

UNIVERSITE DE LILLE - FACULTE DES SCIENCES

THESE

présentée à la

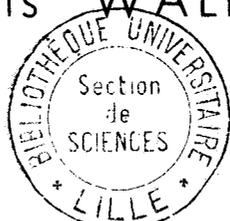
FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LILLE

pour obtenir

le titre de Docteur ès Sciences Physiques

par

Francis WALLART



ETUDE DE TRANSFORMATIONS PHYSICOCHEMISTIQUES

EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

PAR SPECTROMETRIE RAMAN LASER RAPIDE

Membres du Jury : M. J. HEUBEL, Président
M. E. CONSTANT, Examineur
M. M. DELHAYE, Examineur
Mlle ML. JOSIEN, Membre invité

A MONSIEUR LE PROFESSEUR DELHAYE
DE LA FACULTE DES SCIENCES
DE LILLE

HOMMAGE RESPECTUEUX

A MES PARENTS,

TEMOIGNAGE DE RECONNAISSANCE

A MA FEMME ET A MA FILLE

TEMOIGNAGE D'AFFECTION

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Spectroscopie Raman de la Faculté des Sciences de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur M. DELHAYE. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour les encouragements constants qu'il m'a prodigués et les inestimables conseils dont il m'a fait bénéficier.

Qu'il me soit permis de rendre hommage à la mémoire de Mademoiselle le Professeur M. L. DELWAULLE dont la bienveillante autorité a éclairé mes débuts dans la recherche scientifique.

Que Monsieur le Professeur J. HEUBEL, qui a bien voulu accepter la présidence du jury, veuille bien trouver ici, l'expression de ma profonde gratitude pour la bienveillance qu'il m'a toujours témoignée.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur E. CONSTANT pour l'honneur qu'il m'a fait en jugeant ce mémoire.

Je remercie respectueusement Mademoiselle M. L. JOSIEN qui a bien voulu me faire l'honneur de se joindre aux membres du jury et d'apporter au présent travail la caution de sa haute autorité scientifique.

Que mes Collègues, le Personnel Technique du laboratoire de Spectroscopie Raman, ainsi que ceux qui m'ont aidé, veuillent bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOULT, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON,
DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN,
KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG,
Mme LELONG, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY, CORDONNIER.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	I. U. T. Lille
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEDECKER Paul	Mathématiques
M. le Doyen DEFRETIN René	Directeur du Laboratoire de Biologie Maritime de Wimereux
M. DEHORS	Automatique
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Animale
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LIEBAERT	I. U. T. Lille
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. MORIAMEZ Michel	I. U. T. Valenciennes
M. MARTINOT LAGARDE	Mécanique des Fluides
M. PEREZ Jean-Pierre	Physique
M. PHAM MAU QUAN	Mathématiques
M. POUZET Pierre	I. U. T. Lille

.../...

.../...

Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée E. N. S. C. L.
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BENADOU Jean	Mathématiques
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. LEBRUN André	C. U. E. E. P.
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. SAVARD Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Biologie Animale
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODART Marcel	Biologie Végétale
M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie et Minéralogie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique
M. LINDER Robert	Biologie Végétale
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
M. PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCE (et chargés des fonctions)

M. ABBAR	I. U. T. Amiens
M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKOUICHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLET Pierre	Physique

.../...

.../...

M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDOUX Michel	I. U. T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Calcul Numérique
M. CHOQUET Marcel	I. U. T. Lille
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean-Paul	Electrotechnique
Mme DRAN Raymonde	Chimie Organique
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD de la MARRE Pierre	Calcul Numérique
M. JOLY	Biologie Animale
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie Générale
L. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LEROY Jean-Marie	E. N. S. C. L.
M. LEROY Yves	I. U. T. Lille
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MAES Serge	Physique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Sciences Appliquées
M. MONSIGNY Michel	Chimie Biologique
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I. U. T. Lille
Mme MORIAMEZ BOULLET Claude	I. U. T. Valenciennes
M. NICOLE Jacques	E. N. S. C. L.
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mécanique des Fluides
M. PONSOLLE	C. S. U. Valenciennes
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY	Radioélectrique
M. ROOS Philippe	I. U. T. Lille
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SAADA Georges	Physique
M. SALMER Georges	Electronique
M. SMET Pierre	Physique
M. SEGUIER Guy	I. U. T. Béthune
M. THOMAS Daniel	C. S. U. Valenciennes
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
Mme ZINN Justin Nicole	Mathématiques

ETUDE DE TRANSFORMATIONS
PHYSICO-CHIMIQUES EN FONCTION
DE LA TEMPERATURE PAR SPECTROMETRIE
RAMAN-LASER RAPIDE

INTRODUCTION

La spectroscopie Raman est une technique en plein essor que l'on utilise conjointement avec la spectroscopie d'absorption Infra-Rouge pour l'identification des structures moléculaires et cristallines.

Cet essor est dû en grande partie à l'apparition de nouvelles sources de lumière monochromatique de grande puissance et d'emploi facile. La spectroscopie Raman avait été délaissée très longtemps car les sources de lumière employées la rendaient lente et peu commode. Ces inconvénients ont disparu à l'avènement des lasers et la technique Raman-Laser a pris alors une importance croissante comme moyen d'investigation dans les laboratoires de recherches et de contrôle industriel. La commercialisation récente de différents spectromètres photo-électriques ou photographiques a permis ce développement.

C'est à partir des éléments d'un spectromètre de type PH. 1 construit par la Société CODERG que nous avons réalisé un spectromètre photo-électrique à balayage rapide. Les échantillons peuvent être placés dans des enceintes thermostatées, dont la gamme de température s'étend de 77 à 600°K.

Nous avons également construit un spectrographe à réseau très lumineux équipé de deux chambres photographiques. Cet appareil, prévu initialement pour être éclairé par une lampe à vapeur de mercure, a été modifié pour recevoir des platines de transfert utilisant les lasers comme source excitatrice. Ce spectrographe, conçu pour observer des raies de faible intensité près de la raie Rayleigh très intense, a été pourvu d'un prémonochromateur double à dispersion nulle.

Le but de ce mémoire est de montrer que les perfectionnements que nous avons apportés aux techniques de spectroscopie Raman permettent d'étudier de nombreux problèmes de physico-chimie structurale en utilisant des vitesses d'exploration spectrale élevées qui peuvent atteindre quelques milliers de nombre d'onde par seconde.

Lorsque la structure de l'échantillon évolue rapidement, il est généralement possible de suivre cette transformation grâce aux modifications des spectres Raman. Cette méthode présente les avantages suivants :

- elle est non destructive et non perturbatrice
- elle permet des mesures quasi-continues
- elle autorise l'observation dans le milieu réactionnel
- elle n'exige que des microquantités
- et elle ne nécessite aucun prélèvement.

Parmi les nombreuses applications de cette technique, nous avons choisi de décrire dans ce travail celles qui sont étroitement liées aux variations de température, par exemple la structure moléculaire sous différents états physiques, les liaisons intramoléculaires et intermoléculaires et la cinétique chimique.

PREMIERE PARTIE

DESCRIPTION DES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Introduction

L'étude de milieux réactionnels en évolution rapide par spectroscopie Raman nous oblige à concevoir des dispositifs d'enregistrement rapide des spectres.

Trois techniques ont été mises au point au laboratoire :

- la première emploie un monochromateur photo-électrique muni d'un mécanisme de balayage rapide.
- la seconde à détection photographique fait appel à des moyens purement optiques.
- la troisième appelée électro-optique associe le spectrographe à des tubes photo-électriques intensificateurs d'image.

Le choix de la technique utilisée est déterminée en tenant compte de la durée du phénomène, de la résolution spectrale recherchée et de la précision exigée.

Le premier dispositif, par l'excellent rapport signal/bruit de sa détection photo-électrique, autorise des études à haute résolution et des mesures d'intensité précises. (1)

Comme la durée moyenne d'obtention d'un spectre est de l'ordre de la seconde, un système en évolution ne pourra être suivi convenablement que si les séries d'informations recueillies toutes les secondes suffisent à la caractériser. Ceci implique que l'évolution est régulière et ne présente pas d'accidents ou de points singuliers et que les durées de vie des espèces observées sont supérieures à la seconde.

La perte importante d'informations due au processus même du balayage exclut l'étude de phénomènes aléatoires ou très brefs.

Rappelons que de tels phénomènes, que nous n'envisageons pas dans ce travail, peuvent être observés par la technique électro-optique, mise au point par BRIDOUX (2), qui enregistre simultanément toutes les informations pendant la totalité du temps d'exposition, peut atteindre la nanoseconde et permet l'observation de phénomènes très brefs.

Le montage spectrographique (3), peu employé de nos jours, reste utile pour la mesure de fréquence des raies en permettant l'impression d'un spectre étalon sur le cliché.

Il faut souligner qu'à l'époque où nous l'avons réalisé (1964), il n'existait pas au laboratoire de monochromateur double à réseaux. Ce montage nous a permis de montrer qu'il était possible d'utiliser les lasers impulsionsnels à rubis (4) en spectroscopie Raman et a constitué une étape importante dans l'évolution des techniques de la spectroscopie Raman (5).

La réalisation d'un spectrographe très lumineux qui fournit par des moyens purement optiques des spectrogrammes à grand contraste avec des temps de pose proches de la seconde, ou d'un spectromètre photo-électrique qui autorise un défilement spectral supérieur à $1\ 000\ \text{cm}^{-1}/\text{seconde}$ sans perte notable de

résolution, n'est possible que si on optimise tous les éléments constituant le spectromètre. (fig. 1).

Ces différents éléments sont les suivants :

- . La source de lumière excitatrice, aussi monochromatique que possible, doit produire une grande densité énergétique dans l'échantillon.
- . La platine porte-échantillon qui comporte des dispositifs de focalisation du faisceau excitateur et d'extraction de la lumière diffusée.
- . Le système disperseur très lumineux doit être à faible taux de lumière parasite.
- . La détection et l'amplification à rapport signal/bruit très élevé.
- . Le dispositif d'enregistrement des spectres.

Les améliorations réalisées au laboratoire portent sur :

- Le filtrage des raies non stimulées émises par la source Laser.
- Les platines de transfert porte-échantillon basse et haute température.
- Le rapport signal/bruit au niveau de la détection et de l'amplification du signal.

Les modifications nécessaires pour adapter à la spectrométrie rapide un montage déjà existant portent sur :

- Le mécanisme de balayage spectral.
- Les dispositifs de synchronisation du signal.
- Les techniques d'enregistrement et de mémorisation.

Nous nous sommes efforcés de réaliser un ensemble d'un fonctionnement sûr, en recherchant les solutions les mieux adaptées à la spectrométrie Raman-Laser rapide.

Schéma synoptique d'un spectromètre photoélectrique Raman Laser rapide

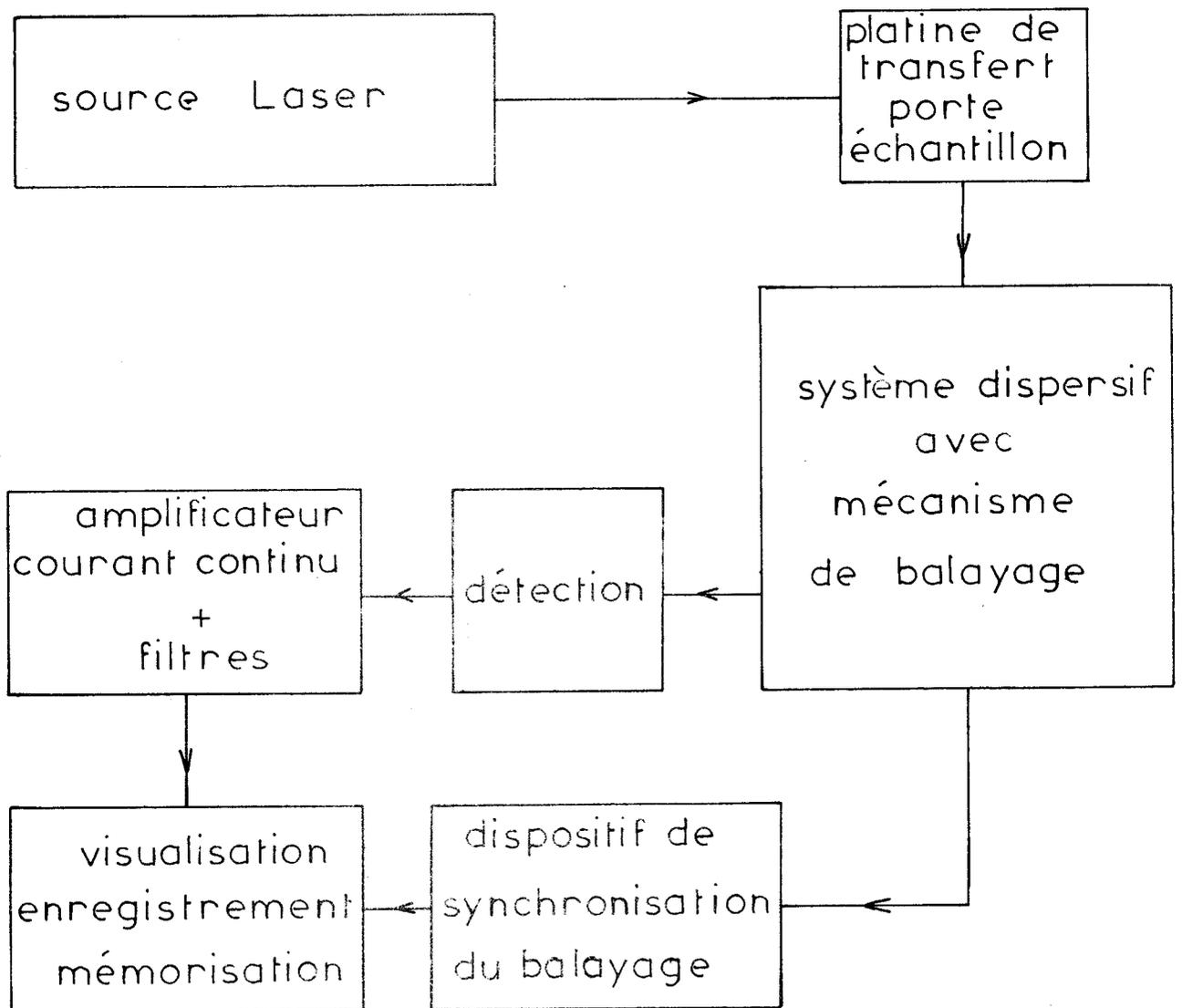


Fig. 1

ETUDE DES SOURCES EXCITATRICES

L'intensité diffusée par effet Raman étant très faible, l'emploi de sources lumineuses très puissantes s'avère nécessaire pour obtenir un signal détectable.

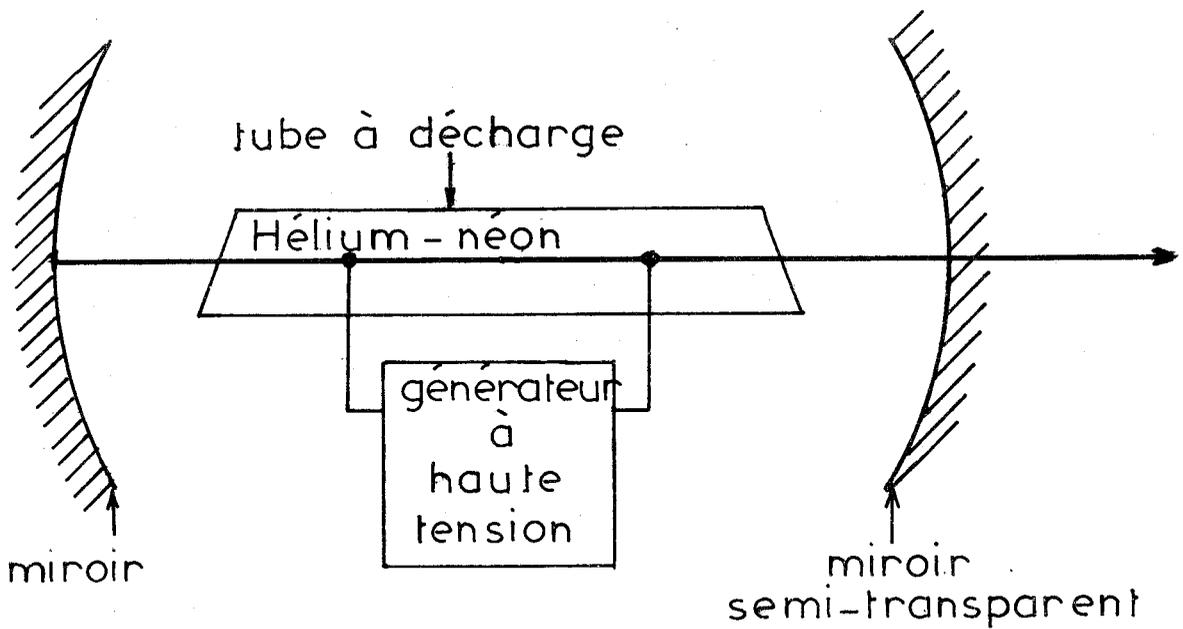
Les principaux inconvénients que présentaient les anciens spectromètres Raman provenaient de la source excitatrice constituée, dans la plupart des cas, d'une lampe à vapeur de mercure de grande puissance. (6-7) Cette source est à peu près abandonnée depuis le développement des Lasers qui sont mieux adaptés à la spectroscopie Raman.

