50376
1969
64

50.376
1969
64

THÈSE

présentée

à la Faculté des Sciences de l'Université de Lille

pour obtenir

le titre de Docteur Troisième Cycle

(Chimie Structurale)

par

MARIE-LOUISE DUBOIS

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE
Section de SCIENCES
LILLE

Préparation et Spectres Raman des Fluorobromures de Silicium

Thèse soutenue le 28 Mars 1969 devant la Commission d'Examen

MM. J. HEUBEL, Président
F. MONTARIOL, } Examinateurs
M. DELHAYE, }

- . UNIVERSITE DE LILLE - FACULTE DES SCIENCES . -

- . Doyens Honoraires . -

MM. H. Lefebvre
M. Parreau

- . Professeurs Honoraires . -

MM. Arnoult	MM. Fleury	MM. Pariselle
Beghin	Germain	Pascal
Cau	Kourganoff	Pauthenier
Chapelon	Lamotte	Roig
Chaudron	Lelong	Roseau
Cordonnier	Mme. Lelong	Roubine
Deheuvels	MM. Mazet	Wiemann
Dehorne	Michel	Zamansky
Dolle	Normant	Kampe de Feriet

- . Doyen . -

R. Defretin, Professeur Biologie et Physiologie Animales

- . Assesseurs . -

MM.	Heubel	Professeur de Chimie Minérale
	Lebrun	Professeur d'Electronique, Electrotechnique et Automatique.

- . Professeurs . -

MM.	Bacchus	Astronomie et Calcul Numérique.
	Beaufils	Catalyse.
	Bonneman	Chimie Analytique Industrielle.
	Becart	Spectroscopie Moléculaire.
	Bloch	Phychophysiologie
	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 Amisotropes.
	Boillet	Spectroscopie Infra Rouge.
	Bui Trong Lieu	Mathématiques.
	Caporon	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-Combier	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 sous la Direction de Monsieur le Professeur Delhaye.

Qu'il me soit permis de lui adresser l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'attention qu'il a porté à mon travail et pour les conseils qu'il m'a prodigués.

Messieurs les Professeurs Heubel et Montariol ont bien voulu accepter de faire partie du Jury. Je les prie de trouver ici l'expression de mes remerciements.

Madame Delhaye, Maître-Assistante, à la Faculté des Sciences de Lille a bien voulu suivre l'évolution de mon travail ; je la prie de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'elle y a porté.

J'associe à ces remerciements, les Chercheurs du Laboratoire de Spectroscopie Raman, en particulier Messieurs Cerf et Wallart, ainsi que le personnel technique pour leur amicale collaboration.

- . INTRODUCTION . -

Les chloroiodures, bromoiodures et chlorobromures de silicium ayant déjà été préparés et étudiés par spectroscopie Raman (1, 2,3) nous nous sommes intéressés aux fluorobromures de silicium qui n'avaient pas encore fait l'objet d'une telle étude.

Ces fluorures sont déjà connus, ils peuvent être préparés de 3 manières différentes:

- Fluoruration du tétrabromure de silicium par du fluorure d'antimoine (4).
- Action du brome sur l'hexafluorodisilane (5).
- Action du fluosilicate de sodium sur le bromure d'aluminium (6).

Cette dernière méthode que nous avons reprise, se fondant sur la réaction ci-dessous :

$$3\ SiF_6Na_2 + 2\ AlBr_3 \xrightarrow{270°} 3\ SiF_2Br_2 + 2\ AlF_3 + 6\ NaF$$

permet d'obtenir beaucoup de $SiBr_4$, du $SIFBr_3$ et SiF_2Br_2 en moyenne quantité,et peu de SiF_3Br.

- I . PARTIE EXPERIMENTALE . -

A) Préparation de $AlBr_3$ anhydre.

B) Préparation des fluorobromures.

. Action de $AlBr_3$ sur SiF_6Na_2.

. Distillation du mélange obtenu et remplissage du tube Raman.

. Séparation des 3 fluorobromures par distillation.

. Dispositifs pour l'étude des spectres Raman.

- II . SPECTRE RAMAN ET INTERPRETATION . -

. Rappel et définition.

. Appareils utilisés . { lampe à Hg et spectrographes 3 prismes S.G.O.
laser He-Ne et spectromètres CH_1 et PH_1 Coderg.

. Nombre de raies attendues. Rappel théorique.

. Table de corrélation AX_4, AX_3Y, AX_2Y_2, AXY_3, AY_4.

. Degré de dépolarisation.

. Spectre du mélange excité par la raie 4358 Å du Hg en lumière naturelle et en lumière polarisée.

. Spectres des fluorobromures excités par la raie 6328 Å (Laser He-Ne). Effet de température et mesure de la dépolarisation pour l'attribution des raies.

- . CONCLUSION . -

Pour achever cette étude il reste à confirmer par spectroscopie I.R. les fréquences trouvées lorsque les vibrations sont permises en I.R. et en Raman et à calculer les différentes constantes de force de ces composés.

-oOo-

I. - PARTIE EXPERIMENTALE . -

A) - PREPARATION DU BROMURE D'ALUMINIUM ANHYDRE - (fig. 1 - 2)

De l'aluminium en tournure emplit un ballon à long col (B) de 250 cc surmonté d'une ampoule à brome (A) dont le tube est entouré d'un ruban d'aluminium afin d'arrêter les vapeurs de brome n'ayant pas réagi. Le produit de la réaction est condensé dans l'ampoule (C) refroidie à l'eau glacée. Un piège à chlorure de calcium isole l'appareil de l'humidité atmosphérique.

Pour amorcer la réaction un léger préchauffage est nécessaire avant l'addition de brome qui s'effectue goutte à goutte.

A la fin de la réaction l'ampoule à brome est remplacée par un tube adducteur d'azote.

Un courant d'azote sec pendant 20 minutes environ entraîne les dernières traces de vapeur de brome.

Le bromure d'aluminium est distillé dans l'ampoule (C) qui est ensuite scellée.

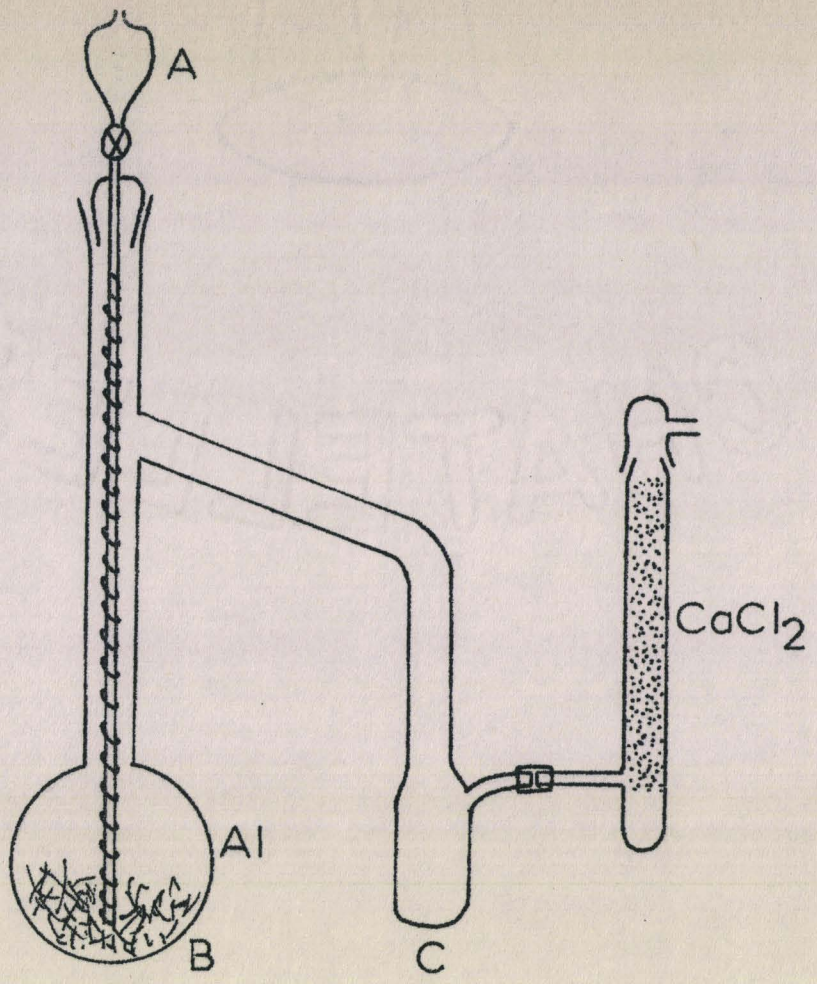
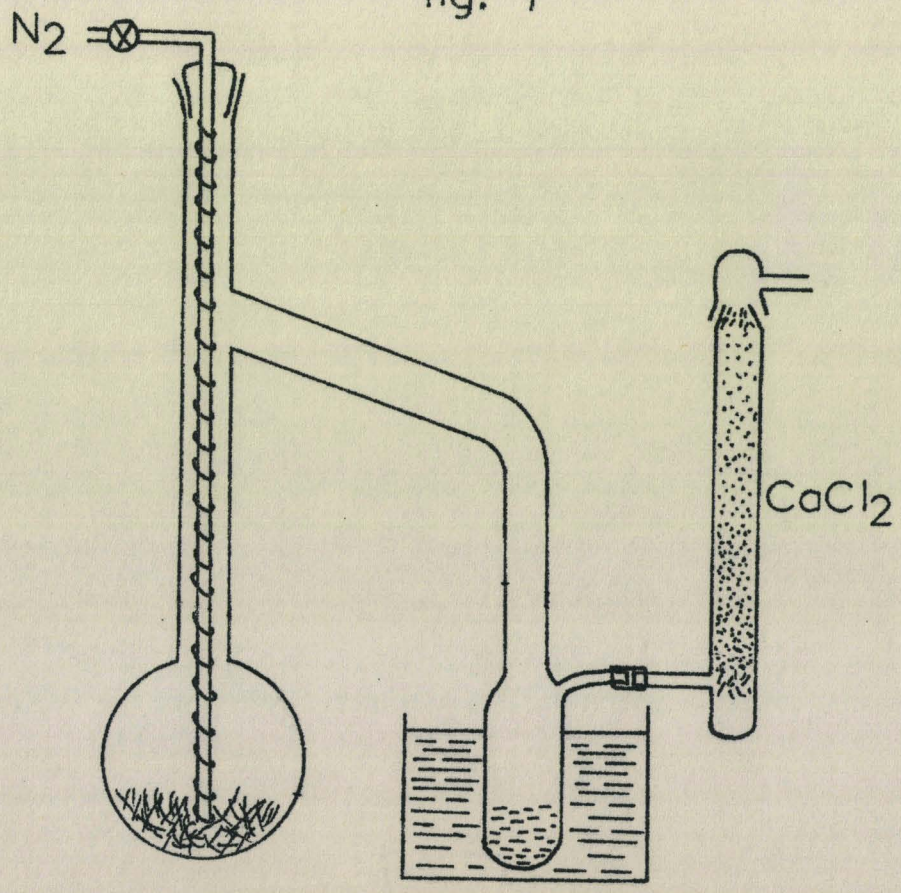


fig: 1



BUS LILLE

fig: 2

B) - PREPARATION DES FLUOROBROMURES DE SILICIUM -

. Action du bromure d'aluminium sur le fluosilicate de sodium :

C'est une préparation tout à fait classique. Ces produits étant très hydrolysables, il est important de travailler en atmosphère sèche.

Pour obtenir des spectres Raman corrects, il est indispensable que l'appareil comporte le moins de rodages et de robinets possibles dont la graisse et les rodets téflons attaquables par les fluorobromures entraînent une fluorescence intense très gênante.

- Description de l'appareil - (Fig.3)

Un ballon à distiller (A) de 500 cc reçoit le bromure d'aluminium et le fluosilicate de sodium. Un réfrigérant permet de liquéfier une partie des vapeurs essentiellement $SiBr_4$ et $SiBr_3F$ dans un premier condenseur (B) maintenu à 10°. L'autre partie est recueillie dans un deuxième condenseur (C) plongeant dans la carboglace, elle contient surtout SiF_2Br_2 et SiF_3Br. Un desséchant à chlorure de calcium isole l'appareil de l'humidité atmosphérique. La circulation d'azote contrôlée par un compte-bulles à huile de paraffine traverse une colonne d'anhydride phosphorique. Les deux condenseurs contiennent des fils de cuivre destinés à fixer les traces d'halogènes libres. Les ampoules sont

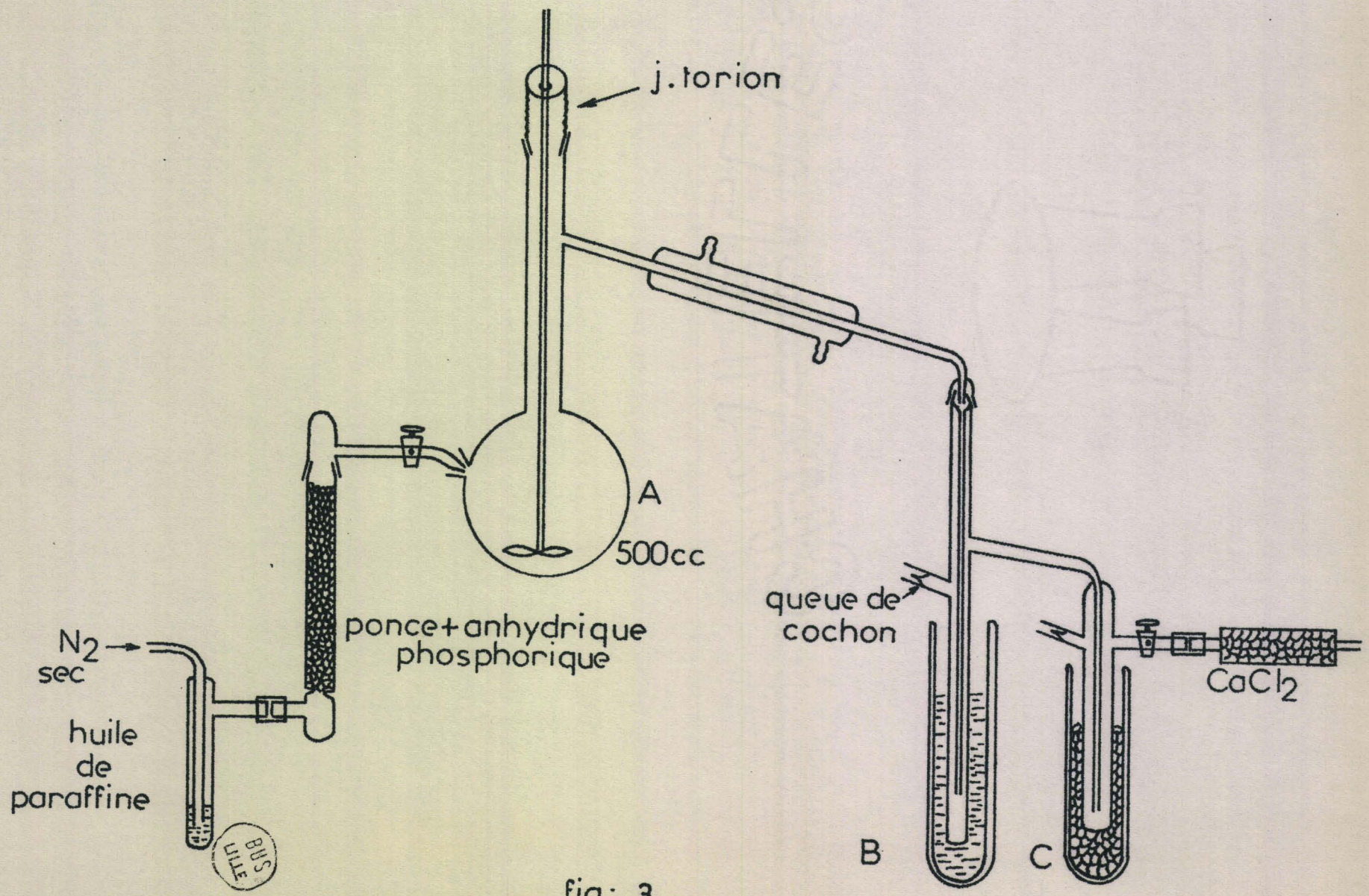


fig: 3

BUS LILLE

munies d'un tube de raccordement fermé par une pointe interne de verre fragile (queue de cochon) qui permettra ultérieurement l'ouverture à l'abri de l'air après raccordement sur un appareil scellé.

- Manipulation -

Le bromure d'aluminium étant très hygroscopique, l'ouverture des ampoules et la mise en place des réactifs dans l'appareil se font à l'intérieur d'une boîte à gants sous circulation d'azote sec.

Les quantités de bromure d'aluminium et de fluosilicate de sodium correspondent à la stoechiométrie de la réaction.

Après une circulation d'azote sec d'environ dix minutes, un très léger chauffage fait démarrer la réaction ; une partie des produits formés s'échappe, elle correspond à SiF_4, l'autre partie se liquéfie dans le condenseur (C) à -78°. Dans le ballon il se forme une pâte devenant mousseuse au bout de 20 minutes. Le surchauffage et l'arrêt d'agitation entraînent une montée de la pâte emprisonnant les bulles de gaz ; il faut alors refroidir.

Les fractions les plus volatiles commencent à distiller dès le début de la réaction ; pour entraîner $SiBr_4$ et $SiBr_3F$ dans le premier condenseur il est nécessaire d'augmenter le chauffage au bout de 45 minutes environ de fonctionnement.

Au cours des premières expériences tous les produits de réaction

furent recueillis dans un seul condenseur plongeant dans la carboglace et le mélange analysé par spectroscopie Raman.

Après ces essais, une première séparation en deux fractions a été effectuée (10° et -78°) ceci facilitant la séparation des trois fluorobromures et évitant que la tubulure centrale ne se bouche, $SiBr_4$ étant solide à -78°C.

. Technique de remplissage des cuves Raman par évaporation sous vide.

Les ampoules à queue de cochon contenant les mélanges sont soudées sur un appareil à distiller dont le condenseur est le tube Raman (fig.4).

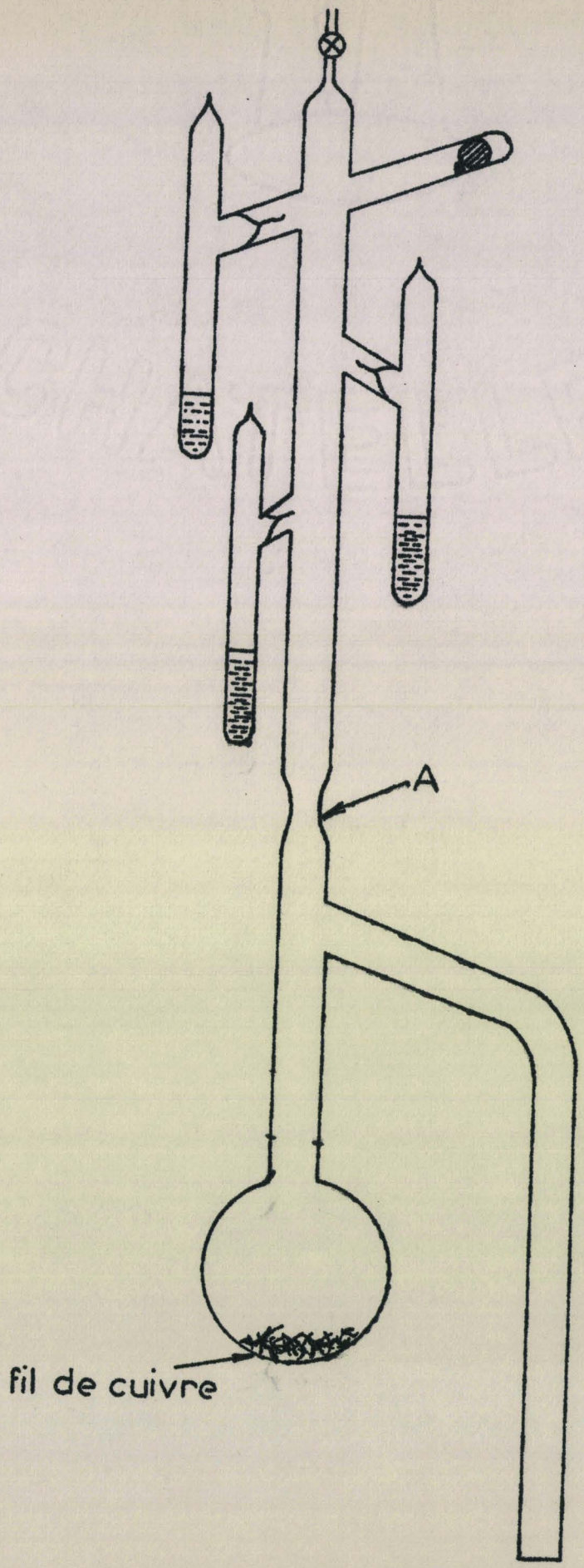
Après avoir fait le vide à l'intérieur de l'appareil, les queues de cochon sont cassées avec une bille entourée de verre manoeuvrée de l'extérieur à l'aide d'un aimant. Par distillation le contenu des ampoules est transferé dans le ballon.

