj} = \chi_j$  donnent le caractère correspondant. L'ensemble des caractères constitue la table de caractère du groupe de symétrie. On peut démontrer qu'une représentation d'une opération de symétrie en coordonnées cartésiennes est équivalente à la représentation des  $3N$  coordonnées normales, composées des trois translations, trois rotations et  $3N - 6$  vibrations.

On montre que le nombre des vibrations fondamentales de chaque espèce est :

$$N^{\chi} = \frac{1}{g} \sum_j g_j \chi_j^{\chi} \chi_j$$

$g$  : ordre du groupe.

$g_j$  : nombre d'éléments de la  $j^{\text{ième}}$  classe.

$\chi_j^{\chi}$  : caractère de la représentation irréductible donné par la table de caractère.

$\chi_j$  : caractère de la représentation réduite pour chaque opération de la classe  $j$ .  $\chi_j$  dépend du nombre d'atomes inchangés au cours de chaque opération de symétrie classée en rotations propres ou rotations impropres.

Pour les rotations propres, c'est-à-dire les rotations autour d'un axe de symétrie :

$$X_j = ( U_r^j - 2 ) ( 1 + 2 \cos \Psi )$$

$U_r^j$  : nombre d'atomes inchangés au cours des différentes opérations de symétrie.

$\Psi$  : angle correspondant à l'opération de symétrie.

Pour les rotations impropres : rotations suivies d'une réflexion par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe .

$$X_j = U_r^j ( - 1 + 2 \cos \Psi )$$

Connaissant  $X_j$ ,  $X_j^{\chi}$  nous pouvons calculer le nombre de vibrations fondamentales de chaque espèce. Il reste à déterminer leur activité en Raman et Infra Rouge.

## 2) . - Activité en Raman . -

Une vibration est active en Raman si elle provoque une variation du moment dipolaire induit résultant de la variation du tenseur polarisabilité :

$$\vec{\mu} = [\alpha] \vec{E}$$

$$\begin{vmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{vmatrix}$$

Le nombre des coefficients  $\alpha$  répartis suivant les différentes espèces de symétrie est donné par la formule :

$$N_{j(\alpha)} = \frac{1}{g} \sum g_j X_j^\alpha X_{\alpha R}$$

Le caractère de la représentation de la polarisabilité  $X_{\alpha R}$  est

$$X_{\alpha R} = 2 + 2 \cos \psi + 2 \cos 2 \psi \quad \text{pour les rotations propres.}$$

$$X_{\alpha R} = 2 - 2 \cos \psi + 2 \cos 2 \psi \quad \text{pour les rotations impropres.}$$

### 3). - Activité en Infra Rouge . -

Pour que les vibrations soient actives en Infra Rouge, il faut qu'il y ait variation du moment dipolaire dont les composantes sont  $\mu_x$ ,  $\mu_y$ ,  $\mu_z$ .

Le nombre de composantes dans chaque espèce est :

$$N_j (\mu) = \frac{1}{g} \sum g_j X_{\mu R} X_j^\alpha$$

$$\text{Pour les rotations propres } X_{\mu R} = +1 + 2 \cos \psi$$

$$\text{Pour les rotations impropres } X_{\mu R} = -1 + 2 \cos \psi$$

Nous pouvons ainsi définir pour chaque molécule le nombre de vibrations normales de chaque espèces visibles en Raman et Infra Rouge. En Raman nous pouvons aisément reconnaître les vibrations normales d'espèce  $A_1$ . C'est-à-dire les vibrations totalement symétriques par rapport à tous les éléments de symétrie. Ces vibrations présentent la particularité d'être

polarisées. Les sources excitatrices que nous employons émettent de la lumière monochromatique polarisée; dans ce cas : une vibration est polarisée si le taux de polarisation :

$$p = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} < \frac{3}{4}$$

Lorsque nous avons identifié les vibrations d'espèce  $A_1$ , il reste à attribuer les autres vibrations aux espèces  $A_2$ ,  $B_2$ ,  $B_1$ , E. Ce problème est très complexe et nécessite l'emploi d'autres méthodes, par exemple de la spectroscopie Infra Rouge (voir chapitre IV) ou encore le calcul des fréquences de vibrations par ordinateur électronique à partir de modèles théoriques.

Grâce à la théorie nous sommes donc en mesure de prévoir à quel spectre nous devons nous attendre pour chacune des structures hypothétiques que nous pouvons imaginer pour une molécule inconnue. La comparaison du spectre obtenu expérimentalement avec ces modèles permet de déterminer la structure.

#### B. - DESCRIPTION DU MATERIEL UTILISE . -

Un ensemble de spectroscopie Raman se compose :

- d'une source monochromatique,
- d'un spectromètre analysant la lumière diffusée perpendiculairement au faisceau excitateur,

- d'un récepteur qui peut être soit un intensificateur d'image (9) suivi d'une plaque photographique, soit un photomultiplicateur, suivi d'un enregistreur.

Nous avons été amenés à utiliser deux installations : d'une part un montage à laser à rubis mis au point par M.Migeon (Fig. 4 - 5), d'autre part le spectromètre PH<sub>1</sub> Coderg (Fig. 6 - 7) utilisant un laser à He-Ne.

- . Installation N° I . -

Source : Laser à Rubis, verre et quartz type VQ 10.  
Rubis : 5 x 10 mm  
Puissance : 1/10 joule.  
Cadence de répétition 2 coups par minute.

Le faisceau laser est concentré par une lentille au centre de la cuve. M.Delhaye et M.Migeon ont montré (10) que la concentration du faisceau laser:

- augmente considérablement l'intensité des raies,
- permet de réduire le volume d'échantillon offrant la possibilité d'utiliser des microcuves,
- est particulièrement favorable à l'observation des spectres de produits colorés et absorbants.

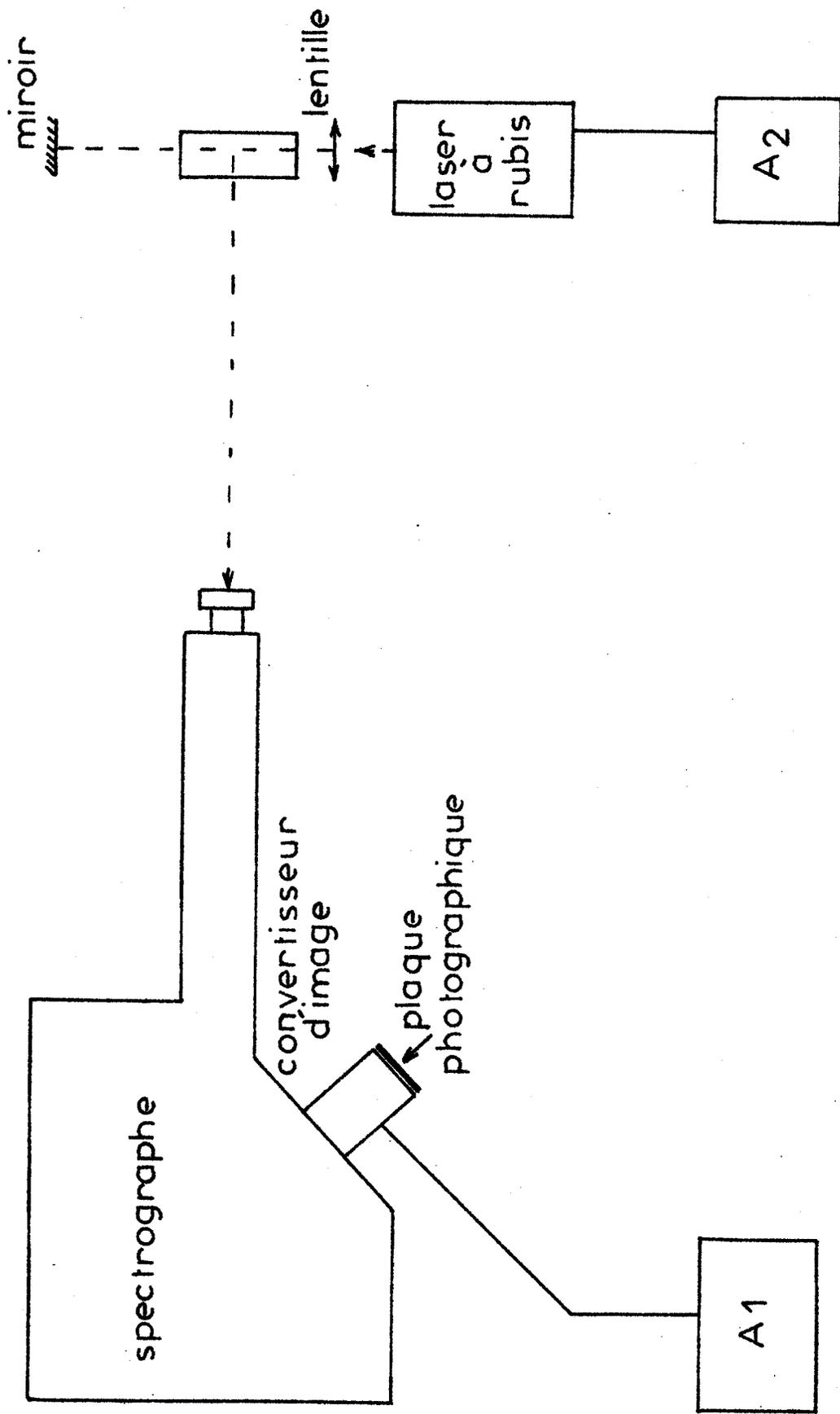


fig: 4



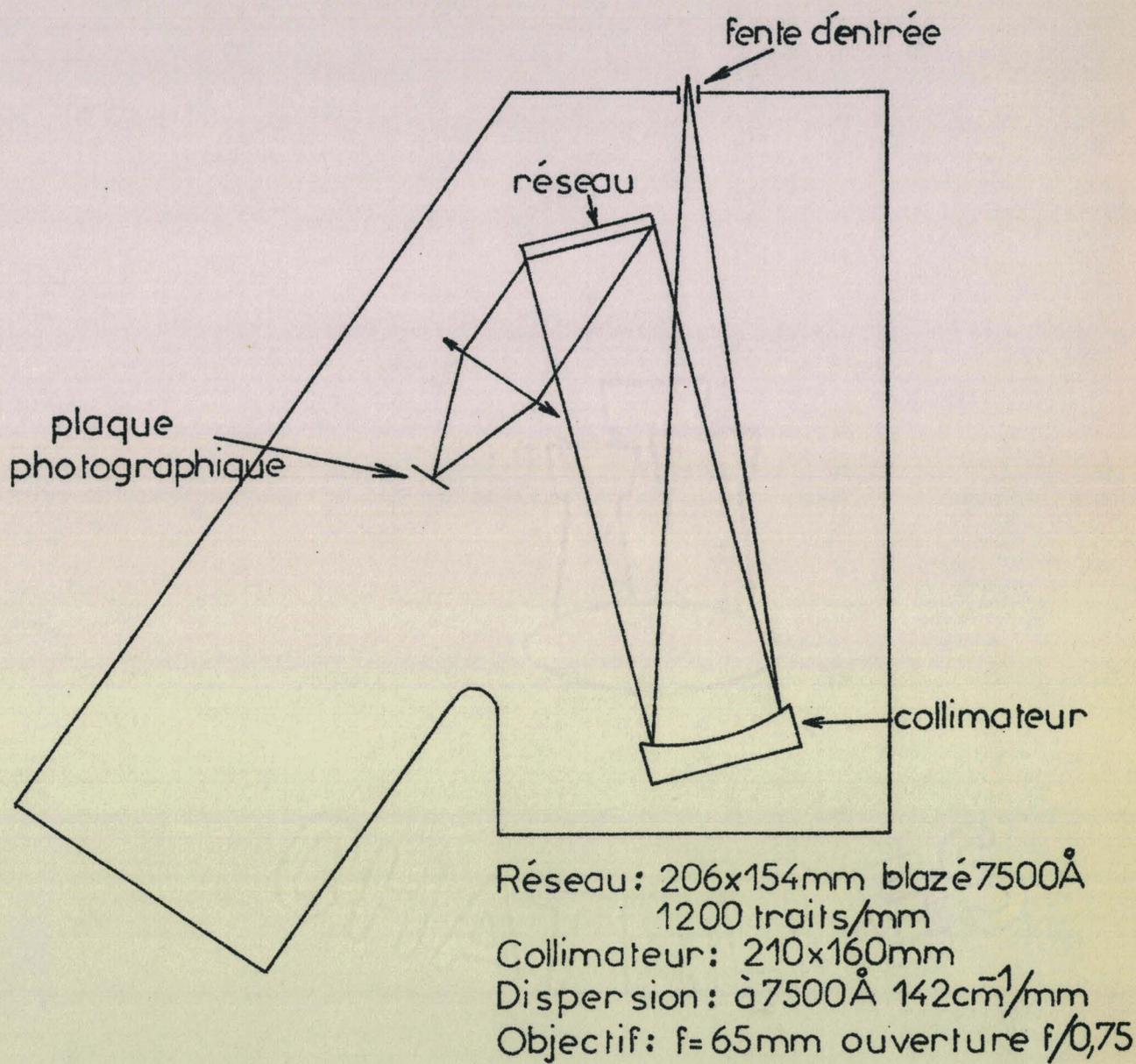


fig: 5 Spectrographe à réseau



Spectrographe : (voir schéma 4 - 5)

Réseau blazé  $7\ 500\ \text{Å}$

1 200 traits/mm.

Collimateur : 210 x 160 mm.

Objectif :  $f = 65\ \text{mm}$ , ouverture  $f/0,75$ .

Dispersion à  $7\ 500\ \text{Å}$  :  $142\ \text{cm}^{-1}/\text{mm}$ .

- . Installation N°2 . -

Source : Laser He-Ne OIP 180 milliwatts.

Spectromètre : (voir schéma 6 - 7 )

double monochromateur à réseau,

réseau : 1 800 traits/mm

blazé à  $5\ 000\ \text{Å}$  .