1. 1 - LES LASERS -

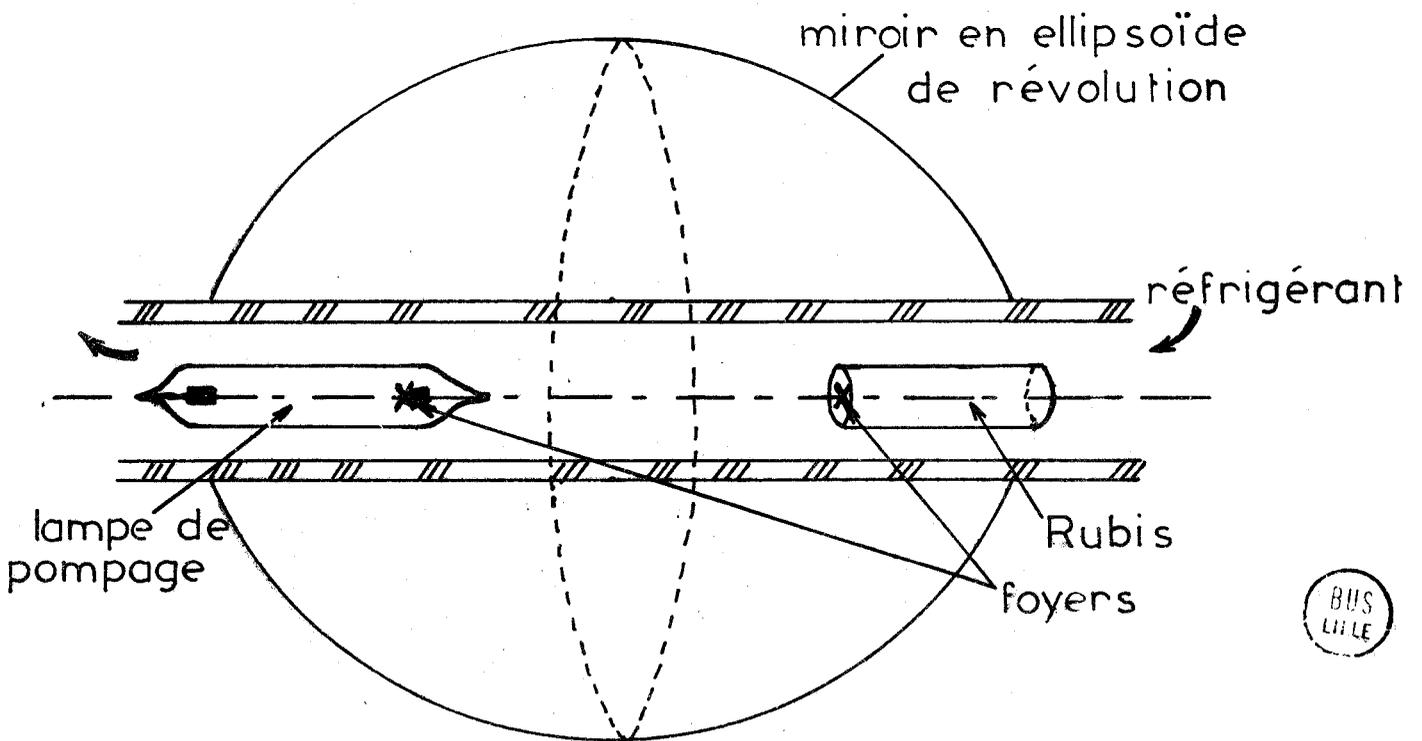
Les Lasers continus à gaz ou à vapeur métallique et les Lasers à solides impulsionnels ou quasi continus sont les deux principaux types de Lasers employés en spectroscopie Raman. (fig. 1-1)

Les Lasers à gaz utilisent comme milieu actif, un gaz sous faible pression placé à l'intérieur d'un tube de verre ou de silice, l'excitation du gaz est réalisée en général de façon continue par décharge électrique. Ce gaz contient soit des atomes neutres (Laser hélium-néon), soit des ions (Laser à argon et à krypton). L'énergie fournie par ces sources, va de quelques milliwatts à quelques watts.

Laser à gaz



Laser à solide



BUS
LITTE

Fig. 1-1

Les Lasers à solides, dont les plus courants sont ceux à rubis à régime impulsionnel, comportent principalement un flash au xénon ou au mercure refroidi par eau ou par air, un matériau actif constitué d'un barreau de rubis taillé et deux miroirs. L'effet Laser n'est obtenu dans ce cas que pendant des impulsions très brèves dont la puissance de crête peut varier entre quelques kilowatts et quelques mégawatts.

1. 2. - ETUDE EN LUMIERE POLARISEE -

Avec les Lasers, on dispose d'un faisceau excitateur de polarisation linéaire et de faible divergence, très utile pour définir avec précision la géométrie du dispositif d'excitation et d'analyse de la lumière diffusée. Le degré de dépolarisation des raies peut être mesuré de façon simple et précise alors que, dans les techniques anciennes ces mesures très précieuses, pour le spectroscopiste, étaient particulièrement délicates et imprécises du fait de l'étendue des sources classiques et de l'ouverture importante des faisceaux lumineux. Actuellement, il suffit, pour des mesures courantes sur des échantillons liquides, d'interposer une lame demi-onde sur le trajet optique pour enregistrer successivement les deux composantes du spectre Raman.

On complète l'étude de la polarisation, dans le cas des monocristaux, en plaçant sur le faisceau diffusé avant la fente d'entrée du monochromateur un jeu de deux films Polaroid commutables et dont les plans de polarisation sont perpendiculaires entre eux, suivi d'une lame quart d'onde. (fig. 1-2a) Cette lame quart d'onde éclaire le disperseur en lumière circulaire. Dans ce cas, les effets de polarisation introduits par les réseaux de diffractions sont pratiquement négligeables.

Cela évite d'importantes corrections dans les mesures de taux de dépolarisation des raies Raman en lumière polarisée rectilignement. (fig. 1-2b)

Mesures en lumière polarisée

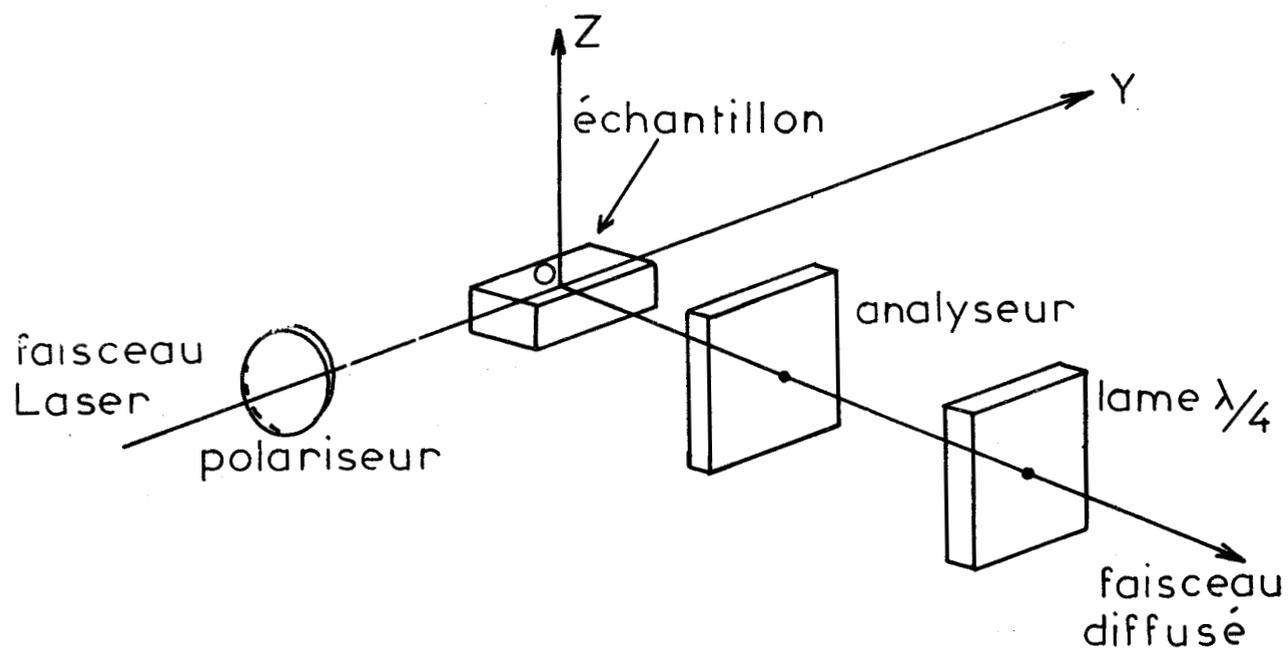


Fig. 1-2 a

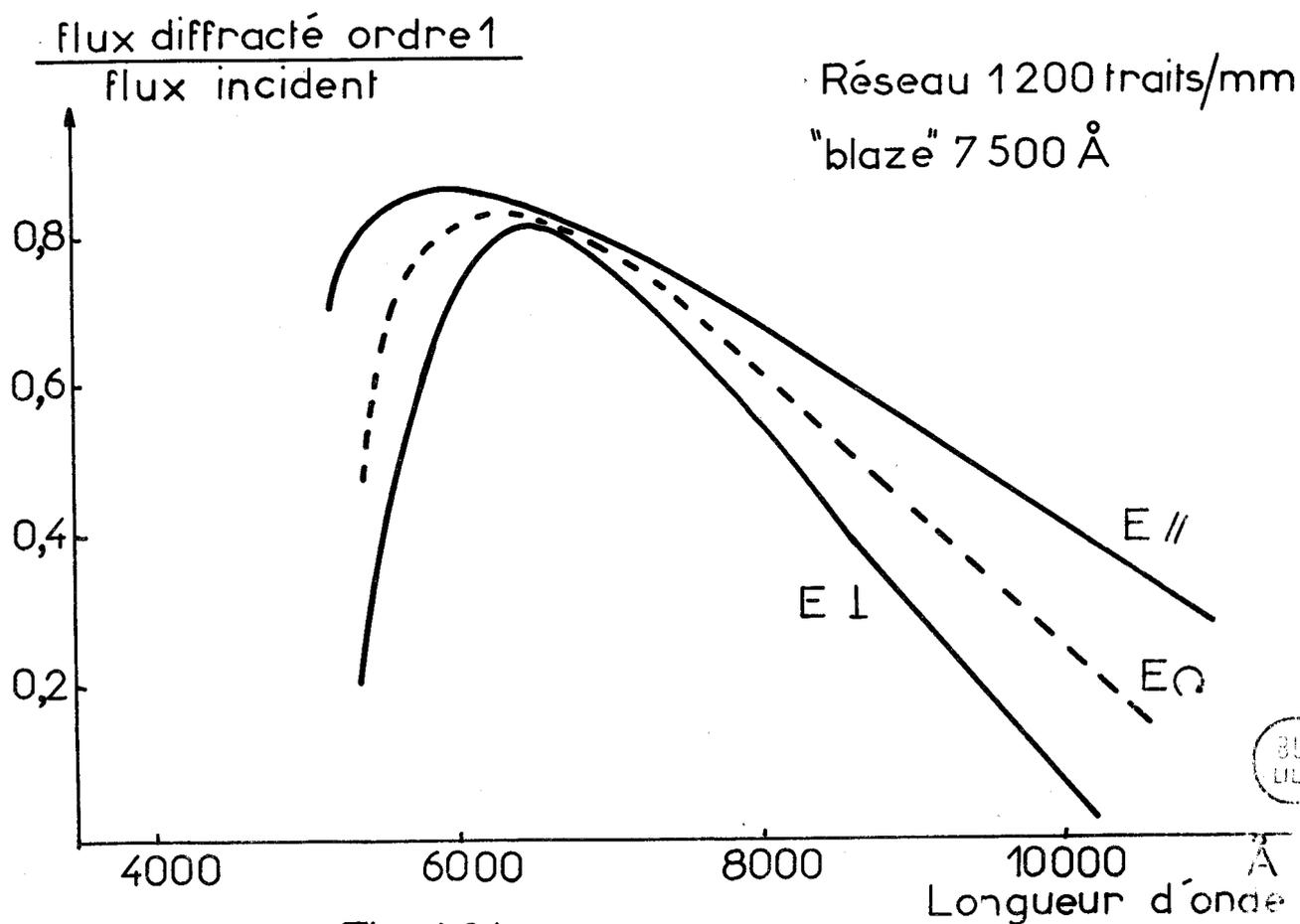
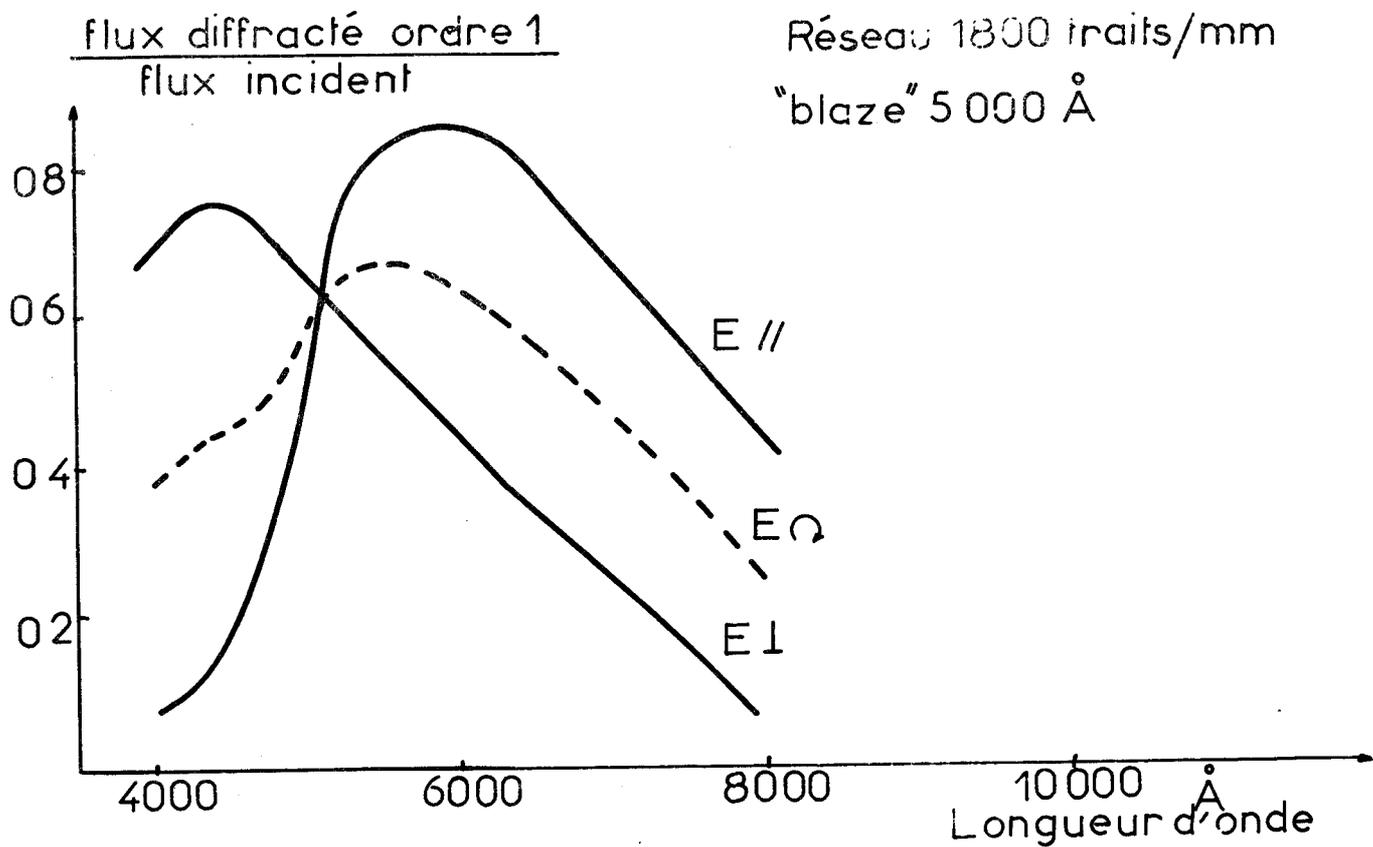


Fig.1.2 b

1.3. - SOURCE MONOCHROMATIQUE -

Les Lasers sont des sources d'une remarquable monochromaticité et exemptes de fond continu. Lorsque l'effet Laser peut se produire simultanément pour plusieurs raies, on rend l'émission monochromatique, soit en utilisant un sélecteur constitué d'un prisme disperser disposé à l'intérieur de la cavité que l'on accorde optiquement sur une fréquence, soit en plaçant des filtres optiques interférentiels et absorbants sur le faisceau.

L'élimination des raies non stimulées du plasma est en général nécessaire dans le cas d'études de liquides non optiquement vides ou de solides polycristallins. Plusieurs méthodes peuvent être employées pour éliminer ces raies parasites dont l'intensité peut être comparable à celle des raies Raman.

1.3.1. - FILTRES INTERFERENTIELS -

L'interposition d'un filtre interférentiel de bande passante très étroite accordé sur la fréquence émise, placé entre la source et l'échantillon, donne d'excellents résultats mais entraîne une perte non négligeable de puissance. La transmission est de l'ordre de 60 à 70 % suivant les filtres utilisés. Le principal inconvénient du filtre interférentiel réside dans la diffusion importante du faisceau Laser, provoquée par les différentes couches diélectriques, accrue souvent par l'angle d'attaque élevé du filtre. Cette diffusion nuit à l'élimination des raies parasites, et élargit la trace du faisceau Laser dans l'échantillon.

1.3.2. - FILTRE SPATIAL -

Une solution très efficace que nous avons retenue est basée sur la différence de divergence des faisceaux stimulés et non stimulés du Laser.

Elle consiste à éloigner l'échantillon de la source Laser (5 mètres environ) et à placer le long du trajet lumineux une série de diaphragmes qui élimine progressivement les raies parasites, en limitant l'ouverture du faisceau lumineux éclairant l'échantillon. On améliore ce montage en l'associant à un filtre spatial constitué d'un diaphragme de très petit diamètre placé au point de convergence du faisceau Laser entre deux lentilles en montage afocal. (fig. 1-3. 2)

Nous pouvons atteindre dans ce montage une transmission de l'ordre de 80 %.

1. 3. 3. - COMPARAISON DES DEUX METHODES -

On peut évaluer la qualité du filtrage par le rapport, mesuré par le spectromètre Raman, des intensités de la raie Laser et de la raie la plus intense du spectre émis par le plasma ($182,7 \text{ cm}^{-1}$ dans le cas d'un Laser He-Ne). On constate une amélioration de ce rapport d'un facteur supérieur à 3, quand on passe de la technique du filtre interférentiel à celle du filtre spatial.