Après refroidissement du ballon dans l'azote liquide, l'appareil est isolé des ampoules vides par scellement au point A.

Le tube Raman est ensuite maintenu dans un bain à -10°, trois évaporations lentes successives sont nécessaires pour éliminer les impuretés diffusantes ou fluorescentes.

. Séparation des fluorobromures.

Les produits de la réaction ayant été recueillis dans deux



BSU LILLE

fig:4

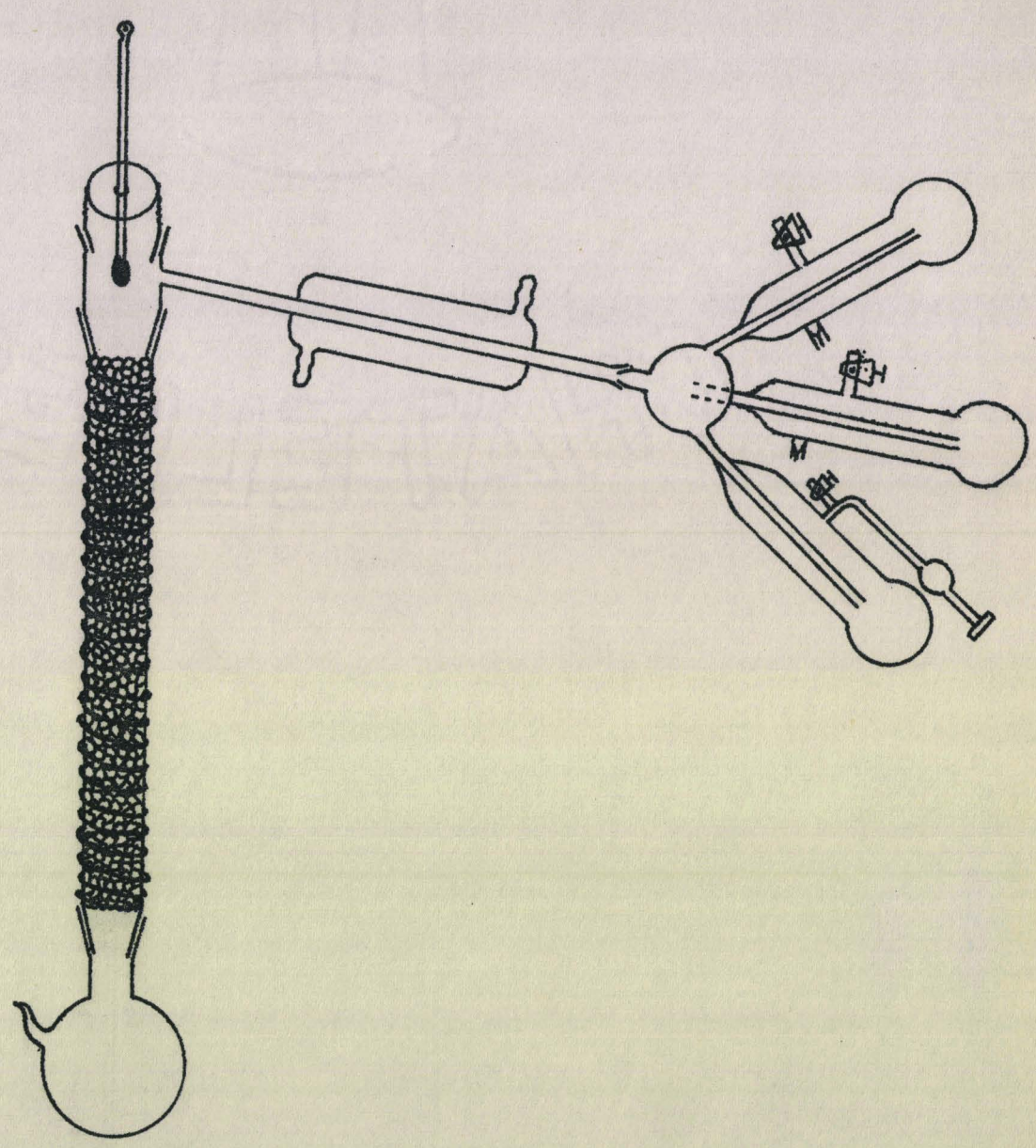
ampoules, la séparation se fera en deux temps.

- Séparation de $SiBr_2F$ (Fig.5) -

Les ampoules à queue de cochon sont scellées sur une rampe terminée par un ballon de 250 cc contenant du fil de cuivre. L'appareil est mis sous vide, les queues de cochon sont cassées avec une bille enrobée de verre, le ballon refroidi dans l'azote liquide et le produit des différentes ampoules entraîné par évaporation dans le ballon. Les ampoules vides sont ensuite séparées par scellement.

Le ballon de 250 cc est surmonté d'une colonne à distiller, entourée de fil d'amiante, dont la tubulure latérale porte un réfrigérant à eau. Un joint torion étanche maintient le thermomètre. Les vapeurs condensées sont recueillies dans de petits ballons, avec tubulure centrale, et comportant un robinet relié à un desséchant de chlorure de calcium et soit une cuve Raman, soit une queue de cochon.

Ces petits ballons, montés eux-mêmes sur un autre ballon à 120° l'un de l'autre, peuvent pivoter autour de la tubulure centrale du réfrigérant. Tous ces petits condenseurs contiennent des fils de cuivre destinés à fixer les traces d'halogènes provenant d'une légère décomposition.



BUS LILLE

fig : 5

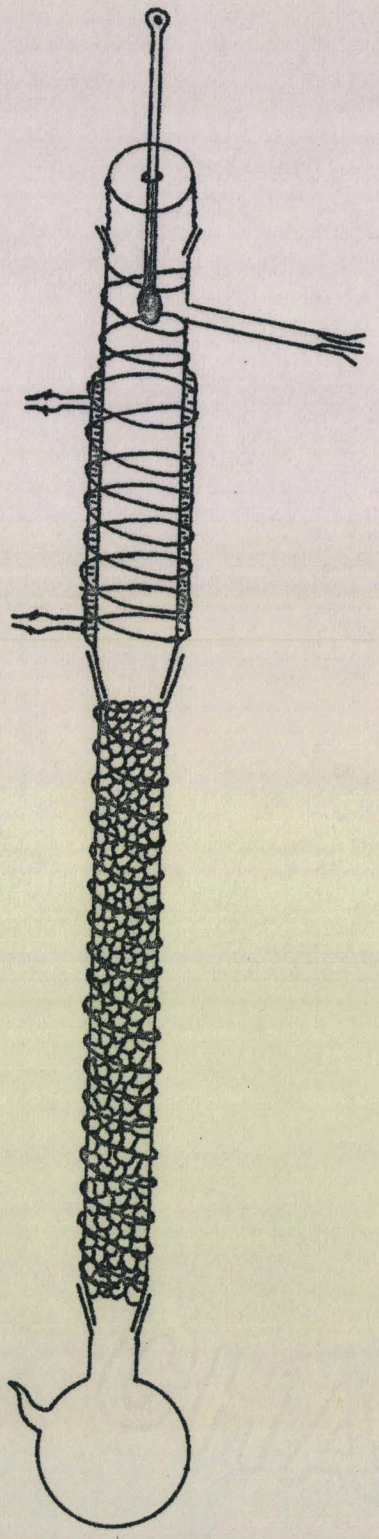
- Distillation -

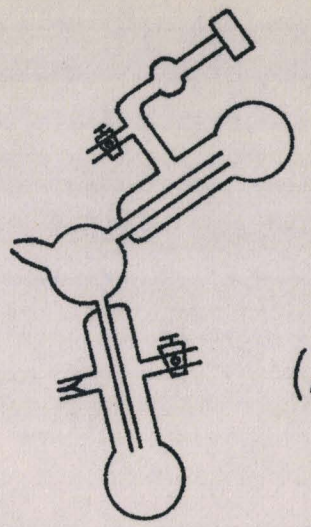
Ces petits ballons refroidis tour à tour dans la carboglace et reliés à l'atmosphère à travers un piège à chlorure de calcium recueillent, l'un la tête de distillation, produits passant avant 80°C, le deuxième muni préalablement d'une cuve Raman, $SiBr_3F$ dont le P_E est 83° et le dernier, la fraction qui reste et qui correspond à $SiBr_4$ (P_E : 154°C).

Ces différents ballons sont isolés de l'atmosphère par scellement sous vide. Les faces collées des cuves Raman ne résistent pas au contact de la carboglace, les évaporations se font en plaçant cette cuve juste au-dessus de la carboglace. Trois opérations successives sont nécessaires pour éliminer les impuretés qui pourraient diffuser la lumière dans toutes les directions.

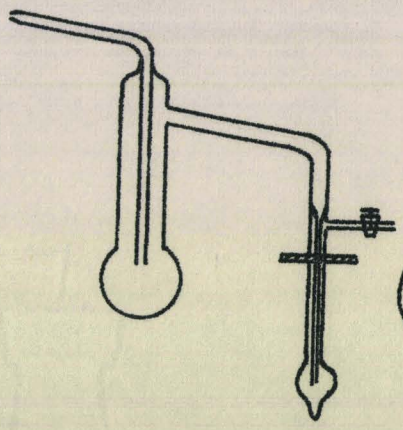
- Séparation de SiF_2Br_2 et de SiF_3Br (Fig.6)

Les ampoules qui avaient été conservées à -78°C sont maintenues dans l'azote liquide pendant leur scellement sur une rampe reliée à un ballon de 250 cc. L'appareil à distiller est le même que celui utilisé pour la sépartion de $SiBr_3F$, seul le réfrigérant à eau a été remplacé par une tête froide avec circulation d'alcool méthylique refroidi par un ultra Kryostat K 40.

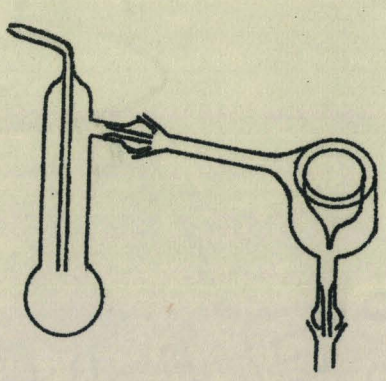




(A)



(B)



(C)

BUS
LILLE

fig: 6

- Distillation -

La séparation a été faite en deux temps. Pour avoir SiF_2Br_2 à peu près pur, une température de 0° est maintenue à l'intérieur de la tête froide ; SiF_3Br qui bout à -41°7 s'est alors échappé. La température est portée ensuite à 10°, SiF_2Br_2 (P_E = 13°7) est recueilli dans un petit ballon refroidi dans la carboglace et portant une cuve Raman. (Fig. 6a). Le ballon muni de sa cuve est ensuite scellé afin de conserver SiF_2Br_2.

Pour recueillir SiF_3Br à peu près pur, la température de la tête froide est abaissée au maximum par l'ultra Kryostat K 40, maintenu à - 40°C. Dans ce cas la presque totalité de SiF_2Br_2 est bloquée dans le ballon et SiF_3Br distille. Ce fluorobromure est condensé dans un petit ballon relié à une cuve Raman spéciale "qualifiée basse température" (fig.6b). Cette cuve sera placée pour son remplissage à l'intérieur d'un cryostat mis au point au laboratoire par F.Wallart.

. Description du crycstat et de la cuve Raman basse température - (Fig.7)

C'est un cryostat à circulation de fluide dont le porte-échantillon sous vide peut être porté de la température ambiante à 77°K avec possibilité de régulation thermique.

Le fluide cryogénique aspiré, ici l'azote liquide, passant dans la tige de transfert parvient à l'échangeur, refroidit le porte-échantillon

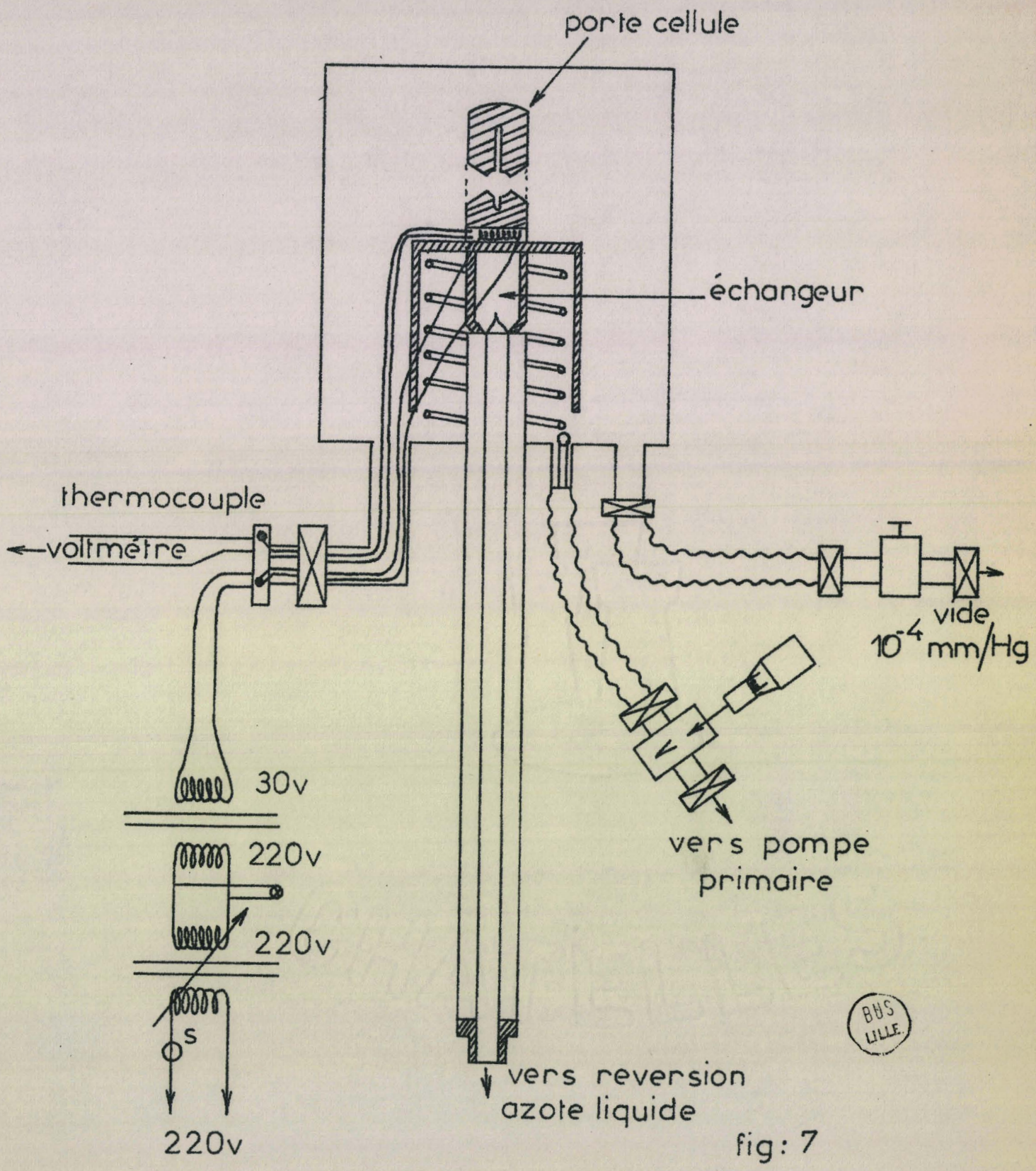


fig: 7

BUS LILLE

ainsi que l'écran. Il traverse une vanne de réglage de débit et une pompe à vide mécanique.

Une résistance noyée dans la tête permet soit la régulation thermique, soit le réchauffage. La température est mesurée par un thermocouple.

Le porte-échantillon est percé de trous circulaires latéraux pour le passage des faisceaux lumineux, il est fendu sur toute la hauteur face à la fenêtre d'observation ce qui permet de suivre le remplissage de la cuve (fig.6b).

Cette cuve comprend deux parties : un cylindre de 16 mm de diamètre et de 10 mm de hauteur surmontant un tube de 6 mm de diamètre extérieur et de 8 mm de hauteur. La partie utile de la cuve est le tube inférieur, c'est dans cette partie que les vapeurs se condensent. Cette dernière partie a été rajoutée à la suite d'observation de courants de convection dans la cuve, empéchant la réalisation de spectres Raman corrects.

Cette forme de cuve a aussi l'énorme avantage de nécessiter beaucoup moins de distillat, mais elle demande un réglage optique plus précis.

Cette cuve est surmontée d'une tubulure à injecteur central à laquelle est scellée latéralement un robinet pour la mise en communication avec le desséchant et le compte-bulles différentiel.

. Remplissage de la cuve à l'intérieur du cryostat.

La cuve refroidie dans le cryostat est en liaison directe avec le ballon contenant SiF_3Br maintenu dans un bain d'acétone saturé en carboglace. A la sortie de la cuve un desséchant à $CaCl_2$ et ensuite un compte-bulles différentiel permettent de surveiller le remplissage de la cuve et de voir si l'injecteur ne se bouche pas.

Le ballon contenant SiF_3Br est réchauffé très lentement, les vapeurs viennent se liquéfier dans la cuve. Les fractions légères, qui ne sont pas piègées dans la cuve refroidie, s'échappent à travers le compte-bulles.La vitesse de réchauffement de SiF_3Br sera réglée en fonction du débit de ce dégagement. Pour faciliter le remplissage et éviter que l'injecteur ne se bouche, il est nécessaire d'entraîner SiF_3Br par un courant d'azote sec.

-oOo-

II. - SPECTRES RAMAN ET INTERPRETATION . -

Nous avons étudié par spectroscopie Raman les spectres de vibration des fluorobromures de silicium formés lors de cette réaction. Cette étude devra être ultérieurement complétée par spectroscopie I.R. Cependant les fluorobromures de silicium posent des problèmes d'attaque des fenêtres et des joints des cellules I.R. De plus, il est nécessaire d'opérer en phase gaz et en phase liquide à l'abri de l'humidité atmosphérique. D'autre part, seules certaines raies sont permises en I.R. alors qu'elles le sont toutes en Raman. Les techniques Raman mises au point au Laboratoire, utilisant des cuves en verre scellées, conviennent parfaitement à ces produits et permettent d'établir la majeure partie de leurs spectres de vibration.

. Rappel de la méthode.