-----

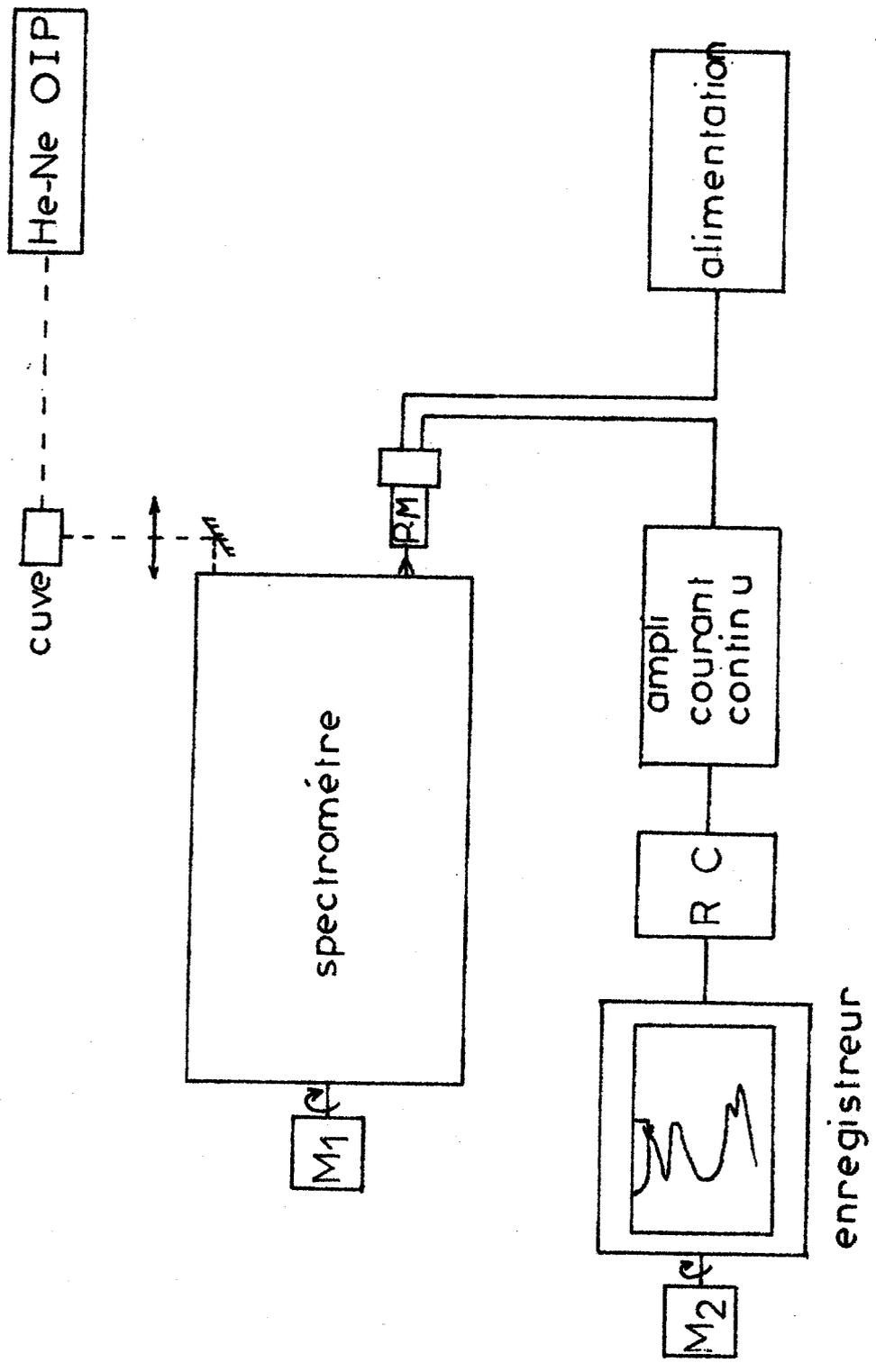


fig: 6 Spectromètre photo-électrique Raman

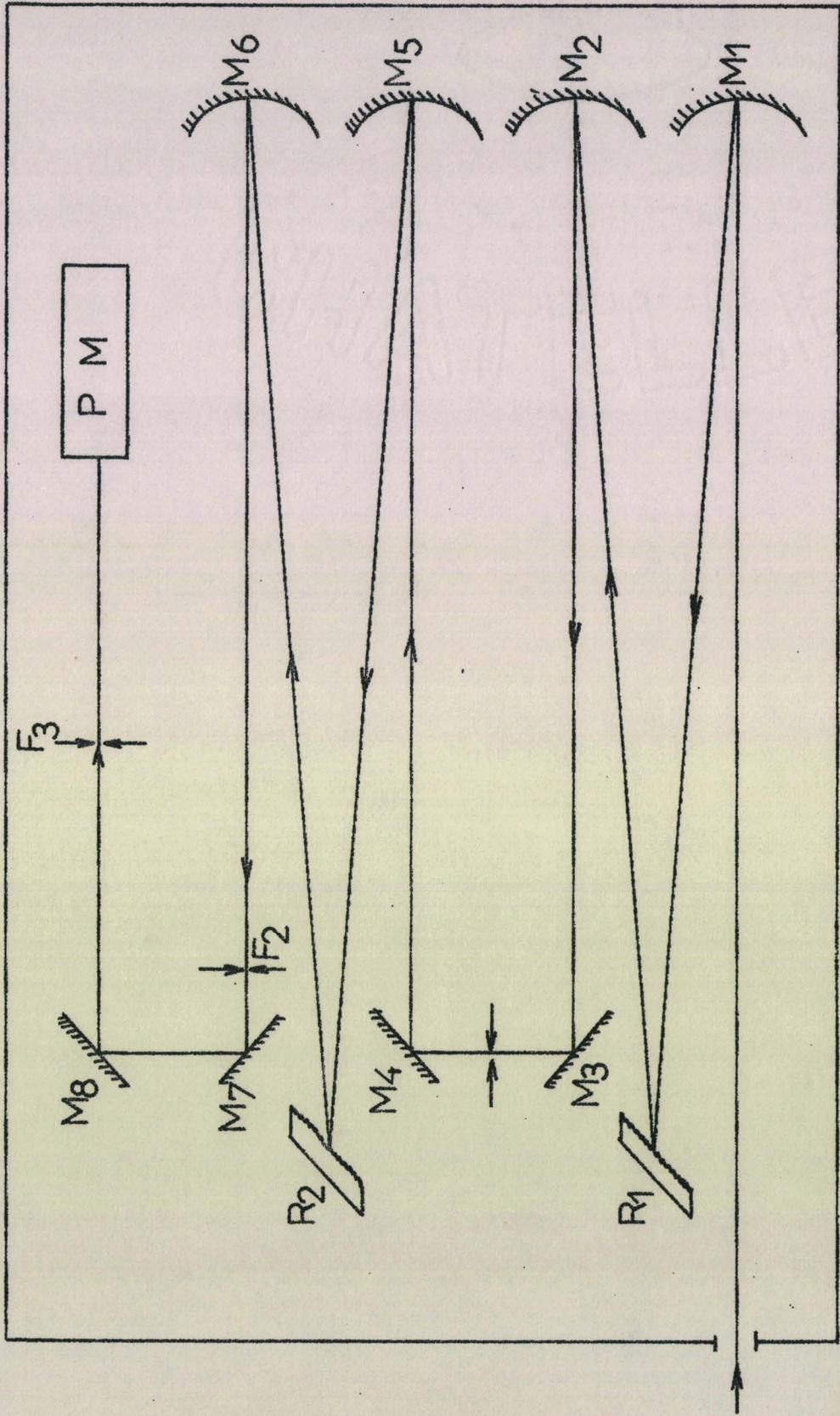


fig: 7 Double monochromateur à réseau  
montage Czerny-Turner



## Chapitre II

### - . SPECTRE RAMAN DU TRICHLORURE D' AZOTE : $\text{NCl}_3$ . -

-----

A l'état pur,  $\text{NCl}_3$  se présente sous l'aspect d'un liquide huileux, jaune doré, particulièrement instable.

Les données physiques concernant cette molécule sont totalement inexistantes. C'est ainsi que ni les distances N-Cl, ni l'angle  $\widehat{\text{Cl-N-Cl}}$  n'avaient pu jusqu'alors être calculés. De même que les spectres de vibrations n'avaient jamais été publiés.

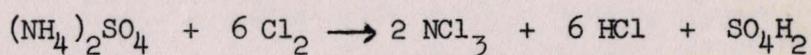
Les sources classiques décomposaient le produit, même en solution. Par contre, nous avons observé que  $\text{NCl}_3$  en solution dans  $\text{CCl}_4$  était tout à fait insensible à la raie  $6\ 943\ \text{Å}$  du laser à Rubis et  $6\ 328\ \text{Å}$  du Laser à He-Ne.

#### A. - Préparation . -

Nous avons préparé  $\text{NCl}_3$  en solution dans  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ . C'est dans  $\text{CCl}_4$  que le produit nous a paru le plus stable, et c'est dans ce

solvant que toutes les raies de  $\text{NCl}_3$  sont visibles.

$\text{NCl}_3$  est préparé par action du chlore gazeux sur le sulfate d'ammonium en suspension dans  $\text{CCl}_4$  :

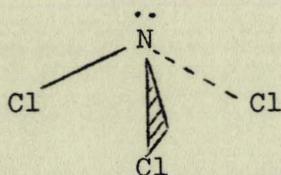


Au fur et à mesure de sa formation  $\text{NCl}_3$  se dissout dans le tétrachlorure. La phase organique est séparée de la phase aqueuse, puis desséchée sur  $\text{CaCl}_2$ .

Les quantités de  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  et de  $\text{CCl}_4$  sont calculées de façon à obtenir une solution de  $\text{NCl}_3$  à 20 % qui ne présente aucun risque de destruction explosive spontanée.

B. -  $\text{NCl}_3$  - Groupe de symétrie - Fréquences prévues . -

L'azote ayant 5 électrons dont 1 doublet sur sa couche périphérique, nous pouvons imaginer que chaque chlore est relié à l'azote par une liaison covalente.



La structure la plus probable est la structure tétraédrique appartenant au groupe de symétrie  $C_{3v}$  (fig. 8c).

a). - Nombre de fréquences actives en Raman . -

$C_{3v}$	I	$2 C_3$	$3 \sigma_v$
$A_1$	1	1	1
$A_2$	1	1	-1
E	2	-1	0

*classe*

	E	$2C_3$	$3C_2$
$\psi$	0	$2\pi/3$	0
$\cos \psi$	1	-1/2	1
$U_r^j$	4	1	2
$X_j$	6	0	2
$X\alpha_R$	6	0	2

$$N_{A_1} = \frac{1}{6} \left[ (1 \times 6 \times 1) + (1 \times 0 \times 2) + (2 \times 3 \times 1) \right] = 2$$

$$N_{A_2} = \frac{1}{6} \left[ (1 \times 6 \times 1) + (2 \times 0 \times 1) + (-1 \times 3 \times 2) \right] = 0$$

$$N_E = \frac{1}{6} \left[ (2 \times 6 \times 1) + (-1 \times 0 \times 2) + (0 \times 3 \times 2) \right] = 2$$

b). Activité en Raman . -

$$N_{A_1} = \frac{1}{6} \left[ (1 \times 2 \times 6) - (1 \times 0 \times 2) + (3 \times 2 \times 1) \right] = 3$$

$$N_E = \frac{1}{6} \left[ (1 \times 2 \times 6) - (1 \times 0 \times 2) + (3 \times 2 \times 0) \right] = 2$$

Les six coefficients  $\alpha_{xy} \dots$  etc. se répartissent de la façon suivante : 3 dans la classe  $A_1$ , 2 dans la classe E. Les 2 vibrations  $A_1$  seront polarisées et visibles en Raman ; les vibrations E au contraire sont dépolarisées et visibles en Raman.

C . - Spectre Raman . - (13)

La solution filtrée sur filtre Millipore GS 0,22  $\mu$  est introduite dans une cuve en verre pyrex. Les spectres excités par un laser He-Ne OIP 181 E ont été enregistrés par des spectromètres Raman photoélectriques CH<sub>1</sub> et PH<sub>1</sub> Coderg. Les enregistrements montrent 4 raies normales différentes de celles de CCl<sub>4</sub> : 256 - 347 - 536 - 638 cm<sup>-1</sup> .

Les raies 347 et 536 cm<sup>-1</sup> sont polarisées.

Ces résultats coïncident avec ceux tout récemment observés par Hendra (11) . Cependant, la raie à 536 cm<sup>-1</sup> ne peut pas être attribuée à NCl<sub>3</sub> sans un examen plus approfondi.

Le spectre de NCl<sub>3</sub> a été enregistré à nouveau, mais cette fois excité par un laser plus puissant 180 mW. Un spectromètre dont le photomultiplicateur était muni d'une concentration magnétique améliorant le rapport signal/bruit, les trois enregistrements suivants ont pu être réalisés à haute résolution (12).

. Spectre N°1 : fente 4 cm<sup>-1</sup>

. Spectres N°2 et 3 : fente 0,7 cm<sup>-1</sup>.

Spectre N° 1 : NCl<sub>3</sub> dissous dans CCl<sub>4</sub> présente une raie à 536 cm<sup>-1</sup>.

Cette raie est simple.

Spectre N°2 : Cl<sub>2</sub> dissous dans CCl<sub>4</sub> . La bande de Cl<sub>2</sub> est résolue en trois composantes : I, II, III dues aux isotopes du chlore :

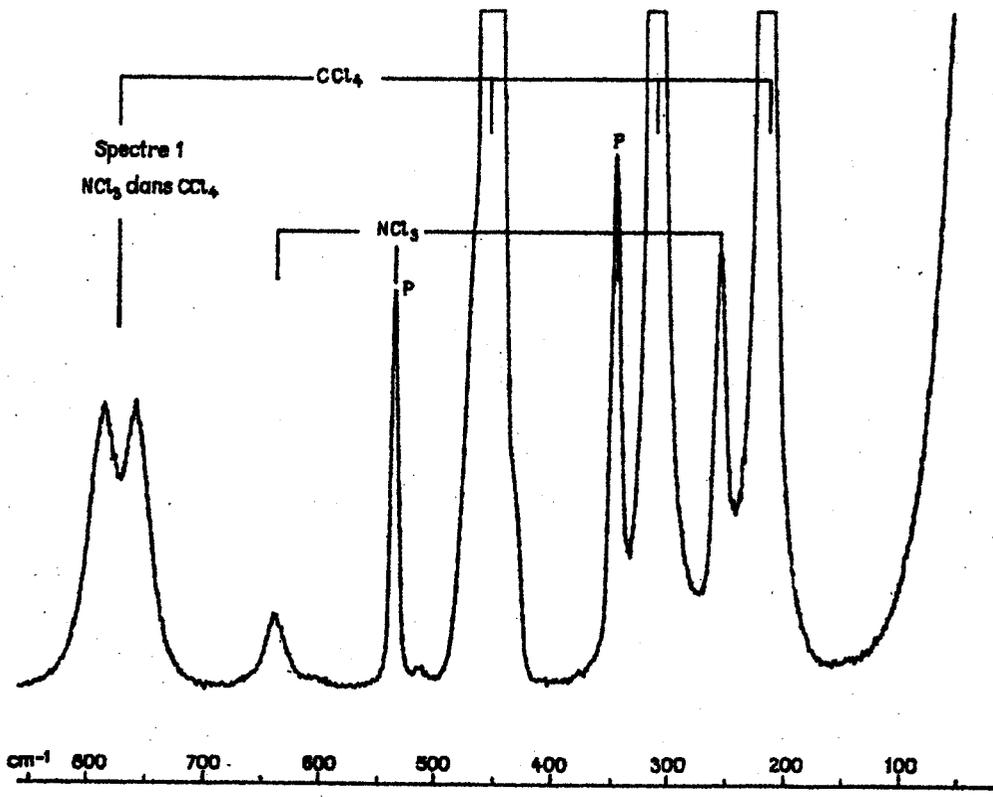
I :	543 cm <sup>-1</sup>	Cl <sup>35</sup>
II :	535 cm <sup>-1</sup>	Cl <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup>
III :	530 cm <sup>-1</sup>	Cl <sup>37</sup>

Spectre N° 3 : NCl<sub>3</sub> dans CCl<sub>4</sub> . On ajoute volontairement à cette solution un excès de Cl<sub>2</sub>. Nous retrouvons la composante I du Cl<sub>2</sub> à 543 cm<sup>-1</sup>, ainsi qu'une raie à 536 cm<sup>-1</sup> de plus forte intensité due à la superposition de II à 535 cm<sup>-1</sup> et de la raie NCl<sub>3</sub> à 536 cm<sup>-1</sup> .

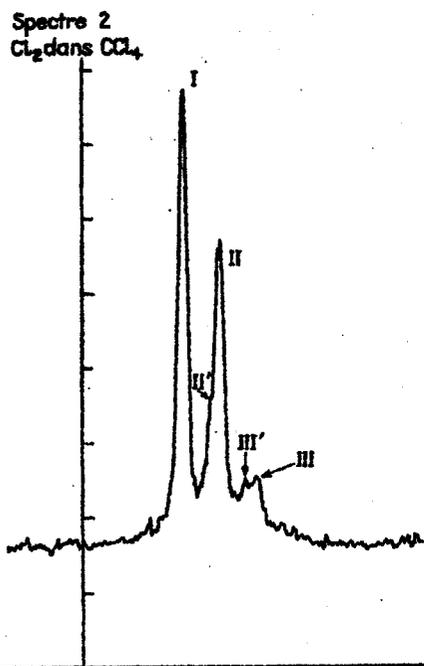
L'hypothèse formulée précédemment se trouve ainsi vérifiée : nous avons bien 4 vibrations dont 2 sont polarisées.

Dans le cas de l'hypothèse d'une structure plane, NCl<sub>3</sub> appartiendrait au groupe de symétrie D<sub>3h</sub>. On montre par le calcul qu'elle aurait 4 vibrations dont 1 serait polarisée.

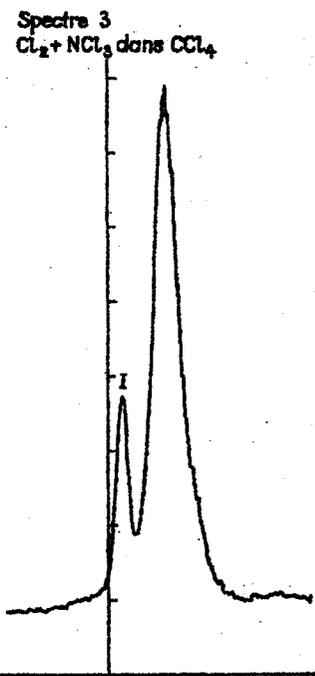
D <sub>3h</sub>	C <sub>3v</sub>	Attribution
1 A <sub>1</sub> P	A <sub>1</sub> P	536 cm <sup>-1</sup> ) <sub>s</sub>
1 A <sub>2</sub> dP	A <sub>1</sub> P	347 cm <sup>-1</sup> δ <sub>s</sub>
1 E dP	E dP	638 cm <sup>-1</sup> ) <sub>a</sub>
1 E dP	E dP	256 cm <sup>-1</sup> δ <sub>a</sub>



Spectre 1



Spectre 2



Spectre 3

BUS  
LILLE

a . - Attribution . -

Les deux raies polarisées  $536 \text{ cm}^{-1}$  et  $347 \text{ cm}^{-1}$  sont d'espèce  $A_1$ .

Comparons  $\text{NCl}_3$  à  $\text{NF}_3$  et  $\text{AsCl}_3$ .

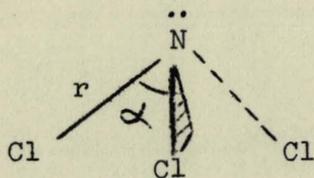
	$\nu_s(A_1)$	$\delta_s(A_1)$	$\nu_a(E)$	$\delta_a(E)$
$\text{NF}_3$	$1\ 032 \text{ cm}^{-1}$	$647 \text{ cm}^{-1}$	$905 \text{ cm}^{-1}$	$493 \text{ cm}^{-1}$
$\text{AsCl}_3$	$412 \text{ cm}^{-1}$	$194 \text{ cm}^{-1}$	$307 \text{ cm}^{-1}$	$155 \text{ cm}^{-1}$

Nous remarquons que parmi les  $A_1$ , la raie la plus éloignée de l'excitatrice est la  $\nu_s$  ; l'autre est par conséquent la  $\delta_s$ .

Parmi les raies correspondant aux vibrations d'espèce E, c'est la  $\delta_a$  qui est la plus proche de l'excitatrice.

b. - Calcul approché des constantes de force de  $\text{NCl}_3$  . -

La molécule  $\text{NCl}_3$  appartenant au groupe de symétrie  $C_{3v}$  a pour coordonnées internes :



$$\Delta \alpha_{12} = \Delta \alpha_{23} = \Delta \alpha_{31} = \Delta \alpha$$

$$\Delta r_1 = \Delta r_2 = \Delta r_3 = \Delta r$$

dans le champ de force de valence généralisé, l'énergie potentielle pour la molécule pyramidale  $\text{AY}_3$  peut être donnée par :

$$2V = f_r \left[ \sum (\Delta r_1)^2 \right] + f_\alpha \left[ \sum r \Delta \alpha_{12}^2 \right] + 2 f_{rr} \left[ \sum (\Delta r_1 \Delta r_2) \right] \\ + 2 f_{r\alpha} \left[ \sum r \Delta \alpha_{12} \Delta \alpha_{23} \right] + 2 f_{\alpha\alpha} \left[ \sum (r \Delta \alpha_{12}) (r \Delta \alpha_{23}) \right]$$

Le calcul des constantes de force  $f_r$ ,  $f_\alpha$ ,  $f_{rr}$ .... revient à résoudre l'équation séculaire :

$$\boxed{|\mathcal{GF} - E\lambda| = 0}$$

Les éléments des matrices G et F sont déterminés en appliquant la méthode de Decius Wilson (14). Pour utiliser cette méthode il faut tout d'abord choisir des coordonnées de symétrie qui sont des combinaisons linéaires des coordonnées internes.

Pour l'espèce  $A_1$  :

$$R_1 = (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3) / \sqrt{3}$$

$$R_2 = (\Delta \alpha_{12} + \Delta \alpha_{23} + \Delta \alpha_{31}) / \sqrt{3}$$

Pour l'espèce E :

$$R_{3a} = (2 \Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3) / \sqrt{6}$$

$$R_{3b} = (\Delta r_2 - \Delta r_3) / \sqrt{2}$$

$$R_{4a} = (2 \Delta \alpha_{23} - \Delta \alpha_{12} - \Delta \alpha_{31}) / \sqrt{6}$$

$$R_{4b} = (\Delta \alpha_{31} - \Delta \alpha_{12}) / \sqrt{2}$$

On peut écrire :

$$\begin{bmatrix} R_1 \\ R_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ R_n \end{bmatrix} = [U] \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ \cdot \\ \cdot \\ r_n \end{bmatrix} \quad \text{avec :}$$

$$U = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \\ 2/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1/\sqrt{6} & 2/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \\ 0 & 0 & 0 & -1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \end{bmatrix}$$

Les éléments de la matrice F sont alors déduits de :

$$F = U^{-1} f U$$

$U^{-1}$  transposée de U

f matrice des constante de force.

soit pour l'espèce  $A_1$  :  $F_{11} = fr + 2 frr$

$$F_{12} = F_{21} = 2 r f r \alpha + f r \alpha'$$

$$F_{22} = r^2 f \alpha + 2 r^2 f \alpha \alpha$$

Pour l'espèce E :

$$F_{11} = f - f r r$$

$$F_{21} = F_{12} = - r f r \alpha + r f r \alpha'$$

$$F_{22} = r^2 (f \alpha + 2 f \alpha \alpha)$$

Les éléments de la matrice G déduits de  $G = U^{-1} g U$

g est la matrice dont les éléments sont définis par :

$$g_{tt'} = \sum_{x=1}^N \mu_x St_x St'_x$$

$$\mu_x = \frac{1}{m_x}$$

Les vecteurs  $St_x$  et  $St'_x$  associés à un atome x sont reliés aux coordonnées internes St par :

$$St = \sum_{x=1}^N St_x \rho_x$$

x étant un vecteur dont les composantes sont les coordonnées cartésiennes de déplacement.