Le domaine spectral coupé, avec une bonne efficacité, par les filtres interférentiels dépasse rarement 1500 cm^{-1} de part et d'autre de la fréquence isolée, ce qui oblige à leur adjoindre des filtres colorés. Pour l'observation de spectre Raman exempt de raies parasites, au-delà de 1500 cm^{-1} environ, la seconde méthode reste préférable quand l'échantillon est un solide polycristallin ou un liquide trouble.

1. 3. 4. - CHOIX DE LA LONGUEUR D'ONDE -

Les différents Lasers commercialisés à ce jour, offrent un large choix de longueurs d'ondes dans tout le domaine du visible. Cela permet dans la plupart des cas, l'excitation de substances colorées en choisissant une longueur d'onde optimale qui tient compte des bandes de transmission de l'échantillon et de l'effet de résonance. (8-9) De plus, l'utilisation de sources de grande longueur d'onde

Spectromètre Raman

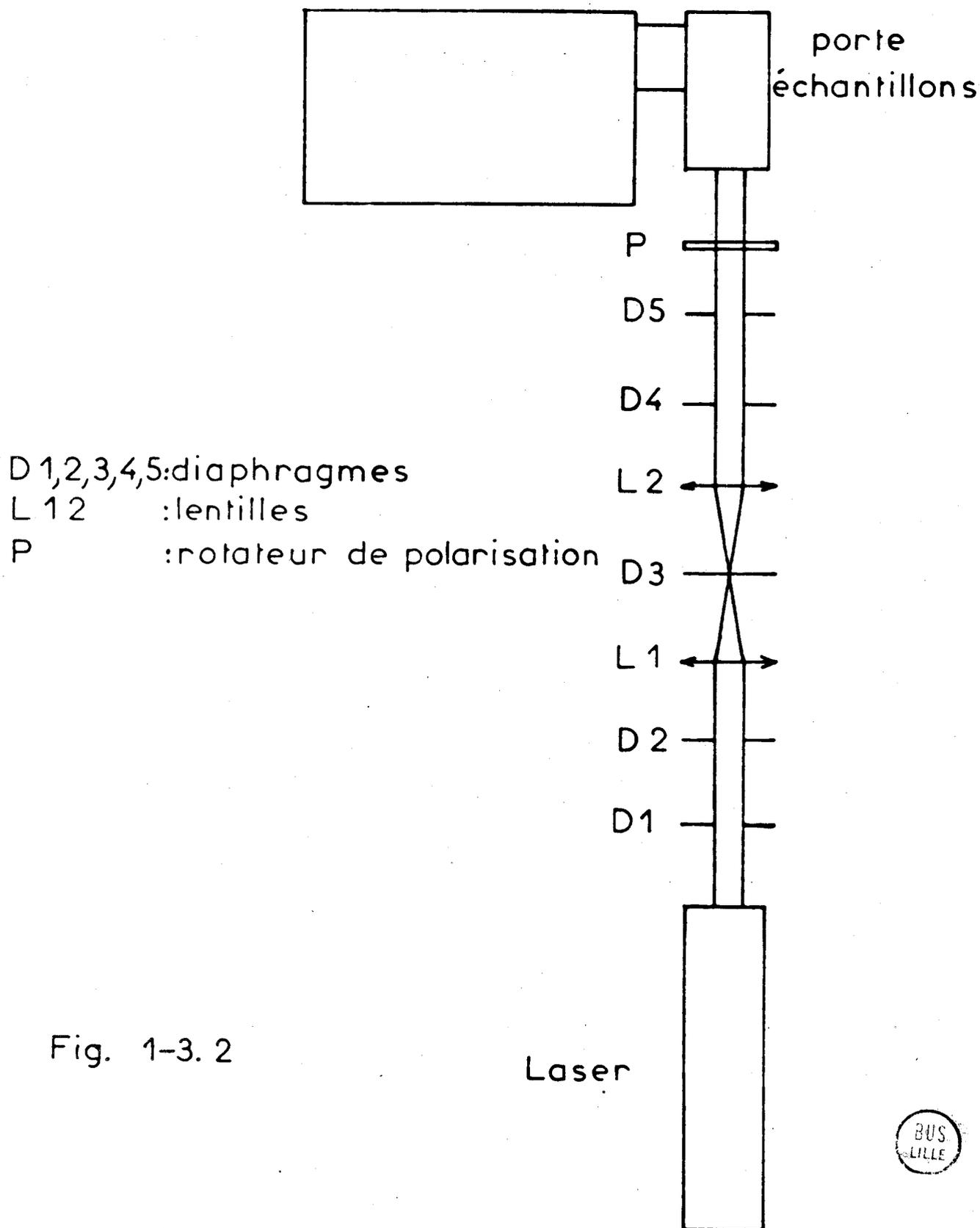


Fig. 1-3. 2

Laser

Schéma du filtre spatial



réduit souvent les effets photochimiques et la fluorescence. La figure 1-3.4 indique la puissance et la longueur d'onde des différentes raies émises par les Lasers continus utilisés au laboratoire.

1. 4. - GRANDE DENSITE ENERGETIQUE DU FAISCEAU LASER -

Tout le rayonnement stimulé émis par le Laser est concentré dans un faisceau lumineux très étroit et peu divergent.

L'énergie disponible peut varier de quelques milliwatts à quelques watts pour une section de quelques millimètres carrés. Par sa géométrie, ce faisceau peut être facilement focalisé dans l'échantillon. La densité photonique extrêmement élevée obtenue, permet l'observation d'un effet Raman intense à partir de quelques microlitres de substance. Cela représente un avantage très important pour l'étude de substances rares ou coûteuses.

Puissance et longueur d'onde de différents lasers

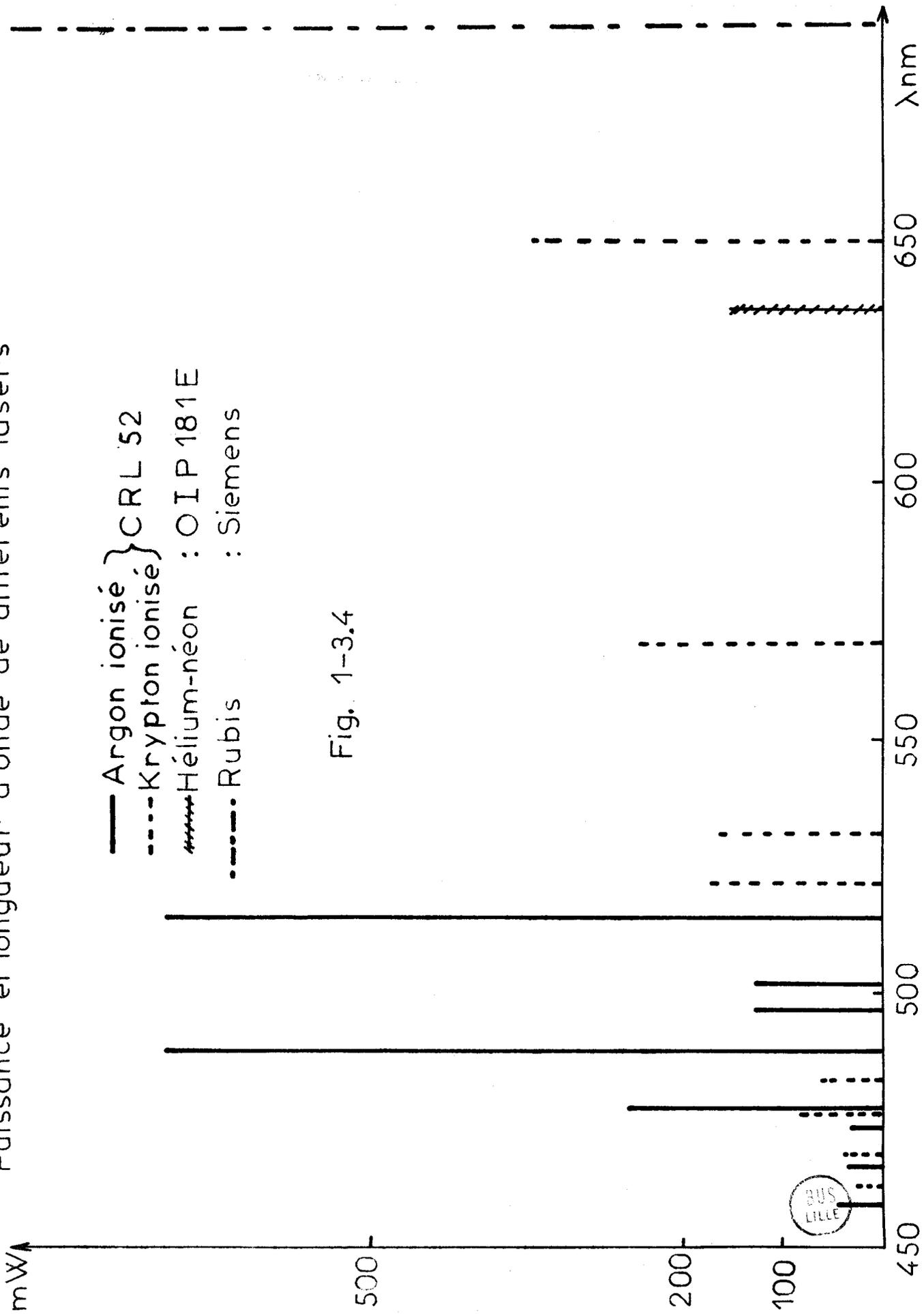


Fig. 1-3.4

BUS LILLE

LES PLATINES DE TRANSFERT

Différents types de platines de transfert pré-réglées, interchangeables au moyen d'une fixation point-trait-plan sur le bâti du monochromateur, reçoivent les échantillons.

Nous avons employé, soient les platines commercialisées par CODERG, soient des platines réalisées au laboratoire. Ces platines ont un rôle particulièrement important, car la détectivité des raies Raman dépend en grande partie de la qualité et de la stabilité de leurs réglages optiques. Elles servent essentiellement à assurer la focalisation optimale du faisceau Laser dans l'axe de l'échantillon, (10) à maintenir le réglage des multipassages sur le faisceau excitateur et à transférer la lumière diffusée vers la fente d'entrée du monochromateur en couvrant le mieux possible l'étendue de faisceau du collimateur. La figure 2 montre le schéma type d'une platine de transfert. Sur le trajet du faisceau excitateur on place successivement le rotateur de polarisation, une lentille de focalisation du faisceau, le porte-cuve avec sa cuve et un miroir concave réalisant un double passage. On peut augmenter le nombre de passages en ajoutant deux miroirs plans en toit et une lentille de focalisation intermédiaire à condition d'utiliser des cuves parallélépipédiques de bonne qualité optique.

La lumière diffusée est collectée par une optique corrigée, de 80 mm de focale, qui forme une image, de grandissement voisin

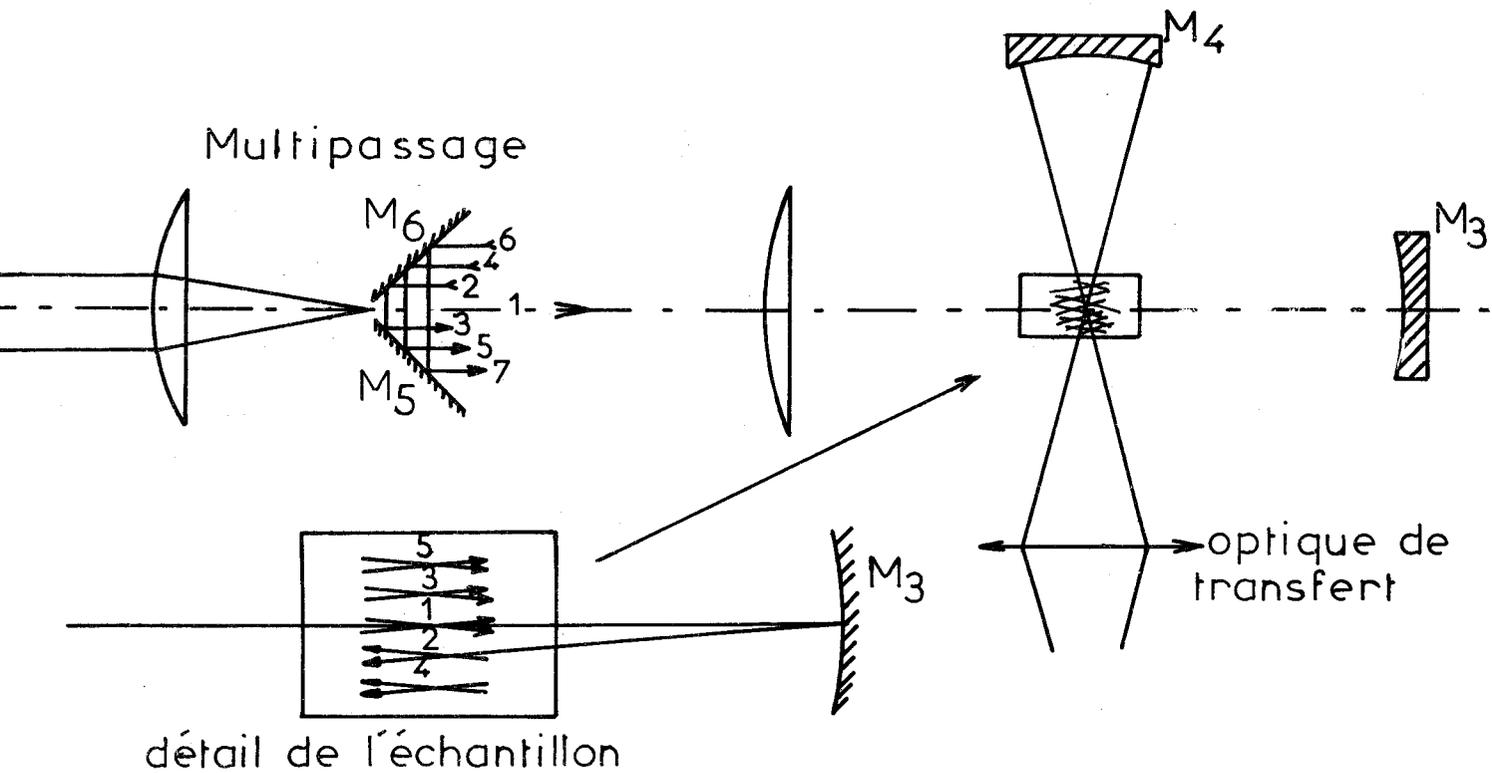
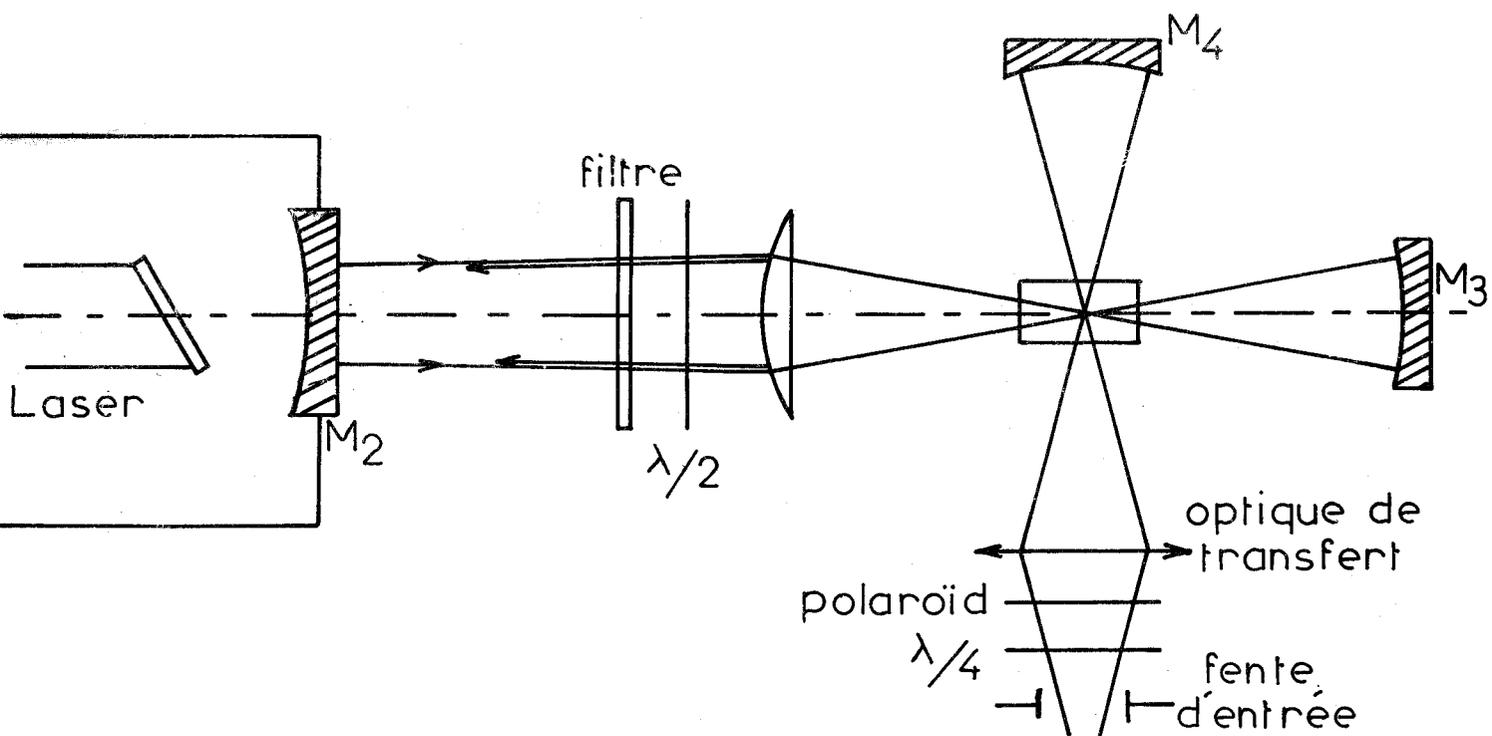


Schéma optique d'une platine de transfert



Fig. 2

de l, de la trace du faisceau excitateur dans l'échantillon sur la fente d'entrée du monochromateur. On peut pratiquement doubler l'intensité en ajoutant un miroir concave centré sur l'échantillon.