Si un faisceau de lumière monochromatique de fréquence ν_o éclaire une substance diffusante, l'observation de la lumière diffusée dans une direction perpendiculaire à cette lumière incidente montre à côté et de part et d'autre de la raie de diffusion Rayleigh de la radiation

excitatrice une série de raies beaucoup plus faibles de fréquences

$\nu_o - \nu_1$ $\nu_o - \nu_2$ ..... Raies Stokes

$\nu_o + \nu_1$ $\nu_o + \nu_2$ Raies Antistokes

Ces fréquences ν_1, ν_2, ν_3 caractéristiques du milieu diffusant, sont indépendantes de la longueur d'onde excitatrice et appartiennent au spectre de vibration de la substance. C'est cette diffusion avec changement de fréquence qui est appelée effet Raman.

. Description de l'appreil utilisé .

Les produits paraissant stables à la lumière, les spectres du mélange obtenu au cours des premières expériences ont été réalisés jusqu'en 1967 avec une installation très classique et déjà assez ancienne, éclairée par une lampe à vapeur de mercure.

Les spectres des différents fluorobromures ont été enregistrés sur spectromètres photoélectriques Coderg éclairés par des Lasers He-Ne.

. Source de lumière excitatrice et spectrographe utilisés pour le spectre du mélange .

L'échantillon était éclairé par une lampe à vapeur de mercure de type Toronto basse pression : le tube à décharge était enroulé en hélice. L'anode et la cathode de mercure liquide étaient refroidies par circulation

d'eau. Une électrode d'amorçage était prévue au milieu du tube à décharge. Une ventilation limitait l'échauffement. La raie 4358 Å était choisie comme radiation excitatrice et la raie 4916 Å éliminée par circulation de rhodamine maintenue à basse température à travers une jaquette cylindrique à double paroi entourant le tube Raman.

Le tube Raman disposé verticalement dans l'axe de l'hélice était fermé à la partie inférieure par une face plane. Un prisme à réflexion totale placé sous le tube renvoyait la lumière diffusée dans une direction perpendiculaire à l'axe de la lampe vers le spectrographe (fig.8). Cette lampe, en liaison avec une installation de pompage, était alimentée par une génératrice à courant continu fournissant une puissance de 1 500 Watts.

. Spectrographe .

L'appareil utilisé était un spectrographe S.G.O. dont les caractéristiques sont les suivantes (fig.9).

. Système dispersif : 3 prismes en flint extra dense.

. Distance focale du collimateur 90 cm.

. Distance focale de l'objectif 60 cm.

. Dispersion de l'ordre de 60 cm^{-1} par mm vers 4500 Å.

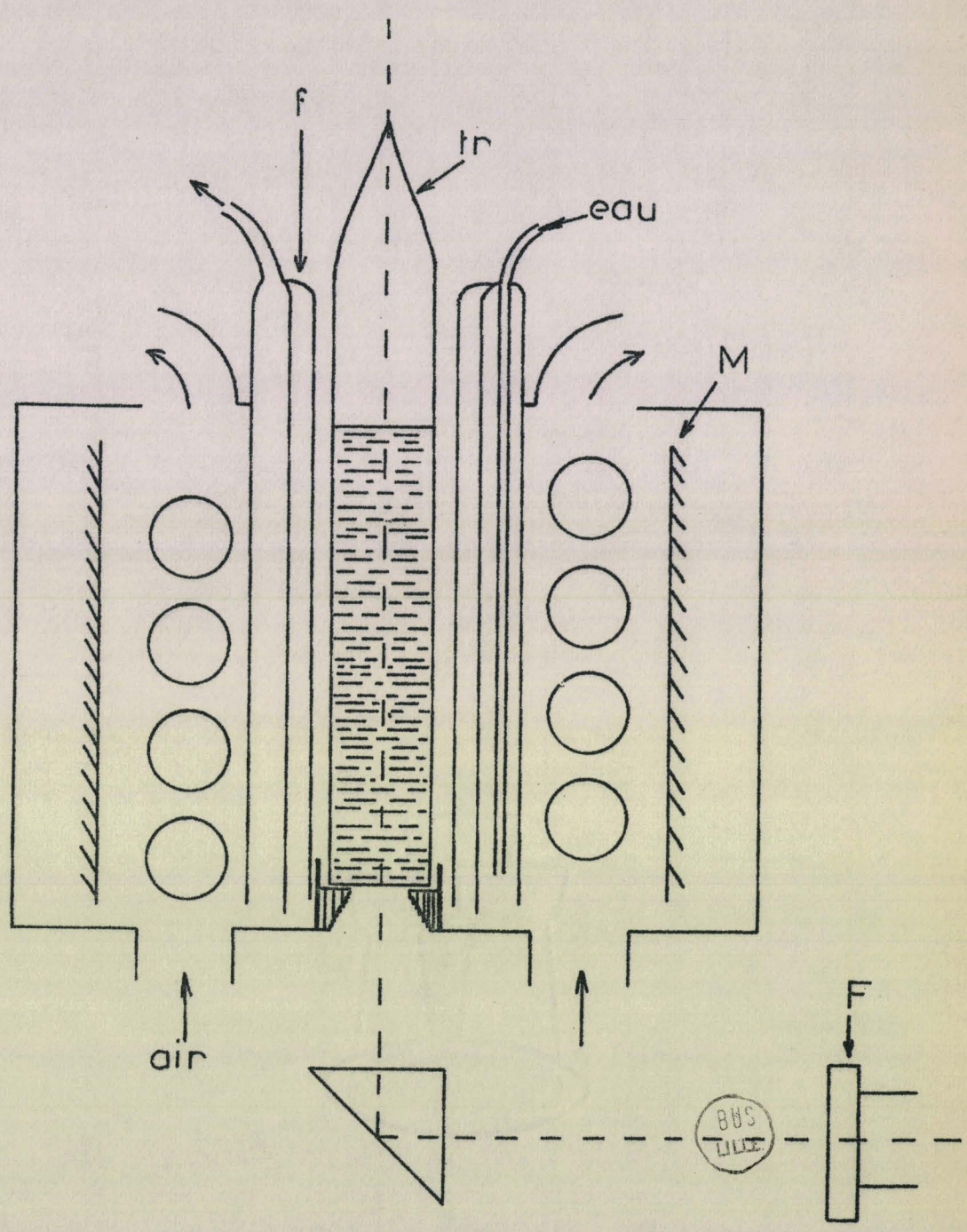
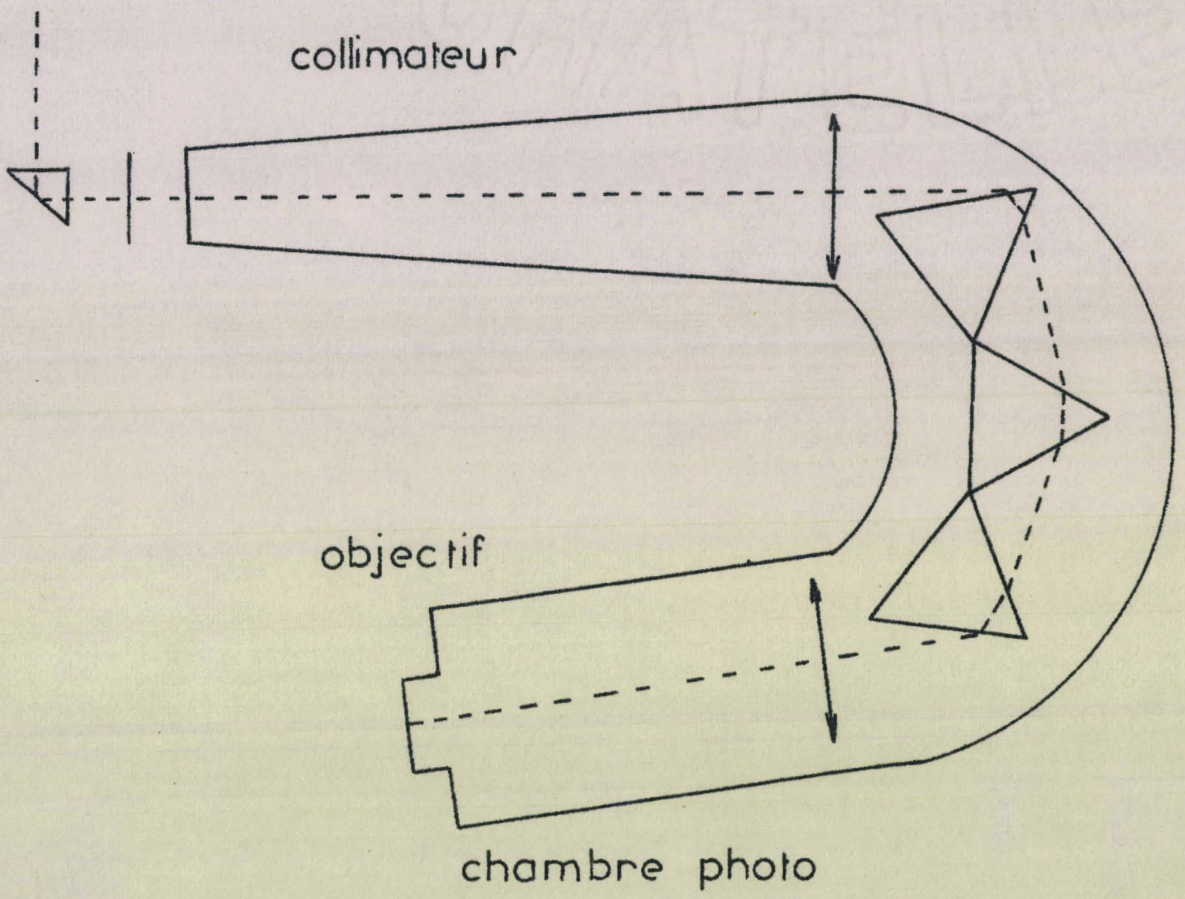


fig:8



BUS LILLE

fig: 9

. Récepteur .

Les spectres étaient le plus souvent photographiés sur plaques gevachrome 32, sensibles dans le bleu.

. Source de lumière et spectromètres photoélectriques employés pour les spectres des fluorobromures.

Les techniques Raman ayant beaucoup évoluées au cours des dernières années et les lasers étant devenus d'usage courant, un laser O.I.P. He-Ne 6328 Å a été choisi comme source excitatrice. Celui-ci a une puissance de 180 mW mais au niveau de la cuve elle n'est plus que de 80 mW, car il faut filtrer la lumière émise par la source. En effet le laser He-Ne fournit en plus de l'émission laser de fréquence 6328 Å une multitude de raies correspondant à l'émission non stimulée du néon dans le plasma. Dans le cas d'échantillon non optiquement propre, ces radiations parasites ont une intensité comparable à celle des raies Raman.

. Méthodes possibles .

Pour filtrer correctement la lumière émise par le laser He-Ne trois méthodes sont possibles :

- un filtre interférentiel à bande étroite 6328 $\pm$ 1 Å,
- une série de diaphragmes placés judicieusement le long du trajet laser-échantillon.

L'éloignement au maximum de la source laser de l'échantillon (5 mètres) augmente l'efficacité de cette méthode car les raies non stimulées du plasma sont émises dans n'importe quelle direction, tandis que la raie stimulée 6 328 Å n'est émise que dans un faisceau de très faible divergence (1,4 m rad). Les diaphgrames éliminent alors progressivement ces raies parasites.

- Une troisième méthode, basée également sur la différence de divergence des raies non stimulées et stimulées, permet d'associer des diaphgrammes placés aux points de convergence du faisceau laser, ces convergences étant réalisées par des lentilles placées le long du trajet laser-échantillon.

La première et la troisième de ces méthodes combinées semblent donner les meilleurs résultats. Le laser He-Ne a l'avantage, étant de grande longueur d'onde de réduire, les effets photochimiques et la fluorescence.

. Spectromètres .

Les deux spectromètres Coderg CH_1 (type chimie) et PH_1 (type physique) ont été utilisés successivement pour les spectres des fluorobromures séparés.

. CH_1 - (type chimie) -

Le faisceau Raman pénètre dans le monochromateur Ebert-Fastie de 600 mm de focale par une fente d'entrée courbe F_1. Le réseau plan de 90 mm de côté à 1200 t/mm . est blazé à 7 500 Å. Après la fente de sortie, le faisceau est renvoyé par un miroir plan M_2 dans un deuxième monochromateur à prisme de 300 mm de focale. Ce deuxième monochromateur sert de filtre pour éliminer la lumière diffusée et les ghosts. Après la fente de sortie F_3, le faisceau tombe directement sur la cathode du photomultiplicateur (fig.10).

. PH_1 - (type physique) -

C'est un double monochromateur à deux réseaux couplés mécaniquement. Les caractéristiques de chaque monochromateur étant les mêmes que celles du type chimie.

Un monochromateur à deux réseaux couplés et comportant une fente intermédiaire donne la même résolution qu'un monochromateur à un réseau et double passage, mais il a un taux de lumière parasite beaucoup plus faible surtout près de l'excitatrice. Il est donc indiqué pour la mesure de l'effet Raman.

Les platines utilisées diffèrent, suivant qu'il s'agit de spectres de liquides à température ambiante dans une cuve parallèlépipédique de 1 cc ou de spectres à basse température avec une cuve cylindrique.

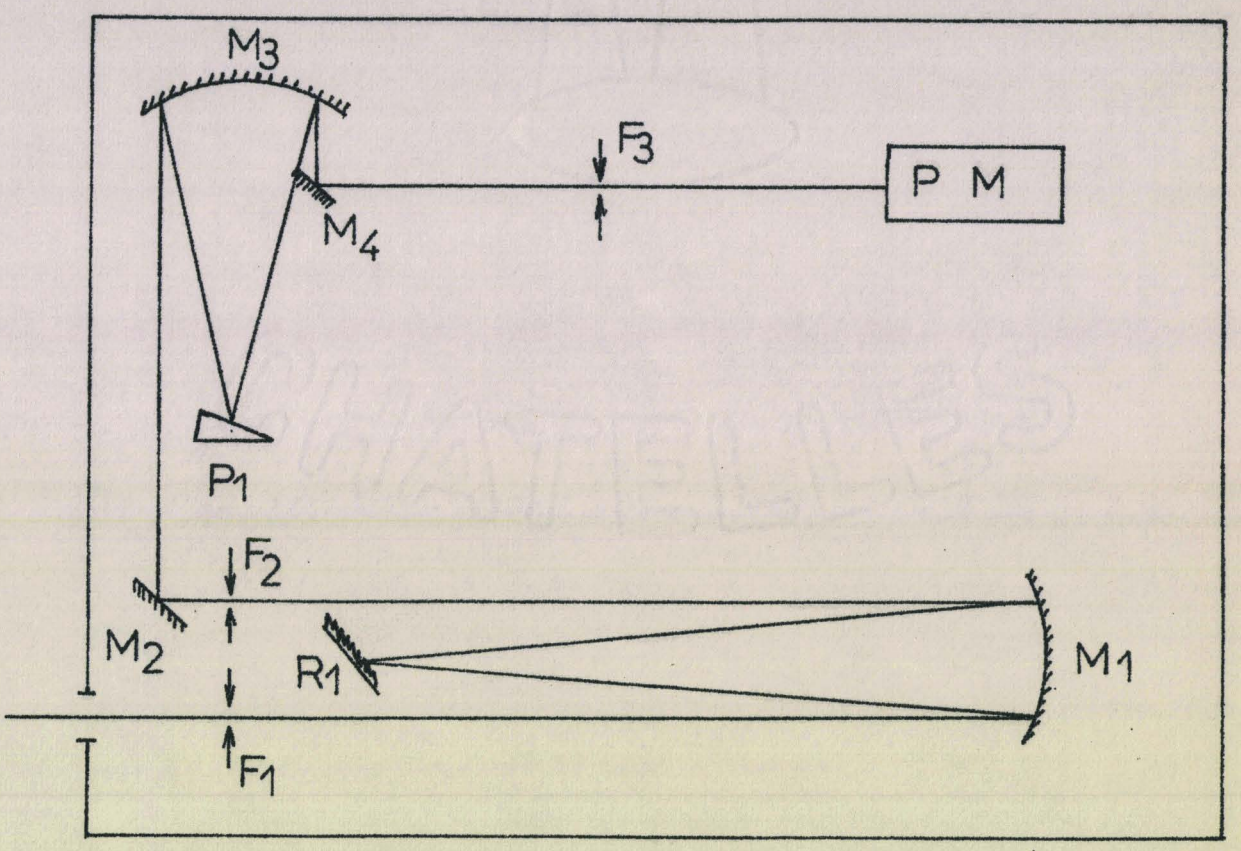


fig: 10

Monochromateur Ebert Fastie type CH1

BUS LILLE

Les schémas des deux platines : platine pour le liquide et platine pour cryostat sont donnés par les figures (11 - 12).

. Enregistrement des spectres des produits séparés .

Le signal utilisé est reçu sur la photocathode d'un photomultiplicateur, le courant enregistré est amplifié. Un potentiométre électronique permet l'enregistrement sur papier. Un marqueur repère directement sur le bord de la feuille les nombres d'ondes Raman.

. Calcul du nombre de raies : table de corrélation .

- Rappel théorique -

Le calcul du nombre de vibrations fondamentales des édifices moléculaires a été fait suivant la méthode classique utilisant la théorie des groupes (7).

La connaissance de la formule limite de la molécule et de la table de caractère du groupe de symétrie auquel elle appartient suffit à déterminer le nombre de ses coordonnées normales (vibration, translation, rotation).