Soit pour l'espèce  $A_1$  :

$$G_{11} = \mu A (1 + 2 \cos \alpha) + \mu_y$$

$$G_{12} = G_{21} = - \frac{2 \mu A}{r} \frac{(1 + 2 \cos \alpha) (1 - \cos \alpha)}{\sin \alpha}$$

$$G_{22} = \frac{2}{r^2} \frac{(1 + 2 \cos \alpha)}{1 + 2 \cos \alpha} \left[ \mu y + 2 \mu A (1 - \cos \alpha) \right]$$

Soit pour l'espèce E :

$$G_{11} = \mu y + \mu A (1 - \cos \alpha)$$

$$G_{12} = - \frac{1}{r} \frac{(1 - \cos \alpha)^2}{\sin \alpha} \mu A$$

$$G_{22} = \frac{1}{r^2(1 + \cos \alpha)} \left[ (2 + \cos \alpha) \mu y + (1 - \cos \alpha)^2 \mu A \right]$$

Connaissant la matrice G et la matrice F nous pouvons alors résoudre l'équation séculaire :

$$|GF - E\lambda| = 0 \quad \text{où} \quad \lambda = 4\pi \bar{\nu}^2 \\ = 4\pi^2 c^2 \bar{\nu}^2$$

$\bar{\nu}$  étant la fréquence

$\bar{\nu}$  nombre d'onde.

Pour l'espèce  $A_1$  et l'espèce E, nous avons deux équations de la forme :

$$\lambda^2 - (F_{11} G_{11} + F_{22} G_{22} + 2 F_{12} G_{12}) \lambda + (F_{11} F_{22} - F_{12}^2) (G_{11} G_{22} - G_{12}^2) = 0$$

Ces équations du second degré sont de la forme :

$$\lambda^2 - S \lambda + P = 0$$

$$S^A = (\lambda_1 + \lambda_2)^2$$

$$P^A = (\lambda_1 \lambda_2)^2$$

d'où :

$$(1) \quad S^A = F_{11} G_{11} + F_{22} G_{22} + 2 F_{12} G_{12}$$

$$(2) \quad P^A = (F_{11} F_{22} - F_{12}^2) (G_{11} G_{22} - G_{12}^2)$$

$$(3) \quad S^3 = F_{11} G_{11} + F_{22} G_{22} + 2 F_{12} G_{12}$$

$$(4) \quad P^E = (F_{11} F_{22} - F_{12}^2) (G_{11} G_{22} - G_{12}^2)$$

soient : 4 équations et 6 inconnues.

Nous manquons pour le moment des données nécessaires pour résoudre totalement ce système d'équation. Cependant nous pouvons dès à présent calculer les limites dans lesquelles sont comprises les constantes de force de  $\text{NCl}_3$ . En effet :

Si nous posons  $(G_{11} G_{22} - G_{12}^2)^A = G^A$

(2) conduit à :

$$G^A F_{11} F_{22} - G^A F_{12}^2 = P^A$$

$$F_{12}^2 = \frac{G^A F_{11} F_{22} - P^A}{G^A}$$

et (1) donne :

$$F_{12} = \frac{S^A - F_{11} G_{11} - F_{22} G_{22}}{2 G_{12}}$$

d'où :

$$F_{12}^2 = \frac{G^A F_{11} F_{22} - P^A}{G^A} = \left( \frac{S^A - F_{11} G_{11} - F_{22} G_{22}}{2 G_{12}} \right)^2$$

$F_{22}^A$  peut ainsi être obtenu en fonction de  $F_{11}^A$ .

$$F_{22}^A = \frac{1}{G_{22}^A} \left[ S^A + F_{11}^A (G_{12}^2 - G) + 2 G_{12} \sqrt{G} \sqrt{\left( F_{11}^A - \frac{\lambda_2^2 G_{22}^A}{G} \right) \left( \frac{\lambda_1^2 G_{22}^A}{G} - F_{11}^A \right)} \right]$$

$F_{22}^A$  n'a un sens que si :

$$(a) \quad \frac{\lambda_1^A \cdot G_{22}^A}{G^A} < F_{11}^A < \frac{\lambda_2^A \cdot G_{22}^A}{G^A}$$

de même pour l'espèce E :

$$(b) \quad \frac{\lambda_1^E \cdot G_{22}^E}{G^E} < F_{11}^E < \frac{\lambda_2^E \cdot G_{22}^E}{G^E}$$

On montrerait de même que  $F_{11}^A$  a un sens si :

$$(c) \quad \frac{\lambda_1^A \cdot G_{11}^A}{G^A} < F_{22}^A < \frac{\lambda_2^A \cdot G_{11}^A}{G^A}$$

$$(d) \quad \frac{\lambda_1^E \cdot G_{11}^E}{G^E} < F_{22}^E < \frac{\lambda_2^E \cdot G_{11}^E}{G^E}$$

Si on exprime maintenant  $F_{22}^A$  ou  $F_{11}^A$  en fonction de  $F_{12}^A$  on trouve que  $F_{11}^A$  ou  $F_{22}^A$  ont un sens si :

$$(e) \quad \frac{\lambda_1^A}{2(\sqrt{G_{11}^A G_{22}^A} + G_{12}^A)} - \frac{\lambda_2^A}{2(\sqrt{G_{11}^A G_{22}^A} - G_{12}^A)} < F_{12}^A < \frac{-\lambda_1^A}{2(\sqrt{G_{11}^A G_{12}^A} - G_{12}^A)} + \frac{\lambda_2^A}{2(\sqrt{G_{11}^A G_{22}^A} + G_{12}^A)}$$

Pour  $F_{12}^E$  on trouve bien sûr la même condition (f) mais avec les coefficients concernant cette espèce.

. Application numérique .

Pour la molécule  $\text{NCl}_3$  nous prenons  $\alpha = 103^\circ$ . L'angle  $\widehat{\text{Cl} - \text{N} - \text{Cl}}$  n'est pas connu, mais nous supposerons qu'il est peu différent de  $\widehat{\text{F} - \text{N} - \text{F}}$ . La distance inconnue  $\text{N} - \text{Cl} = r$  s'annule au cours des calculs.

$$G_{11}^A = 0,0675054$$

$$G_{11}^E = 0,115657$$

$$G_{22}^A = \frac{0,288320}{r^2}$$

$$G_{22}^E = \frac{0,202811}{r^2}$$

$$G_{12}^A = + \frac{0,098746}{r}$$

$$G_{12}^E = + 0,1099446$$

$$G^A = \frac{0,0097038}{r^2}$$

$$G^E = \frac{0,0113687}{r^2}$$

$$\lambda_1^A = 347 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda_1^E = 256 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda_2^A = 536 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda_2^E = 638 \text{ cm}^{-1}$$

$$P^A = 0,034593$$

$$P^E = 0,026673$$

$$S^A = 0,407636$$

$$S^E = 0,472580$$

Les conditions (a) et (b) deviennent en millidyne par Angström

$$2,1 < fr + 2frr < 5,04$$

$$0,99 < fr - frr < 4,27$$

fr et frr n'étant pas indépendantes, on ne peut trouver qu'un domaine d'existence : l'intérieur du parallélogramme A B C D (graphique 1) à chaque valeur de fr telle que :

$$1,16 < fr \text{ MD}/\text{Å} < 4,59 \quad \text{correspond une valeur de } frr$$

de même si :

$$-0,73 < frr \text{ MD}/\text{Å} < 1,45 \quad \text{il correspond une valeur de } fr$$

Les coordonnées du point d'intersection I des diagonales du parallélogramme A B C D sont :

$$fr = 2,82 \text{ MD}/\text{Å}$$

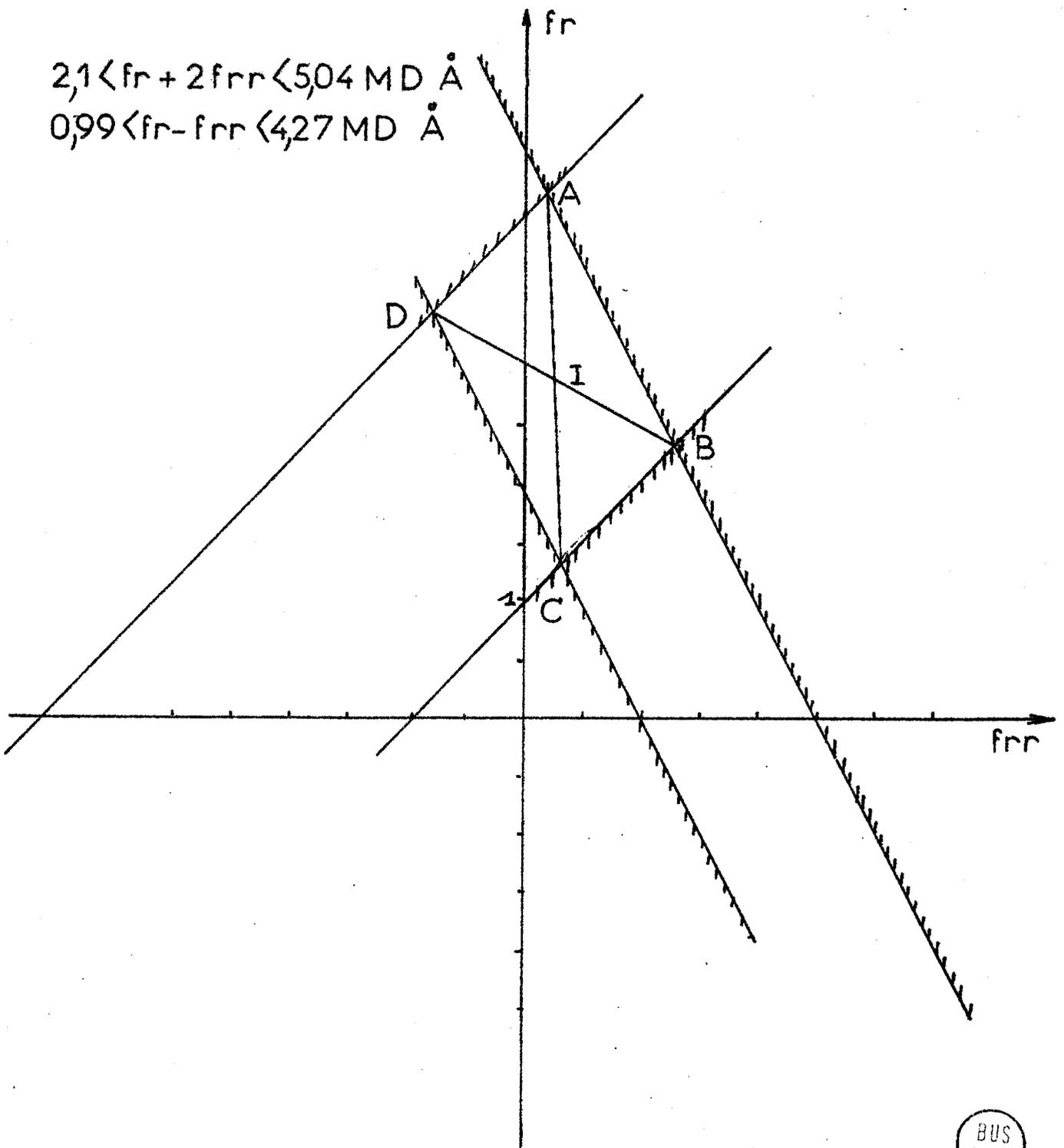
$$frr = 0,35 \text{ MD}/\text{Å}$$

Rappelons que la constante de force fr de N-Cl dans NOCl et NO<sub>2</sub>Cl est de 1,95 MD/Å

Cette constante a été calculée à partir du champ de potentiel Urey Bradley. Si nous considérons maintenant les inégalités (c) et (d) nous obtenons les inégalités suivantes :

$$0,493 < f_{\alpha} + 2 f_{\alpha\alpha} < 1,176 \text{ MD}/\text{Å}$$

$$0,389 < f_{\alpha} - f_{\alpha\alpha} < 2,42 \text{ MD}/\text{Å}$$

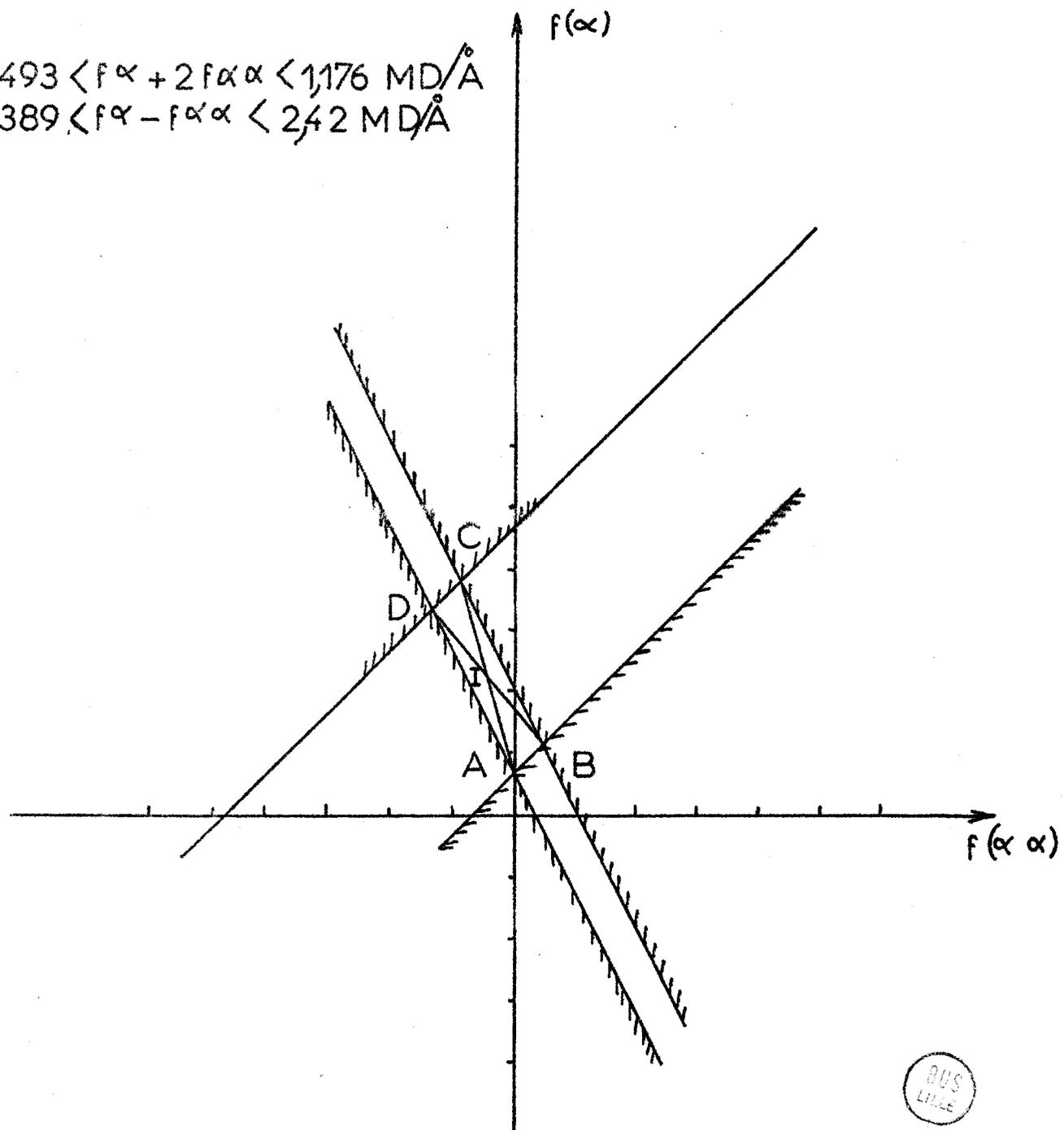


Graphique 1



$$493 < f_{\alpha} + 2f_{\alpha\alpha} < 1,176 \text{ MD/\AA}$$

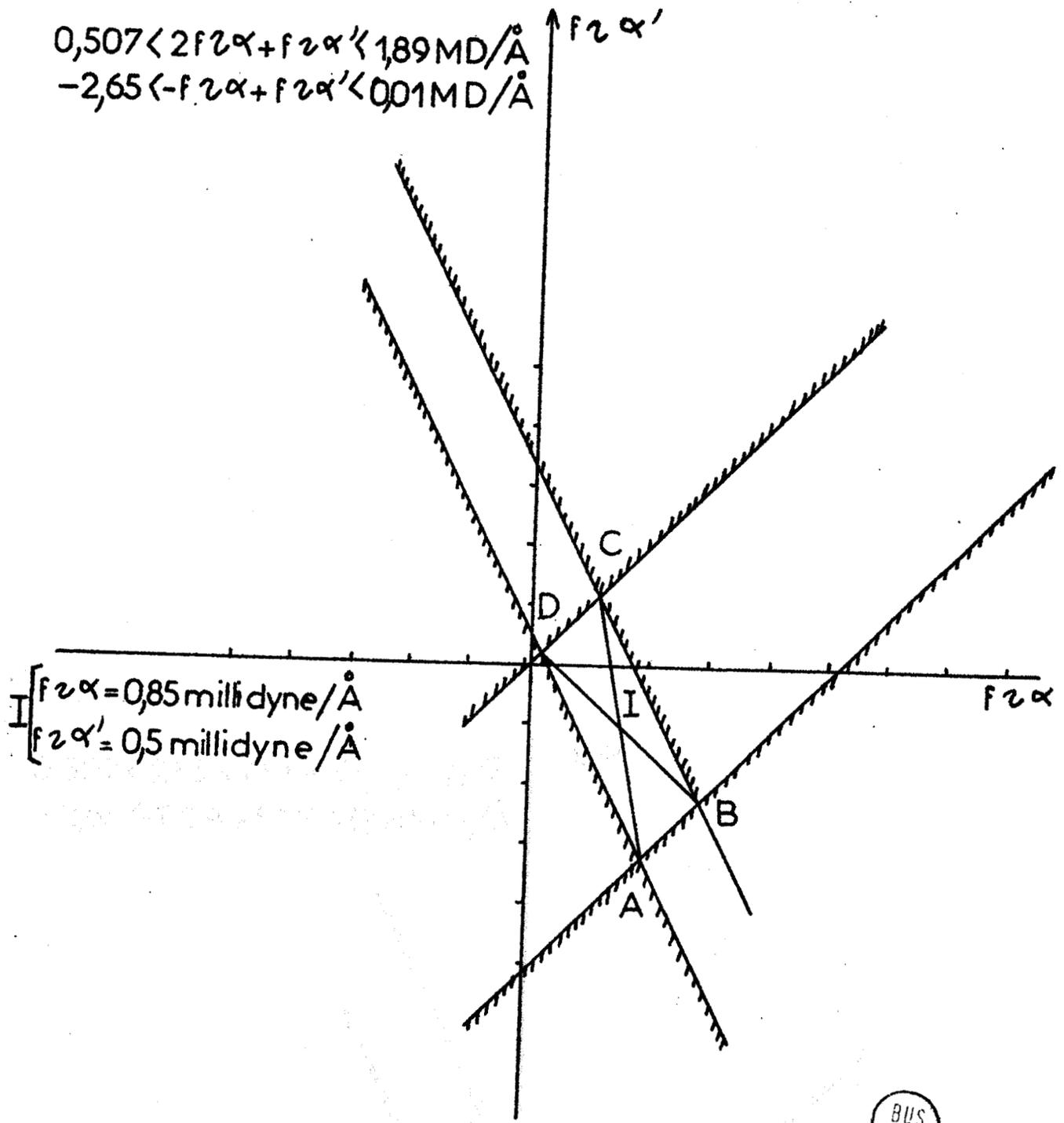
$$0,389 < f_{\alpha} - f_{\alpha\alpha} < 2,42 \text{ MD/\AA}$$



Graphique 2

$$0,507 < 2f_{2\alpha} + f_{2\alpha}' < 1,89 \text{ MD}/\text{\AA}$$

$$-2,65 < -f_{2\alpha} + f_{2\alpha}' < 0,01 \text{ MD}/\text{\AA}$$



$$\text{I} \begin{cases} f_{2\alpha} = 0,85 \text{ millidyne}/\text{\AA} \\ f_{2\alpha}' = 0,5 \text{ millidyne}/\text{\AA} \end{cases}$$

Graphique 3



Ce qui donne graphiquement un domaine d'existence de  $f_{\alpha}$  et  $f_{\alpha\alpha}$  (voir graphique 2).