Les platines comportent différents porte-échantillons adaptés à l'étude, à la température ambiante, de liquides, de solides pulvérulents ou de solides monocristallins.

Des accessoires permettent l'étude de substances chimiques que l'on peut porter à des températures variables entre 77 et 600°K. Nous allons décrire les différents montages réalisés au laboratoire.

2. 1. - MONTAGE POUR DES TEMPERATURES COMPRISES ENTRE LA TEMPERATURE AMBIANTE ET 600°K -

Dans ce montage, (fig. 2-1) le porte-échantillon est constitué :

- d'une résistance chauffante noyée dans un cylindre d'aluminium percé de quatre fenêtres qui permettent l'illumination de l'échantillon et l'extraction de la lumière diffusée.
- d'une microcuve Raman cylindrique en verre PYREX de diamètre 4 mm de contenance 20 μ l surmontée d'un vase d'expansion, que l'on place dans le logement axial du cylindre chauffant.
- d'un système de régularisation thermique commandé par un thermocouple fer-constantan, dont la jonction est mise en contact avec la microcuve à l'intérieur du bloc chauffant.

On peut remplacer le microfour cylindrique par une panne chauffante, en forme de nacelle, utilisable à l'air libre pour les substances non hydrolysables.

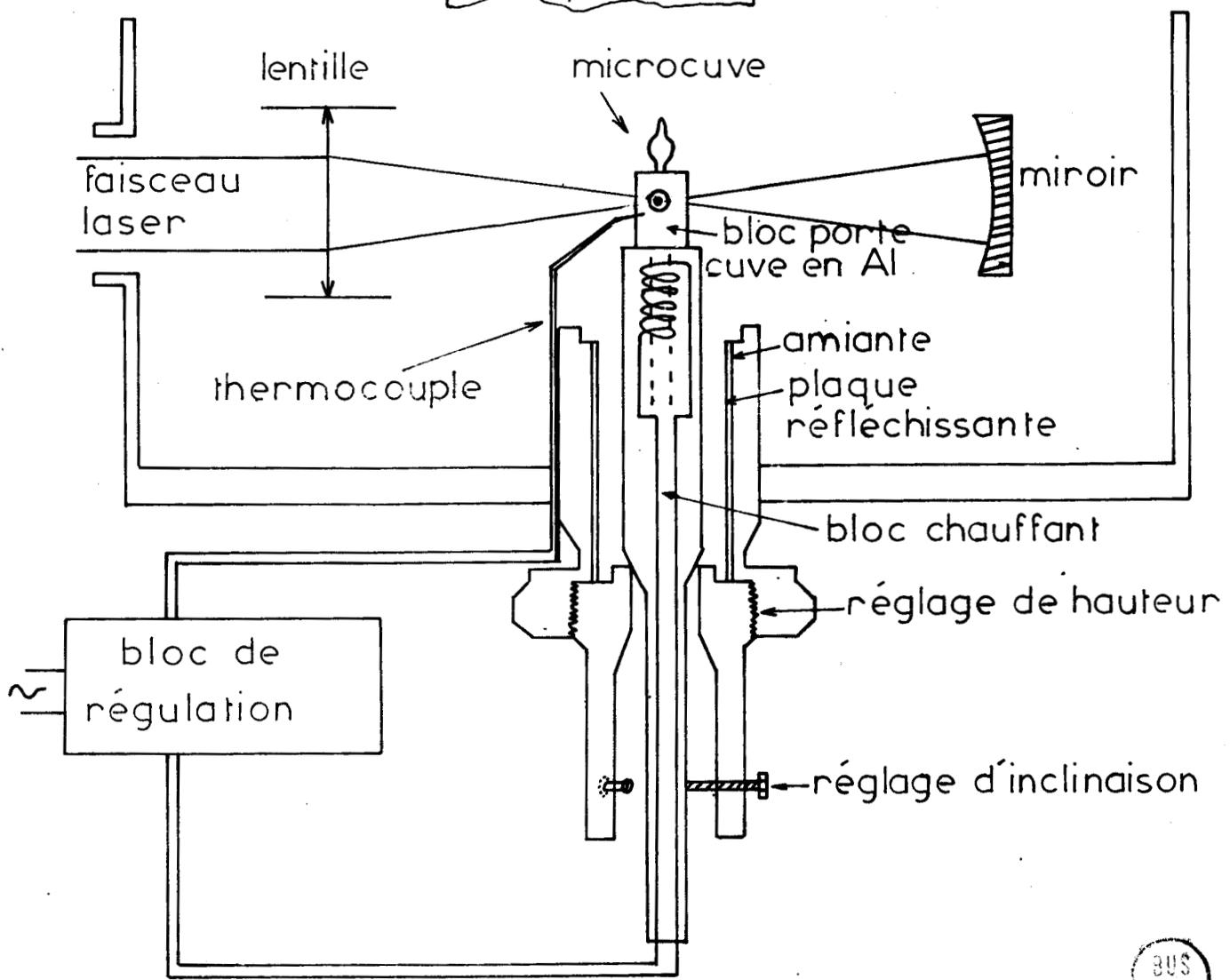
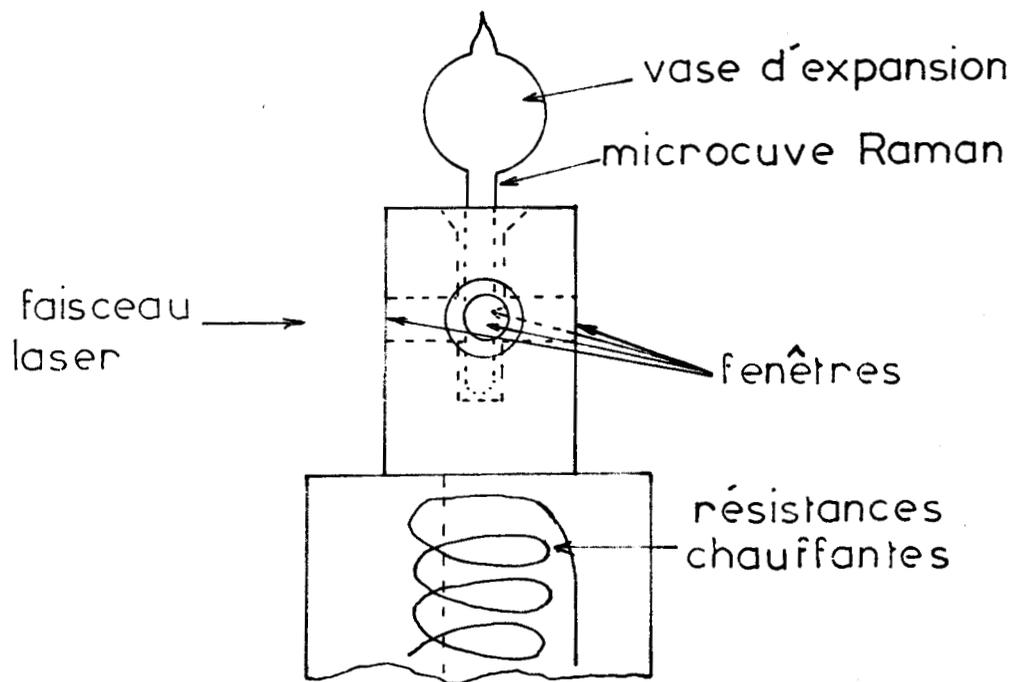


Fig. 2-1 Platine chauffante

2. 2. - MONTAGE POUR DES TEMPERATURES COMPRISES ENTRE 77°K ET LA TEMPERATURE AMBIANTE -

2. 2. 1. - PRINCIPE DU CRYOSTAT A CIRCULATION -

L'échangeur thermique solidaire du porte-échantillon, comporte une chambre de vaporisation et un serpentin où l'on peut faire circuler un fluide cryogénique (azote liquide ou hélium liquide). L'ensemble placé sous vide, peut être porté à toutes les températures, de l'ambiante à 4°K, avec possibilité de stabilisation.

2. 2. 2. - DESCRIPTION DU CRYOSTAT -

Le cryostat a été réalisé à partir d'une " tête " CODERG comprenant l'échangeur, le thermocouple, la résistance chauffante et les passages étanches. Nous avons complété ce montage en construisant au laboratoire :

- l'enceinte étanche au vide comportant deux fenêtres fixes et deux supports de miroirs orientables sous vide.
- le dispositif de régulation thermique.
- la platine de transfert porte-échantillon.

A l'aide d'une pompe à dépression, l'azote liquide est injecté dans la chambre de l'échangeur, ce dernier est relié au réservoir d'azote par un tube plongeur isolé. (fig. 2-2. 2a).

Une vanne réglable limite le débit gazeux du circuit en fonction de la température désirée.

Une pompe à palettes assure le vide dans l'enceinte du cryostat et évite ainsi toute formation de givre sur les fenêtres de l'enceinte et une consommation élevée d'azote liquide.

Un thermocouple placé au contact de l'échantillon commande un relais galvanométrique LE BOEUF Type SZ 135 très sensible

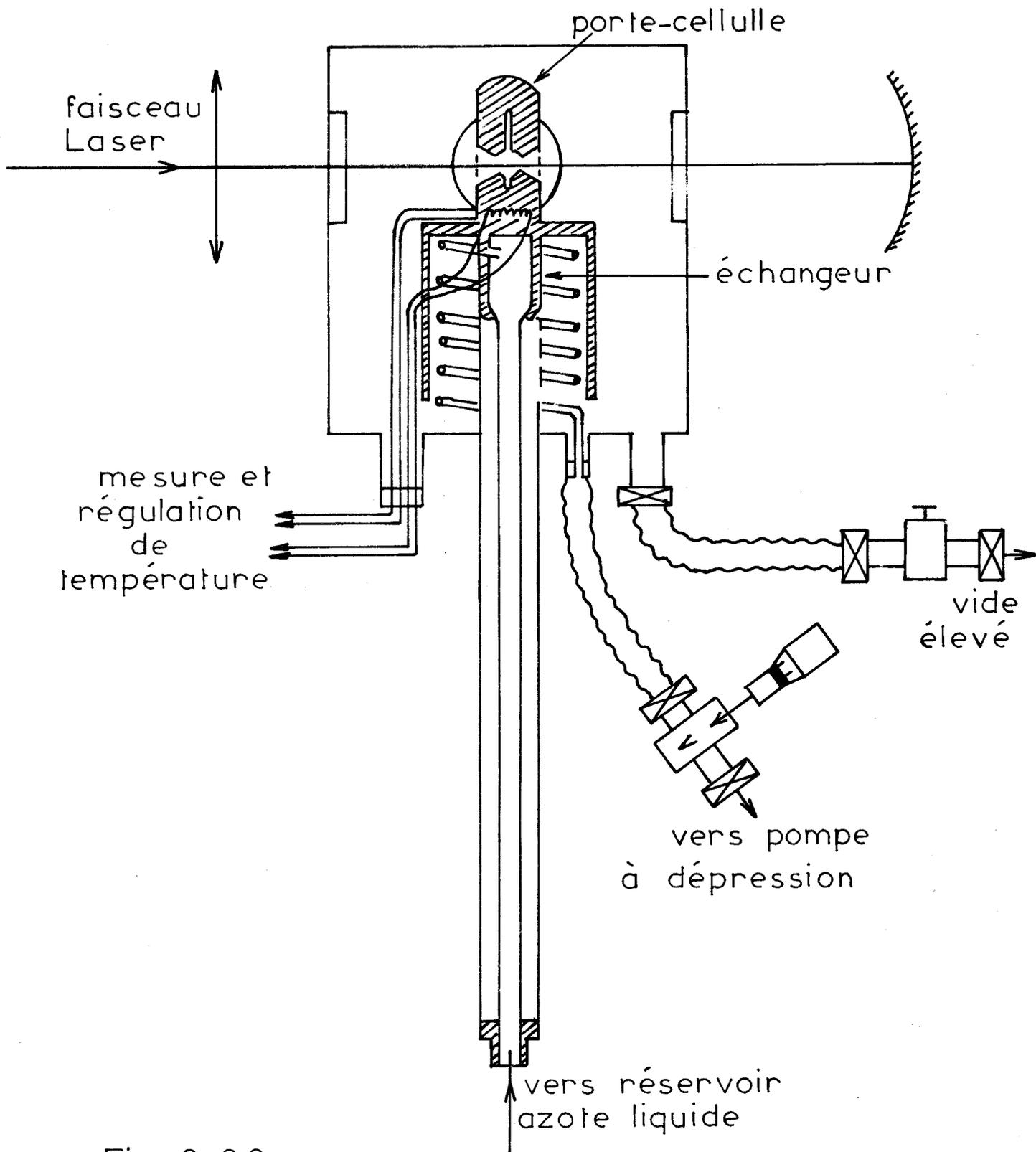


Fig. 2-2.2a

à trois plages. Celui-ci agit, selon la température choisie, sur un réchauffeur constitué d'un fil résistant " THERMOCOAX " entourant l'échantillon ou sur le débit du fluide cryogénique. La régulation ainsi obtenue entraîne des imprécisions de température de l'ordre du degré absolu.

Le porte-cuve réalisé en cuivre rouge est percé de 4 orifices circulaires latéraux pour permettre le passage des faisceaux lumineux, et fendu sur toute la hauteur en face de la fenêtre d'observation. Par cette fente, nous pouvons suivre le remplissage de la cuve.

L'éclairage de l'échantillon est amélioré par des doubles passages réalisés à partir de miroirs concaves placés sous vide à l'intérieur du cryostat. Ces miroirs sont réglés de l'extérieur par l'intermédiaire de butées réglables agissant sur des soufflets métalliques. (fig. 2-2. 2b).

Les cuves utilisées sont constituées soit d'un simple tube cylindrique de 4 mm de diamètre intérieur, surmonté d'une ampoule de garde, le volume de l'échantillon est de l'ordre de 50 μ l, soit d'un tube similaire comprenant en plus une tubulure à injecteur central. Nous pouvons avec la seconde cuve condenser directement dans le cryostat, les substances gazeuses à la température ordinaire et les liquides ayant une grande tension de vapeur.

2. 3. - MONTAGE POUR L'ETUDE DES MONOCRISTAUX -

Un support goniométrique NONIUS de Type Y 814 prévu pour l'étude des cristaux par diffraction de R. X. a été adapté sur une platine de transfert. La rotation du cristal est possible selon trois axes concourants perpendiculaires entr'eux.

Ce dispositif permet de faire varier la position du monocristal grâce à deux secteurs croisés et de mesurer les angles d'orientation avec précision.

Schéma optique de la platine basse température

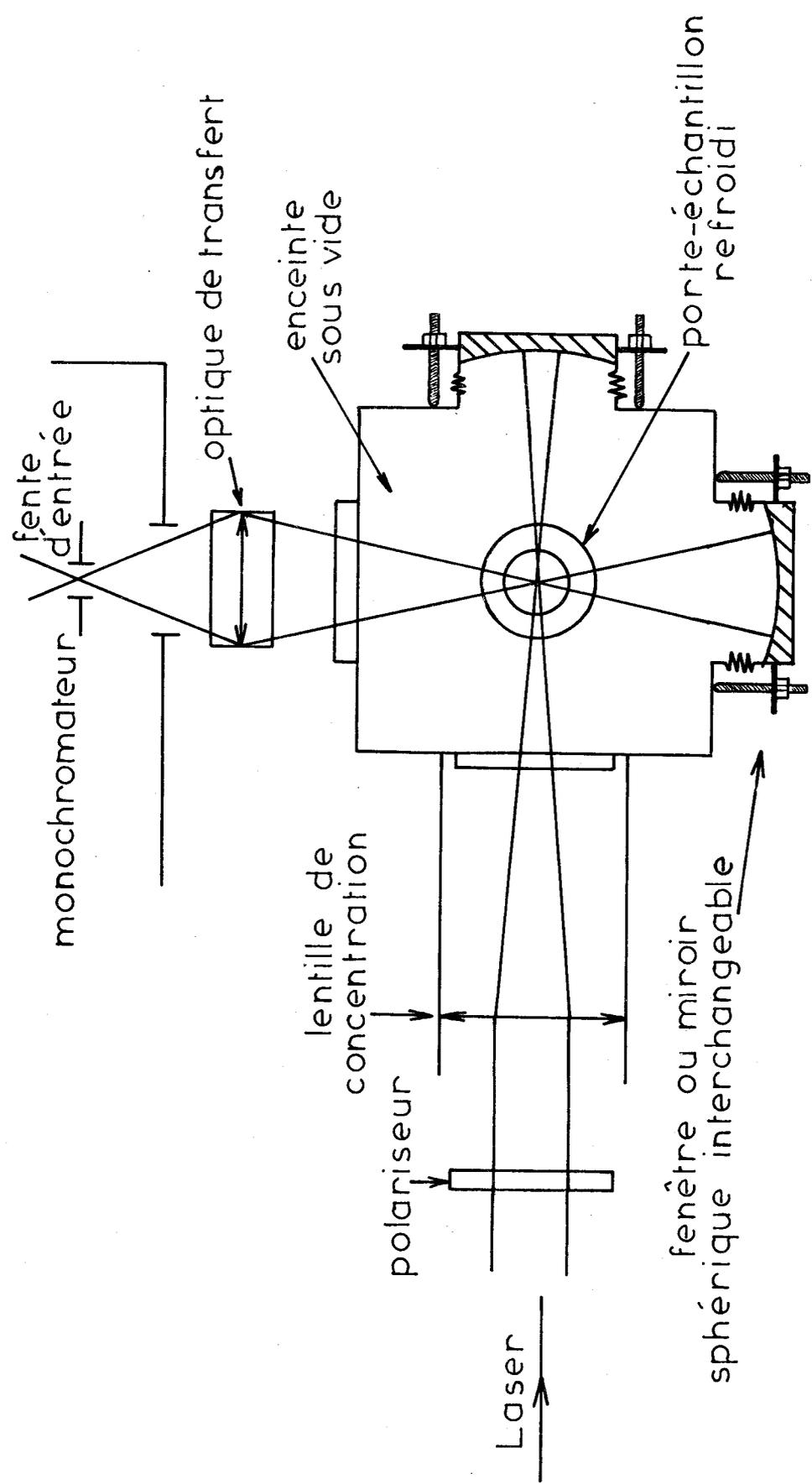


Fig. 2-2.2b



Ainsi, les éléments de symétrie cristallographique de l'échantillon, placé sur le support, peuvent être au préalable repérés par clichés de Laue et servir ensuite de directions de référence pour l'étude par spectroscopie Raman.