Ce nombre de coordonnées normales N_j appartenant à l'espèce de symétrie γ est donné par :

$$N_j = \frac{1}{g} \sum_j n_j \, X(R) \, X_j^{(\gamma)}(R)$$

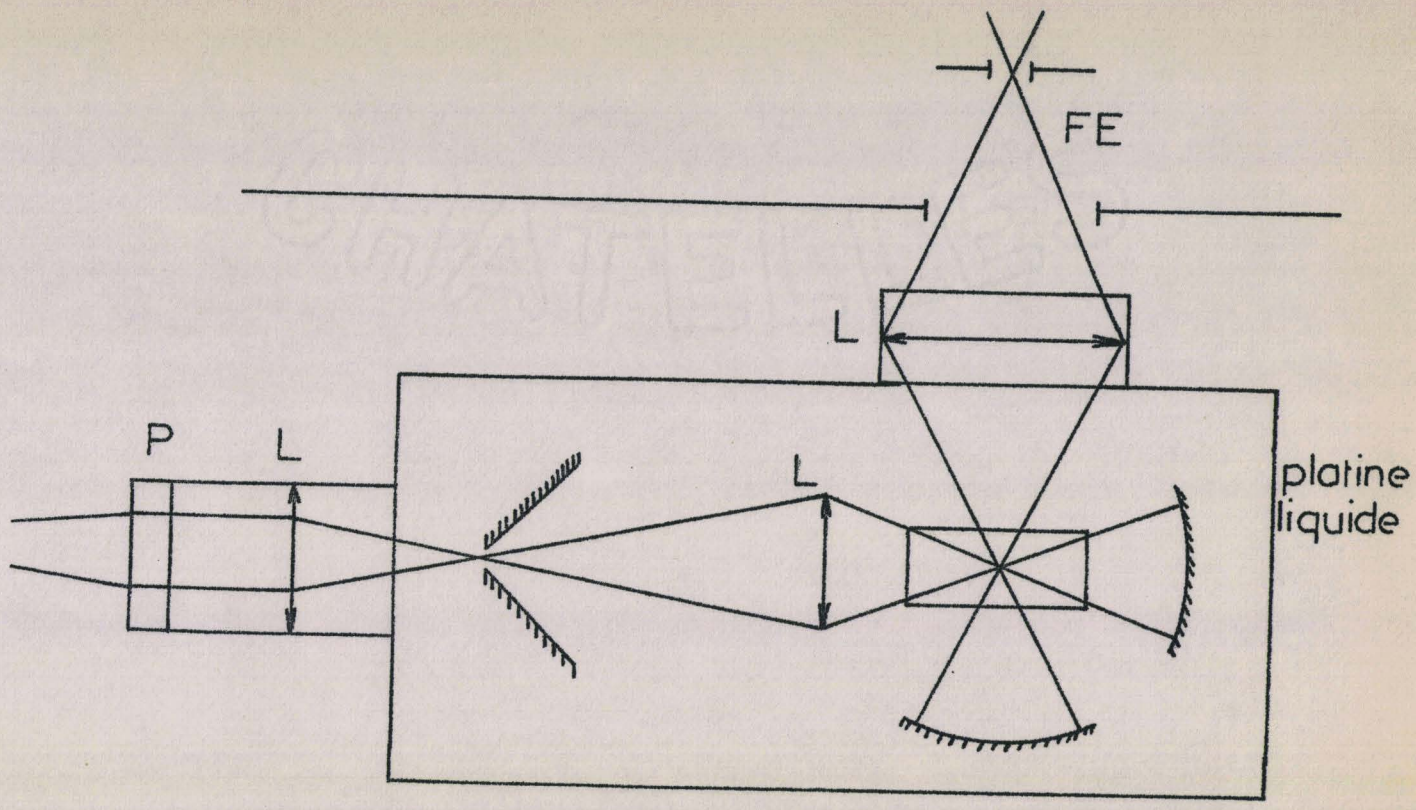
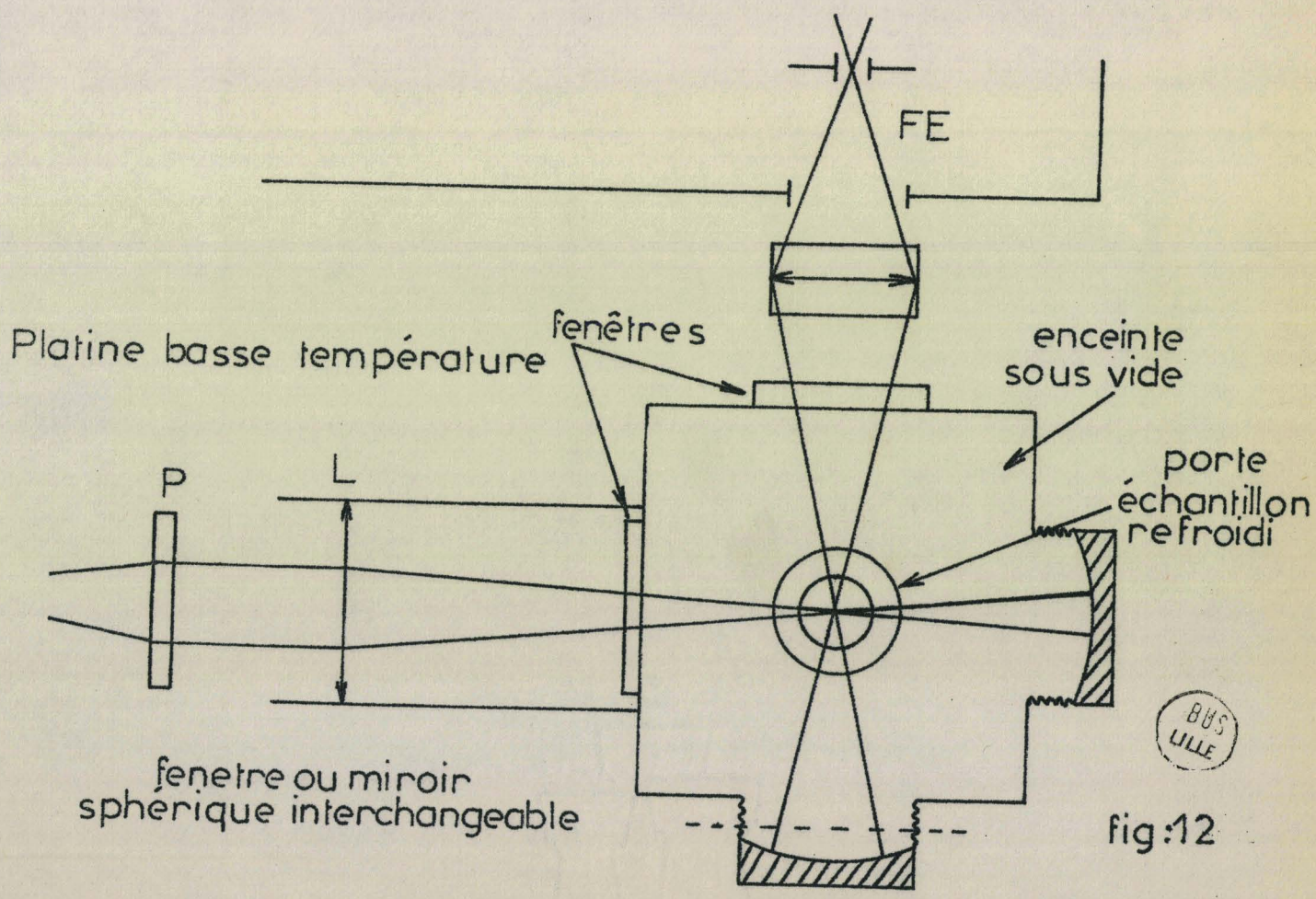


fig : 11



BUS LILLE

fig:12

où : g = ordre du groupe G

n_j = nombre d'opération de symétrie de la classe j

$X(R)$ = caractère de la matrice de la représentation irréductible qui provient de l'application des opérations de symétrie du groupe G à cette molécule.

$X(R)$ est à calculer dans chaque cas particulier.

$X_j(R)$ = caractère des représentations irréductibles du groupe G.

$X_j(R)$ est donné par les tables.

. <u>Calcul de X(R)</u> .

$$X(R) = \pm U_R \, (1 + 2 \cos\theta)$$

$U_{(R)}$ = nombre d'atome inchangé par l'opération de symétrie.

θ = angle de rotation pour l'opération.

signe + pour les opérations propres : I $(\theta = 0)$ C_n^k $(\theta = 2\,k\,\pi/n)$

- pour les opérations impropres :

$$\sigma\,(\theta = \pi)\ i\ (\theta = 0)\ S_n^k \begin{cases} = C_n^k & k \text{ pair} \\ = C_n^k . i & k \text{ impair} \end{cases}$$

Ces conventions sont valables pour les formules qui suivent.

Pour déterminer le nombre de vibrations normales, il faut soustraire au X(R) obtenu les caractères correspondant aux mouvements de translation et de rotation de la molécule.

$$X_v(R) = X(R) - X_t(R) - X_r(R)$$

$$X_t\ R = \pm (1 + 2 \cos \theta)$$

$$X_r(R) = (1 + 2 \cos \theta)$$

On trouve finalement :

. Pour $\underline{SiBr_4}$ = groupe de symétrie T_D (fig.13)

$$X_v = X_{A_1} + X_E + 2\ X_{F_2}$$

c'est-à-dire :

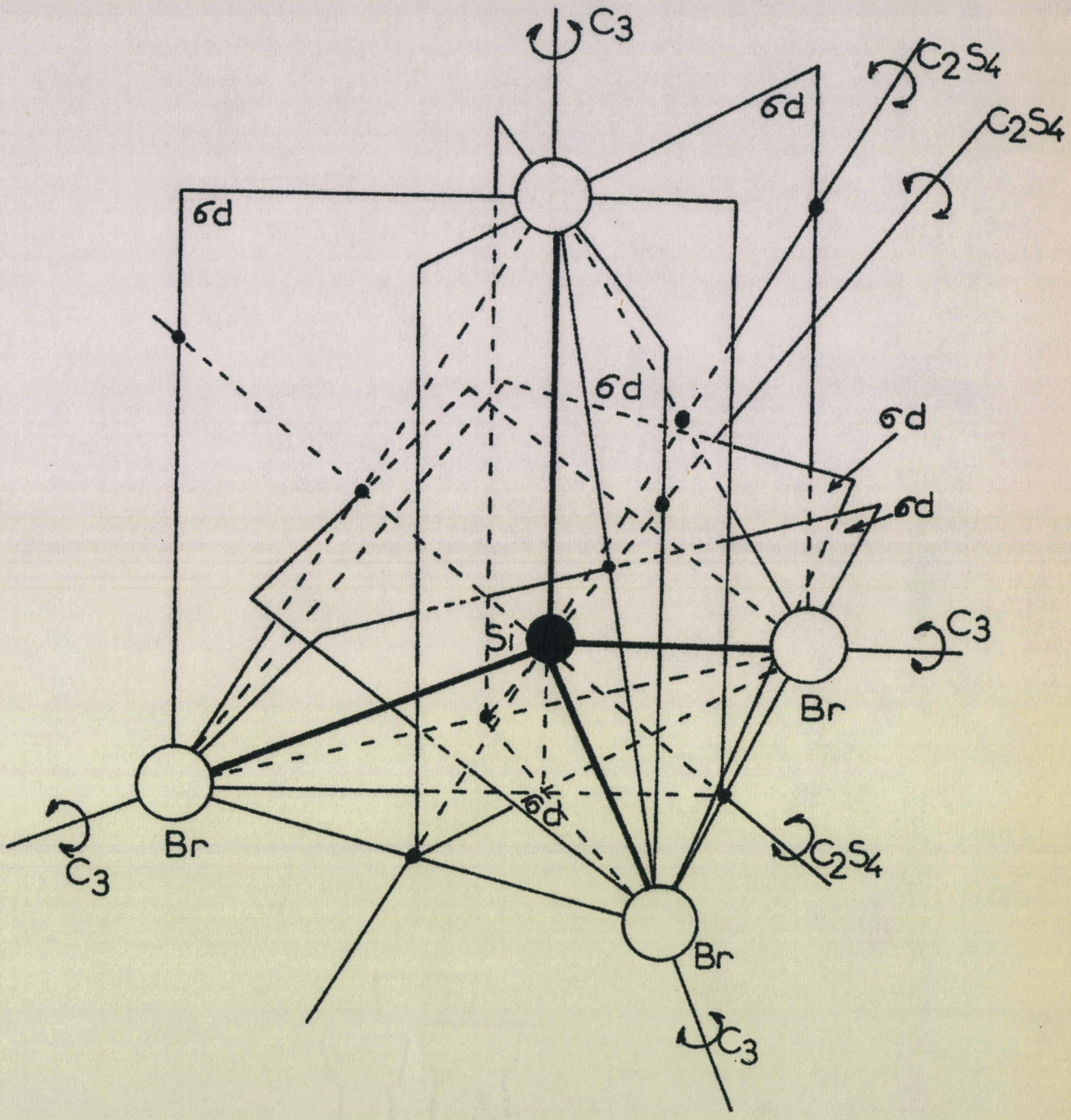
$$\begin{cases} 1 \text{ vibration } A_1 \text{ totalement symétrique} \\ 1 \text{ vibration E doublement dégénérée} \\ 2 \text{ vibrations } F_2 \text{ triplement dégénérées} \end{cases}$$

. Pour $\underline{SiF_3Br}$ et $\underline{SiF\ Br_3}$: groupe de symétrie C_{3v} (fig.14)

$$X_v = 3\ X_{A_1} + 3\ X_E$$

donc :

$$\begin{cases} 3 \text{ vibrations } A_1 \text{ totalement symétriques} \\ 3 \text{ vibrations E doublement dégénérées.} \end{cases}$$

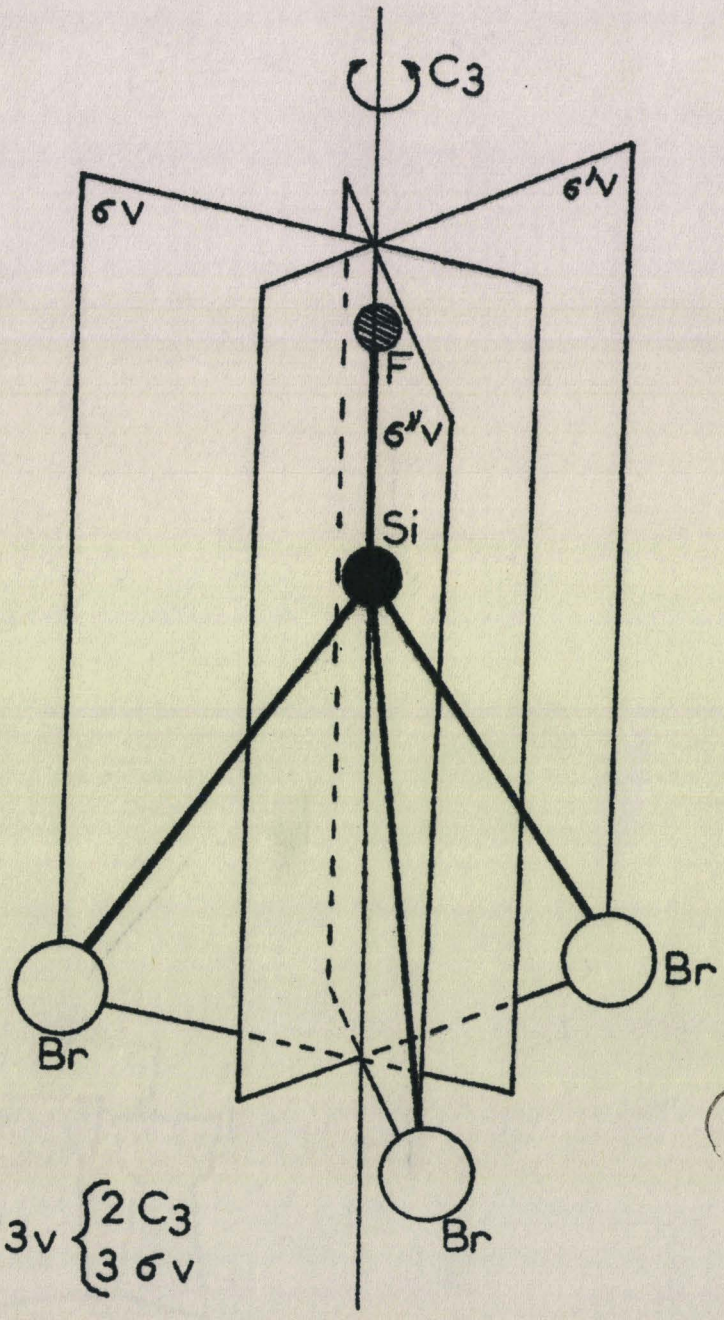


$$\mathfrak{S}d \left\{ \begin{array}{l} 2\ 4C_3 \\ 3C_2 \\ 3S_4 \\ 6\sigma d \end{array} \right.$$

BUS LILLE

fig:13

Si F ≃ 1 54Å
Si Br ≃ 215Å



$\mathcal{C}_{3v} \begin{cases} 2\,C_3 \\ 3\,\sigma v \end{cases}$

BUS LILLE

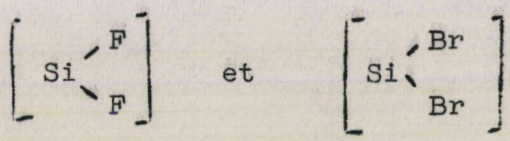
fig :14

. Pour $\underline{SiF_2Br_2}$. groupe de symétrie C_{2v} (fig.15)

$$X_v = 4\,X_{A_1} + X_{A_2} + 2\,X_{B_1} + 2\,X_{B_2}$$

c'est-à-dire :

- 4 vibrations A_1 totalement symétriques
- 1 vibration A_2 anti-symétrique par rapport aux plans



- 2 vibrations B_1 { anti-symétriques par rapport à l'axe et respectivement symétrique et.
- 2 vibrations B_2 { anti-symétrique par rapport aux deux plans.

. <u>Règles de sélection pour les spectres Raman et infra rouge</u> .

Une vibration est active en Raman si elle entraîne une variation du tenseur polarisabilité dont le caractère de la représentation est :

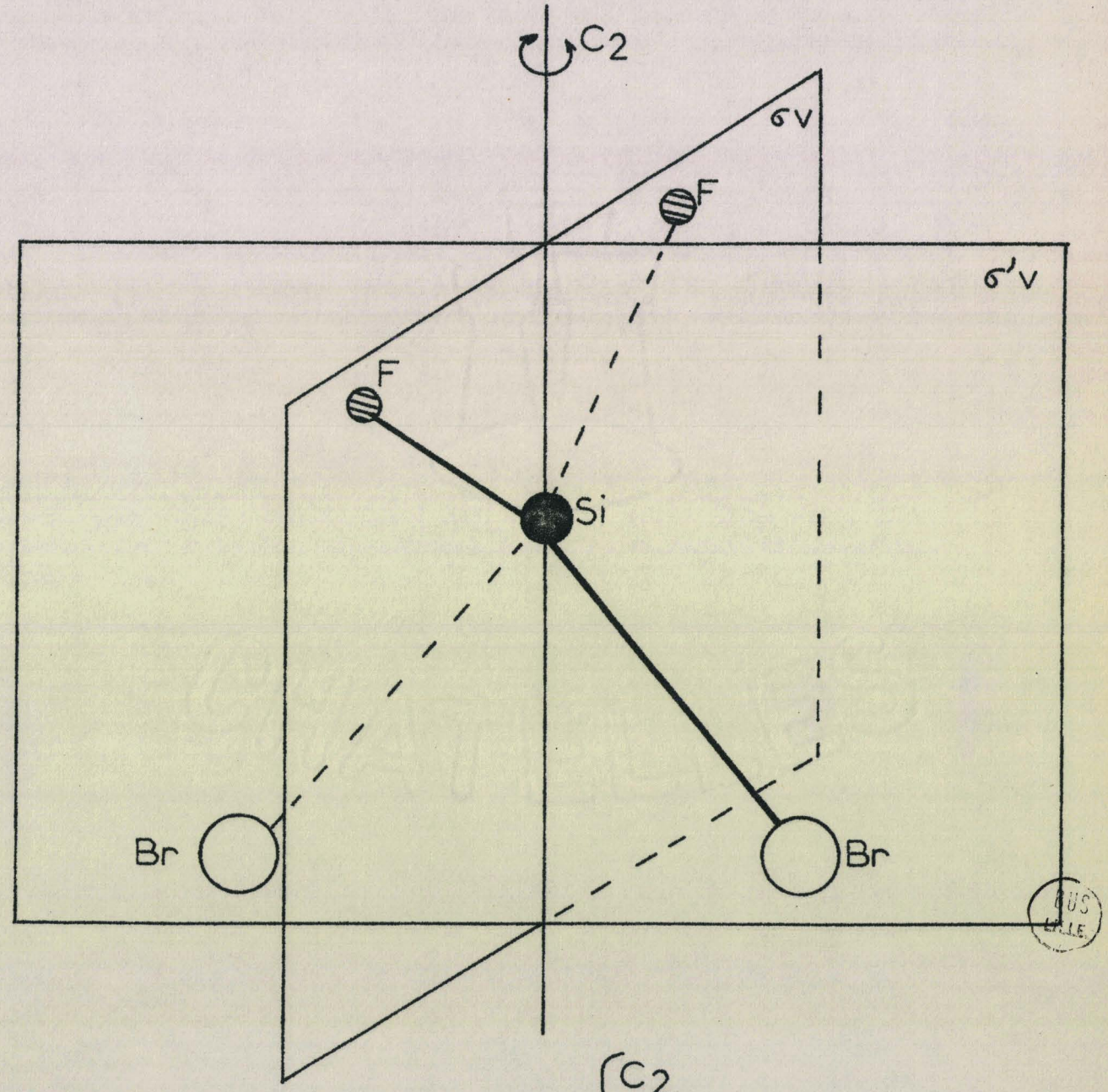
$$X\,(R) = 2\cos\theta\ (1 + 2\cos\theta)$$

Une vibration est active en I.R. si elle s'accompagne d'une variation du moment dipolaire dont le caractère est donné par :

$$X\,(R) = \pm\,(1 + 2\cos\theta)$$

Si F ≃ 1,54Å

Si Br ≃ 215Å



$\mathcal{C}_{2v} \begin{cases} C_2 \\ 2\sigma_v \end{cases}$

fig:15

Il en résulte que toutes les vibrations fondamentales de ces molécules sont actives en Raman. Par contre en Infra Rouge les espèces :

$$\begin{cases} A_1 \text{ et } E \text{ de } SiBr_4 \\ A_2 \text{ de } SiF_2Br_2 \end{cases}$$

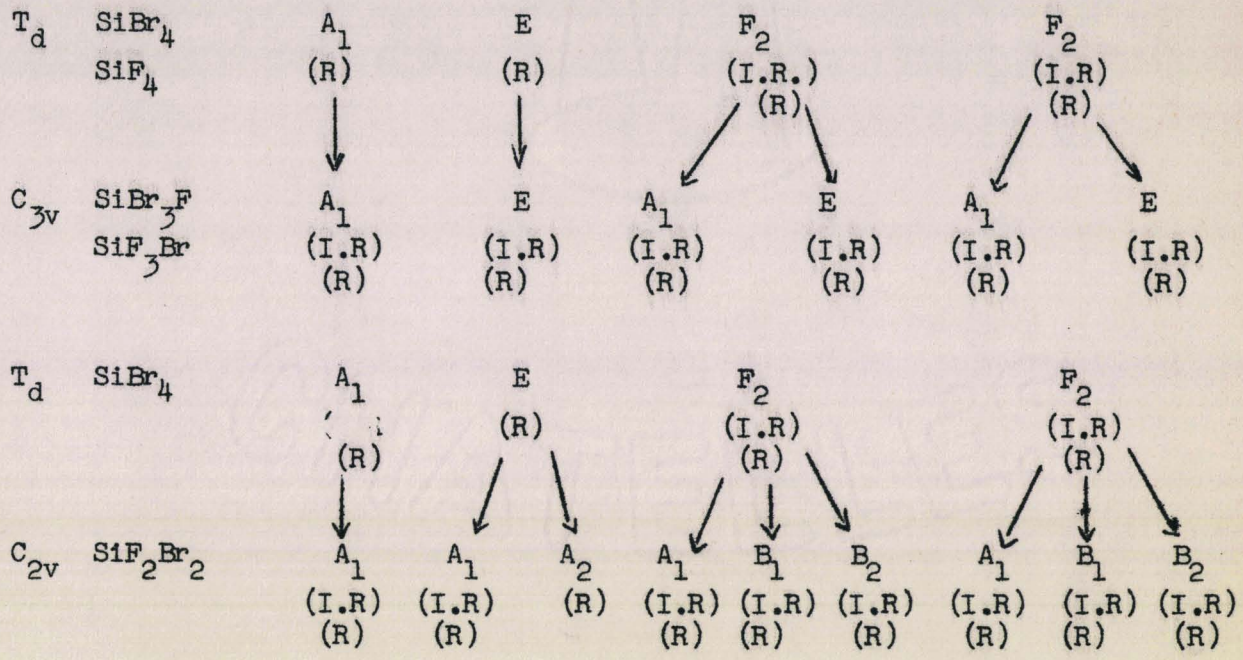
sont inactives.