Par exemple :

$$0,5 < f_{\alpha} < 1,95 \text{ MD/\AA}^{\circ}$$
$$-0,65 < f_{\alpha\alpha} < 0,25 \text{ MD/\AA}^{\circ}$$

au point I :

$$f_{\alpha} = 1,25 \text{ MD/\AA}^{\circ}$$
$$f_{\alpha\alpha} = -0,2 \text{ MD/\AA}^{\circ}$$

Les inégalités e et f donnent :

$$0,507 < 2 fr_{\alpha} + fr_{\alpha'} < 1,89 \text{ MD/\AA}^{\circ}$$
$$-2,65 < -fr_{\alpha} + fr_{\alpha'} < 0,01 \text{ MD/\AA}^{\circ}$$

Graphiquement on trace le domaine d'existence de  $fr_{\alpha}$  et  $fr_{\alpha'}$ .

Par exemple :

$$0,1 < fr_{\alpha} < 1,5 \text{ MD/\AA}^{\circ}$$
$$-1,6 < fr_{\alpha'} < 0,6 \text{ MD/\AA}^{\circ}$$

Au point I :

$$fr_{\alpha} = 0,85 \text{ MD/\AA}^{\circ}$$
$$fr_{\alpha'} = 0,5 \text{ MD/\AA}^{\circ}$$

- Conclusion du chapitre . -

Ce calcul est une première étape vers le calcul des constantes de force  $\text{NCl}_3$ . En effet ce calcul n'est possible pour l'instant qu'en faisant des approximations sur les constantes de force d'interactions ; approximations compatibles avec les domaines d'existence précités. L'étape

suiivante visera à obtenir des données supplémentaires en enregistrant les spectres vibrationnels de composés  $\text{NCl}_n \text{X}_{3-n}$ . X étant un autre halogène ou à remplacer l'atome d'azote 14 par de l'azote 15.

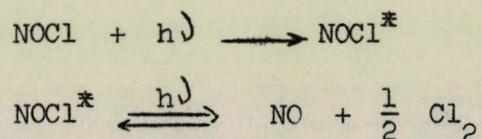
-----

### Chapitre III

#### - . SPECTRE RAMAN DE NOCl . - -----

L'exemple de NOCl du fait de sa couleur rouge très foncé, nous avait paru particulièrement intéressant. NOCl est un gaz, à température ordinaire; il bout à  $-5^{\circ}\text{C}$ . Aux températures inférieures à  $-5^{\circ}\text{C}$ , il se condense en un liquide rouge très foncé. Son spectre Raman, à notre connaissance, n'a jamais été publié. Cette molécule a cependant été bien étudiée par d'autres méthodes. Landau a publié le spectre I.R. (15), Mirri et Nazzariol le spectre hertzien (16). Sa structure est parfaitement déterminée par diffraction électronique (17).

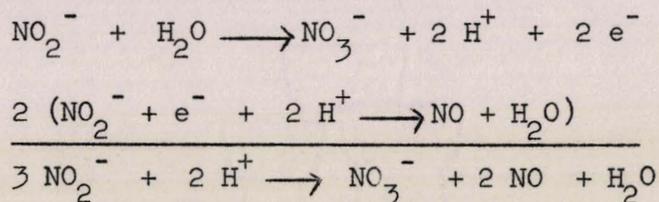
En outre NOCl se décompose sous l'action d'une lumière de longueur d'onde inférieure à  $6\ 270\ \overset{\circ}{\text{A}}$  :



a. - Préparation . -

NOCl est préparé par action de NO sur le chlore. Le chlore, obtenu par la réaction  $\text{KMnO}_4 + 8 \text{HCl} \longrightarrow \frac{5}{2} \text{Cl}_2 + \text{KCl} + \text{MnCl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$  se liquéfie à  $-60^\circ\text{C}$  après passage dans une colonne remplie de paille de fer, afin d'enlever toute trace d'humidité.

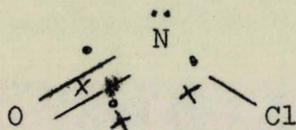
NO se prépare par dismutation de  $\text{NO}_2^-$ .



NO se dégage lorsqu'on fait agir  $\text{NaNO}_2$  (700 g/l) sur un mélange de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (70 g dans  $50 \text{ cm}^3$  d'eau et  $50 \text{ cm}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). L'appareil (voir schéma fig.10) est au préalable purgé à l'azote.  $\text{N}_2\text{O}_3$  est recueilli dans un liquéfacteur à  $-110^\circ\text{C}$ . NO est desséché par passage dans un barboteur puis sur colonne à  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

NO barbotte dans le chlore liquide, le mélange NOCl,  $\text{Cl}_2$ , est ensuite purifié par passage avec NO en excès dans un four à  $150^\circ$ . NOCl est alors recueilli dans deux liquéfacteurs maintenus à  $-40^\circ\text{C}$  et  $-30^\circ\text{C}$ .

b. - Structure et modes normaux de vibrations de NOCl . -



La structure de NOCl a été déterminée par diffraction électronique (17). NOCl est une molécule angulaire.

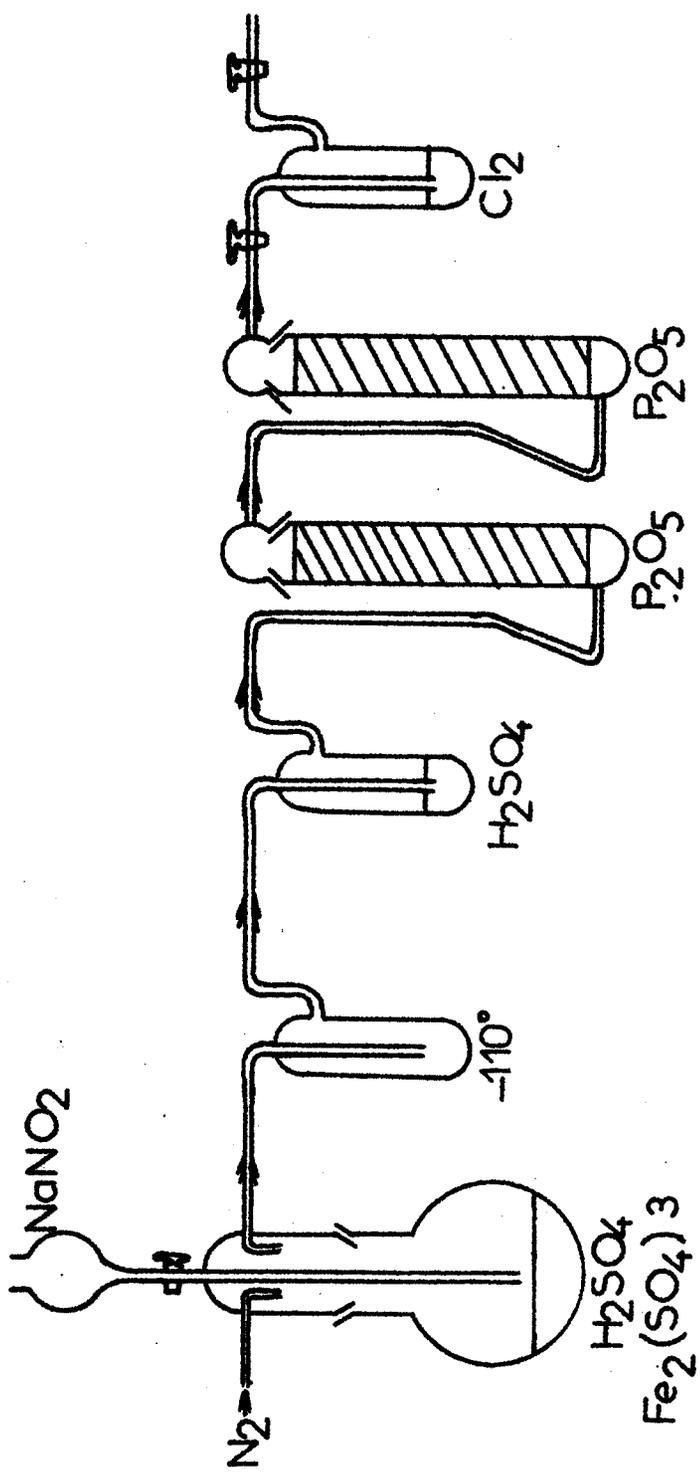


fig:10a Préparation de NOCl

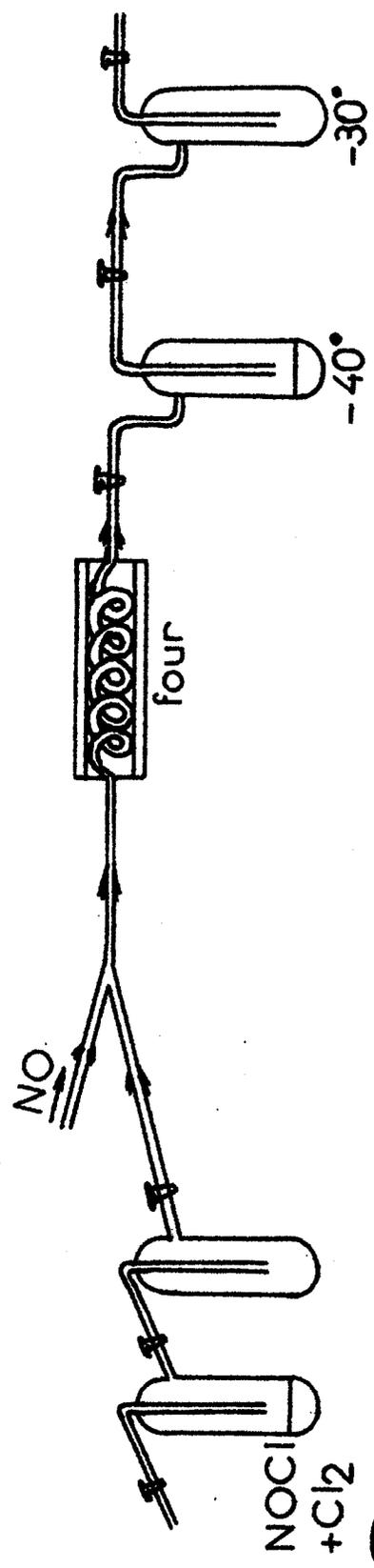


fig:10b Purification de NOCl

Les distances N - O = 1,14 Å

N - Cl = 1,95 Å

L'angle  $\widehat{O - N - Cl}$  = 116°

Cette molécule ne présente qu'un plan de symétrie, elle appartient donc au groupe  $C_s$  (fig.8a). Dans ce cas calculons le nombre de fréquences actives en Infra Rouge et Raman.

Table de caractère du groupe  $C_s$

$C_s$	I	$\sigma_{xy}$
A'	1	1
A''	1	-1

$\psi$	0	0
$\cos \psi$	1	1
$U_r^j$	3	3
$X_j$	3	3
$X_{\alpha R}$	6	3
$X_{\mu R}$	3	1

$$N_{A'} = \frac{1}{2} \left[ (1 \times 3 \times 1) + (1 \times 3 \times 1) \right] = 3$$

$$N_{A''} = \frac{1}{2} \left[ (1 \times 3 \times 1) + (1 \times 3 \times -1) \right] = 0$$

. Activité en Raman .

Il y a donc trois modes normaux de vibrations d'espèce A'.  
Pour qu'elles soient actives en Raman il faut que la variation du tenseur polarisabilité entraîne une variation du moment dipolaire induit.

$$N_{A'} \alpha = \frac{1}{2} \left[ (1 \times 6 \times 1) + (1 \times 2 \times 1) \right] = 4$$

4 composantes du tenseur polarisabilité xy etc... se répartissent dans l'espèce A'.

Les 3 vibrations A' sont actives en Raman et polarisées.

. Activité en Infra Rouge .

$$N_{A'} \mu = \frac{1}{2} \left[ (1 \times 3 \times 1) + (1 \times 1 \times 1) \right] = 2$$

Les 3 vibrations A' seront également actives en Infra Rouge.

En effet deux composantes du moment dipolaire varient.

b. - Spectres Raman et Infra Rouge de NOCl . -

Le spectre infra rouge de NOCl a été étudié en détail par Landau et Fletcher.

Nous l'avons refait et, comme eux, nous avons observé les bandes correspondant aux nombres d'onde suivants :

$$\begin{aligned} \nu_1 &= 1800 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_2 &= 595 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_3 &= 332 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

En que les fréquences de NOCl soient connues ainsi que les différents paramètres, le spectre Raman de NOCl présente un intérêt. En effet l'étude de la polarisation permet de vérifier la structure de la molécule.

Si la molécule est linéaire elle appartient au groupe de symétrie  $C_{\infty v}$  ; si elle est angulaire au groupe  $C_s$ . Le tableau suivant donne les modes fondamentaux de vibration dans chacun des cas, leur activité en infra rouge et Raman.

Symétrie $C_{\infty v}$			Symétrie $C_s$		
Espèce	Activité	Polarisation	Espèce	Activité	Polarisation
2 A'	I.R. R.	P.	3 A'	I.R. R.	P.
1 A''	I.R. R.	dP.			

Dans l'hypothèse d'une structure  $C_{\infty v}$  il y a 2 raies polarisées, alors que dans l'hypothèse  $C_s$  il y a 3 raies polarisées.

Mais l'intérêt le plus évident est de prouver les progrès réalisés en spectroscopie Raman. NOCl se décompose sous l'action de la lumière ; de plus NOCl liquide est très absorbant ce qui fait que seuls les moyens modernes ont pu permettre cette étude.