2. 4. - PLATINE A MELANGE RAPIDE DE DEUX LIQUIDES MIS-CIBLES -

Le porte-échantillon (fig. 2-4) est constitué d'une cuve cylindrique de 100 μ l de contenance, comportant deux tubulures dont l'une, soudée tangentiellement à la paroi interne de la cellule, est reliée à deux seringues par l'intermédiaire de fines aiguilles.

Les deux liquides sont injectés directement dans la cuve. La géométrie de celle-ci permet le mélange rapide dans un écoulement turbulent hélicoïdal. L'excès de réactif s'écoule par un trop plein adapté sur la deuxième tubulure.

La durée du mélange est voisine de la seconde. Le spectre peut être enregistré immédiatement si les deux liquides sont parfaitement miscibles et si la réaction ne forme ni précipité, ni dégagement gazeux.

Pour des mélanges plus rapides (quelques millisecondes) nous disposons au laboratoire d'une cellule DURRUM-GIBSON du type " Stopped flow " à commande hydraulique modifié pour l'étude de la diffusion Raman (11).

Montage pour mélange rapide

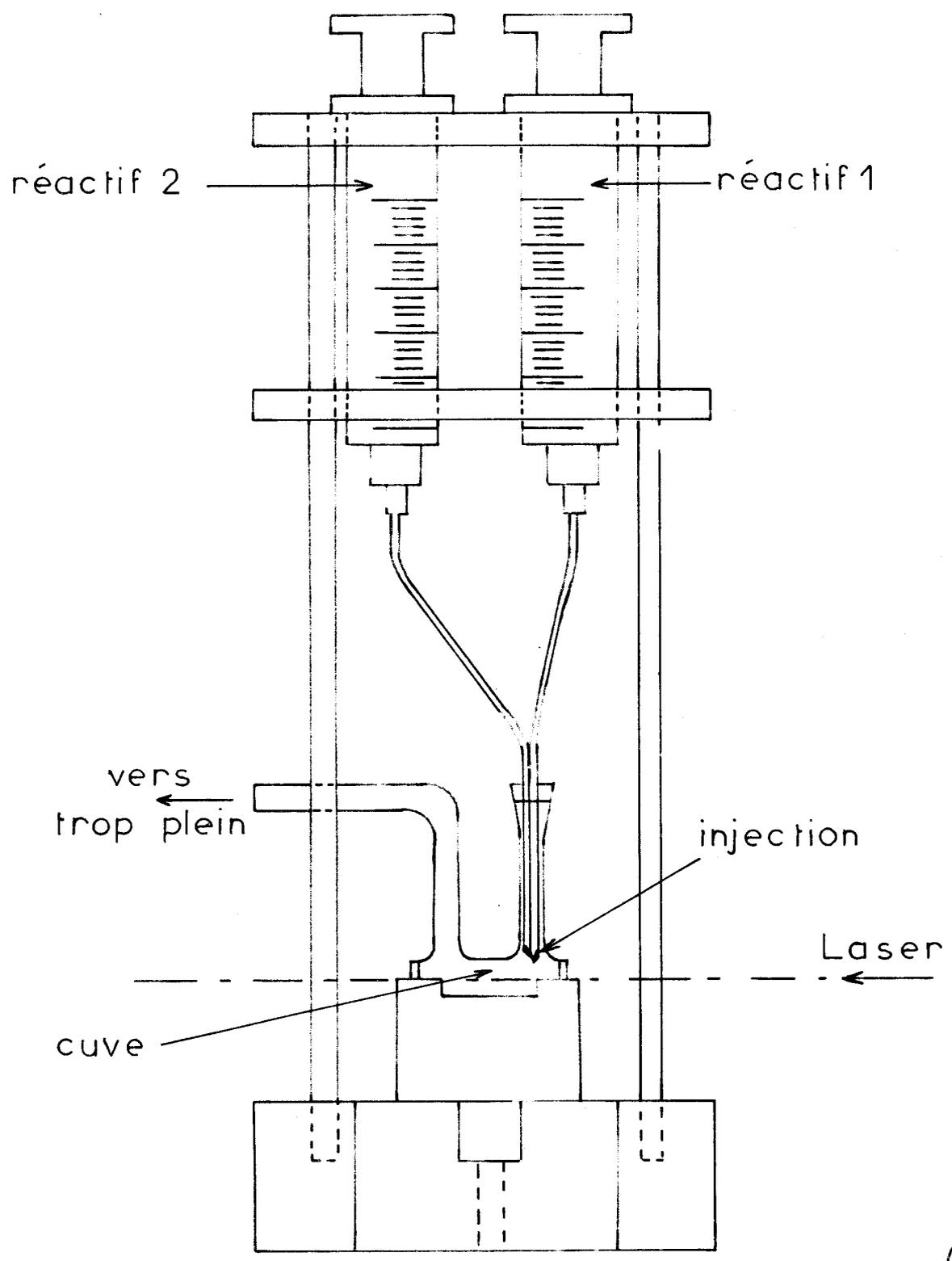


Fig. 2-4



ETUDE DES SYSTEMES DISPERSIFS

Les monochromateurs utilisés en spectrométrie Raman rapide doivent posséder simultanément au moins à 2 qualités très importantes :

- une luminosité aussi élevée que possible.
- et un taux de lumière parasite aussi faible que possible.

3. 1. - LES RESEAUX DE DIFFRACTION -

On utilise actuellement, comme élément dispersif des réseaux de diffraction à réflexion orientée (12) qui concentre la plus grande partie de la lumière dans le premier ordre, dans un domaine spectral déterminé, surnommé " Blaze ". (13)

L'efficacité maximale peut atteindre 80 % pour une longueur d'onde qui dépendra de l'angle de taille.

Il faut choisir les caractéristiques d'un réseau pour qu'il soit adapté à la spectroscopie Raman en fonction des critères suivants :

- Intensités des raies observées (choix de l'efficacité)
- Résolution recherchée (choix du nombre de traits/mn)
- Longueur d'onde excitatrice (choix du "Blaze")
- Domaine de fréquences Raman (choix du type de réseau).

3. 1. 1. - DISPERSION ANGULAIRE -

Pour obtenir une dispersion suffisante, nous préférons utiliser un réseau à grand nombre de traits dans le premier ordre plutôt qu'un réseau à petit nombre de traits dans un ordre élevé. En effet, comme nous devons détecter des raies de faible intensité proches de raies très intenses nous cherchons à réduire le recouvrement des différents ordres.

Le choix du nombre de traits du réseau est déterminé de manière à obtenir la dispersion angulaire maximale. Pour le domaine spectral en-dessous de 6 000 Å on emploie couramment des réseaux de 1 800 et 2 160 traits/mn. Au-dessus de 6 500 Å on évite les réseaux ayant un nombre de traits supérieurs à 1 200 mn en raison de leur faible efficacité quand le pas de la gravure est voisin de la longueur d'onde observée.

3. 1. 2. - EFFICIENCE ENERGETIQUE - (13)

Nous avons intérêt à choisir des réseaux dont le "Blaze" correspond au centre du domaine d'observation. Comme en général le spectre de diffusion Raman couvre un domaine qui s'étend sur 3 000 cm^{-1} environ vers les grandes longueurs d'onde à partir de la raie excitatrice, la longueur d'onde du "Blaze" sera pour les principales radiations excitatrices utilisée en spectroscopie Raman :

λ excitatrice	:	λ (Blaze)
Argon 4 880	:	5 500 Å
He-Ne 6 328	:	7 000 Å
Rubis 6 943	:	7 500 Å

3. 1. 3. - TAUX DE " GHOSTS " -

Les "Ghosts" sont des images parasites des raies diffractées à des angles définis par rapport à la direction de l'image principale tandis que la lumière " diffuse " est observée dans n'importe quelle direction.

Les réseaux sont gravés de trois manières :

l'une purement mécanique - la seconde mécanique à contrôle interférentiel - la troisième par holographie.

Aux deux premiers types correspondent deux qualités de réseaux :

- le dispositif purement mécanique de déplacement du diamant de la gravure bien que comportant des systèmes de correction n'est pas exempt d'erreurs périodiques résiduelles introduites par la vis d'entraînement. Ces erreurs introduisent un taux de "Ghosts" qui peut atteindre 0,1 % dans le premier ordre.
- la méthode à contrôle interférentiel permet d'obtenir des réseaux dont le taux de "Ghosts" est faible parce qu'elle élimine les défauts périodiques.
- la troisième méthode, basée sur la photogravure de franges d'interférences, est par sa conception exempte de défauts périodiques (14). Aussi, le taux de "Ghosts" annoncé par le constructeur, est-il quasi-nul, et autorise l'observation de raies Raman de très basses fréquences.

3. 1. 4. - TAUX DE LUMIERE " DIFFUSE " -

En spectroscopie Raman comme nous observons des raies de très faible intensité au voisinage d'une raie intense, l'emploi des réseaux à très faible taux de lumière diffuse est obligatoire. Les

courbes fournies par les constructeurs donnant l'intensité de la lumière " diffuse " en fonction de l'écart de fréquence à partir d'une raie " parente " montrent que les réseaux taillés mécaniquement possèdent un taux de lumière parasite plus faible que les réseaux taillés avec contrôle interférométrique. Enfin, les réseaux holographiques ayant un taux de lumière " diffuse " extrêmement faible, nettement inférieur à celui des autres types de réseaux, conviennent certainement mieux à l'étude de la diffusion Raman. Mais l'efficacité de ces réseaux est plus faible à cause de la forme du profil des sillons obtenus par holographie, intermédiaire entre le profil en dent de scie et le profil sinusoïdal.

3. 2. - ATTENUATION DU TAUX DE LUMIERE PARASITE -

Comme la lumière parasite est due aux différentes pièces optiques (réseaux, miroirs, lentilles, fentes) aux supports et aux parois des compartiments du monochromateur, pour atténuer la lumière parasite vue par la fente de sortie, il est très important :

- d'isoler optiquement les différents compartiments de celui-ci
- de placer des caches qui limitent strictement l'ouverture des faisceaux à leur valeur utile et qui évitent l'observation d'images parasites
- de faire subir un traitement anti-reflet aux bords des fentes.

Comme dans un monochromateur double le flux parasite est proportionnel au produit des surfaces des trois fentes, nous avons intérêt dans tous les cas à limiter la hauteur des trois fentes à la dimension de l'image sur la fente d'entrée de la trace du faisceau excitateur dans l'échantillon.

Les montages les plus courants comportent des monochromateurs doubles et des prémonochromateurs à faible bande passante dont le taux de lumière parasite est porté vers 10^{-11} .

3. 3. - MONOCHROMATEUR DOUBLE A RESEAUX POUR MONTAGE PHOTO-ELECTRIQUE -

Le monochromateur double CODERG utilisé (fig. 3-3) comporte deux monochromateurs identiques du type Ebert Fastie (15) de 600 mm de focales, équipés de réseaux plans de diffraction (Bausch and Lomb). Ces réseaux plans de 90 mm de côté comportent 1 800 traits/mm avec un angle de miroitement correspondant à une efficacité maximale vers $5\ 500 \text{ \AA}$.

Les fentes d'entrée et de sortie sont commutables et offrent un choix de 10 valeurs fixes de résolution comprises entre 0, 1 et 10 cm^{-1} . La fente intermédiaire est réglable manuellement de façon continue en fonction de la résolution choisie. Une vis micrométrique optimise le couplage entre les deux réseaux pour les études effectuées à haute résolution.

3. 3. 1. - PRINCIPE DE LA BARRE COSECANTE -

La rotation des réseaux couplés est rendue linéaire en nombre d'onde par l'utilisation d'une barre rigide rectiligne disposée perpendiculairement au plan du réseau et fixée au support de celui-ci. Cette barre cosécante prend appui sur un dispositif de balayage (cf. 3-3. 11 et 3-3. 12) qui se déplace suivant une direction X'X passant par l'axe de rotation du réseau (fig. 3-3. 1).

La dispersion angulaire d'un réseau est donnée par la relation:

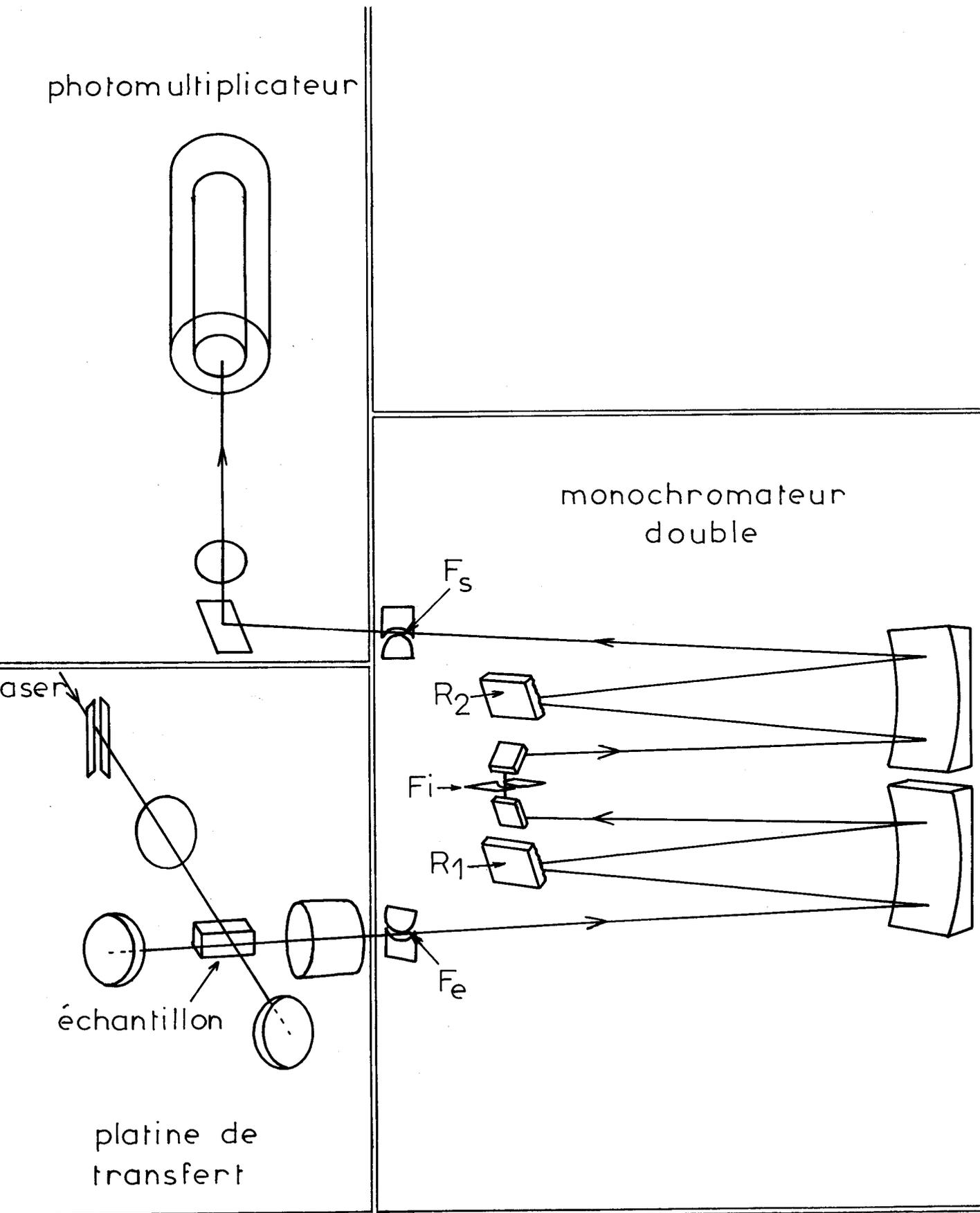
$$\sin i_1 + \sin i_2 = k n \lambda \quad (A)$$

avec k : ordre d'utilisation du réseau

n : nombre de traits / mm du réseau

i_1 : angle du rayon incident avec la normale au réseau

i_2 : angle du rayon diffracté avec la normale au réseau



Spectromètre Coderg PH 1

Fig. 3-3



En posant :

$$2\alpha = i_1 - i_2 \quad \text{et} \quad \beta = (i_1 + \alpha)$$

la relation (A) s'écrit en introduisant la cosécante de l'angle

$$\frac{1}{\sin \beta} = \frac{2 \cos \alpha}{n \lambda} = \frac{x}{a + r}$$

avec a : distance entre l'axe de rotation du réseau et la barre
cosécante

x : distance entre l'axe de rotation et le centre du galet
d'un mécanisme de balayage

r : le rayon de ce galet cylindrique

En transformant (B) nous obtenons :

$$x = (a + r) \frac{2 \cos \alpha}{n} \cdot \frac{1}{\lambda}$$

Comme α est un angle dont la valeur dépend unique-
ment de la géométrie du monochromateur, nous avons par consé-
quent :

$$x = \text{cste} \cdot \frac{1}{\lambda}$$

Toute variation de la grandeur x (déplacement du mécanisme de
balayage) entraînera un décalage $\Delta \nu$ en nombre d'onde :

$$\boxed{\Delta x = \text{cste} \cdot \Delta \nu}$$

3. 3. 1. 1. - MECANISME DE BALAYAGE LENT EXISTANT :

Le déplacement de l'écrou d'une vis micrométrique
de grande précision entraîne la rotation de la barre cosécante par
l'intermédiaire d'un roulement. Un tour de la vis correspond à un
défilement spectral de 50 cm^{-1} . La rotation de cette vis est com-
mandée par un moteur pas à pas. Un générateur d'impulsions de
fréquence variable alimente le moteur et permet de choisir la
vitesse de balayage entre 5 et $1\,000 \text{ cm}^{-1}$ par minute.