. Table de corrélations .

L'utilisation du théorème de corrélation pour les molécules tétraédriques $SiBr_4$ (T_d), $SiBr_3F$ et SiF_3Br (C_{3v}) et SiF_2Br_2 (C_{2v}) permet de trouver la table de corrélation entre ces différents groupes de symétrie.

Si un atome de Br de la molécule $SiBr_4$ est remplacé par un atome de F, la symétrie de la molécule est abaissée jusqu'au groupe C_{3v}. Si deux atomes de Br sont remplacés, la symétrie devient C_{2v}.

Cet abaissement de la symétrie sépare des vibrations et, active des vibrations inactives en I.R. Ainsi le nombre de vibrations actives en I.R. passe de six dans $SiBr_3F$ et SiF_3Br, à huit pour SiF_2Br_2. La table de corrélation résume la liste des fréquences fondamentales lors du passage de $SiBr_4 \longrightarrow SiBr_3F \longrightarrow SiBr_2F_2 \longrightarrow SiF_3Br$.



. Degré de dépolarisation.

Afin de connaître les vibrations symétriques de type A_1, il est nécessaire d'étudier le degré de dépolarisation des raies car celui-ci dépend de la symétrie de la vibration normale.

- Rappel théorique -

a). Excitation en lumière naturelle non polarisée.

C'est le cas de la lumière émise par la lampe Toronto qui a servi pour le spectre du mélange.

Si la direction de propagation de la lumière incidente est parallèle à l'axe Z et si l'observation est faite à travers un analyseur, suivant un plan x y, perpendiculaire à l'axe, le degré de dépolarisation est donné par :

$$\rho_n = \frac{I_\perp}{I_{//}} = \frac{6\beta^2}{45\alpha^2 + 7\beta^2}$$

$I_\perp$ = Intensité de la lumière diffusée polarisée perpendiculairement au plan.

$I_{//}$ = Intensité de la lumière diffusée parallèlement au plan.

α = Partie isotrope de la polarisabilité.

β = Partie complémentaire anisotrope.

$$\alpha = \frac{1}{3}\left[\left(\frac{\delta\alpha_{xx}}{\delta Q_o}\right)_o \left(\frac{\delta\alpha_{yy}}{\delta Q_o}\right)_o \left(\frac{\delta\alpha_{zz}}{\delta Q_o}\right)_o\right]$$

Q_o = coordonnée normale.

$$\beta^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{\delta\alpha_{xx}}{\delta Q_o} - \frac{\delta\alpha_{yy}}{\delta Q_o}\right)_o^2 + \left(\frac{\delta\alpha_{yy}}{\delta Q_o} - \frac{\delta\alpha_{zz}}{\delta Q_o}\right)_o^2$$

$$+ \left(\frac{\delta\alpha_{zz}}{\delta Q_o} - \frac{\delta\alpha_{xx}}{\delta Q_o}\right)_o^2$$

α devient nul pour une vibration non totalement symétrique. Cette règle est valable pour les molécules avec ou sans vibrations dégénérées.

$\rho_n = 6/7 = 0{,}857$ pour les vibrations non totalement symétriques.

De telles raies Raman sont dites dépolarisées. Par contre α n'est pas nul pour les vibrations totalement symétriques. Donc ρ_n est compris entre $0 < \rho_n < 6/7$ et les raies sont dites polarisées.

b.) Excitation en lumière polarisée .

Le cas se produit lors de l'emploi d'un laser He-Ne pour l'excitation des spectres Raman des différents fluorobromures.

Le degré de dépolarisation ρ_ℓ est donné par la formule suivante :

$$\rho_\ell = \frac{3\beta^2}{45\alpha^2 + 4\beta^2}$$

Les raies polarisées ont alors un ρ_ℓ compris entre $0 < \rho_\ell < 3/4$.

. Techniques utilisées .

Les techniques sont différentes suivant la source utilisée. Avec la lampe Toronto la méthode appliquée est celle d'Edsal et Wilson (8) qui consiste à interposer successivement entre la lampe et l'échantillon deux films polaroïds. Dans une première mesure, le plan de polarisation est parallèle à l'axe du tube dans une deuxième mesure, il lui est perpendiculaire.

Cette lampe émet de la lumière dans toutes les directions, chaque molécule reçoit de la lumière polarisée venant de directions

très différentes, une polarisation partielle seulement est réalisable, ceci se manifeste uniquement par un affaiblissement des raies polarisées dans l'une des mesures.

Trois séries de mesures ont été faites :
Une sans polaroïd et une avec chacun des polaroïds. Il a été nécessaire d'augmenter considérablement les temps de pose avec polaroïd pour obtenir des spectres d'intensités comparables sur la plaque photographique.

L'observation montre que le polaroïd parallèle au vecteur champ électrique, ne modifie pas l'intensité des raies .

Avec le laser, la mesure de la polarisation a été plus facile à réaliser à cause de la géométrie du faisceau. Certaines raies peuvent être presque totalement éteintes, c'est le cas de la ν_1 parmi les A_1.

La rotation du plan de polarisation du faisceau excitateur est réalisée grâce à une lame demi-ronde accolée à un compensateur de Biot. En faisant tourner l'ensemble de 45°, par rapport à la direction de polarisation de la lumière incidente, on passe de la mesure de I à celle de i.

Les tableaux (1 - 2 - 3 - 5) indiquent les raies polarisées avec leur degré de dépolarisation .

. <u>Spectre du mélange</u> .

Le spectre a été enregistré sur plaque photographique gevachrome 32. Les fréquences sont mesurées à l'aide de la machine à diviser

et des courbes spectrales tracées en utilisant le microdensitomètre.

Voici résumés en un tableau les résultats obtenus.

Raies obtenues sans polaroïd - pose 5 h.	Raies obtenues avec polaroïd - pose 15h.	Degré de dépolarisation
91	91	1 (D)
107	107	0,965 (D)
119	119	0,4 (P)
137	137	1 (D)
165	165	0,43 (P)
192	192	0,19 (P)
227	227	0,72 (D)
249	249	0,5 (P)
273	273	0,2 (P)
288	288	0,4 (P)
318	318	0,44 (P)
365		(P)
488	488	0,77 (D)

Tableau I

. Spectre des fluorobromures de silicium et attribution des fréquences.

Il serait nécessaire de connaître les spectres I.R. de ces fluorobromures pour l'attribution des fréquences aux différents modes de vibration, surtout dans le cas de SiF_2Br_2.

Par analogie avec les spectres déjà connus des chlorobromures, chloroiodures et bromoiodures de silicium, il est possible de prévoir la composition des spectres des fluorobromures. La présence du fluor, élément plus léger que le chlore, le brome et l'iode a pour effet d'éloigner l'ensemble des raies de l'excitatrice.

- . Agrandissements photographiques des Spectres obtenus . -

(A) Excitatrice 4358 Å - Filtre : rhodamine, polaroïd (1) temps de pose 15 heures.

(B) Idem. sans polaroïd. temps de pose 5 heures.

(C) Idem. avec polaroïd (2), temps de pose 15 heures.

(D) Spectre de la lampe, filtre rhodamine.

(E) Excitatrice 4358 Å - Filtre nitrite de sodium, temps de pose 1 h 15.

(F) Idem. temps de pose 2 h 30.

(G) Excitatrice 5460 Å - filtre nitrite de sodium, temps de pose 1 h 15.

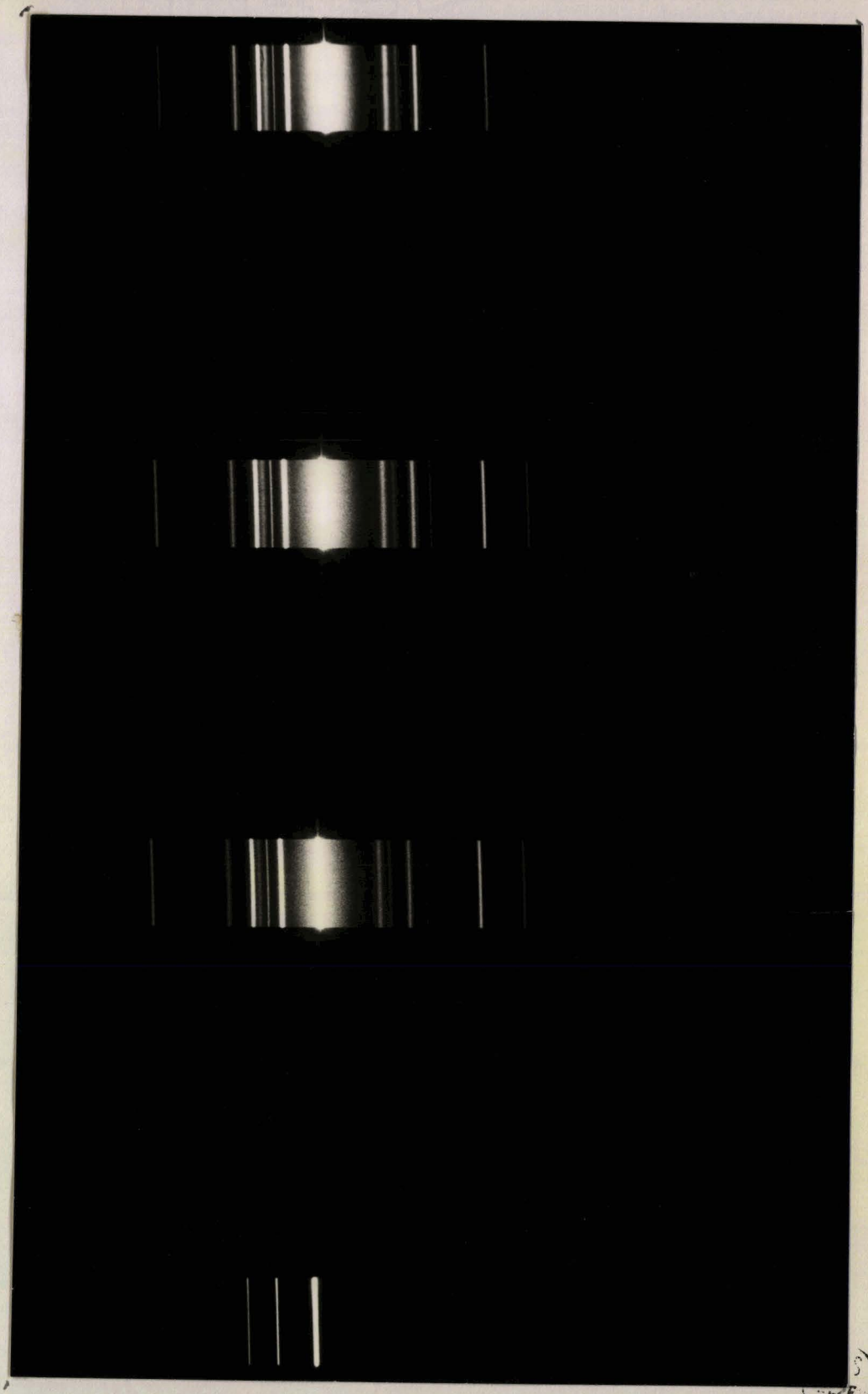
(H) Idem. Temps de pose 2 h 30.

(A)

(B)

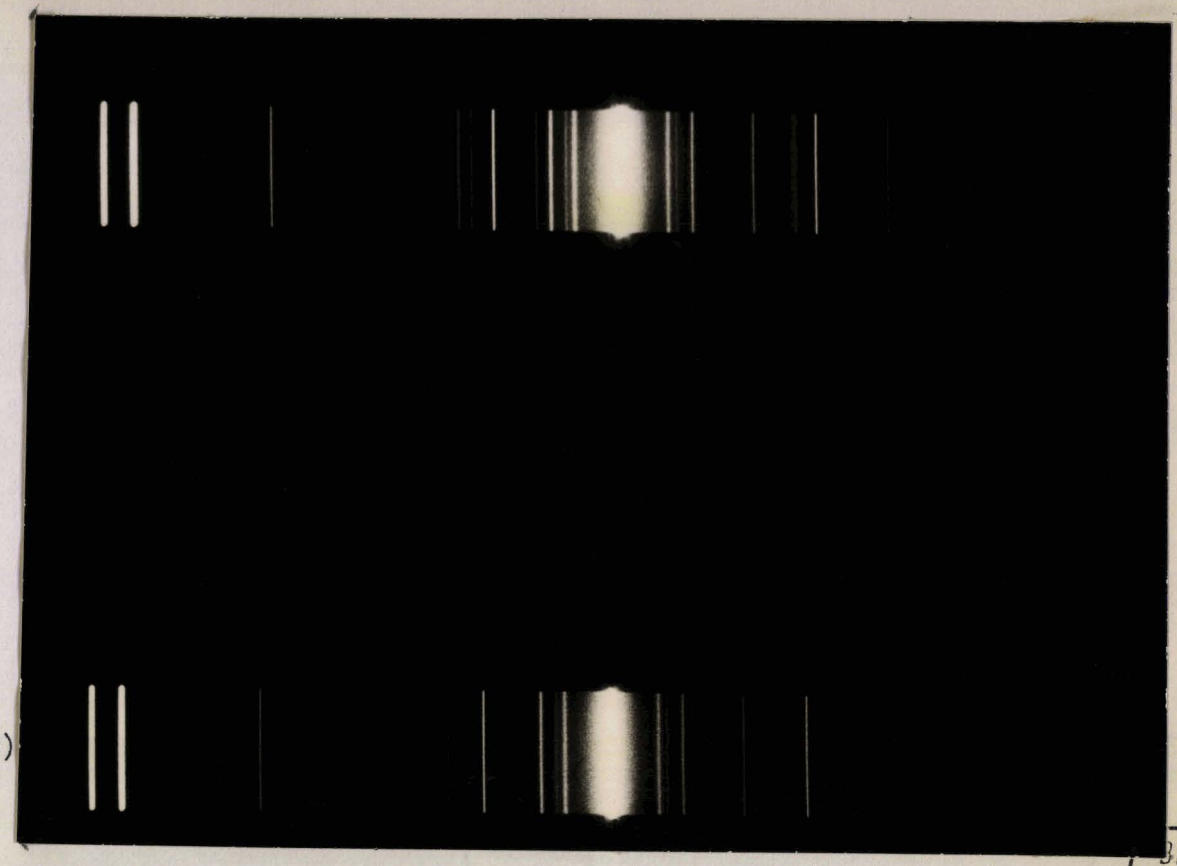
(C)

(D)



(E)

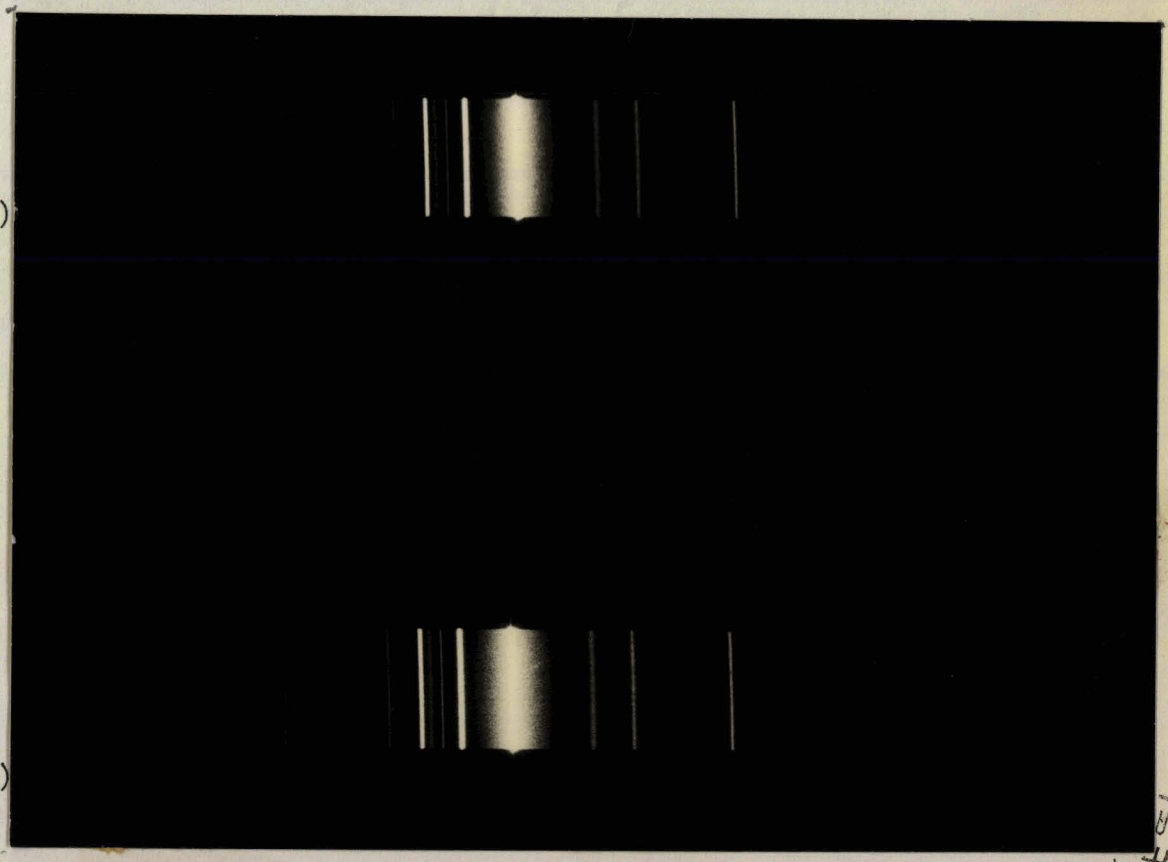
(F)