Nous avons pu réaliser le spectre Raman de NOCl (spectre N°4) avec le montage de M.Migeon (18) utilisant comme source excitatrice le laser à rubis, Verre et Quartz type VQ 1/10 J (2 coups par minutes). Nous avons

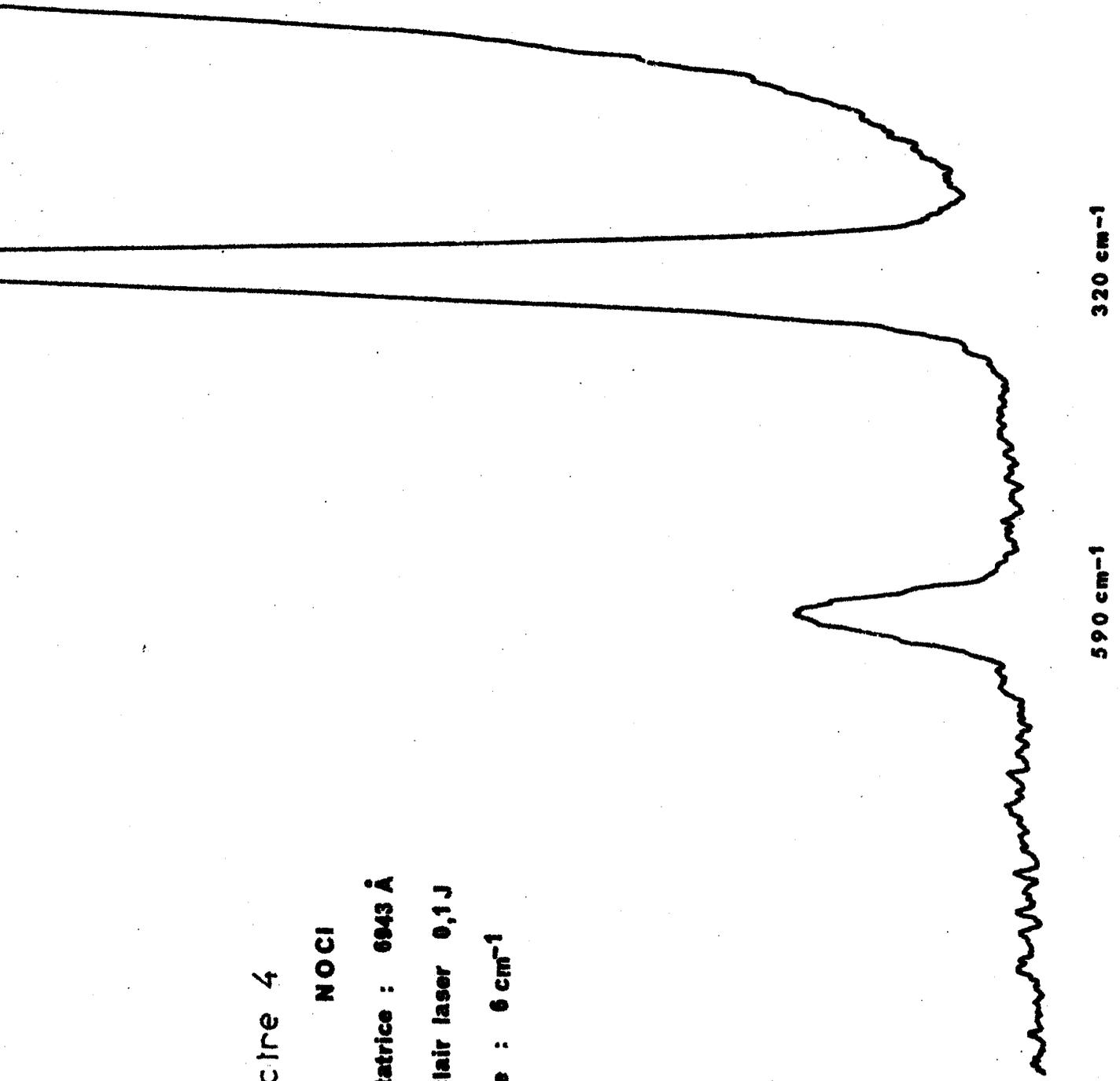
# Spectre 4

**NOCI**

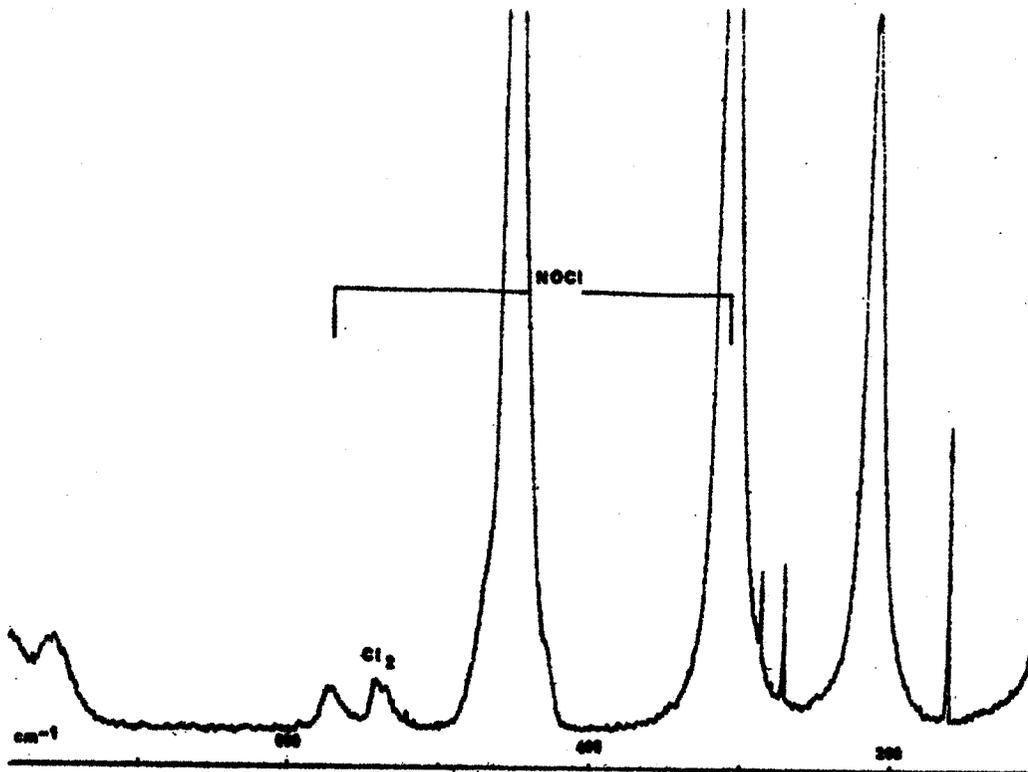
**Excitatrice : 6943 Å**

**1 éclair laser 0,1 J**

**Fente : 6 cm<sup>-1</sup>**

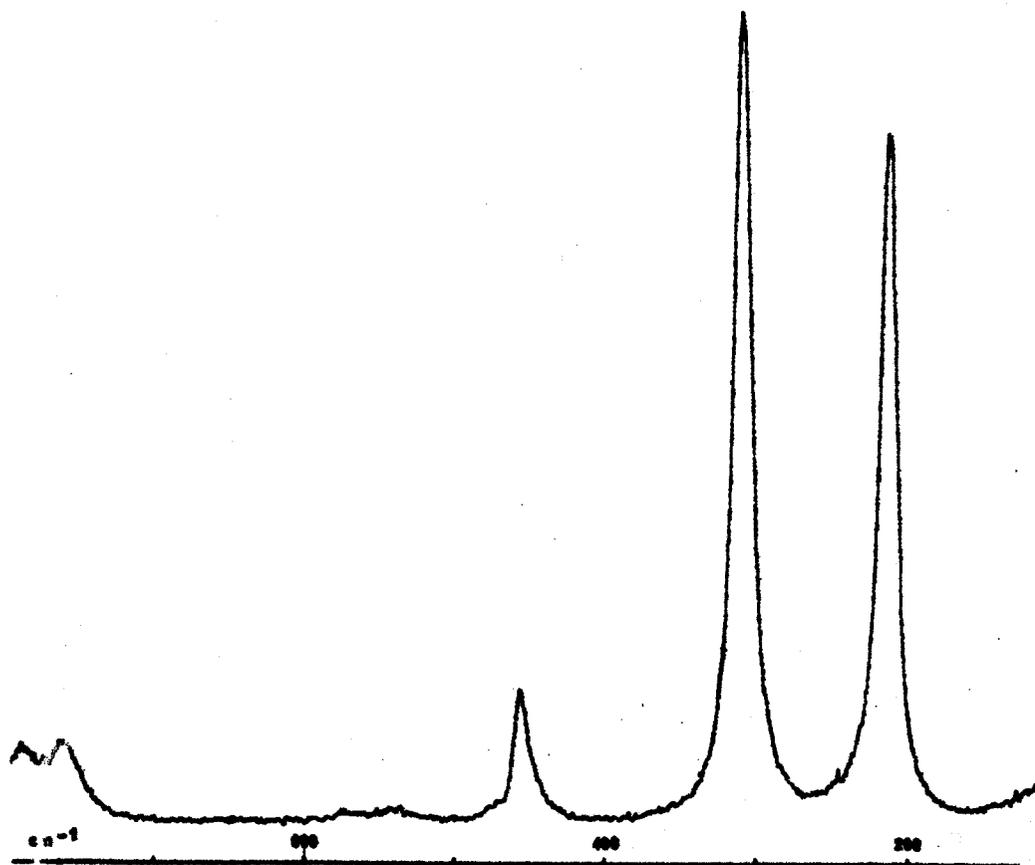


BUS  
LILLE



Composante I du spectre de NOCl + Cl<sub>2</sub> en sol. dans CCl<sub>4</sub>

Spectre 5a



Composante I du spectre de NOCl + Cl<sub>2</sub> en sol. dans CCl<sub>4</sub>

Spectre 5b



maintenu NOCl liquide sous pression à température ordinaire dans une cuve cylindrique de 2 mm de diamètre intérieur, afin de diminuer l'absorption. Cette expérience nous a permis d'enregistrer la raie à  $595 \text{ cm}^{-1}$  et celle à  $332 \text{ cm}^{-1}$  sur plaque photographique. L'image spectrale ayant été auparavant amplifiée au moyen d'un tube intensificateur.

Nous avons refait par la suite le spectre de NOCl dans  $\text{CCl}_4$  en utilisant le laser à rubis quasi-continu Siemens à cadence de répétition 50 coups par seconde et d'énergie  $1/50 \text{ J}$  (puissance moyenne 1 Watt) (spectre N°5) (1). Ce laser était monté devant le spectrophotomètre Coderg  $\text{PH}_1$ . Nous avons pu également enregistrer le spectre de NOCl en utilisant comme source le laser He-Ne et le  $\text{PH}_1$ . NOCl était alors maintenu liquide dans un cryostat à température variable et circulation d'azote liquide (fig.9). Ce cryostat a été mis au point au Laboratoire par F.Wallart . La raie à  $1800 \text{ cm}^{-1}$  n' a pas été observée en Raman car elle se situe dans un domaine où la sensibilité du photomultiplicateur est très faible.

-----

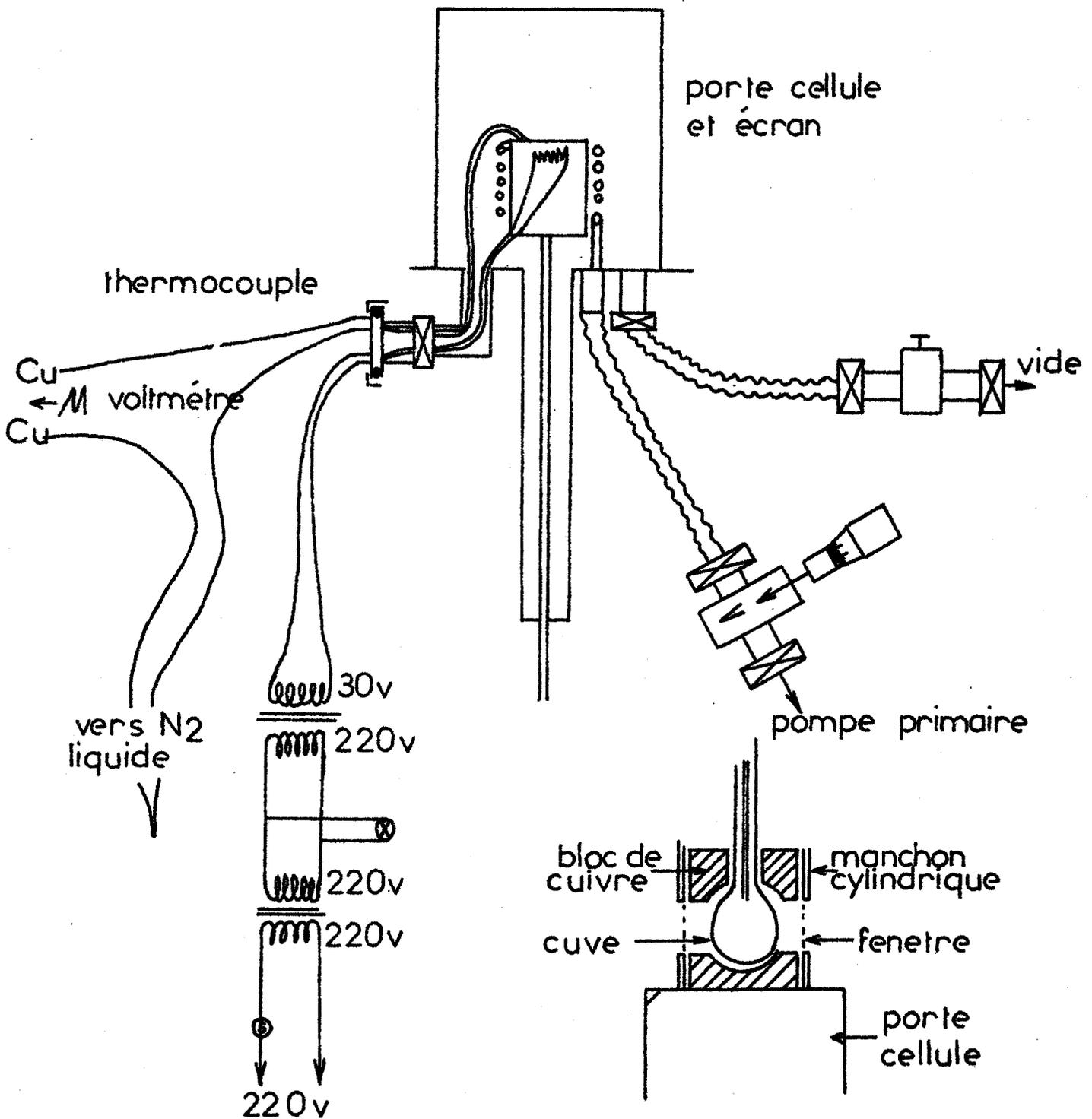


fig:9 Cryostat à température variable

BUS  
LILLE

Chapitre IV

- . SPECTRES RAMAN ET INFRA ROUGE DE  $\text{NO}_2\text{Cl}$  . -

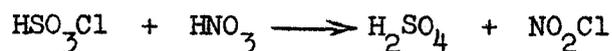
-----

Le chlorure de nitryle  $\text{NO}_2\text{Cl}$  est un composé très utilisé en synthèse minérale, il se décompose rapidement sous l'action de la lumière et de la chaleur.

Les paramètres physiques de cette molécule ont été déterminés par diffraction électronique (19).  $\text{NO}_2\text{Cl}$  a fait l'objet d'études spectroscopiques assez complètes. Seul le spectre Raman, à notre connaissance, n'a jamais été publié. Ryason et Wilson (20) ont publié et interprété le spectre Infra Rouge mais n'ont pas réussi à obtenir le spectre Raman. En effet, en utilisant comme source la lampe à mercure, le produit se décomposait très rapidement en  $\text{NOCl}$ , qui le rendait trop absorbant ; le spectre hertzien a été étudié par Morino et Tanaka (21), les constantes de force, calculées par Hitsatsune (22).

I. - PREPARATION DE  $\text{NO}_2\text{Cl}$  . -

$\text{NO}_2\text{Cl}$  a été préparé par la méthode mise au point par J.Ville (.23) . La chlorhydrine sulfurique  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  réagit sur  $\text{HNO}_3$  à 100 %, à  $0^\circ\text{C}$ , selon la réaction :



Le chlorure de nitryle formé dans le réacteur se dégage, après lavage à  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et passage dans un piège à  $-20^\circ\text{C}$  retenant  $\text{HNO}_3$ , on obtient dans un liquéfacteur à  $-60^\circ\text{C}$  un liquide jaune d'or. (voir schéma fig.11).

Il faut cependant remarquer que cette préparation donne un produit d'autant plus pur que  $\text{HNO}_3$  est plus près de 100 %, pour cela il est nécessaire de rectifier l'acide nitrique concentré du commerce par de l'oléum.

II. - STRUCTURE DE  $\text{NO}_2\text{Cl}$  . -

Les deux structures les plus probables de  $\text{NO}_2\text{Cl}$  sont la structure plane, ou la structure pyramidale. Le spectre Raman, comme nous le verrons par la suite, permettra de conclure à la structure plane sans aucune ambiguïté.

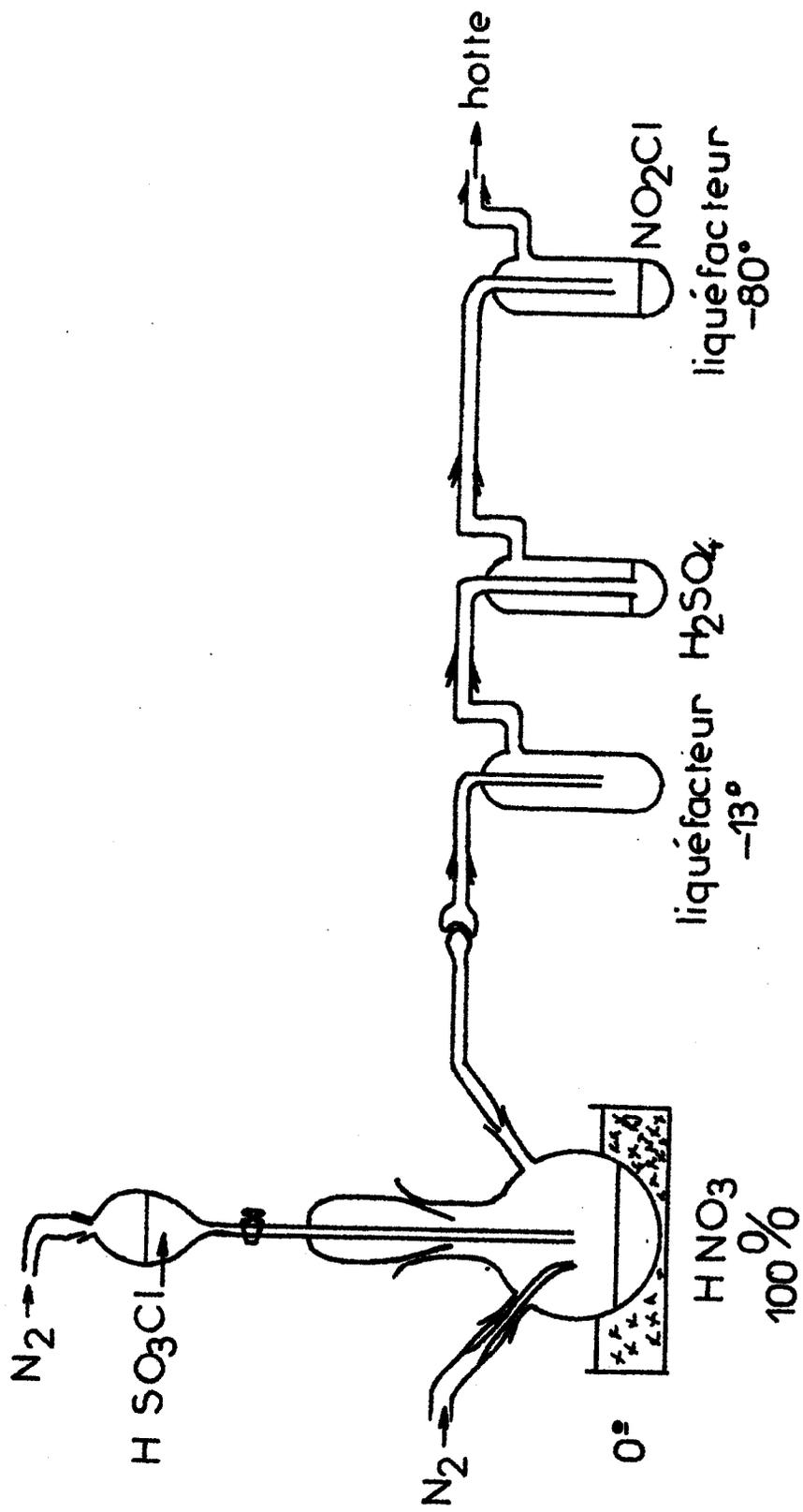


fig:11 Préparation de  $NO_2Cl$



Structure plane : Symétrie  $C_{2v}$

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_{zx}$	$\sigma_{yz}$
$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	-1	-1
$B_2$	1	-1	-1	1