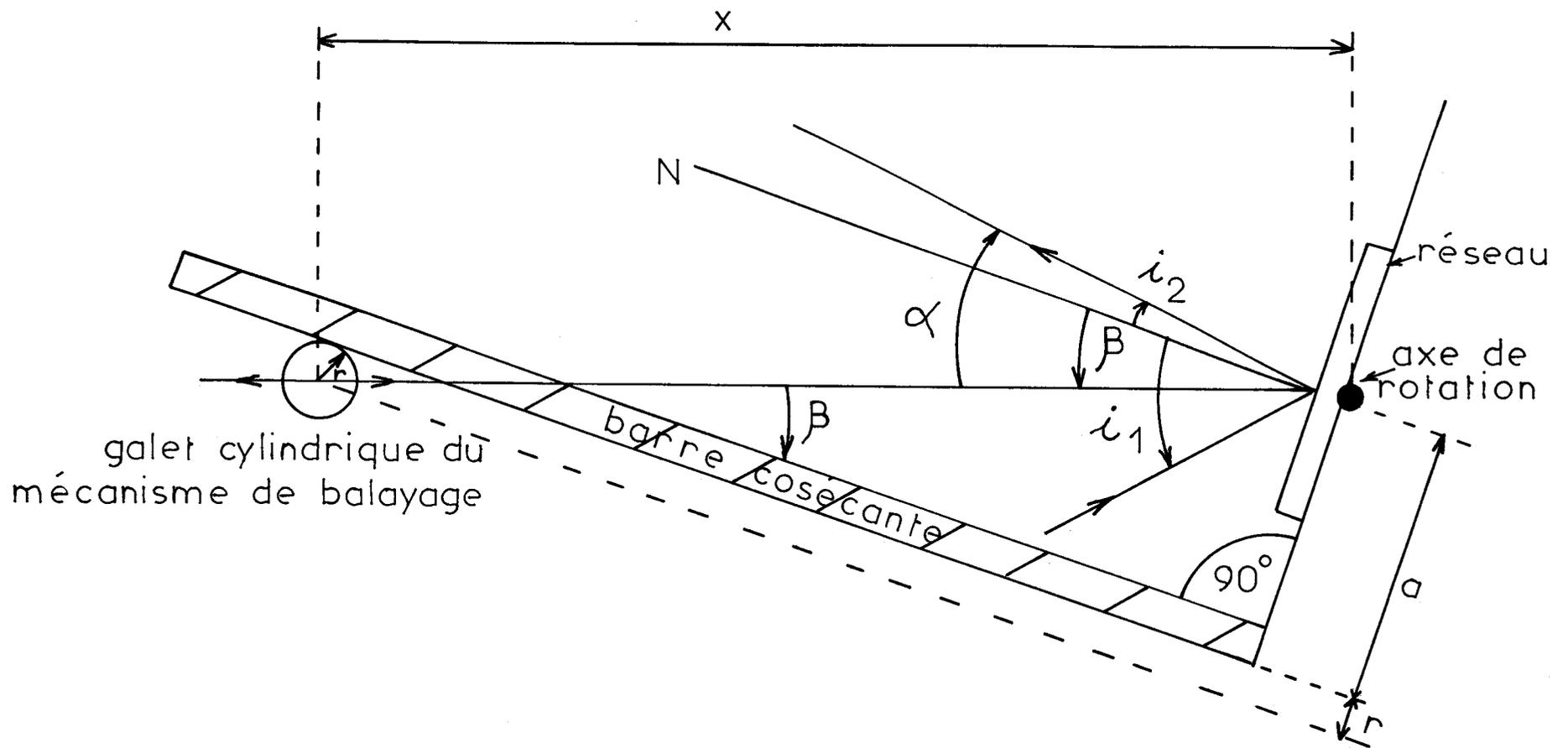


Fig: 3.3-1

Barre cosécante



3. 3. 1. 2. - MECANISME DE BALAYAGE RAPIDE CYCLIQUE REALISE -

Ce mécanisme est réalisé sur le même principe géométrique avec la même barre cosécante.

Le dispositif vis-écrou utilisé pour le balayage lent est remplacé par un chariot à déplacement rapide dont la course est parallèle à X'X. La commutation des deux mécanismes est instantanée. (fig. 3-3. 12) Ce chariot est relié à une came hélicoïdale par l'intermédiaire d'un levier à rapport variable.

La came hélicoïdale, taillée symétriquement, assure la linéarité du déplacement horizontal alternatif du chariot supportant la barre cosécante.

Le levier à rapport variable, faisant varier l'amplitude du déplacement, modifie l'intervalle spectral exploré entre 50 et 1 000 cm^{-1} .

De plus une vis micrométrique, déplaçant tout l'ensemble mécanique comprenant la came, le levier et le chariot, assure l'exploration de toute la zone spectrale comprise entre 4 000 et 7 000 Å . Un moteur pas à pas entraînant l'arbre portecame autorise des vitesses de balayage de 1 000 à 80 000 cm^{-1}/mm .

3. 4. - SPECTROGRAPHE DE GRANDE LUMINOSITE MUNI D'UN PREMONOCHROMATEUR -

La plupart des études de réactions chimiques par spectroscopie Raman peuvent être menées à bien avec des spectrographes dont le pouvoir de résolution $R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$ est inférieur à 5 000 vers 4 400 Å , donc très inférieur au pouvoir de résolution intrinsèque du système dispersif utilisé.

Dans ces conditions, si on réalise sur la plaque photographique une image de la fente d'entrée dont la largeur et du même

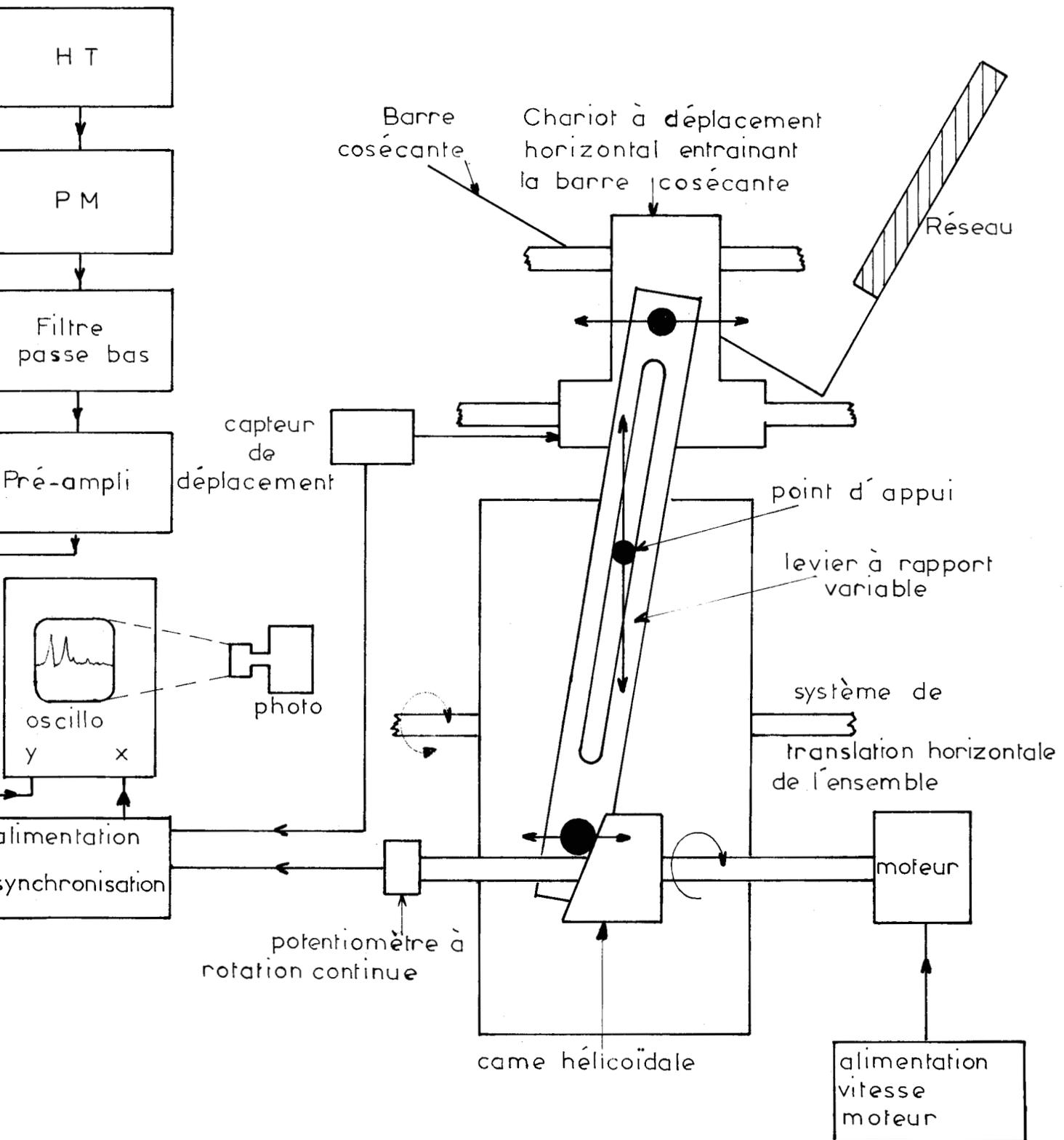


Fig. 3-3.1.2

ordre de grandeur que le grain de l'émulsion, on peut considérer que la luminosité du spectrographe construit autour d'un système dispersif donné, est proportionnelle à T/f^2 où

- T est la transmission de toute l'optique
- et f la distance focale de l'objectif.

Dans ce cas, la luminosité ne dépend pas de l'ouverture du collimateur, mais seulement de la transmission de tout le système optique et de l'ouverture effective de l'objectif.

3. 4. 1. - DESCRIPTION DU SPECTROGRAPHE A DEUX CHAMBRES PHOTOGRAPHIQUES -

Pour obtenir une transmission élevée, nous avons choisi comme élément dispersif un réseau de diffraction dont l'efficacité maximale atteint 77 % au voisinage de 5 000 Å. Ce réseau plan Bausch and Lomb, 64 x 64 mm de surface, comporte 1 800 traits/mm, l'angle de " blaze " est de 26°45 pour 5 000 Å.

La monture du réseau pivote autour d'un axe situé dans le plan des traits et parallèle à ceux-ci. (fig. 3-4. 1a) Des butées réglables repèrent avec une grande précision la position du système dispersif. Le collimateur comporte un objectif du type astronomique de distance focale 800 mm et d'ouverture f/10.

Par rotation du réseau entre les butées réglables, le faisceau diffracté (fig. 3-4. 1b) peut être dirigé vers deux chambres photographiques :

- une chambre munie d'un objectif à quatre lentilles, de distance focale 250 mm, d'ouverture f/3,5, donne sur une plaque photographique de format 65 x 90 mm, une dispersion réciproque de 40 cm⁻¹/mm vers 5 500 Å avec une excellente résolution.

Spectrographe Support et mécanisme de rotation du réseau

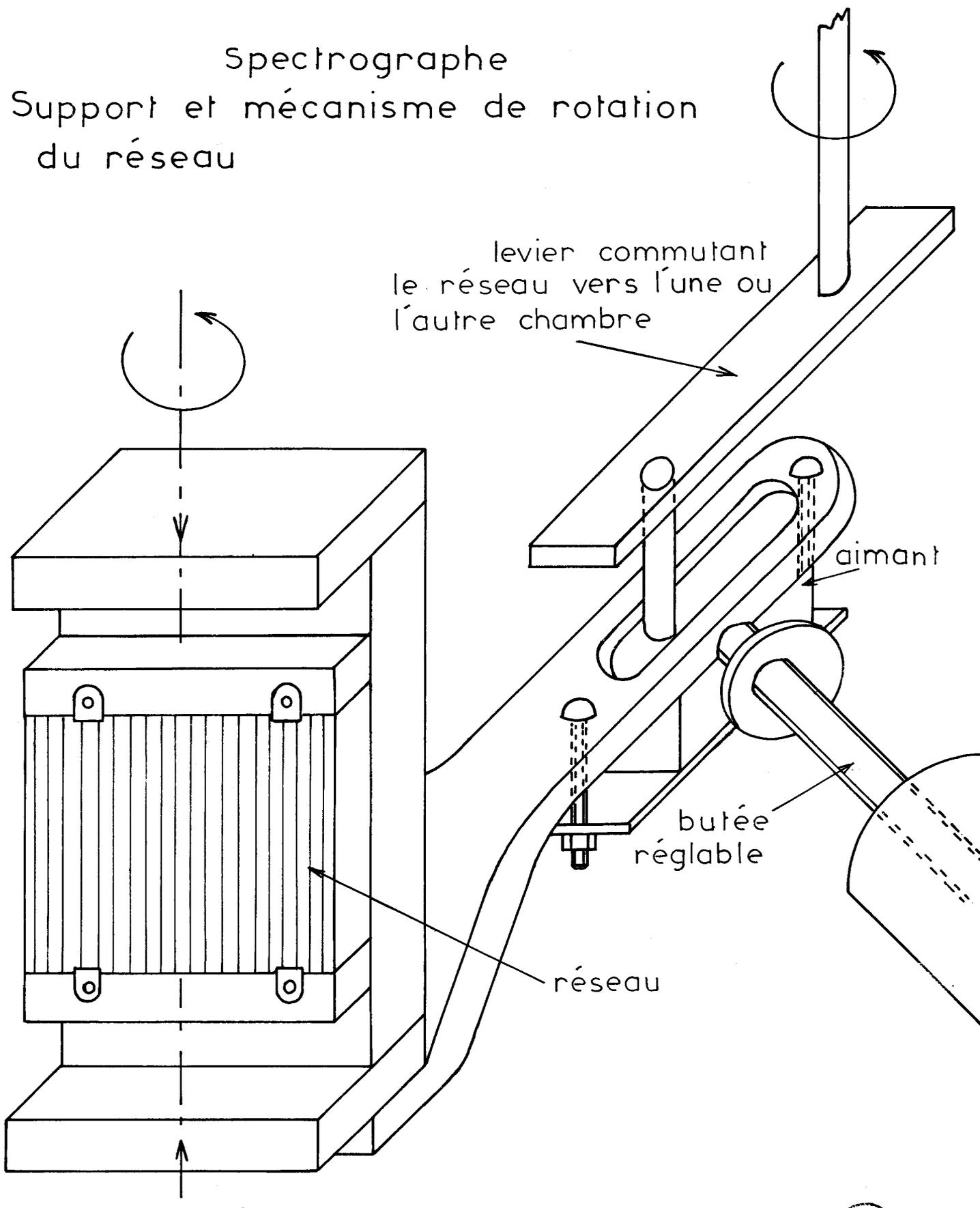


Fig. 3-4.1a



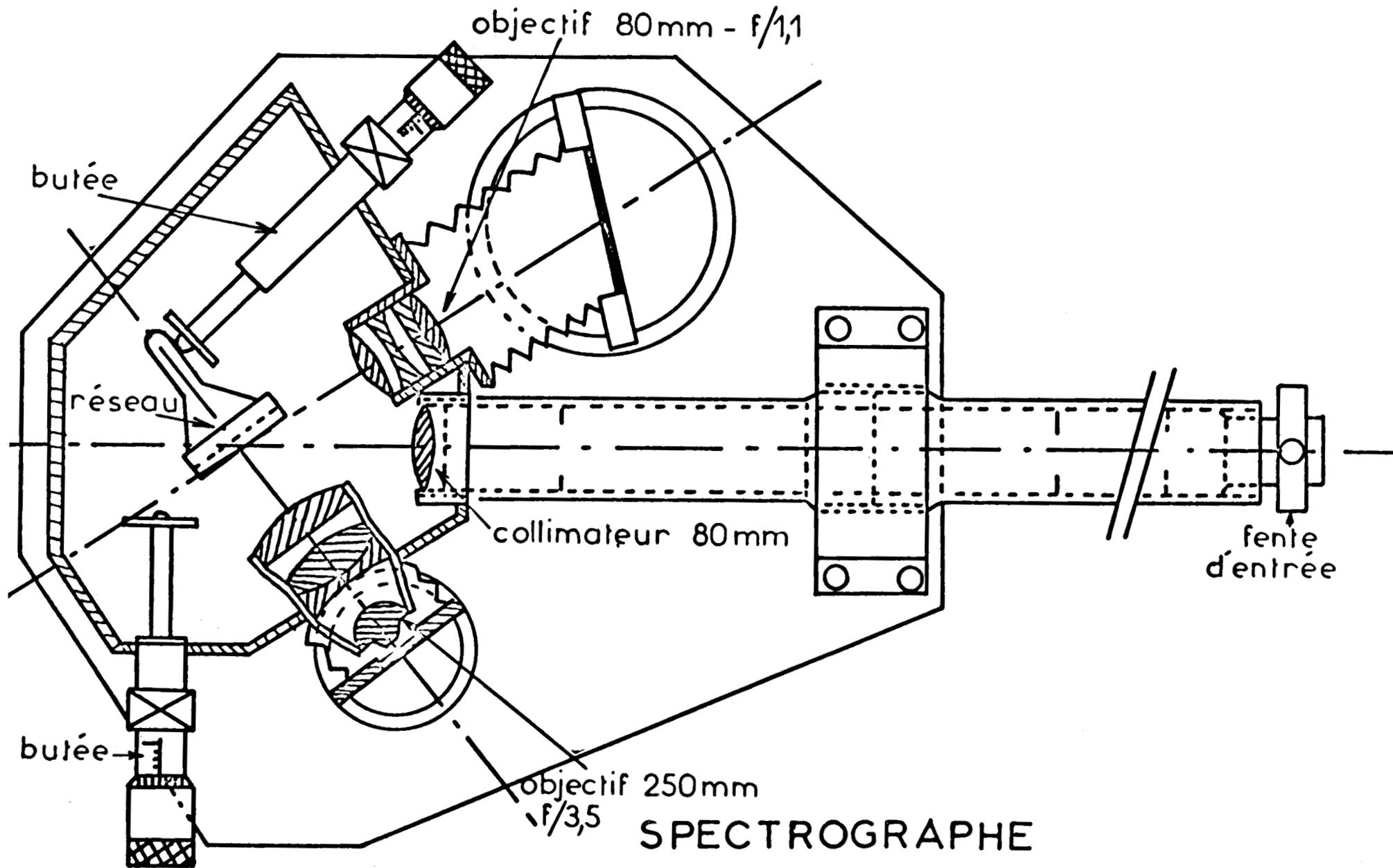


Fig. 3-4.1b



- une chambre équipée d'un objectif à quatre lentilles, de focale 80 mm, d'ouverture effective $f/1,1$, donne sur une plaque 45 x 60 mm, une dispersion réciproque d'environ $350 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ vers $4\,400 \text{ \AA}$ et $220 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ vers $5\,500 \text{ \AA}$ (3).