BUS LILLE

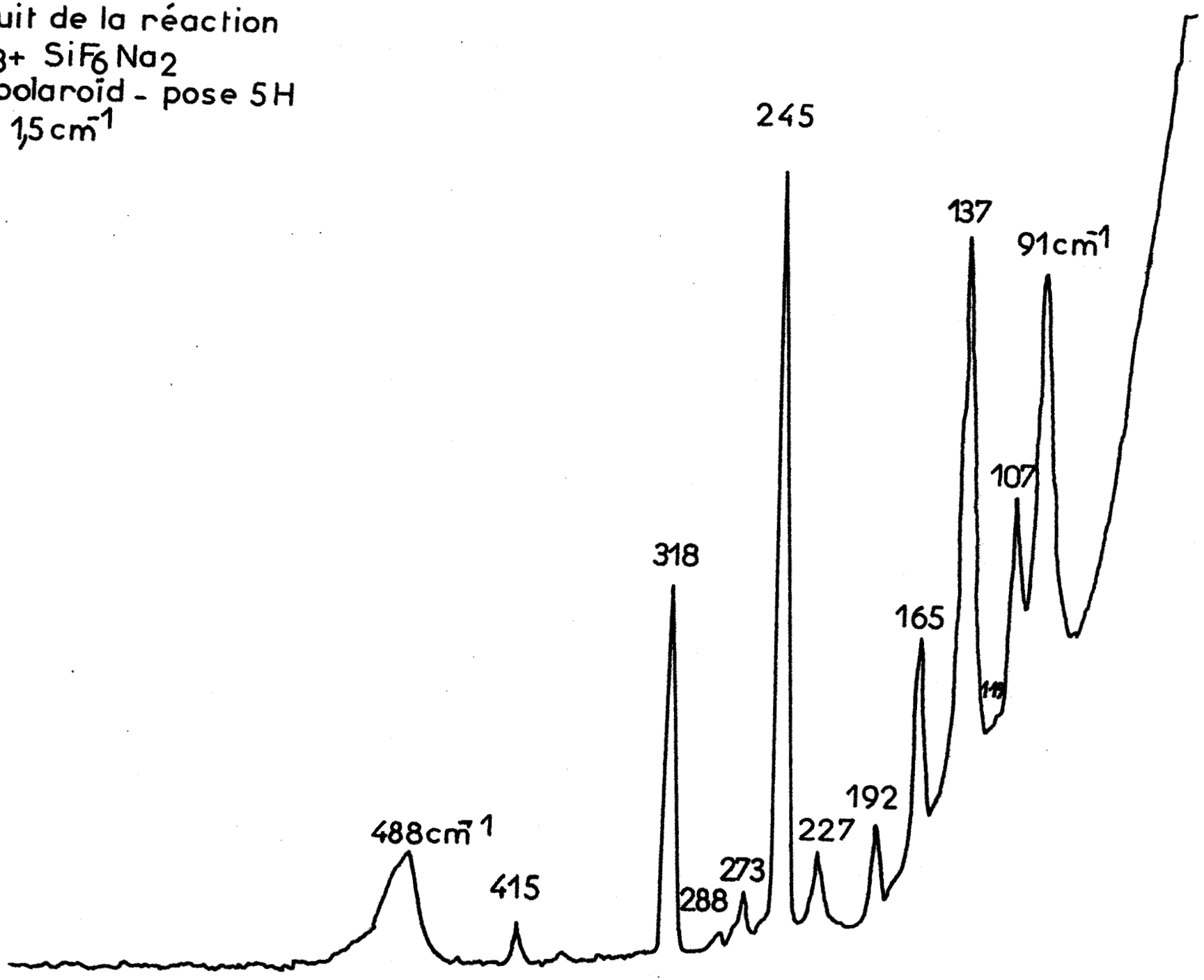
(G)

(H)

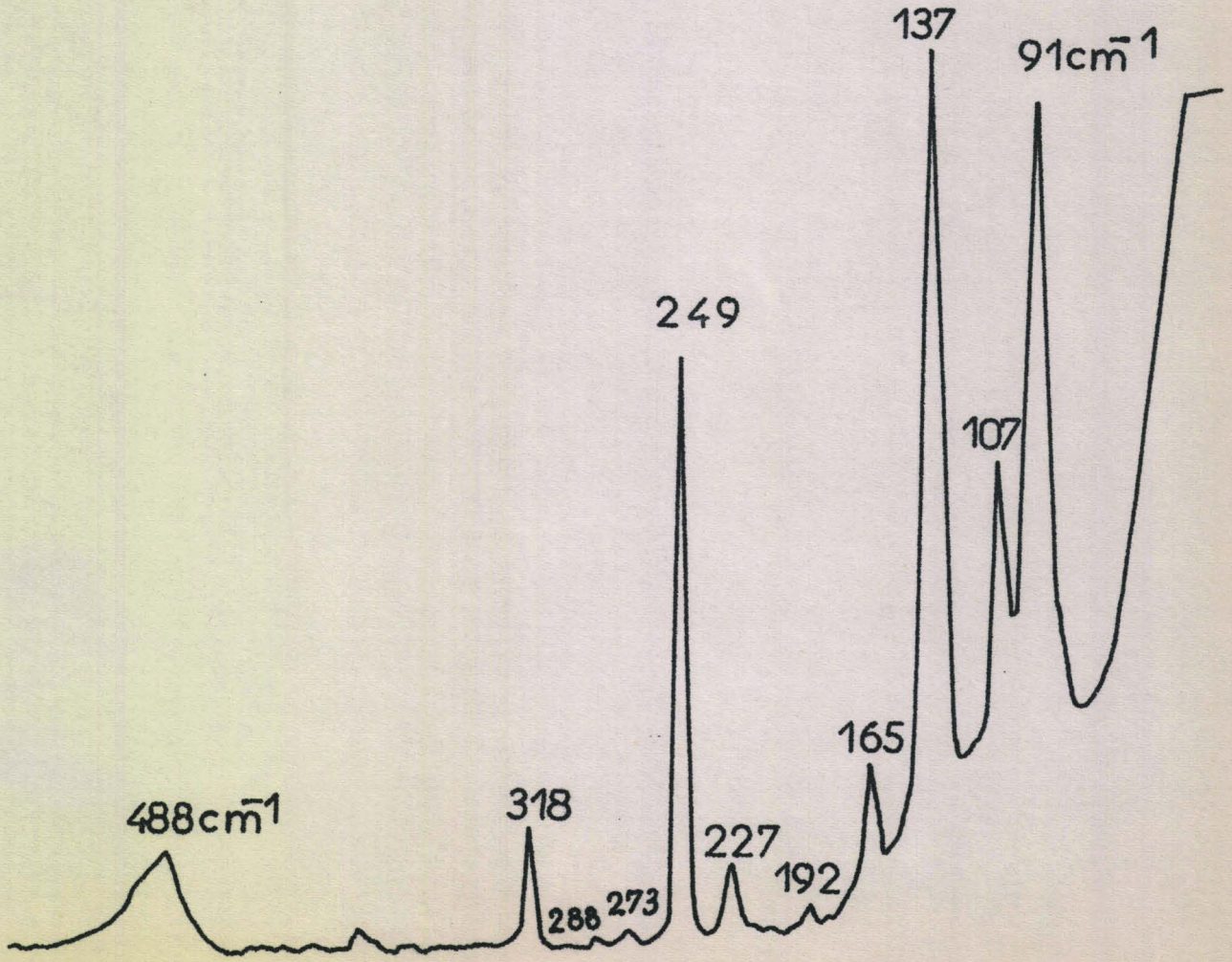


BUS LILLE

Produit de la réaction
$AlBr_3 + SiF_6Na_2$
sans polaroïd - pose 5H
fente 1,5 cm^{-1}



Produit de la réaction
$AlBr_3 + SiF_6Na_2$
avec polaroïd - pose 15H
fente $15 cm^{-1}$



. Spectre Raman de $SiBr_3F$.

Fréquences observées	Fréquences observées après rotation du polariseur	Degré de dépolarisation
106	106	0,86 (D)
163	163	0,21 (P)
225	225	0,87 (D)
316	316	0,03 (P)
509	509	0,89 (D)
914	914	0,70 (P)

Tableau 2

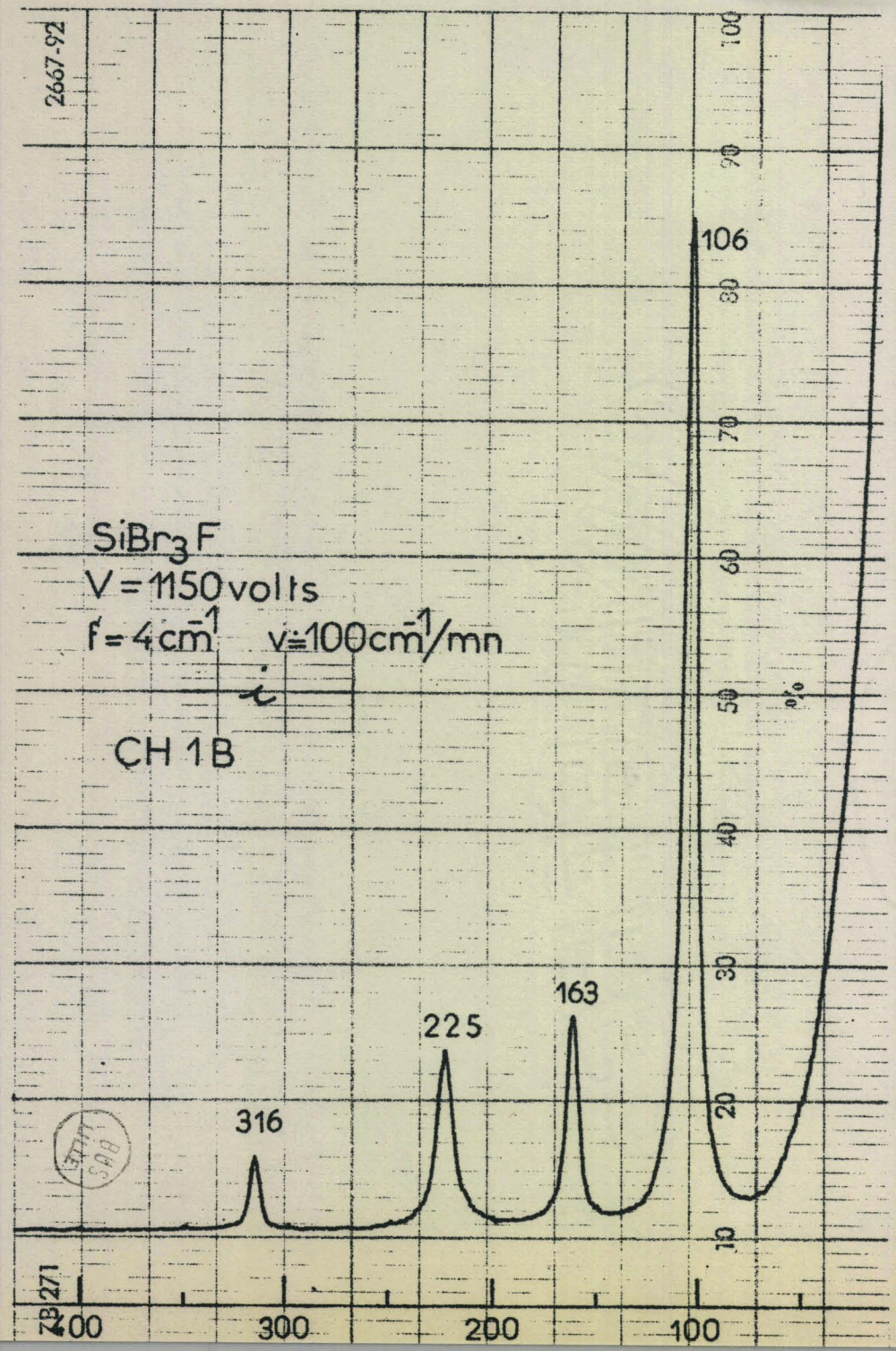
Parmi les vibrations A_1, la ν_1, correspondant à la vibration de déformation symétrique la plus symétrique, est la plus polarisée. Les autres vibrations A_1 se distinguent des E car elles apparaissent fortement polarisées. Les vibrations E sont dépolarisées ($\rho = 3/4$). Le spectre Raman obtenu, comportant six raies est en bon accord avec les calculs précédents.

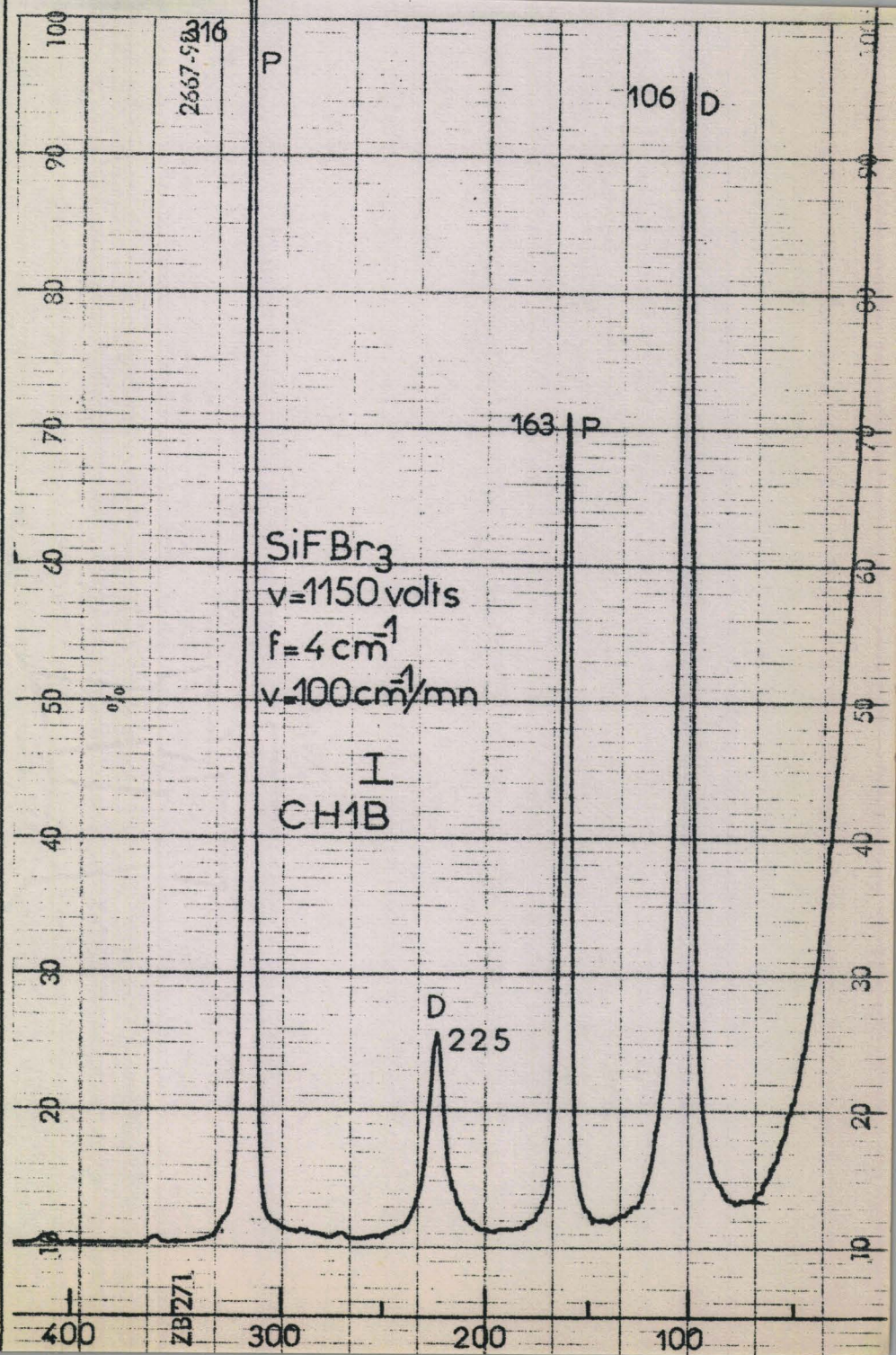
. Spectres Raman de SiF_2Br_2

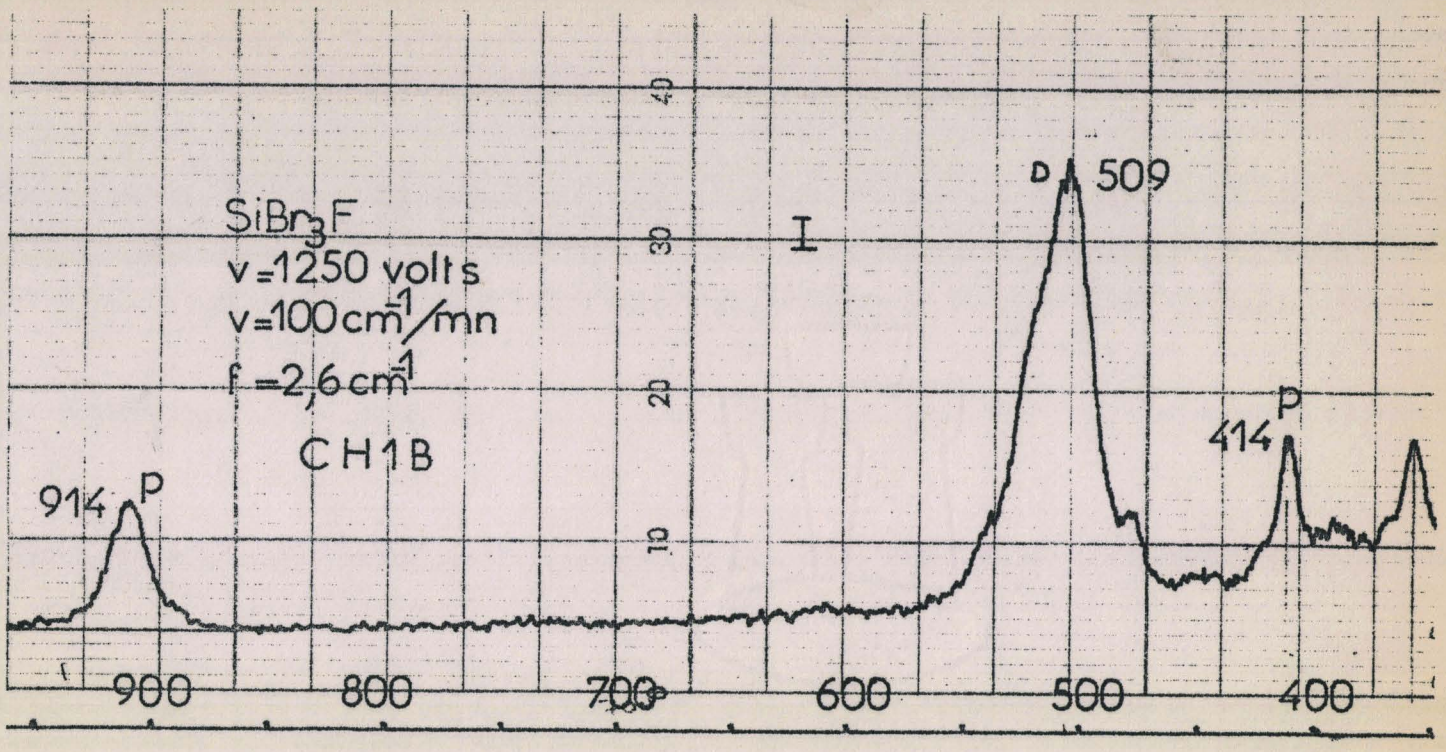
Fréquences observées	Fréquences observées après rotation de 45° du polariseur	Degré de dépolarisation
115	115	0,57 (P)
187	187	1 (D)
241	241	1 (D)
257	257	0,85 (D)
270	270	0,19 (P)
414	414	0,03 (P)
540	540	0,86 (D)
891	891	0,117 (P)
974	974	0,82 (D)