$\psi$	0	$\pi$	0	0
$\cos \psi$	1	-1	1	1
$U_r^j$	4	2	4	2
$X_j$	6	0	4	2

$$N_{A_1} = \frac{1}{4} [(1 \times 1 \times 6) + 0 + (1 \times 1 \times 4) + (1 \times 1 \times 2)] = 3$$

$$N_{A_2} = \frac{1}{4} (6 + 0 - 4 - 2) = 0$$

$$N_{B_1} = \frac{1}{4} (6 + 0 + 4 - 2) = 2$$

$$N_{B_2} = \frac{1}{4} (6 + 0 - 4 + 2) = 1$$



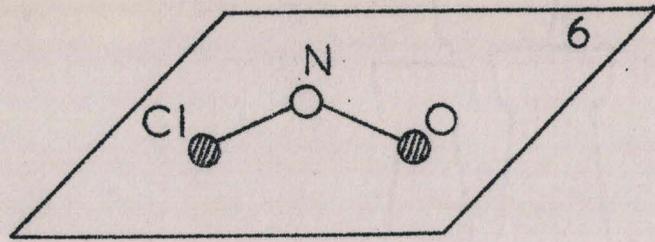


fig:8a groupe de symétrie  $C_s$

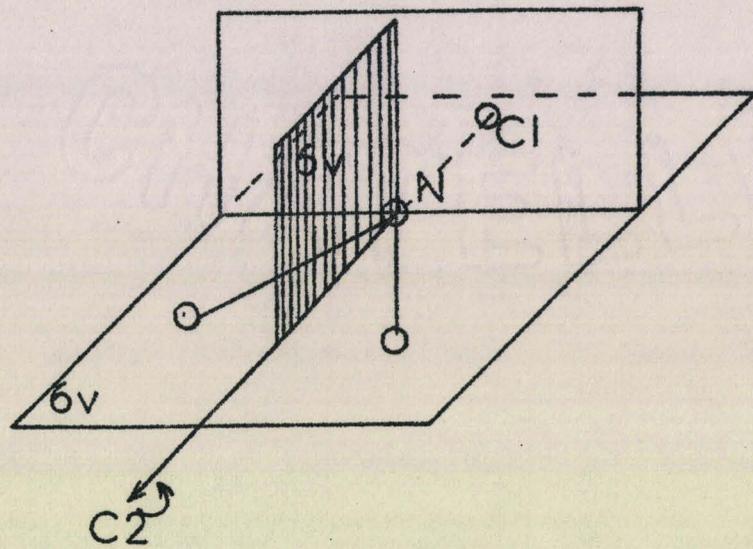


fig:8b groupe de symétrie  $C_{2v}$

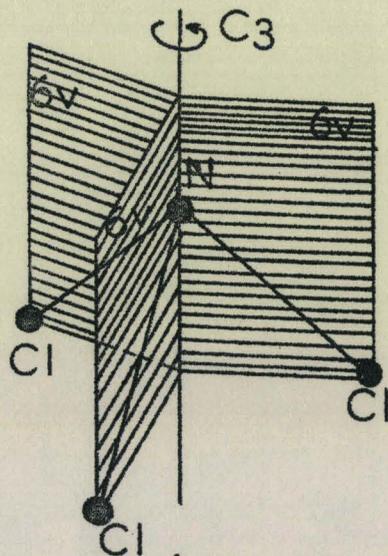


fig:8c groupe de symétrie  $C_{3v}$

BUS  
LILLE

soit :

3  $A_1$  P actives en Raman et Infra Rouge.

2  $B_1$  dP actives en Raman et Infra Rouge.

1  $B_2$  dP active en Raman et Infra Rouge.

Structure Pyramidale : Symétrie  $C_s$

---

$C_s$	I	$\sigma_v$
$A'$	1	1
$A''$	-1	-1

$\psi$	0	0
$\cos \psi$	1	1
$U_r^j$	4	2
$X_j$	6	2

$$N_{A'} = \frac{1}{2} (6 + 2) = 4$$

$$N_{A''} = \frac{1}{2} (6 - 2) = 2$$

soit :

4  $A'$  P actives en Raman et Infra Rouge;

2  $A''$  dP actives en Raman et Infra Rouge.

III. - SPECTRE RAMAN DE  $\text{NO}_2\text{Cl}$  . -

Nous avons d'abord utilisé un cryostat parte-cuve qui nous permettait de conserver  $\text{NO}_2\text{Cl}$  liquide à  $-40^\circ\text{C}$  (fig.12). Excité par le laser à rubis quasi-continu, le spectre est enregistré sur plaque photographique après analyse de la lumière diffusée par le spectrographe de M. Migeon, muni d'un objectif de focale 65 mm.

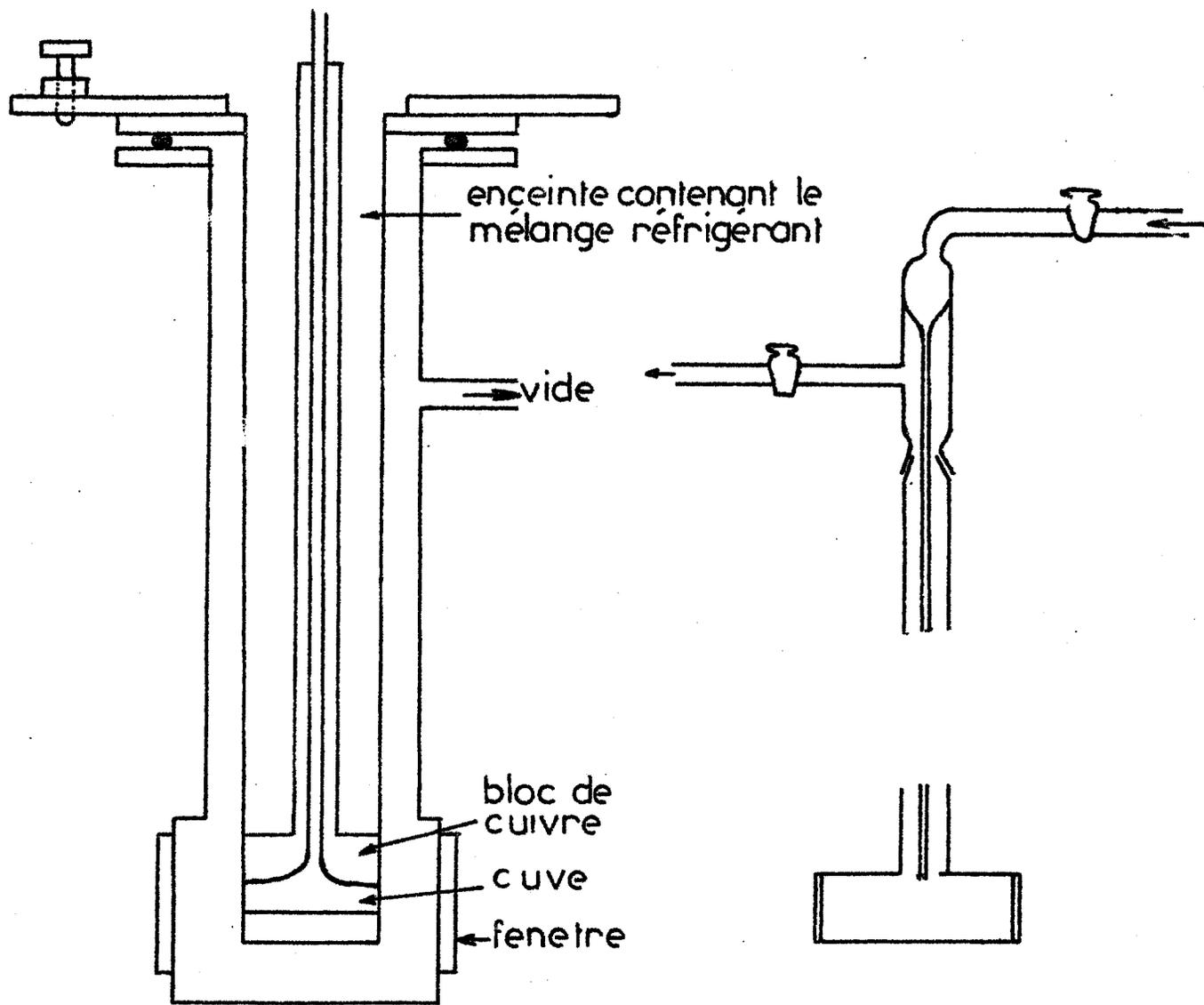
Les raies suivantes ont pu être relevées :

255 $\text{cm}^{-1}$	$\text{N}_2\text{O}_4$	658 $\text{cm}^{-1}$	$\text{NO}_2\text{Cl}$
315 $\text{cm}^{-1}$	$\text{NOCl}$	775 $\text{cm}^{-1}$	$\text{NO}_2\text{Cl}$
355 $\text{cm}^{-1}$	$\text{NO}_2\text{Cl}$	1257 $\text{cm}^{-1}$	$\text{NO}_2\text{Cl}$
400 $\text{cm}^{-1}$	$\text{NO}_2\text{Cl}$	1318 $\text{cm}^{-1}$	$\text{NO}_2\text{Cl}$
547 - 540 $\text{cm}^{-1}$	$\text{Cl}_2$	1675 $\text{cm}^{-1}$	$\text{NO}_2\text{Cl}$

Voir spectre 6 .

Afin d'étudier la polarisation des raies de  $\text{NO}_2\text{Cl}$ , le spectre Raman a été enregistré en utilisant le laser He-Ne OIP comme source excitatrice, le spectromètre  $\text{PH}_1$  Coderg comme analyseur.  $\text{NO}_2\text{Cl}$  était introduit dans une cuve cylindrique contenue dans le cryostat à température variable (fig.9).

Nous avons pu faire des mesures de polarisation en tournant le plan de polarisation du faisceau laser grâce à une lame demi-onde couplée à un compensateur de Biot. Nous avons également pu enregistrer des spectres de  $\text{NO}_2\text{Cl}$  à basse température, en particulier à l'état solide.



Cryostat porte cuve

Microcuvette



fig: 12

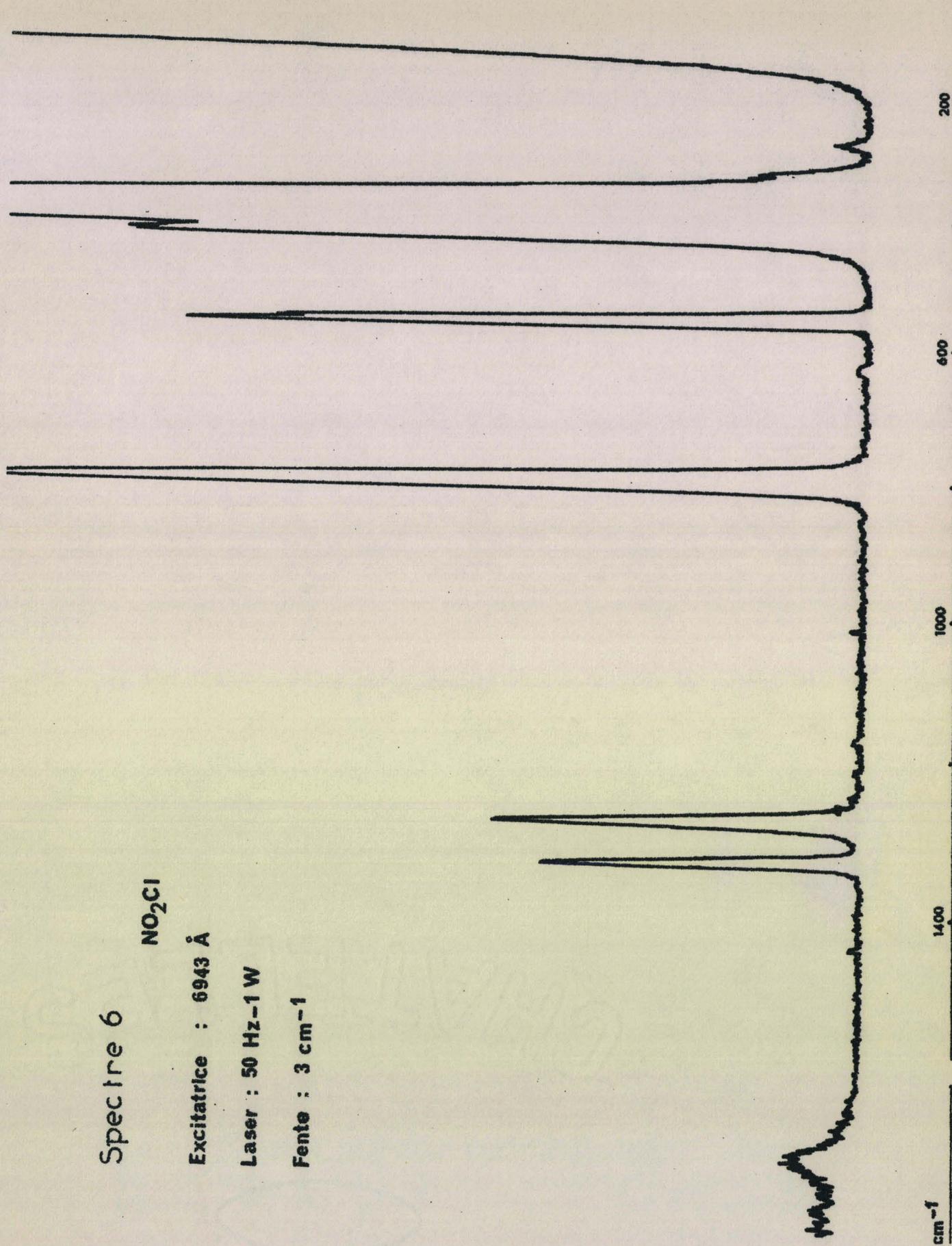
Spectre 6

NO2Cl

Excitatrice : 6943 Å

Laser : 50 Hz-1 W

Fente : 3 cm<sup>-1</sup>



A. - Polarisation et mesure du taux de dépolariation . -

Pour une fente d'entrée du spectrophotomètre horizontale, l'échantillon joue le rôle de polariseur dont le grand axe P serait perpendiculaire à cette fente.

Si le vecteur électrique est parallèle à P, on enregistre sa composante I . Si au contraire, il est perpendiculaire on enregistre i. Nous avons enregistré les composantes I des raies de  $\text{NO}_2\text{Cl}$  à  $-60^\circ\text{C}$  (spectre 7) ,, ce qui nous a permis d'observer les raies suivantes :

366 $\text{cm}^{-1}$	$\text{NO}_2\text{Cl}$	762 $\text{cm}^{-1}$	$\text{NO}_2\text{Cl}$
408 $\text{cm}^{-1}$	$\text{NO}_2\text{Cl}$	1255 $\text{cm}^{-1}$	$\text{NO}_2\text{Cl}$
532 $\text{cm}^{-1}$	$\text{NO}_2\text{Cl}$	1310 $\text{cm}^{-1}$	$\text{NO}_2\text{Cl}$
540 $\text{cm}^{-1}$	$\text{Cl}_2$	1675 $\text{cm}^{-1}$	$\text{NO}_2\text{Cl}$
558 $\text{cm}^{-1}$			
651 $\text{cm}^{-1}$	$\text{NO}_2\text{Cl}$		

Les composantes I et i (spectre N° 8) , ont ensuite été enregistrées pour différentes ouvertures de fente d'entrée F et de sortie f.

$\bar{\nu}$ nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	F $\text{cm}^{-1}$	f $\text{cm}^{-1}$	I	i	$\frac{i}{I}$	
366	0,666	0,666	58	10	0,18	P
408	2,666	2,666	79	54,5	0,69	
	1,333	2	52	34	0,66	
	1,333	1,333	32	21,5	0,66	
	0,666	1,333	14	9	0,64	
	0,666	0,666	5	3,5	0,7	dP
	1,333	1,333	33	22	0,68	
	2	2	94	63	0,68	
650	10	10	3	3	1	dP
762	2,666	2,666	91,5	5,5	0,06	P
	2	2	96	6	0,06	
1255	2,666	2,666	32	10	0,3	P
	2	2	43	11	0,3	
1310	2,666	2,666	34	5,5	0,2	P
	2	2	46	5	0,1	
1675	2,666	2,666	6,5	5	0,8	dp
	4	4	30	23	0,8	