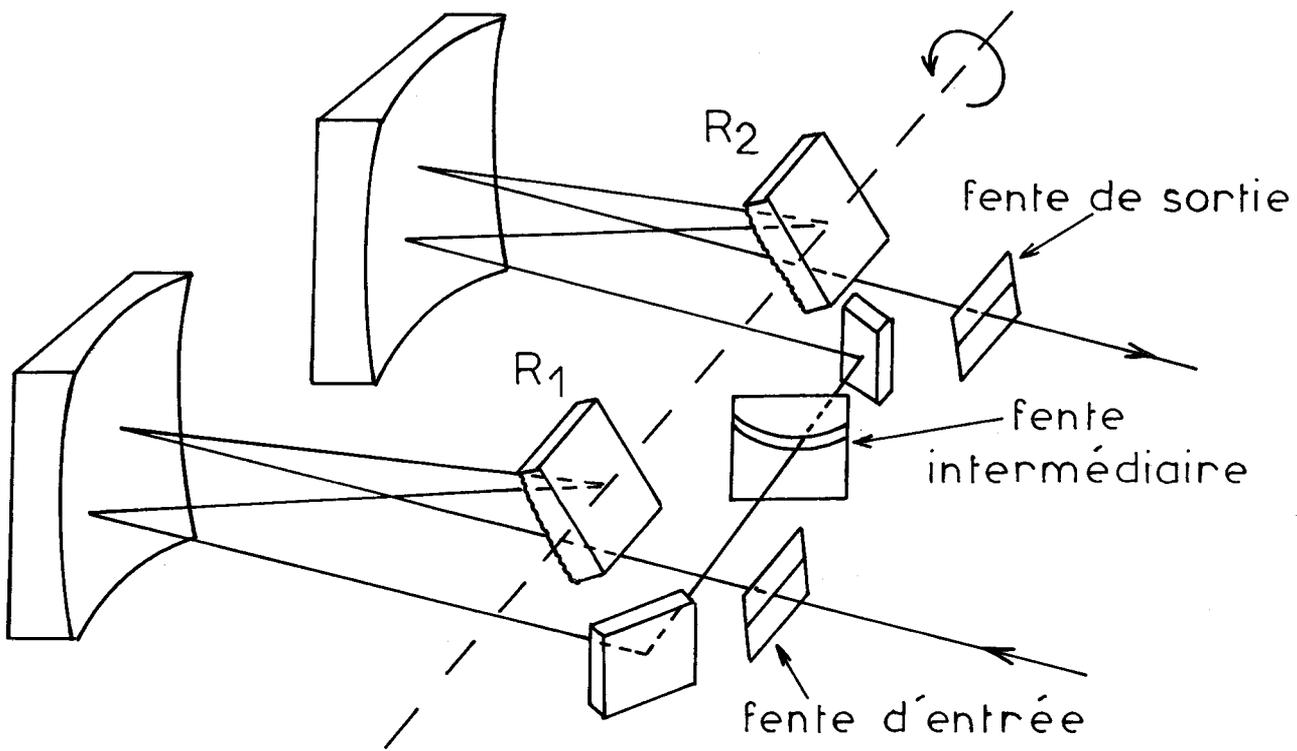
3. 4. 2. - PREMONOCHROMATEUR A DISPERSION NULLE -

Malgré l'emploi de réseaux de diffraction gravés avec contrôle interférométrique, l'intensité des "ghosts" n'est pas toujours négligeable et leur présence gêne très souvent l'observation des spectres Raman de basse fréquence, des liquides non optiquement vides ou des solides polycristallins. Aussi, pour atténuer la lumière parasite diffusée, le spectrographe a été modifié en y adjoignant un prémonochromateur qui joue le rôle d'un filtre optique passe bande. (fig. 3-4.2)

Ce dispositif est constitué d'un monochromateur double de dispersion nulle, dont les monochromateurs du type Littrow de 300 mm de focale, équipés de réseaux plans de 1 200 traits par mm sont placés en série, en montage "soustractif".

Le premier disperse la lumière diffusée par l'échantillon et le second recombine les radiations filtrées par la fente intermédiaire.

L'équerre supportant les fentes rectilignes d'entrée et de sortie, comporte un mécanisme qui commande l'ouverture simultanée de ces deux fentes, dont la largeur est repérée par une butée réglable. La fente de sortie du prémonochromateur est utilisée comme fente d'entrée du spectrographe. La fente intermédiaire est constituée de deux lèvres à réglage indépendant dont on choisit les courbures selon le domaine spectral exploré. Chacune de ces lèvres courbes est conjuguée des fentes fines d'entrée et de sortie pour une longueur d'onde déterminée et joue le rôle d'un filtre optique "passe bas" ou "passe haut". Ce



Monochromateur double à
dispersion nulle

Prémonochromateur

Fig. 3-4.2

montage n'admet dans le spectrographe que l'intervalle spectral utile et affaiblit très fortement les autres radiations qui ne peuvent atteindre la fente de sortie que par diffusion sur les pièces optiques ou les montures.

On sélectionne le domaine spectral en tournant les réseaux et on détermine la largeur de la bande passante en réglant l'ouverture de la fente intermédiaire.

ETUDE DE LA DETECTION ET DE L'AMELIO-
RATION DU RAPPORT SIGNAL/BRUIT -

4. 1. - DETECTEUR -

Dans les montages photo-électriques, nous employons les photomultiplicateurs qui sont actuellement les détecteurs de lumière les plus sensibles et de rendement quantique le plus élevé. (16-17)

L'efficience quantique peut atteindre 20 % au maximum de sensibilité, tandis que pour les émulsions photographiques les plus sensibles, elle n'atteint que 0,1 % environ.

Le photomultiplicateur employé est pourvu d'une photocathode trialkaline (antimoine-potassium-sodium-cesium) de type S. 20. Sa sensibilité maximale se situe vers 4 200 Å et s'étend de 3 000 à 8 000 Å.

La figure 4-la montre la courbe de sensibilité du détecteur utilisé et les domaines d'observation des spectres Raman ($0 - 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$) pour les raies excitatrices les plus couramment employées.

Il existe également une photocathode S. 20 améliorée (S. 25) dont le rendement quantique est plus élevée dans le rouge et convient mieux quand on utilise la radiation 6 943 Å du Laser à rubis.

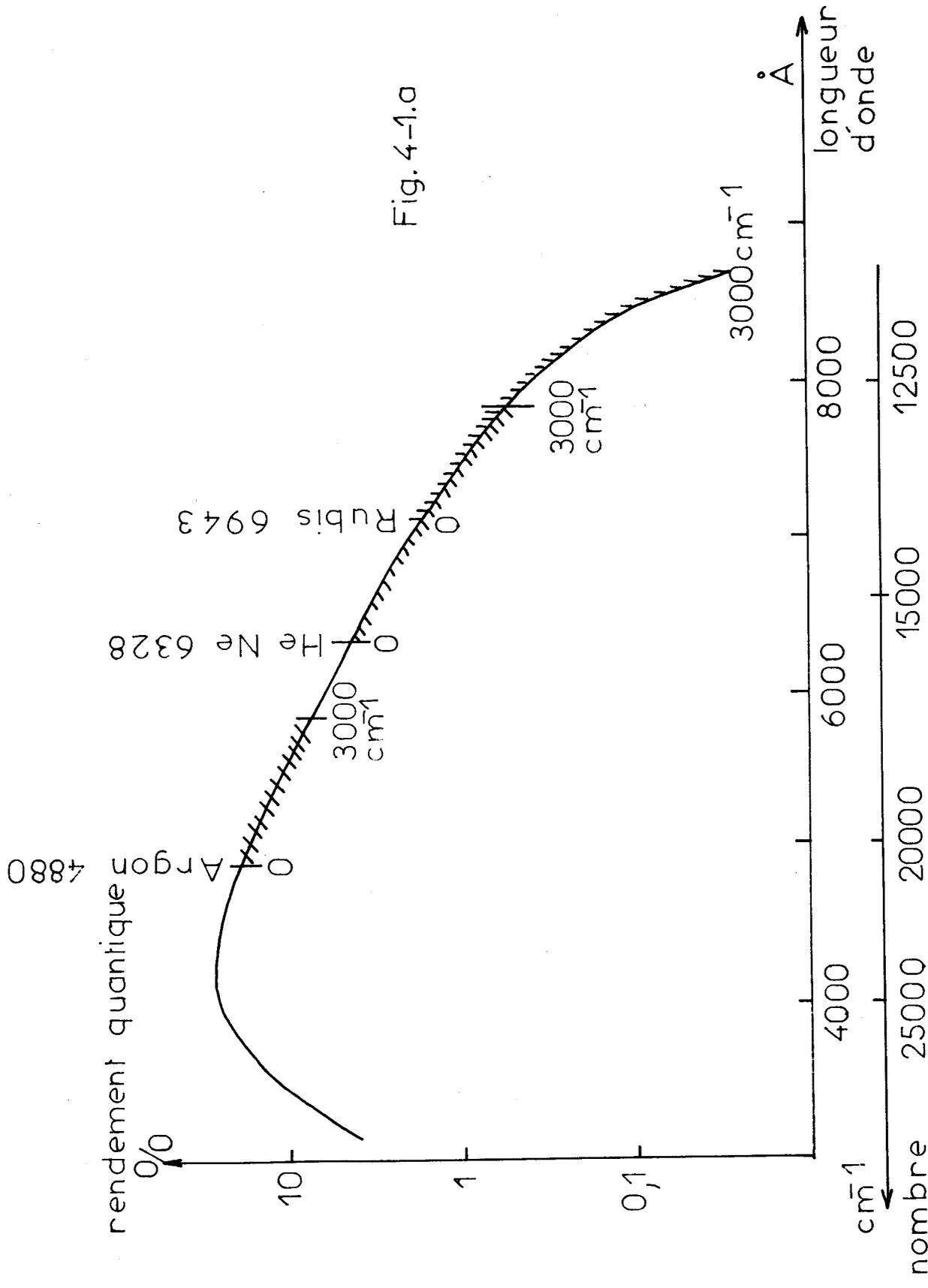


Fig. 4-1.a

Sensibilité du photomultiplicateur

Au contraire, si on excite avec les lasers Ar^+ et $\text{He} - \text{Cd}^+$, on a tendance actuellement à revenir aux photocathodes bialcalines S_4 et S_{11} dont l'émission thermique est réduite (fig. 4-1b).

Pour améliorer le rapport signal/bruit du détecteur, il est utile d'atténuer le bruit thermique de la photocathode et des dynodes, ainsi que les bruits dus à l'ionisation des gaz résiduels de la photod cellule. Nous avons utilisé plusieurs méthodes :

4. 1. 1. - LE REFROIDISSEMENT DU PHOTOMULTIPLICA- TEUR -

Le courant d'obscurité atteint une valeur très faible en portant la photocathode à une température voisine de 200 °K. L'émission thermoélectronique devient négligeable comme l'ont montré depuis longtemps les travaux publiés par Engstrom (18). Le rendement quantique de la couche photoémissive est très peu modifié.

4. 1. 2. - STRICTION MAGNETIQUE -

Comme le nombre d'électrons thermiques émis par unité de temps est proportionnel à la surface de la photocathode, il y a tout intérêt à concentrer la lumière sortant du monochromateur sur une petite partie de cette surface et à dévier les électrons émis thermiquement par la majeure partie inutilisée de la photocathode (19-20). Cette déflexion est obtenue en établissant un champ magnétique axial non uniforme au niveau de la couche photoémissive et du premier étage. La quasi-totalité des électrons inutiles est captée par un écran placé devant la première dynode multiplicatrice.

Pour éviter l'arrachement d'électrons par effet de champ au niveau de la photocathode, il est recommandé de réunir les pièces métalliques extérieures au photomultiplicateur, y compris les pièces polaires et le blindage en " mumétal " et de les porter à potentiel voisin de celui de la photocathode.

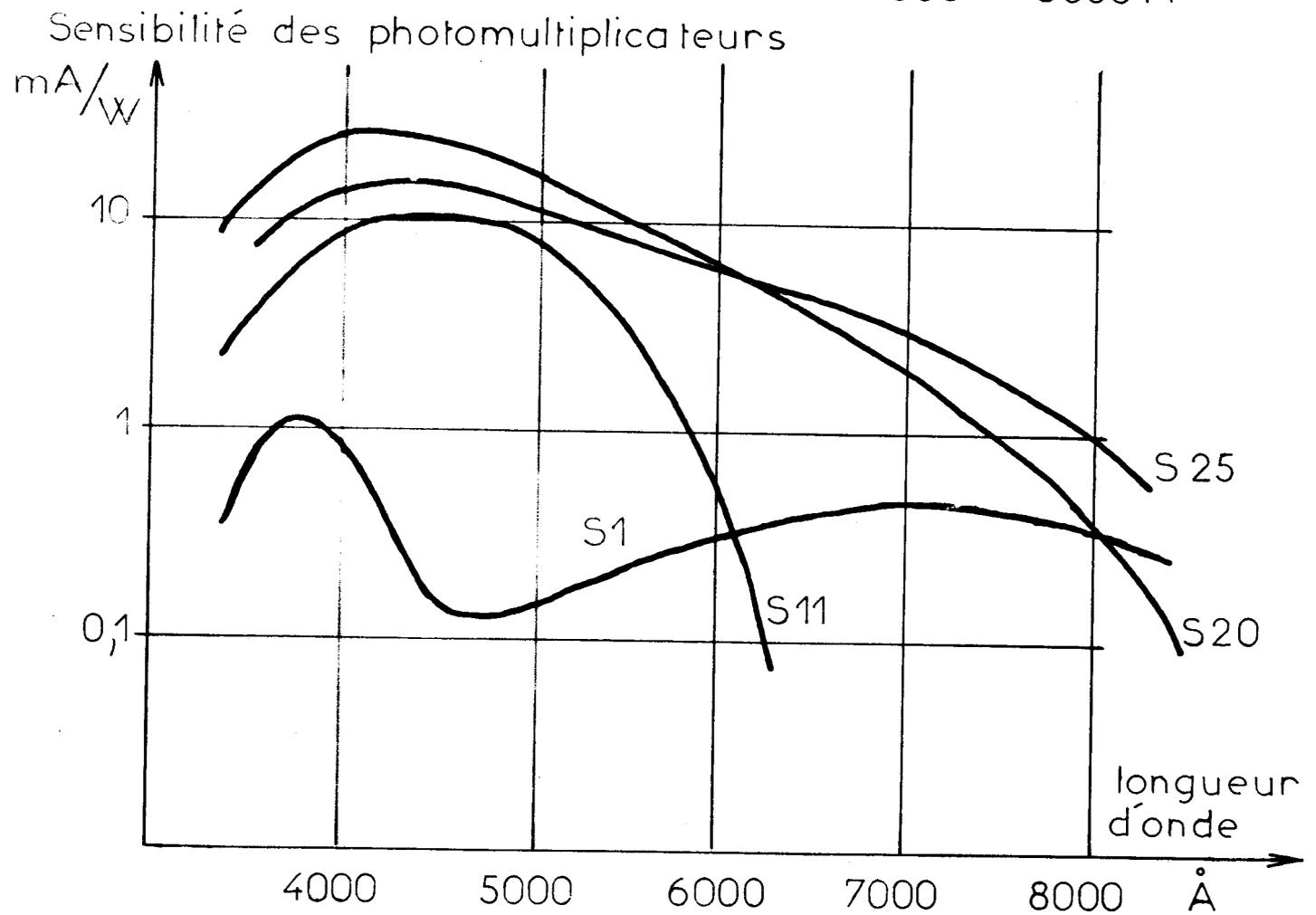
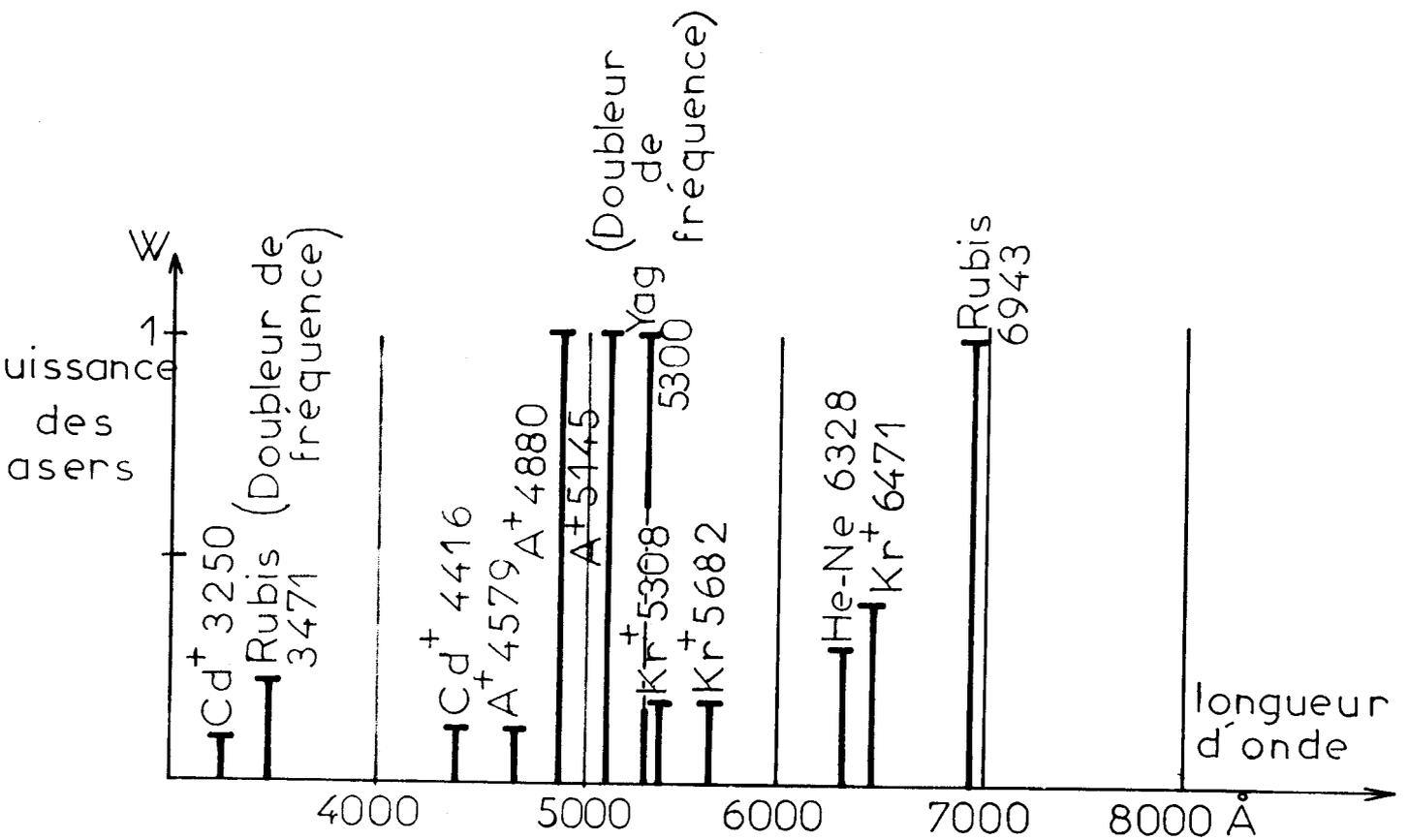


Fig. 4-1b

4. 1. 3. - DISPOSITIF EXPERIMENTAL - (fig. 4-1. 3)

Le photomultiplicateur est placé dans une enceinte isolée thermiquement par du polystyrène expansé, un ventilateur placé à l'intérieur brasse l'air desséché par de l'Actigel et refroidi par un échangeur de forme cylindrique rempli d'azote liquide. L'entrée de la lumière dans cette enceinte se fait à travers une fenêtre isolante constituée d'une cellule cylindrique à fenêtres planes soudées en verre, scellée après pompage et dégazage. Ce dispositif évite une perte de lumière et une mauvaise focalisation sur la couche photosensible dues au givrage de l'optique de transfert.