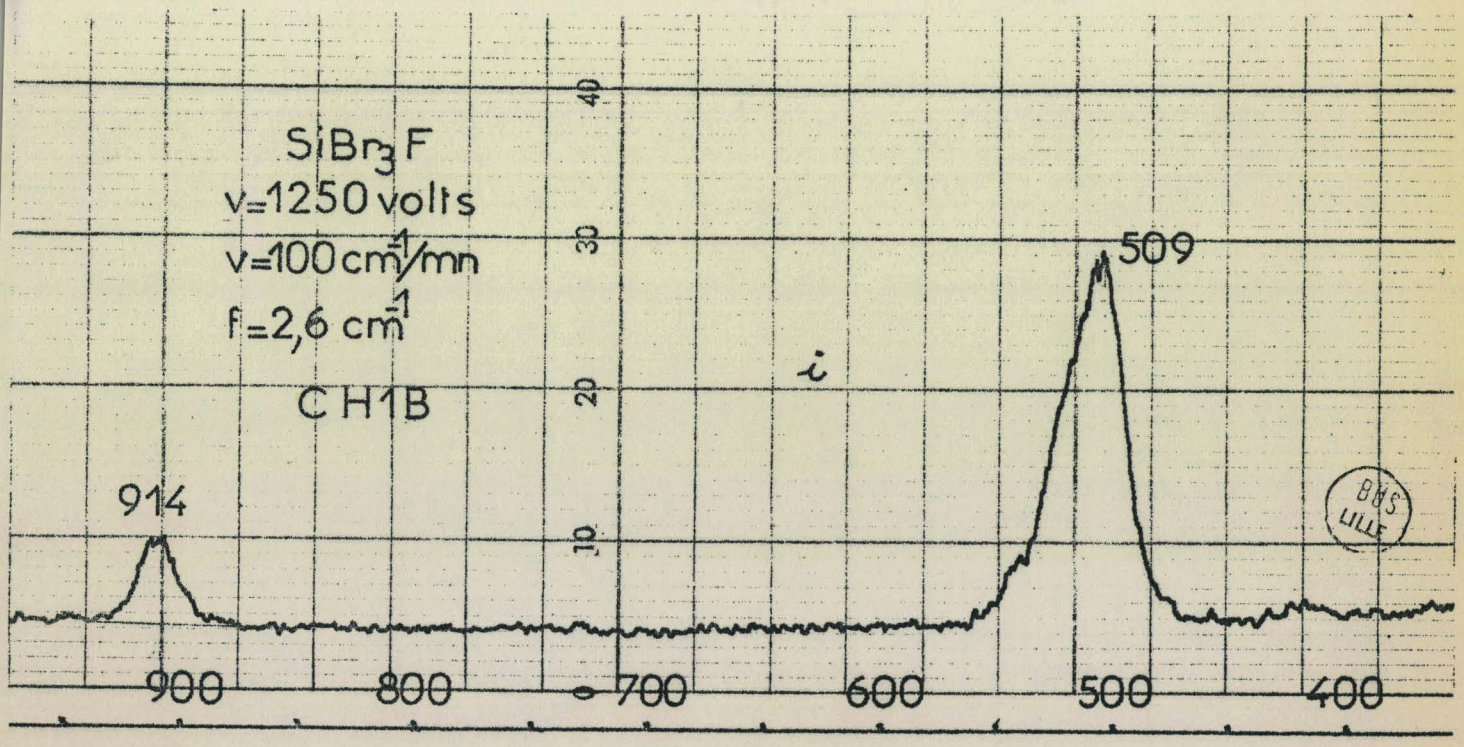
BUS LILLE

Tableau 3

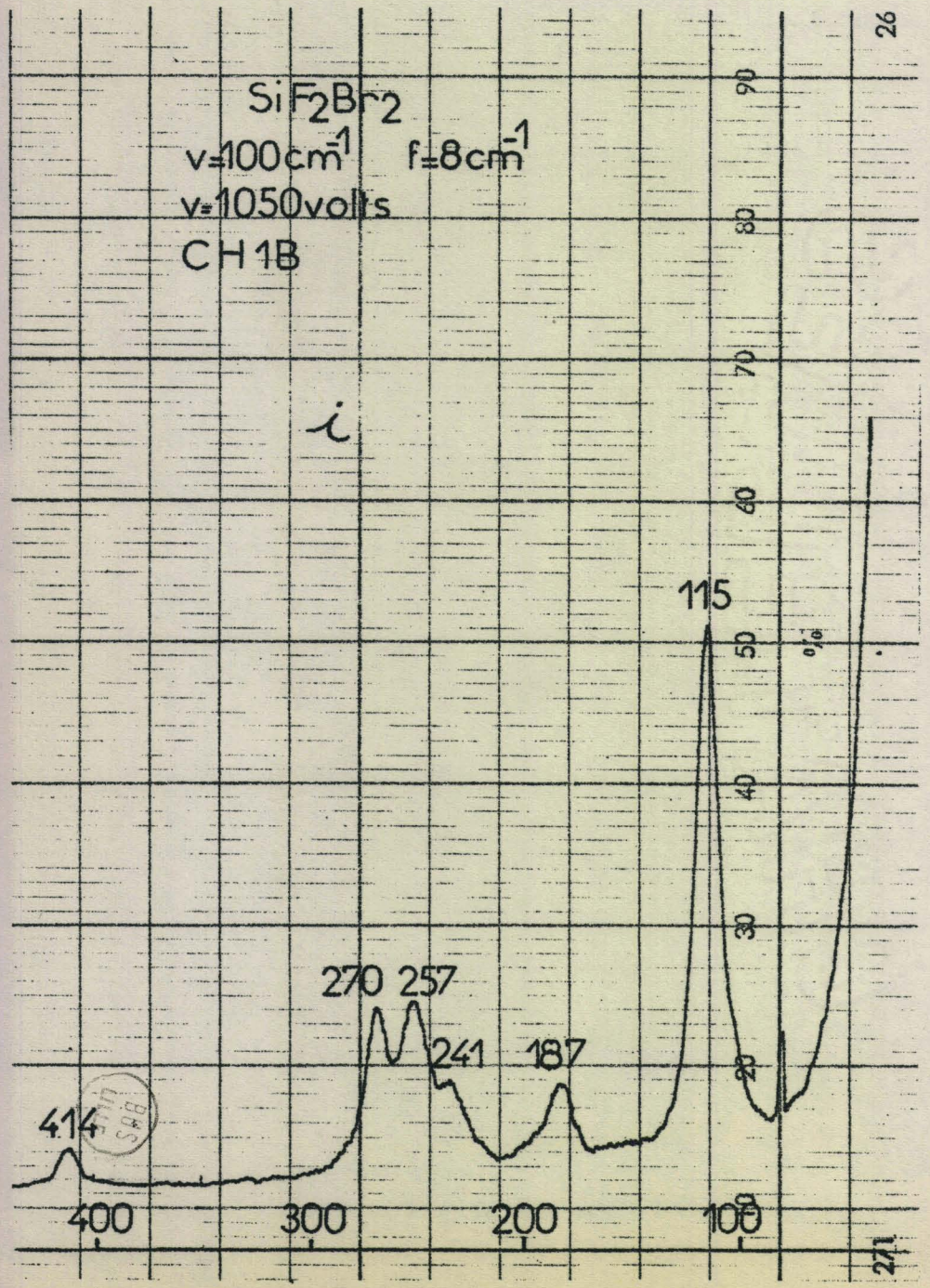

2667-92
SiBr3F
V = 1150 volts
f = 4 cm-1
v = 100 cm-1/mn
CH 1B
316
225
163
106
%
ZB 271
400
300
200
100

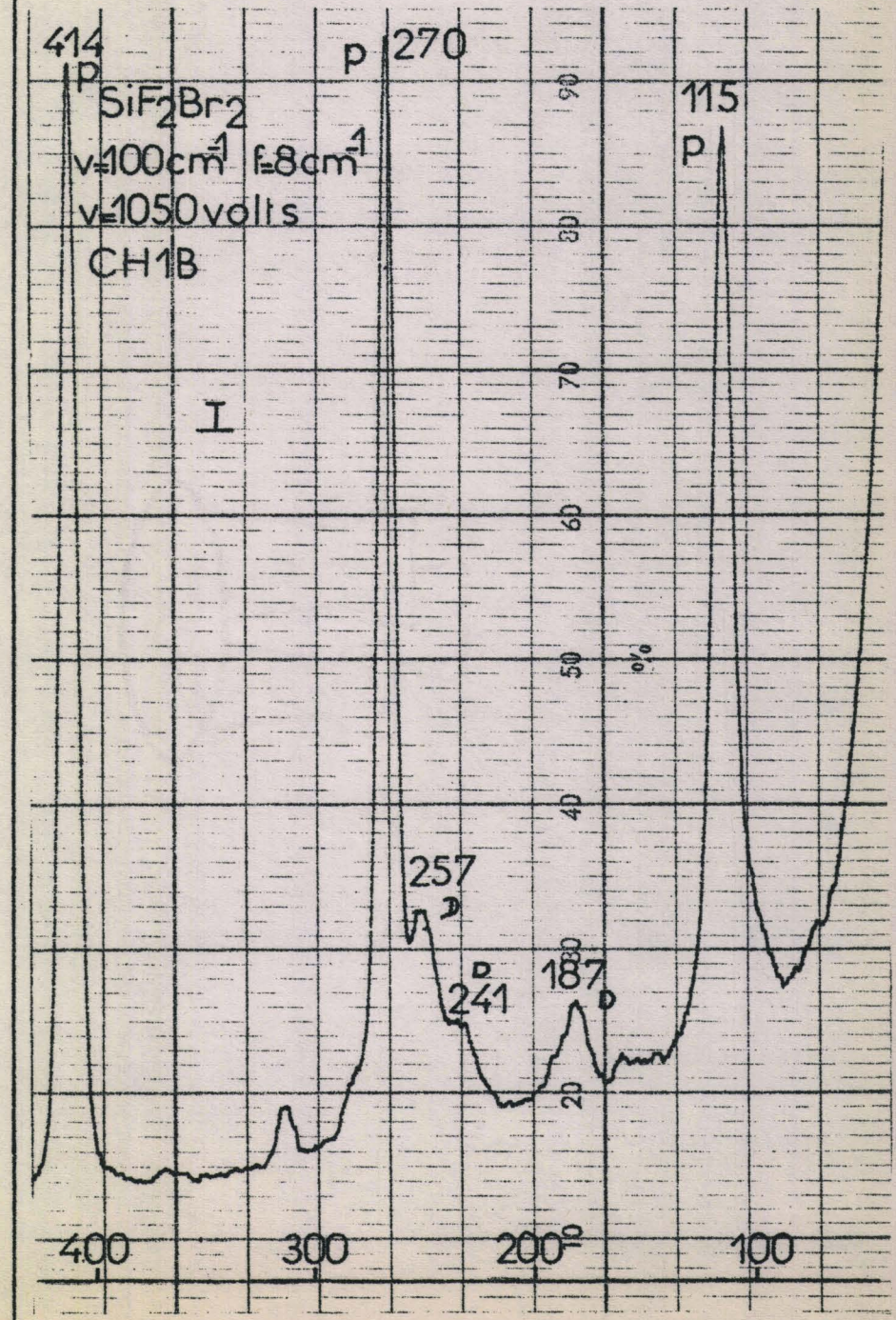

2667-92
316
P
106
D
163
P
SiFBr3
v = 1150 volts
f = 4 cm-1
v = 100 cm-1/mn
CH1B
D
225
%
ZB271
400
300
200
100

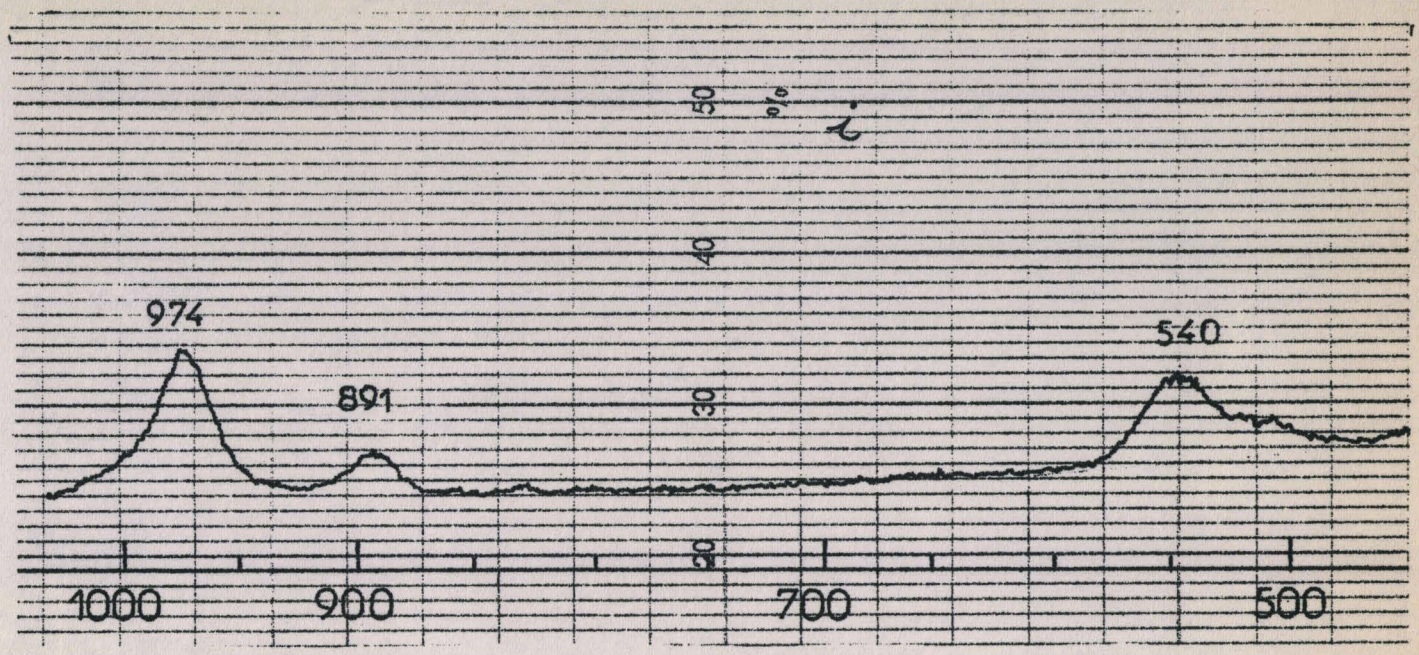

SiBr3F
v=1250 volts
v=100 cm-1/mn
f=2,6 cm-1
CH1B
I
914 P
D 509
414 P
40
30
20
10
900
800
700
600
500
400

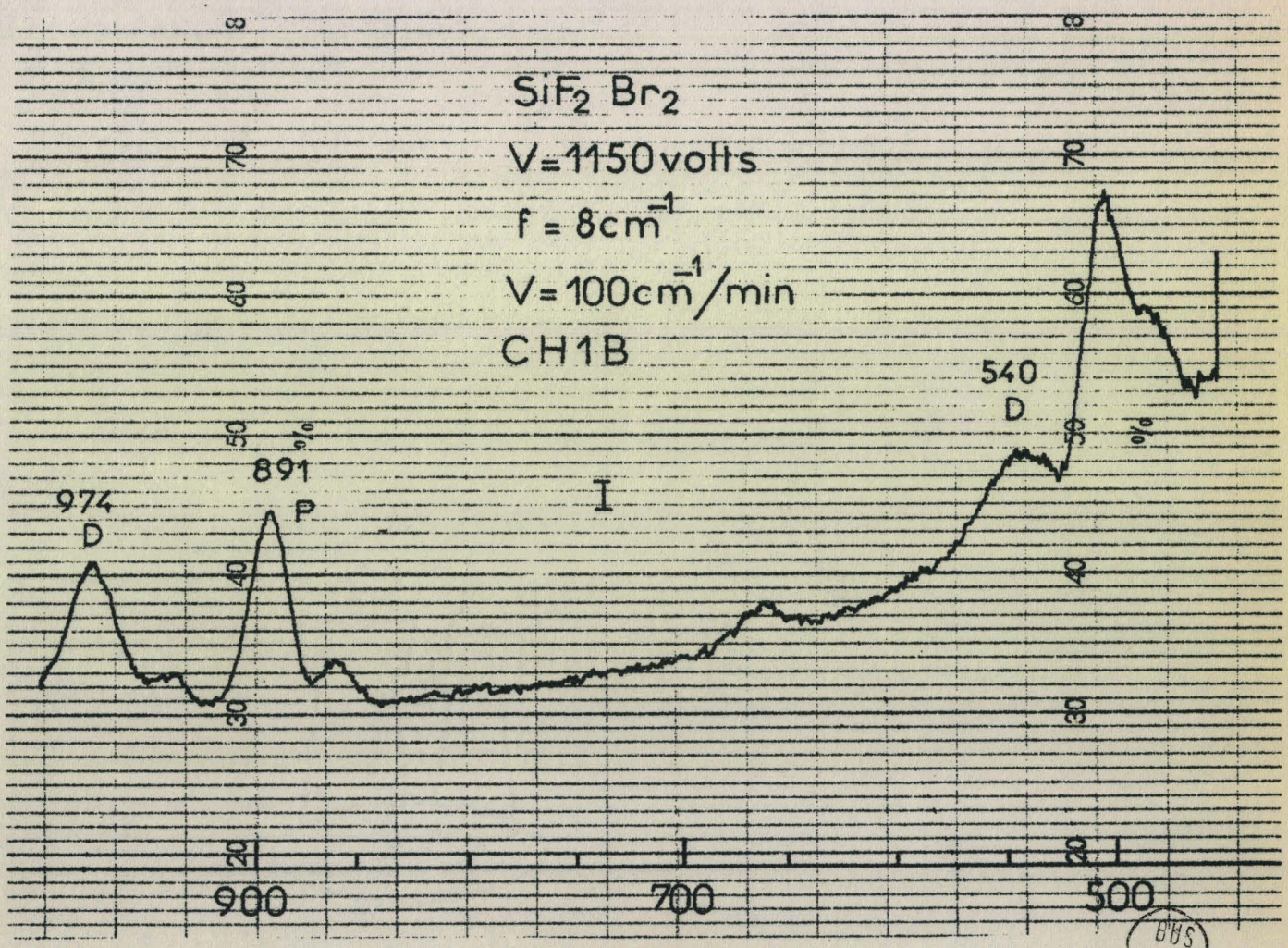

SiBr3F
v=1250 volts
v=100 cm-1/mn
f=2,6 cm-1
CH1B
i
914
509
40
30
20
10
900
800
700
600
500
400

BRS LILLE


SiF2Br2
v=100cm-1 f=8cm-1
v=1050volts
CH1B
i
115
270 257
241
187
414
400
300
200
100
90
80
70
60
50
40
30
20
%
26
271


414
P
SiF2Br2
v=100cm-1 f=8cm-1
v=1050volts
CH1B
I
P 270
115
P
257
D
241
D
187
D
400
300
200
100
90
80
70
60
50
40
30
20
%


50 %
40
30
20
974
891
540
1000
900
700
500


SiF2 Br2
V=1150 volts
f = 8cm-1
V=100cm-1/min
CH1B
974
D
891
P
540
D
I
%
900
700
500

BUS LILLE

La théorie prévoit 9 raies pour cette molécule de symétrie C_{2v}. Le spectre Raman les comporte toutes. L'attribution est facile pour les vibrations A_1, car elles sont polarisées ; pour les autres l'étude en a été faite par comparaison avec $SiCl_2Br_2$ dont l'attribution est connue (tableau 4).