Spectre 70 I

NO2Cl liquide

$t = -60^{\circ}\text{C}$

$f = 2,6\text{cm}^{-1}$

$v = 300\text{cm}^{-1}/\text{mn}$

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

%

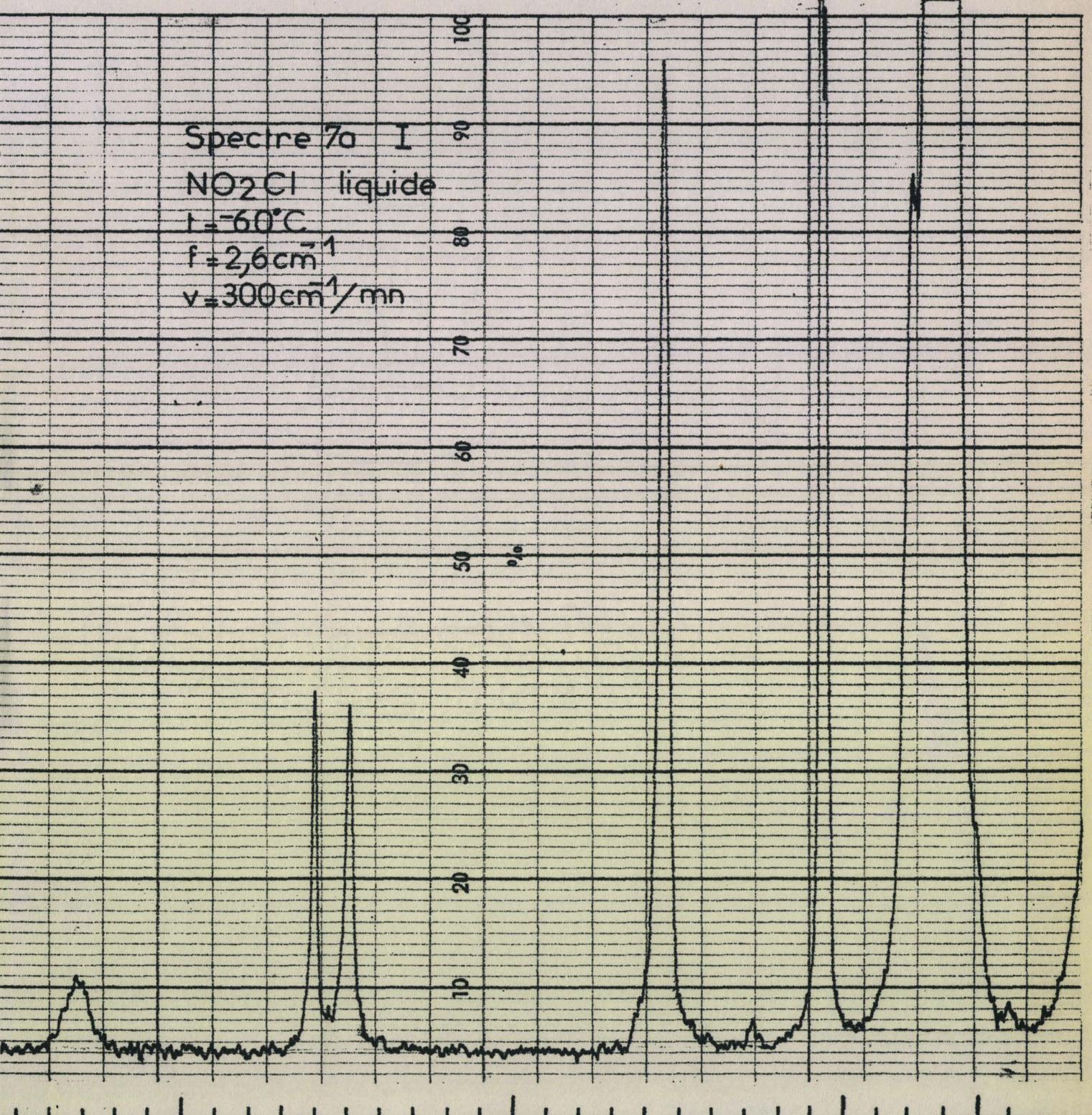
0

1500

1000

500

300



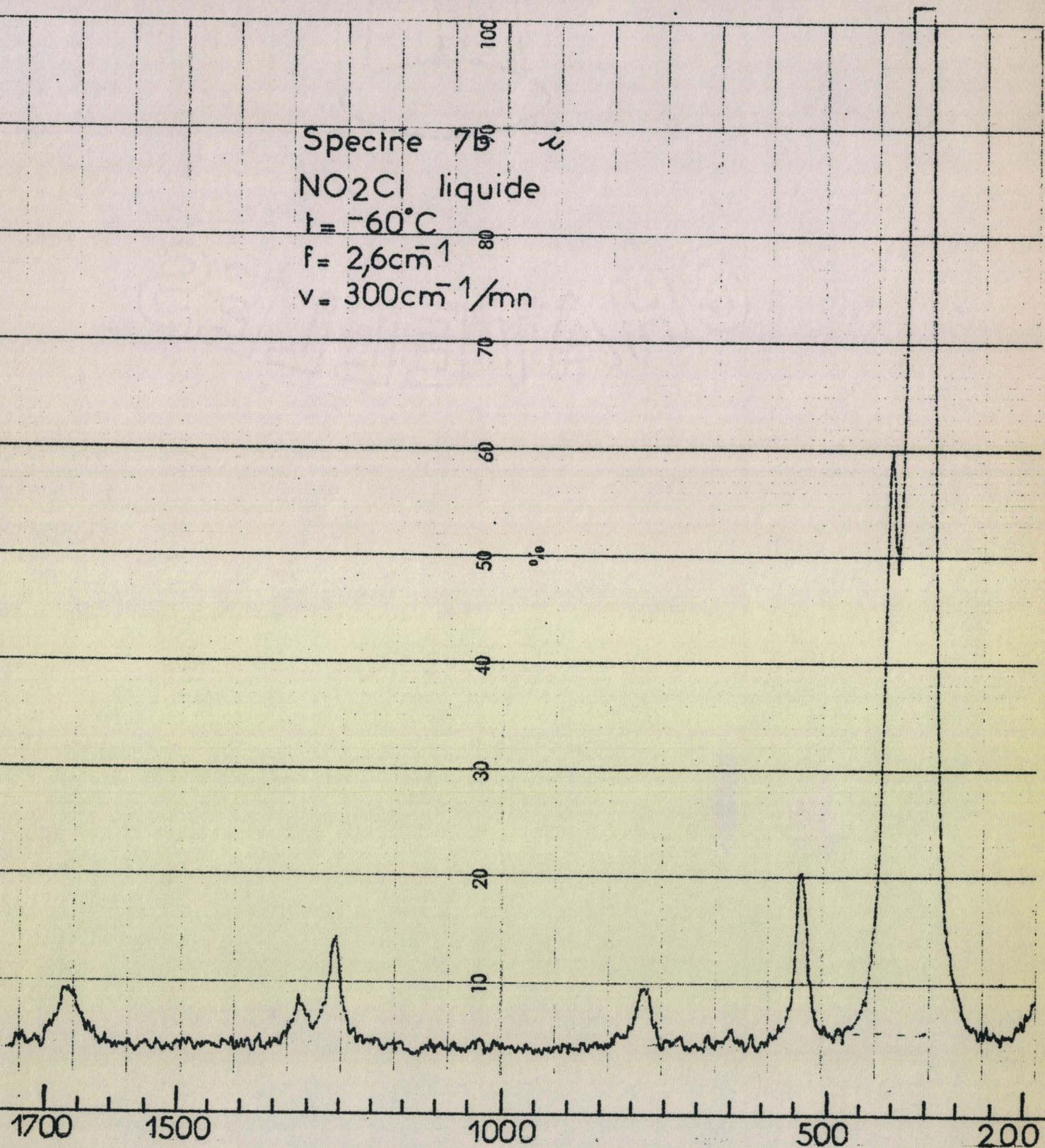
Spectre 7B° i

NO<sub>2</sub>Cl liquide

t = -60°C

f = 2,6 cm<sup>-1</sup>

v = 300 cm<sup>-1</sup>/mn



B. - Effet de température . -

Le refroidissement très lent du cryostat nous a permis d'enregistrer le spectre de  $\text{NO}_2\text{Cl}$  solide à  $-170^\circ\text{C}$  (spectre N° 9). Nous avons alors constaté que le spectre du solide ne présentait aucune raie nouvelle, ce qui permet de conclure que  $\text{NO}_2\text{Cl}$  ne cristallise pas, mais passe en refroidissant à un état vitreux.

Nous remarquons également que dans l'ensemble les raies de  $\text{NO}_2\text{Cl}$  se rapprochent de la raie excitatrice et que de plus les raies s'affinent.

. Comparaison des spectres.

$\bar{\nu} - 60^\circ$	$\bar{\nu} - 170^\circ$	$\bar{\nu} - 60^\circ - \bar{\nu} - 170^\circ$ écart
366 $\text{cm}^{-1}$	358	- 8 $\text{cm}^{-1}$
408	400	- 8 $\text{cm}^{-1}$
532 } 540 } 558 }	533	
650	634	- 16 $\text{cm}^{-1}$
762	767	+ 5 $\text{cm}^{-1}$
1255	1250	- 5 $\text{cm}^{-1}$
1310	1316	+ 6 $\text{cm}^{-1}$
1675	1667	- 8 $\text{cm}^{-1}$

2667-92

# Spectre 8a-I

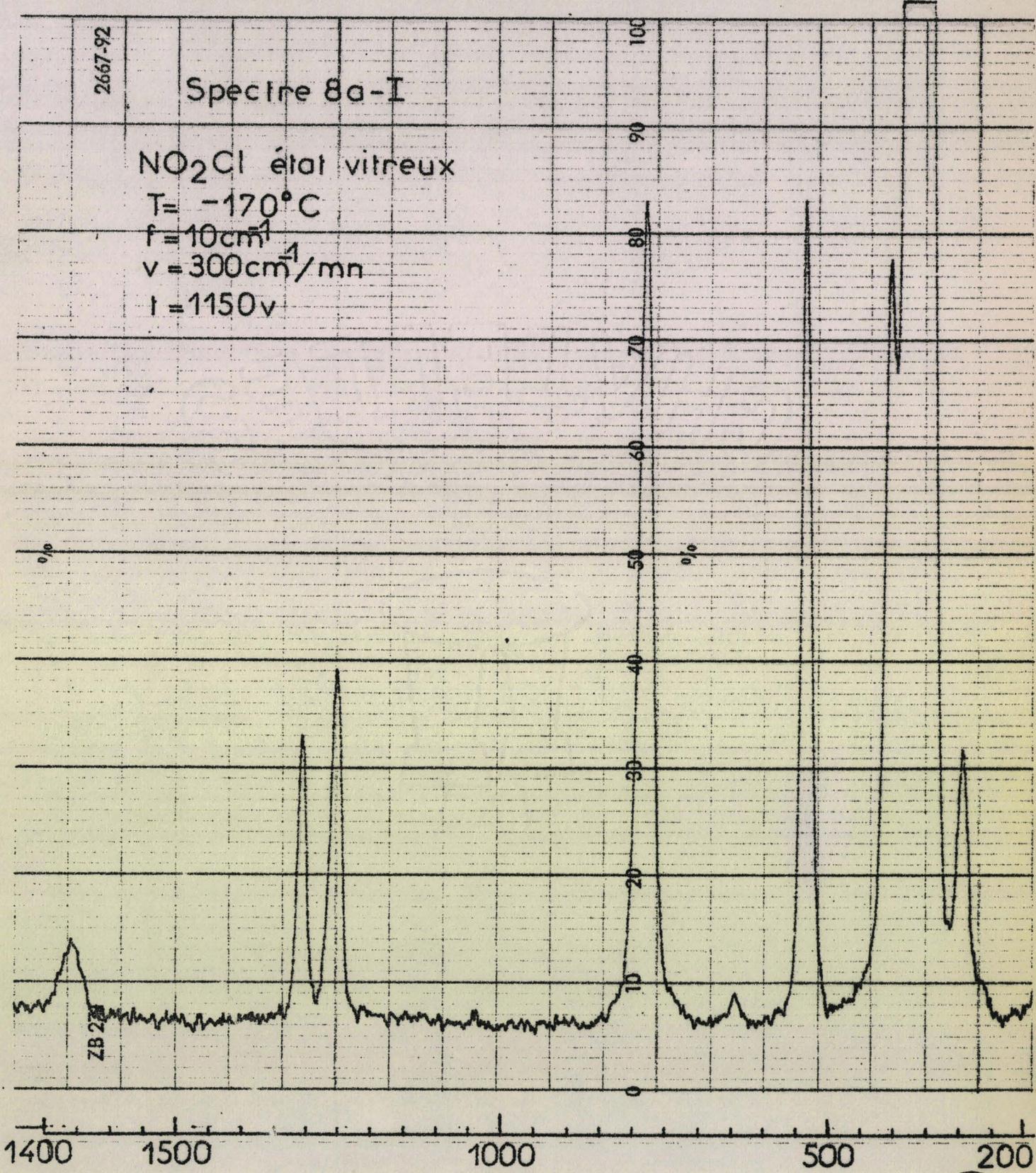
NO2Cl état vitreux

$T = -170^{\circ}\text{C}$

$f = 10\text{cm}^{-1}$

$v = 300\text{cm}^{-1}/\text{mn}$

$I = 1150\text{v}$



ZB 23

BUS  
LILLE

2667-92

# Spectre 8b - i

NO<sub>2</sub> Cl état vitreux

T = -170°C

f = 10 cm<sup>-1</sup>

v = 300 cm<sup>-1</sup>/mn

t = 1150v R<sub>3</sub> C<sub>3</sub>

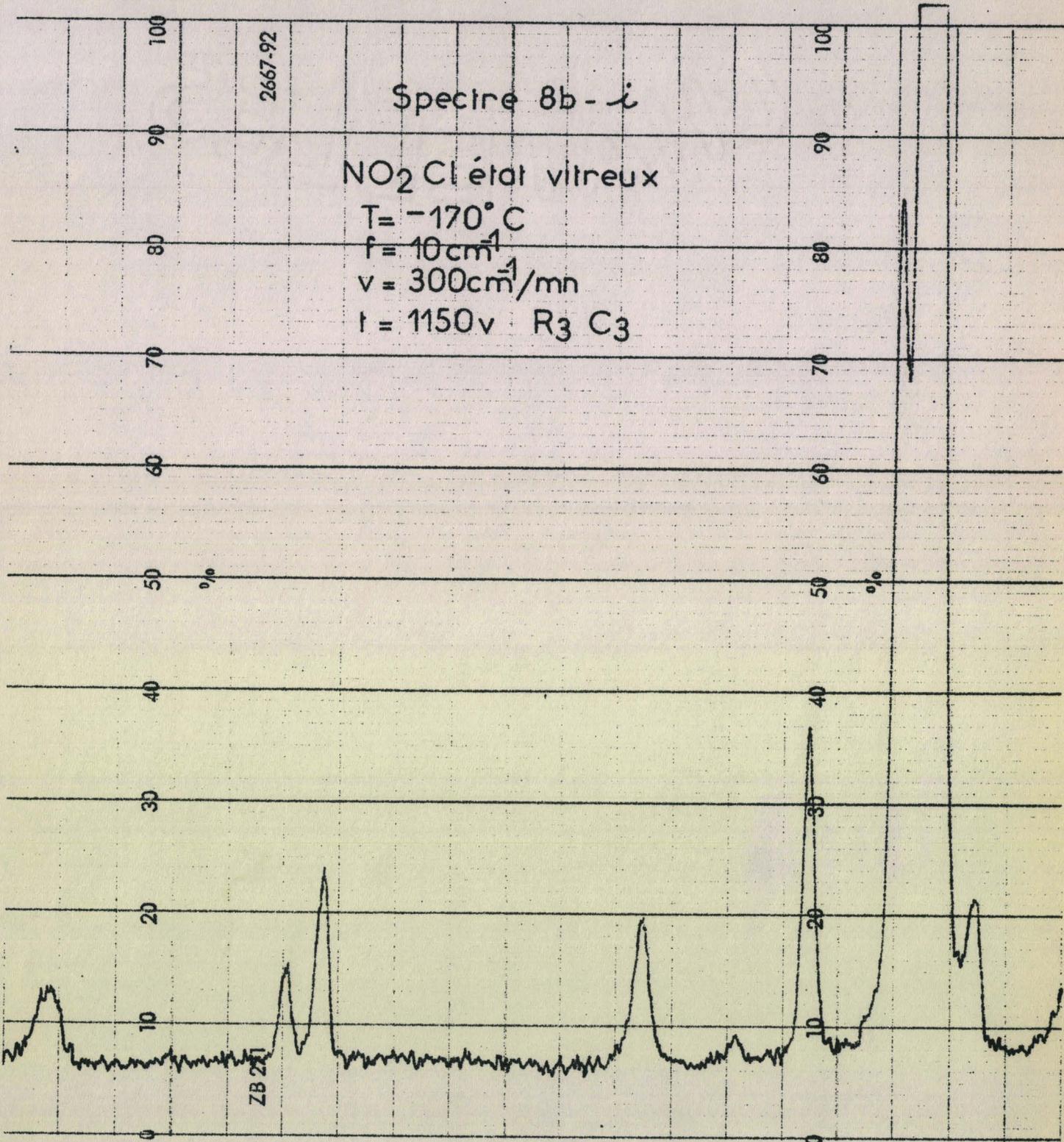
%

%

ZB 21

1400 1500 1000 500 200

BUS  
LILLE



C. - Discussion des spectres Raman et Infra Rouge de NO<sub>2</sub>Cl - Attribution des raies . -

Dans le cas de la symétrie C<sub>2v</sub> nous devons observer en Raman 6 raies dont 3 d'espèce A<sub>1</sub> sont polarisées. Par contre l'hypothèse d'une symétrie C<sub>s</sub> permet d'attendre toujours 6 raies dont 4 d'espèce A<sub>1</sub>. Or nous constatons que les spectres Raman enregistrés présentent 7 raies, dont 4 polarisées. En raison de leur intensité et de leur écart en nombre d'ondes important les raies :

368 cm <sup>-1</sup>	P
408 cm <sup>-1</sup>	dP
762 cm <sup>-1</sup>	P
1675 cm <sup>-1</sup>	dP

peuvent être immédiatement attribuées à des fondamentales. Puisque dans le cas des deux hypothèses C<sub>s</sub> et C<sub>2v</sub> il doit y avoir 6 raies, il reste à déterminer lesquelles parmi les raies 651 cm<sup>-1</sup> dP d'intensité très faible, 1255 cm<sup>-1</sup> P et 1310 cm<sup>-1</sup> P appartiennent à des fondamentales.

a) Etude critique des travaux antérieurs :

Wilson a le premier essayé de donner une attribution des raies de NO<sub>2</sub>Cl en interprétant le spectre Infra Rouge (20).

Partant du principe que la raie 651 cm<sup>-1</sup> correspond à une fréquence propre de NO<sub>2</sub>Cl, il explique les raies à 1255 et 1310 cm<sup>-1</sup> par une résonance de Fermi entre une fondamentale aux environs de 1300 cm<sup>-1</sup> et la première

harmonique de la  $651 \text{ cm}^{-1}$ .

C'est cette hypothèse qui après réflexion paraît la plus vraisemblable ; en effet la raie à  $651 \text{ cm}^{-1}$  correspond à une fréquence de  $\text{NO}_2\text{Cl}$ , et non à une raie d'impureté, ou à une de leurs harmoniques. La première harmonique de la  $651 \text{ cm}^{-1}$  doit se trouver à  $1302 \text{ cm}^{-1}$  et être d'espèce  $A_1$ , ce qui est vérifié puisque la raie  $1310 \text{ cm}^{-1}$  est polarisée. De plus il ne peut y avoir résonance de Fermi qu'entre deux fréquences proches et de même espèce, or les raies à  $1310 \text{ cm}^{-1}$  et  $1255 \text{ cm}^{-1}$  sont toutes deux polarisées.

En se basant sur le spectre Infra Rouge de  $\text{NO}_2\text{Cl}$  gaz à température ordinaire, Wilson a calculé la fréquence de la fondamentale se situant vers  $1300 \text{ cm}^{-1}$  et a trouvé  $1293 \text{ cm}^{-1}$ . Nous trouvons en appliquant

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{W - \Delta}{W + \Delta} \quad (24) \text{ où :}$$

$W$  écart en  $\text{cm}^{-1}$  ( $50 \text{ cm}^{-1}$ )

$\Delta$  écart entre les niveaux non perturbés

$$\Delta = 12,3 \text{ cm}^{-1}$$

$I_A, I_B$  les intensités relatives des fréquences.

Ce qui nous donne une raie à  $1290 \text{ cm}^{-1}$ . Wilson a donné l'attribution suivante :

$A_1$	$\nu_1$	$1293 \text{ cm}^{-1}$	$B_1$	$\nu_4$	$1685 \text{ cm}^{-1}$	$B_2$	$\nu_6$	$411 \text{ cm}^{-1}$
	$\nu_2$	794		$\nu_5$	367			
	$\nu_3$	651						

L'étude de la polarisation nous a prouvé que cette attribution ne convenait pas, puisque la raie à  $651 \text{ cm}^{-1}$  n'est pas polarisée. Elle ne peut donc appartenir à l'espèce  $A_1$ .

Dodd (25) en comparant les spectres Infra Rouge de  $\text{NO}_2\text{Cl}$ , les spectres Raman et Infra Rouge de  $\text{NO}_2\text{F}$  et  $\text{NO}_2\text{OH}$ , propose la permutation des raies  $\nu_3$  et  $\nu_6$ . Ce qui n'est pas possible, puisque la raie à  $411 \text{ cm}^{-1}$  n'est pas polarisée.

Morino et Tanaka (21) en se basant sur les spectres Hertzien et Infra Rouge de  $\text{NO}_2\text{Cl}$  proposent une autre attribution que nos résultats confirment.

Le spectre Raman de  $\text{NO}_2\text{Cl}$  nous permet d'affirmer que les raies:  $1290 \text{ cm}^{-1}$  P,  $762 \text{ cm}^{-1}$  P,  $366 \text{ cm}^{-1}$  P sont d'espèce  $A_1$ . Il nous reste à distinguer les fréquences d'espèces  $B_1$  et  $B_2$ .

Pour cela nous avons étudié le spectre Infra Rouge de  $\text{NO}_2\text{Cl}$  gaz. Celui-ci présente en effet des bandes qui sont les enveloppes des spectres de rotation vibration des molécules.

$\text{NO}_2\text{Cl}$  est une molécule de type "toupie asymétrique", les formes des bandes dépendent de la valeur des moments d'inertie par rapport aux axes principaux  $XX'$ ,  $YY'$ ,  $ZZ'$ .

b. Détermination des axes principaux - Calcul des moments d'inertie :

Soient  $XX'$ ,  $YY'$ ,  $ZZ'$  les axes des coordonnées passant par G.  $xx''$ ,  $yy'$ ,  $zz'$  ceux passant par l'atome d'azote N (fig.13a); d'après le théorème

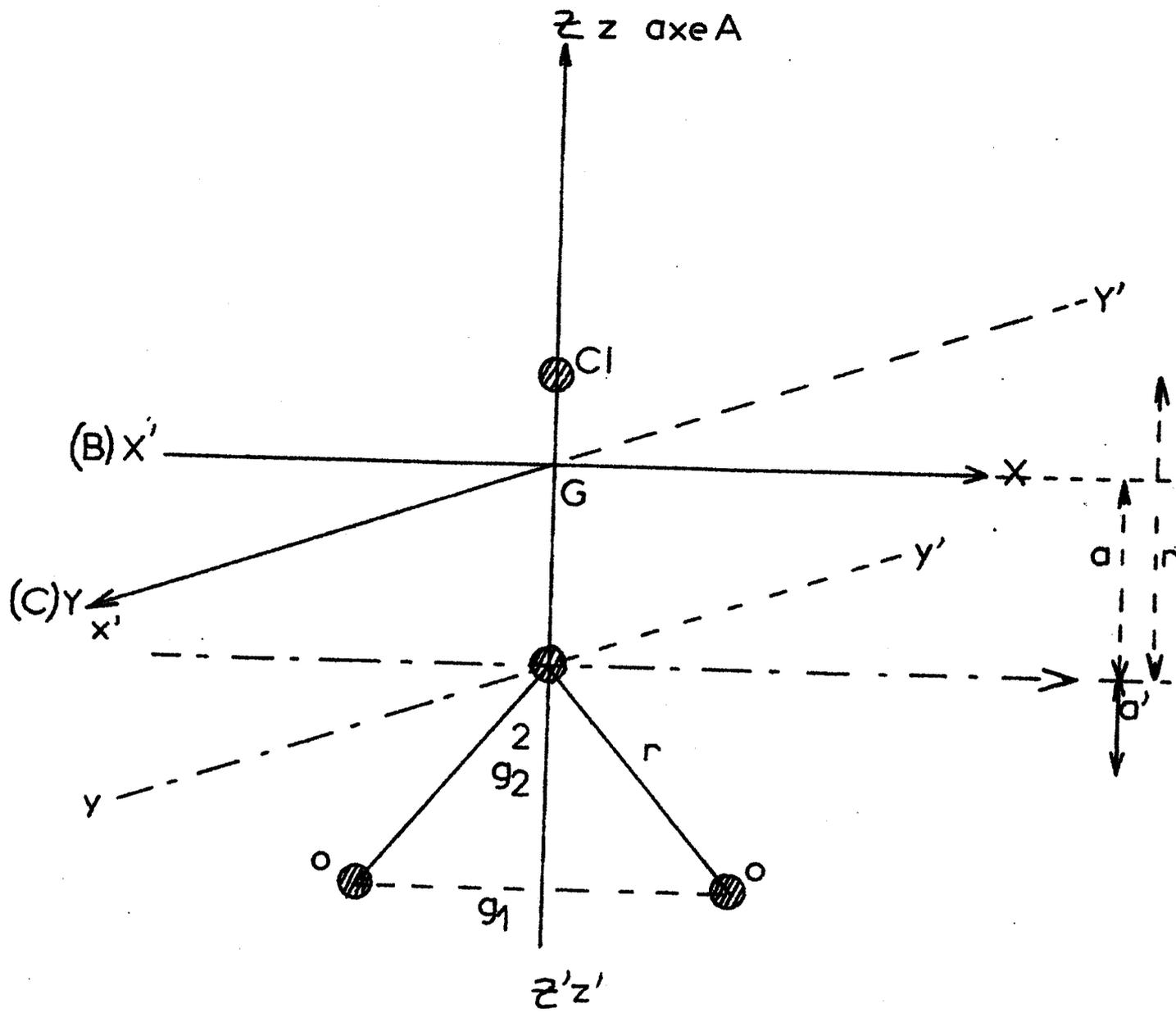
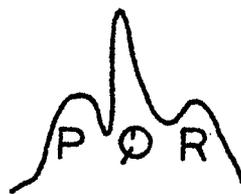


fig: 13a

Bande type A :

$T''_{ZZ'}$



Bande type B :

$T''_{XX'}$



Bande type C :

$T''_{YY'}$

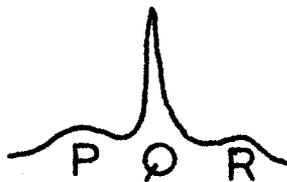


fig: 13b

de Huygens nous avons :

$$I_{ZZ'} = I_{zz}$$

$$I_{XX'} = I_{xx} - M a^2$$

$$I_{YY'} = I_{yy} - M a^2$$

a : distance entre les deux axes.

M : masse de la molécule.

$I_{zz}$ ,  $I_{xx}$ ,  $I_{yy}$  sont facilement calculables pour connaître  $I_{ZZ'}$ ,  $I_{XX'}$ ,  $I_{YY'}$   
il suffit donc d'exprimer a.

Le calcul donne :

$$a = \frac{M(Cl) \cdot R - 2 M(O) r \cos \alpha}{M}$$

d'où :

$$I_{ZZ'} = 2 M(O) r^2 \sin^2 \alpha$$

$$I_{ZZ'} = 70 \cdot 10^{-40} \text{ g.cm}^2$$

$$I_{XX'} = M(Cl)R^2 + 2 M(O) r^2 \cos^2 \alpha - \frac{1}{M} [M(Cl)R - 2 M(O) r \cos \alpha]^2$$

$$I_{XX'} = 187 \cdot 10^{-40} \text{ g.cm}^2$$

$$I_{YY'} = M(Cl)R^2 + 2 M(O) r^2 - \frac{1}{M} [M(Cl)R - 2 M(O) r \cos \alpha]^2$$

$$I_{YY'} = 234 \cdot 10^{-40} \text{ g.cm}^2$$

Nous avons :

$$I_{(YY')} > I_{(XX')} > I_{(ZZ')}$$

Le plus grand moment d'inertie, par convention  $I_C$  est celui calculé par rapport à l'axe  $YY'$ , le plus petit  $I_A$  est celui calculé par rapport à l'axe  $ZZ'$ . Il correspond pour  $NO_2Cl$  à l'axe de symétrie d'ordre le plus élevé, c'est-à-dire à l'axe  $C_2$ .

$I_B$ , moment d'inertie intermédiaire, correspond à celui calculé par rapport à l'axe  $XX'$  d'où :

$$I_C > I_B > I_A$$

Les bandes sont de type A, quand le mouvement des atomes entraîne une variation du moment dipolaire ou moment électrique parallèle à l'axe correspondant au plus petit moment d'inertie, c'est-à-dire à l'axe  $ZZ'$ .

de type B, quand le moment dipolaire vibre parallèlement à l'axe  $XX'$ .

de type C, lorsqu'il vibre parallèlement à l'axe  $YY'$  (fig. 13 b).

La table de caractère correspondant au groupe de symétrie  $C_{2v}$  nous permet de voir comment vibre le moment électrique.

$C_{2v}$	I	$C_{2z}$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$	Moment électrique
$A_1$	1	1	1	1	$T_z // ZZ' \implies$ bande A
$B_1$	1	1	-1	-1	$T_x // XX' \implies$ bande B
$B_2$	1	-1	-1	1	$T_y // YY' \implies$ bande C

En conclusion, les vibrations d'espèce  $A_1$  sont des bandes de type A .

Les vibrations d'espèce  $B_1$  de type B.

Les vibrations d'espèce  $B_2$  de type C.

Or les spectres Infra Rouge montrent que la structure de la bande  $651 \text{ cm}^{-1}$  a la forme d'une bande C, elle est d'espèce  $B_2$ .

Celle à  $1675 \text{ cm}^{-1}$  de type B est d'espèce  $B_1$ .

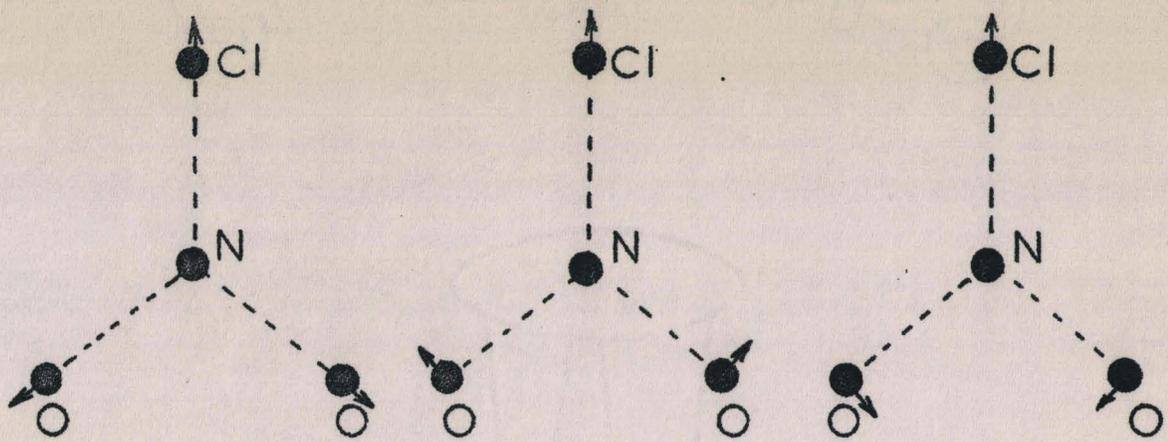
Celle à  $408 \text{ cm}^{-1}$  est également de type B, donc d'espèce  $B_1$ .

Nous avons donc :

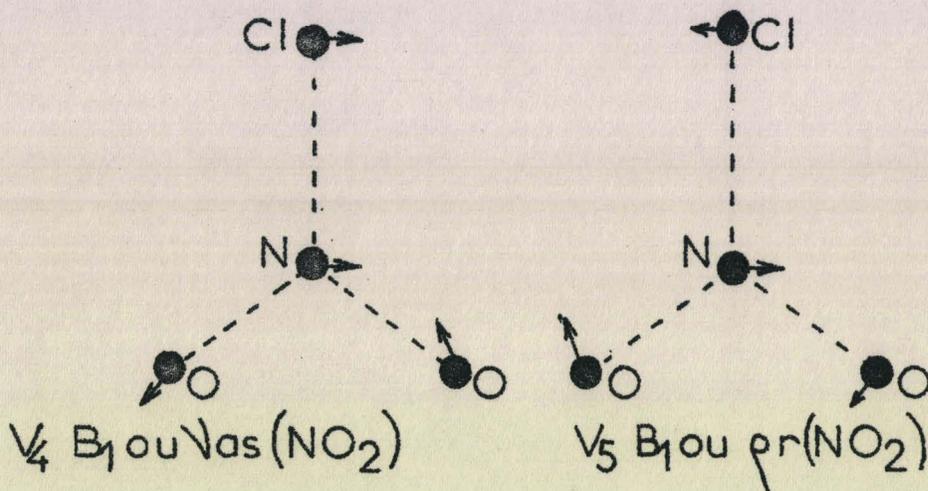
$3 A_1$	{	$1290 \text{ cm}^{-1}$	P	$\nu_s$	$\text{NO}_2$	(voir fig.14)
		$762 \text{ cm}^{-1}$	P	$\nu_s$	N-Cl	
		$366 \text{ cm}^{-1}$	P	$\delta_s$	O-N-O	
$2 B_1$	{	$408 \text{ cm}^{-1}$	dP	$\delta_{as}$	ONO	
		$1675 \text{ cm}^{-1}$	dP	$\nu_{as}$	$\text{NO}_2$	
$B_2$	{	$651 \text{ cm}^{-1}$	dP	$\rho_w$	$\text{NO}_2$	

La distinction entre les différentes  $A_1$  et  $B_1$  est faite par comparaison avec les fréquences vibrationnelles des complexes nitro (26).

-----

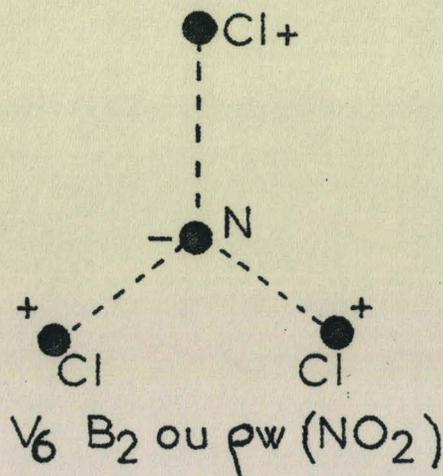


$V_1 (A_1)$  ou  $\nu_s(\text{NO}_2)$  -  $V_2 (A_1)$  ou  $\nu(\text{N-Cl})$  -  $V_3 (A_1)$  ou  $\delta_s \text{ ONU}$



$V_4 B_1$  ou  $\nu_{as}(\text{NO}_2)$

$V_5 B_1$  ou  $\rho_r(\text{NO}_2)$



$V_6 B_2$  ou  $\rho_w(\text{NO}_2)$

fig:14 modes normaux de vibration de  $\text{NO}_2\text{Cl}$

- . CONCLUSION . -

-----

L'emploi des lasers comme source excitatrice en spectroscopie Raman, ainsi que les progrès techniques réalisés dans ce domaine, ont contribué à rendre cette méthode de recherche d'un emploi plus aisé et ont élargi considérablement ses possibilités.

C'est ainsi que nous avons pu réaliser l'étude de composés minéraux fortement colorés et instables, dont les spectres jusqu'alors n'avaient pu être enregistrés.

Nous avons tenté également de mettre en évidence l'intérêt de la spectroscopie Raman pour l'étude de structures de petites molécules minérales. Cette méthode permet en effet de calculer les constantes de force d'interaction des atomes, de déterminer la structure, d'attribuer les différents modes normaux de vibration d'une molécule.

-----

- . BIBLIOGRAPHIE . -

-----

- (1) M.Migeon. Thèse soutenue le 5 Novembre 1968 à Lille . "Emploi des lasers à rubis en spectroscopie Raman".
- (2) F.Wallart. Cryostat à température variable.
- (3) M.Delhaye. Spect.Chim.Acta. 1957 - VI - 485.
- (4) Stammreich. Spect.Chim.Acta. 1956. 8 - 41.
- (5) M. Crunelle-Cras. Lampe à haute fréquence pour spectroscopie Raman. Soc.Chim.Fr. nov.1964. fasc. 11 . p.2743.
- (6) P.P.Shrorygin. J.Physik. UD SSSR, 21. 1947. p. 1125. Nachr. Akad. Wiss. UD SSSR, Physik. ser. 12 . 1948. p.576.
- (7) M.Harraud. C.R.Acad.Sci. 226. 1948. p.241.
- (8) Behriujer . Raman spectroscopy Edited by MA Sgymansky Plenum Press - New-York. 1967.
- (9) M. Delhaye, M. Migeon. C.R.Acad. Sc. 261. 1965. p.2613.
- (10) M. Delhaye, M. Migeon. C.R.Acad.Sc. 262. 1966. p.702. C.R.Acad.Sc. 262. 1966. p.1513.
- (11) Hendra. Institut of Petroleum . 4th. conf. of Molecular Spectroscopy Brighton. 1968.
- (12) M. Delhaye , R.Facon, J.Wrobel Bull.Soc.Chim. Fr. 9b. 1968. p.13.
- (13) M. Delhaye, M.Migeon, N.Durrieu-Mercier. C.R.Acad.Sc. 267. 1968. p.135.
- (14) Decius, Wilson. Molecular Spectroscopy.

- (15) Landau. J.Mol.Spect. 4. 1960. p.276.
- (16) Nazzarid. Spect.Chim.Acta. 22. 1966. 785.
- (17) Kattelaar et Palmer. J.Am.Chem.Soc. 59. 1937. 2629.
- (18) M.Delhaye, M.Migeon, N.Mercier. Bull.Soc.Chim.Fr. n°9. p.2710. 1966.
- (19) Clayton et al. J.Chem.Phys. 30, 1959. 1328.
- (20) Ryason et Wilson. J. of Chem. Phys. Vol.22. n°12. déc.1954.
- (21) Morino et Tanaka. J. of Mol.Spect. Vol. 16. n°1. 1965.  
p.179-190.
- (22) Mitsatsune. Spect.Chim. Acta. 1961. vol.17 n°2. p.206
- (23) J.Ville. Mémorial des Poudres. 37. 343. 1955.
- (24) A.Langseth and R.C.Lord. Jr., Kgl Danske. Videnskab.Selskab. Mat.fys.  
Medd. 16. 6. 1948.
- (25) Dodd, Rolfe, Wodward. Trans.Faraday. Soc. 52. 1956. p.145.
- (26) Nakamoto. Molecular Spectroscopy.