. Pour SiF_3Br

Fréquences observées	Fréquences observées après rotation du polariseur	Degré de dépolarisation
200	200	0,81 (D)
288	288	0,13 (P)
338	338	0,8 (D)
505	505	0,025 (P)
625		
858		0 001 (P)
940		

Tableau 5

Comme pour $SiBr_3F$, le spectre Raman doit se caractériser par 6 raies. Les difficultés expérimentales rencontrées n'ont pas permis d'isoler une quantité suffisante de ce produit. Néanmoins l'identification est certaine pour 5 de ces raies.

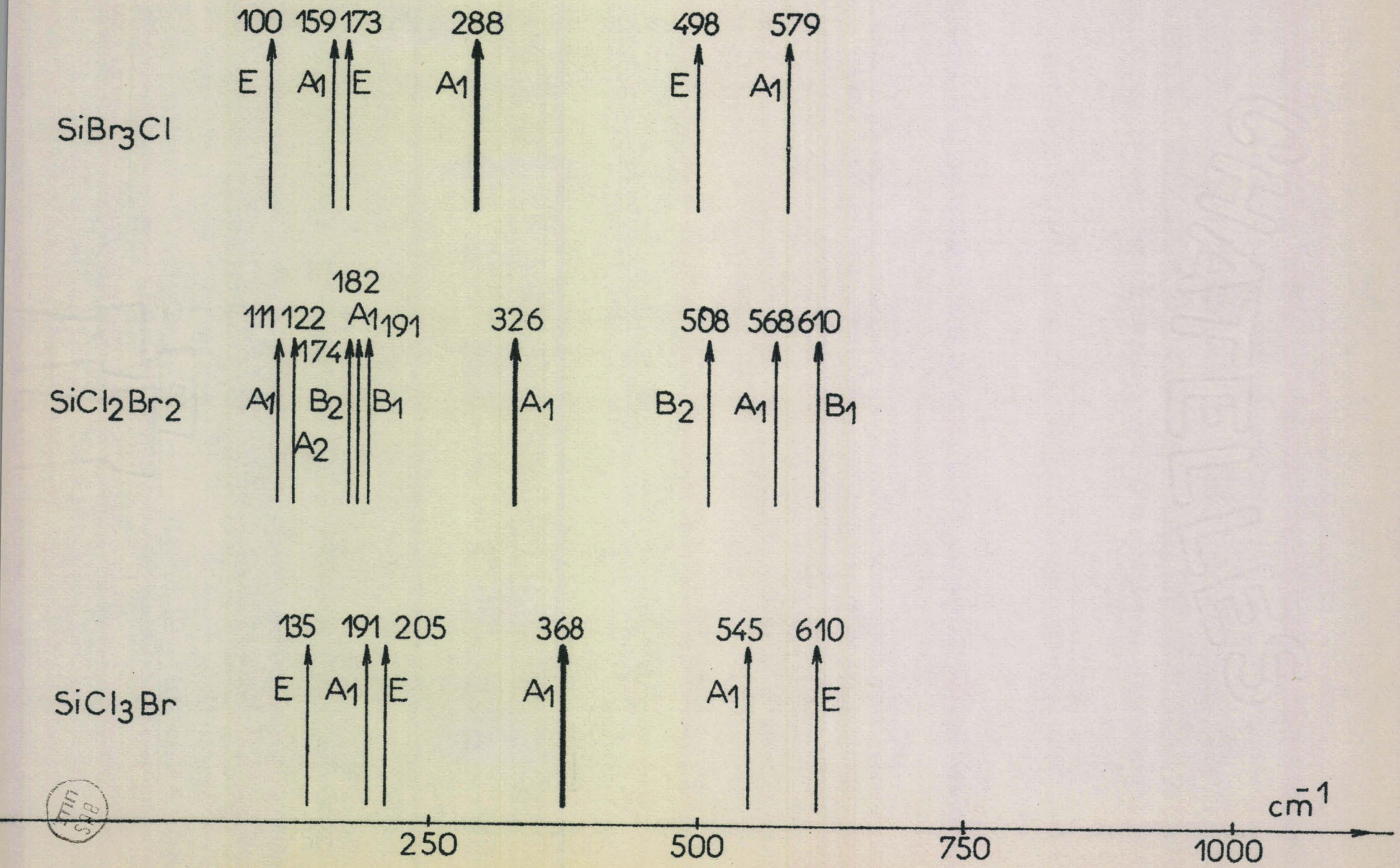
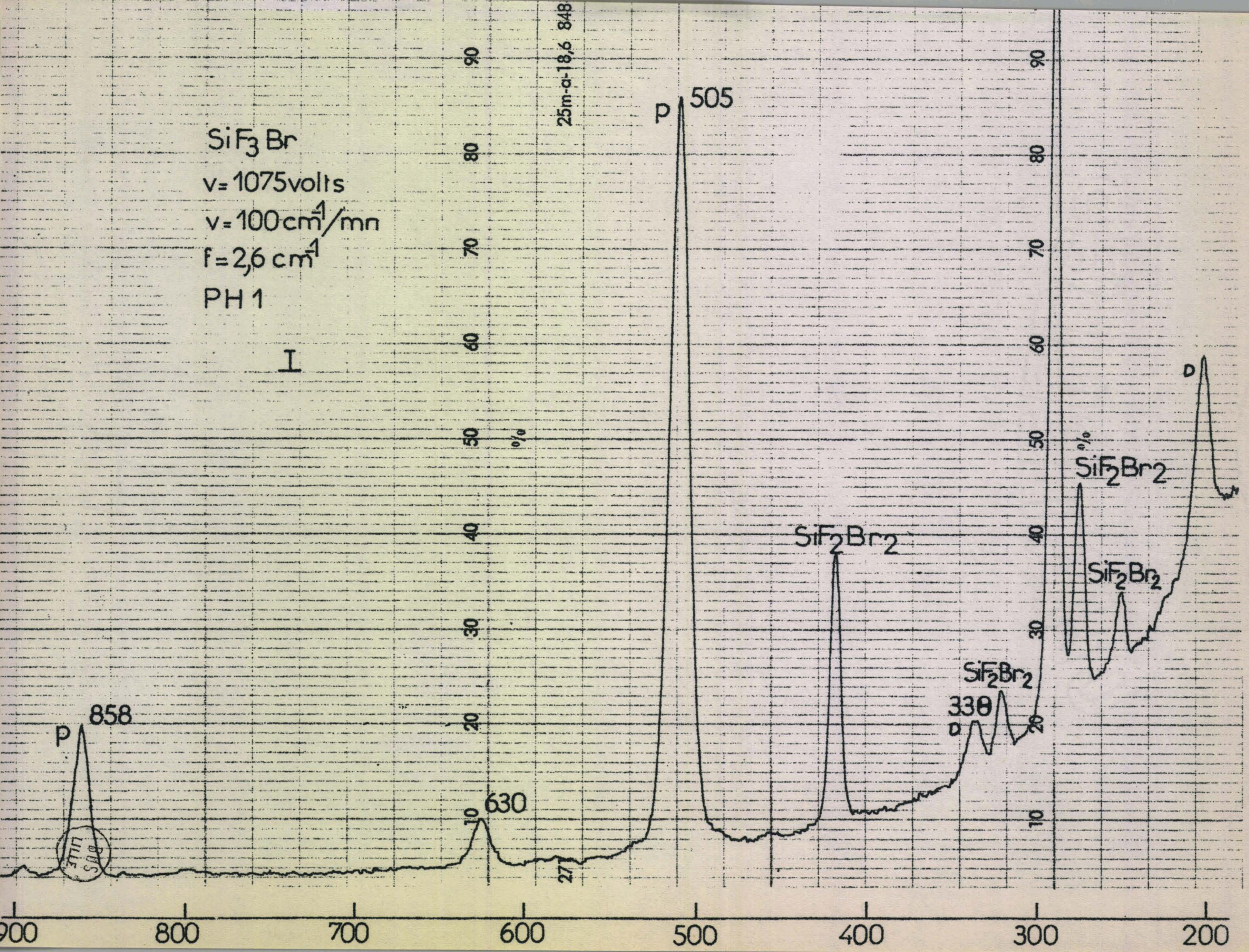
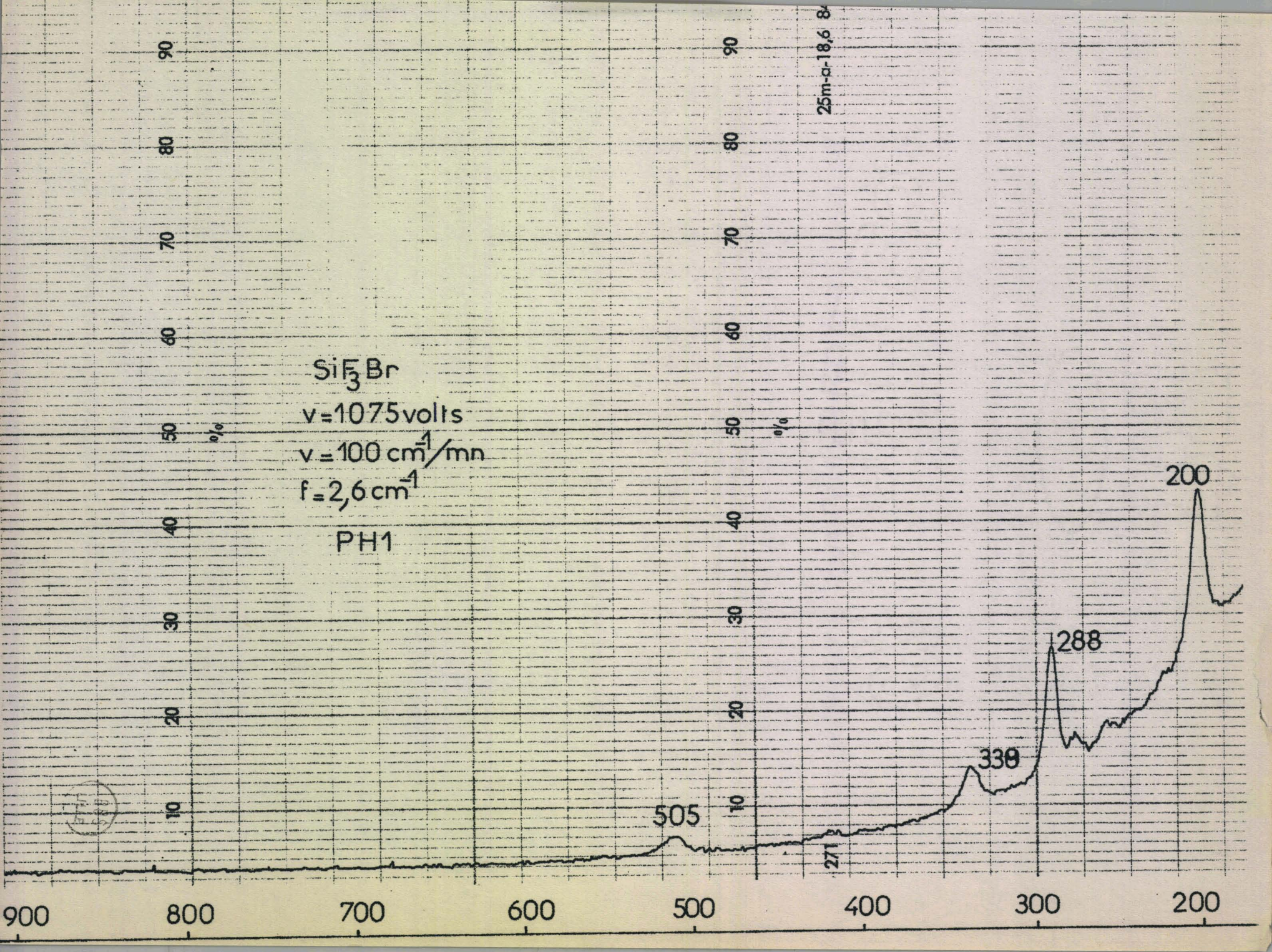

SiBr3Cl
100 159 173 288 498 579
E A1 E A1 E A1
SiCl2Br2
111 122 182 A1 191 326 508 568 610
174
A1 B2 B1 A1 B2 A1 B1
A2
SiCl3Br
135 191 205 368 545 610
E A1 E A1 A1 E
cm-1
250 500 750 1000

Tableau: 4


SiF3Br
v=1075volts
v=100cm-1/mn
f=2,6 cm-1
PH 1
I
25m-a-18,6 848
P 505
P 858
630
SiF2Br2
SiF2Br2
SiF2Br2
SiF2Br2
SiF2Br2
330
D
D
%
90
80
70
60
50
40
30
20
10
27
900
800
700
600
500
400
300
200


SiF3Br
v=1075 volts
v=100 cm-1/mn
f=2,6 cm-1
PH1
%
90
80
70
60
50
40
30
20
10
505
271
338
288
200
900
800
700
600
500
400
300
200

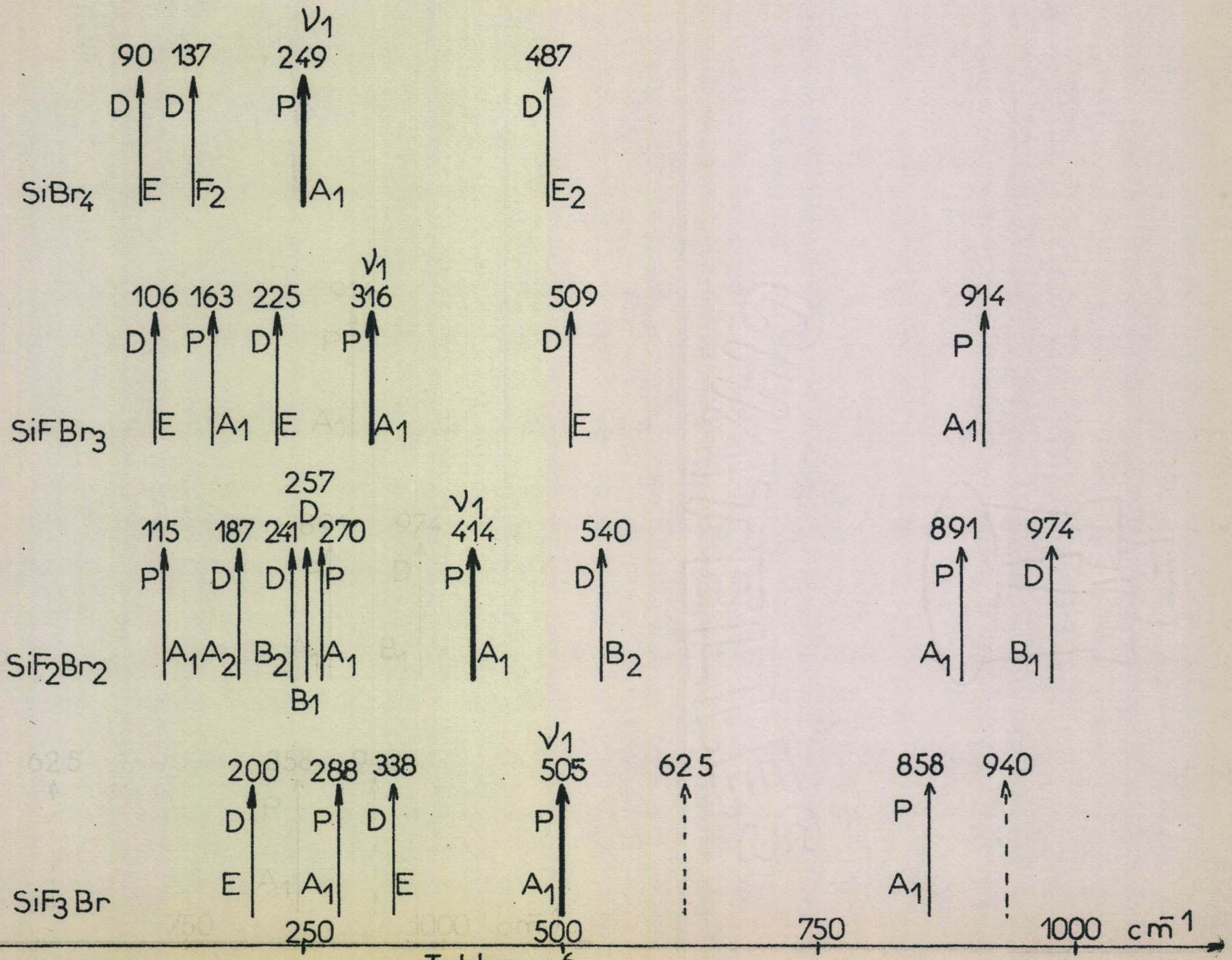


Tableau: 6

BUS LILLE

En vue de permettre une attribution correcte des fréquences propres à chacun des fluorobromures SiF_2Br_2 et SiF_3Br, compte tenu du degré de dépolarisation des raies et du spectre de SiF_2Br_2 presque pur, il s'est avéré intéressant de faire varier la température de la cellule à l'intérieur du cryostat.

Ces deux produits ayant des P_E différant de 50°, le réchauffement favorise l'élimination de la fraction la plus légère. La hauteur des raies étant proportionnelle au nombre de molécules des produits étudiés, les enregistrements de spectres à différentes températures ont permis de suivre cette élimination. La modification sensible apportée au rapport d 'intensité des raies des deux composés en présence, permet alors d'attribuer les fréquences propres de chacun des composés.

-oOo-

-. CONCLUSION . -

Une attribution partielle de ces fréquences aux modes de vibration a pu être faite pour les raies les plus intenses. Les fréquences sont dans l'ordre attendu. Les raies s'éloignent de l'excitatrice au fur et à mesure que la molécule s'allège. Ceci peut se vérifier en observant la raie de valence symétrique ν_1 (espèce A_1) de $SiBr_4$, raie intense fine et totalement polarisée, et ses homologues dans les spectres des différents fluorobromures. En effet, nous constatons un déplacement dans ce sens. (tableau 6).

Il nous restera à faire les spectres I.R. de ces composés et à calculer les différentes constantes de force.

Les spectres I.R. nous permettrons de confirmer nos résultats, lorsque les vibrations sont à la fois permises en I.R. et en Raman et à différencier les vibrations A_2, B_1 et B_2 de SiF_2Br_2.

Nous pensons continuer ce travail par l'étude des fluoro chlorures de silicium. Ceci parce que la connaissance de leurs fréquences de vibration adjointe à celles des fluorobromures et chlorobromures de silicium nous permettra de calculer plus facilement les différentes constantes de force, ces composés ayant des constantes communes.

-oOo-

- . BIBLIOGRAPHIE . -

(1) Mme DELHAYE et Mlle DELWAULLE. Bull.Soc.Chim. 5° Série, t.18 (1951) p.22.

(2 Mme DELHAYE et Mlle DELWAULLE. Bull.Soc.Chim. 5° Série, t.18. (1951) p.485.

(3) Mme DELHAYE et Mlle DELWAULLE. Bull.Soc.Chim. (1953). p.563.

(4) et (5) W.C.SCHUMB et H.H.ANDERSON. Jnal.Am.Chem.Soc. 58 (1963).p.994.

(6) M.SCHMEISSER et H.JENKNER. Z.Naturforsch. (1952). 7b, 191. DBP. 912. 330.

(7) K.NAKAMOTO. Infrared spectra of inorganic and coordination compounds. (John Weley et Sons. Inc. New York)

(8) J.T.EDSALL et E. BRIGLET WILSON J. Jnal.Chem.Physics.March (1938) Vol.6. P.124.

-oOo-

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE Section de SCIENCES * LILLE *