Autour de la photocathode sont disposés une bobine et un jeu de pièces polaires. Une alimentation continue permet le réglage du courant de la bobine de manière à optimiser le rapport signal/bruit et à éviter d'affaiblir le signal utile.

En pratique si on se limite à des études à moyenne résolution, le montage déflecteur seul, d'emploi facile, suffit très largement. Au contraire, si on recherche une résolution élevée sur des signaux faibles, on doit utiliser conjointement les deux méthodes, mais certaines précautions sont nécessaires. Il faut que l'équilibre thermique de la photocathode soit atteint avant d'enregistrer les spectrogrammes, sinon un glissement non négligeable de la ligne de base en rend l'exploitation difficile. Comme la température de l'air refroidi dépend du volume d'azote liquide dans l'échangeur, il faut veiller à y maintenir au moins un certain volume pour éviter une dérive en sens contraire, due à un réchauffement de la photocathode. Pour éviter ces dérives de la ligne de base, plusieurs thermocouples placés contre les différentes parties du montage contrôlent les écarts possibles de température.

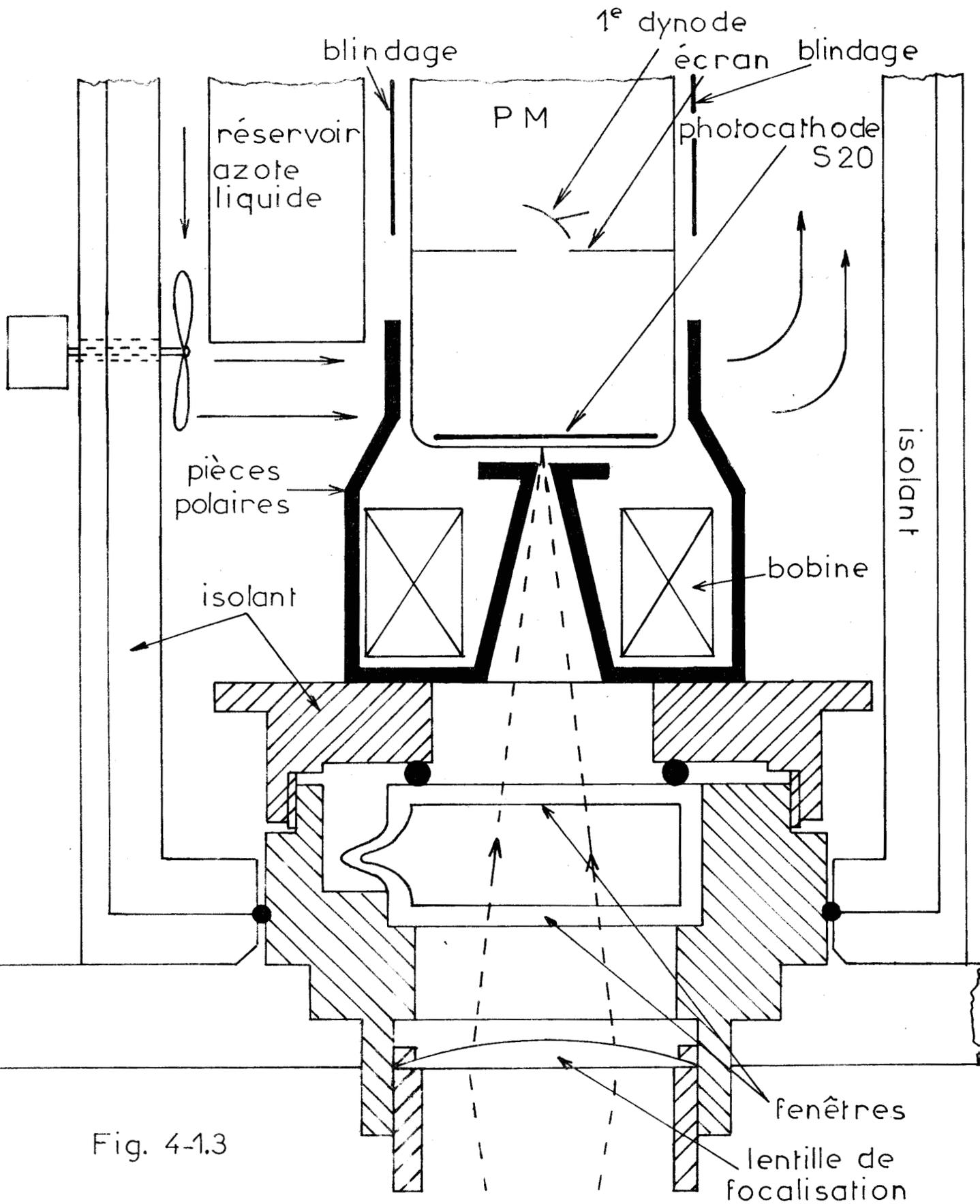


Fig. 4-1.3

Système de refroidissement et de striction magnétique du photomultiplicateur

4. 2. - AMPLIFICATION ET FILTRAGE -

4. 2. 1. - SPECTROMETRE A BALAYAGE LENT -

Le courant anodique du photomultiplicateur est mesuré grâce à un amplificateur à courant continu de haute gain et d'impédance d'entrée élevée, 10^6 à $10^8 \Omega$.

A l'entrée de l'amplificateur, des filtres R. C. peuvent être commutés afin d'obtenir les conditions optimales d'enregistrement imposées par la vitesse de balayage et par l'ouverture des fentes.

Le signal amplifié sortant sous une faible impédance 10^2 à $10^3 \Omega$, peut être transmis directement à un enregistreur potentiométrique classique, dont le défilement du papier est synchrone du balayage spectral.

4. 2. 2. - SPECTROMETRE A BALAYAGE RAPIDE -

On peut reprendre le montage précédemment décrit en utilisant une gamme différente de filtres R. C. et en injectant le signal à un oscilloscope conventionnel à tube cathodique rémanent, ou à un enregistreur potentiométrique à hautes performances.

Il nous a semblé souhaitable de modifier ce montage qui ne donne pas dans tous les cas d'excellents résultats : il déforme le profil des raies et il élimine mal les bruits de fréquences élevées.

L'amplificateur à faible gain conservé comme adaptateur d'impédance. A sa sortie, nous plaçons un filtre actif S. E. C. R. E. de type 10. 018. Ce filtre passe bas commutable par bonds entre 10 Hz et 100 Hz, atténue fortement tous les signaux de fréquences supérieures à la valeur choisie (fig. 4-2, 2a). La pente d'atténuation atteint 24 décibels par octave.

Ce dispositif dont la fig. 4-2, 2b représente le schéma de principe, élimine bien mieux les bruits de fréquences élevées que le simple circuit R. C. et évite la déformation des signaux.

Filtre actif passe-bas

courbe de réponse pour différentes
valeurs de la fréquence de coupure

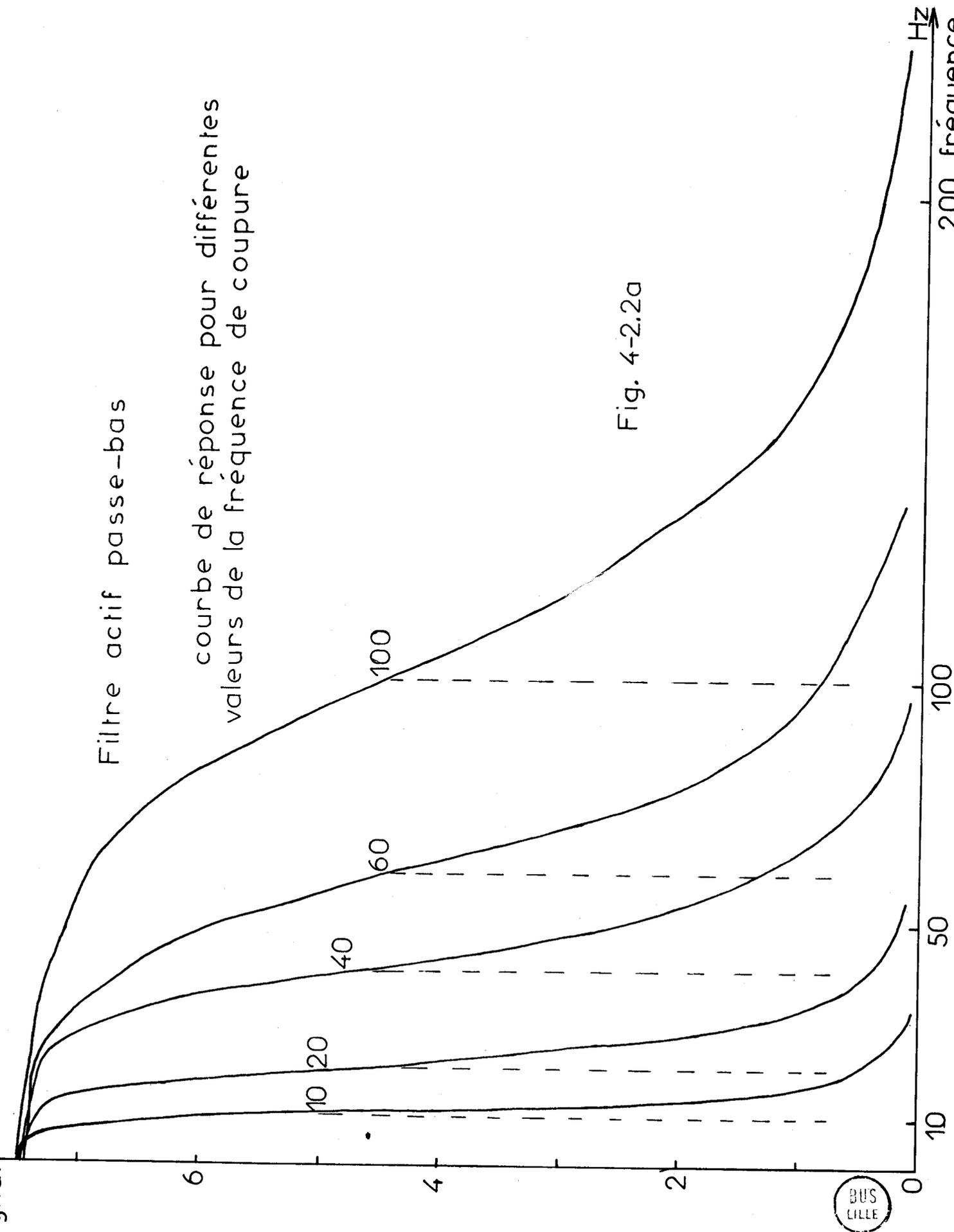


Fig. 4-2.2a

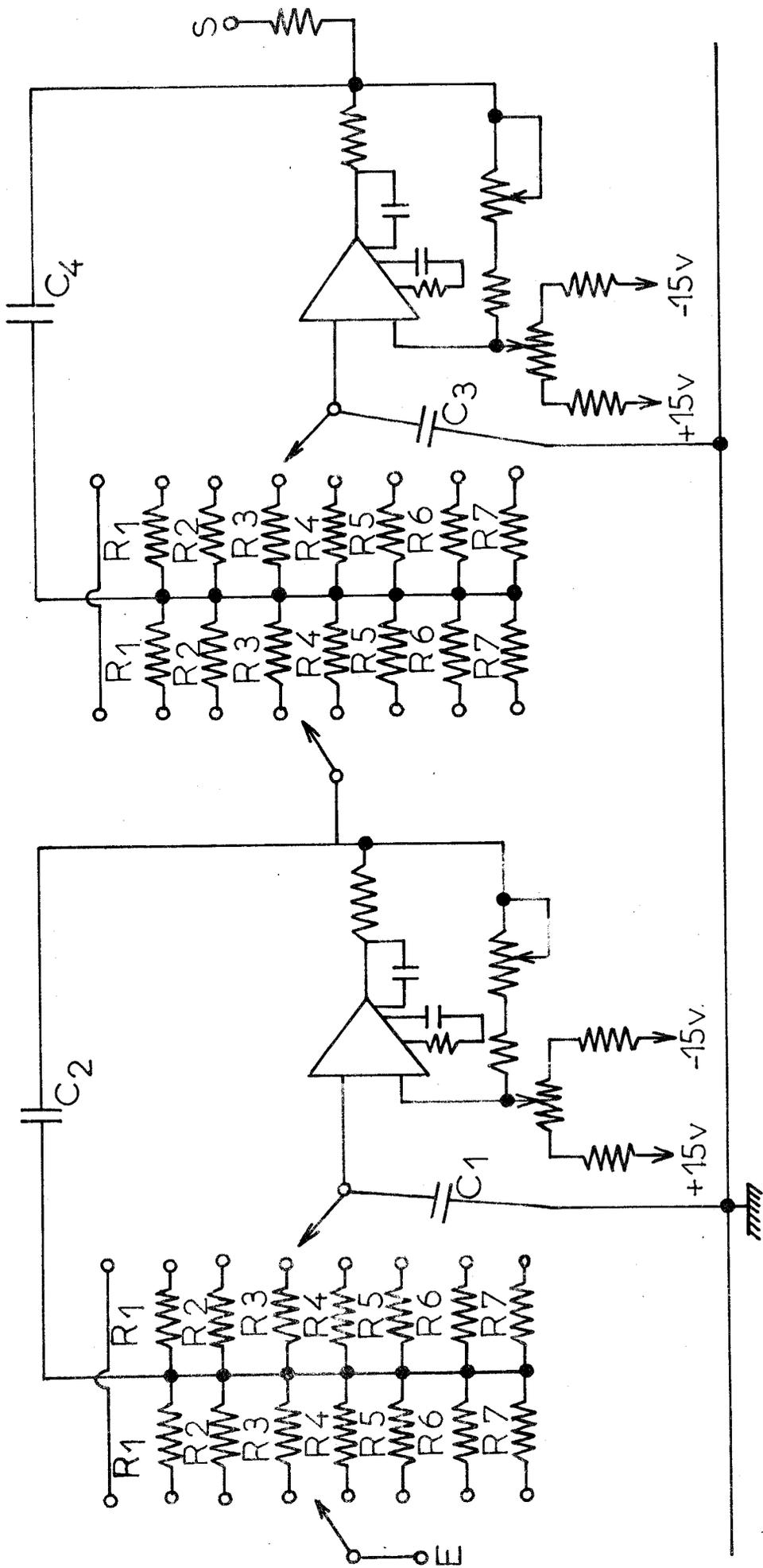


Schéma du filtre actif passe-bas commutable

Fig. 4-2.2b



TECHNIQUES DE VISUALISATION ET D'ENRE-
GISTREMENT ET DE MEMORISATION

Il nous a semblé nécessaire de mettre au point différentes techniques d'enregistrement, adaptées à l'utilisation courante de la spectrométrie rapide.

Le choix d'une came hélicoïdale symétrique pour le spectromètre rapide conduit à un balayage cyclique de la zone spectrale. Les explorations s'effectuent alternativement vers les grandes fréquences et vers les basses fréquences.

5. 1. - ETUDE DES GENERATEURS DE BALAYAGE HORIZONTAL
DES TRACTEURS DE COURBES -

5. 1. 1. - CAS DES OSCILLOSCOPES ET DES ENREGIS-
TREURS X. Y.

Deux montages peuvent être employés pour reproduire la linéarité du balayage sur le dispositif d'enregistrement, en assurant le déplacement horizontal synchrone du traceur, quelle que soit la vitesse d'exploration spectrale.

5. 1. 1. 1. - POTENTIOMETRES A ROTATION CON-
TINUE -

Un potentiomètre circulaire de grande précision, dont

Potentiomètre à rotation continue

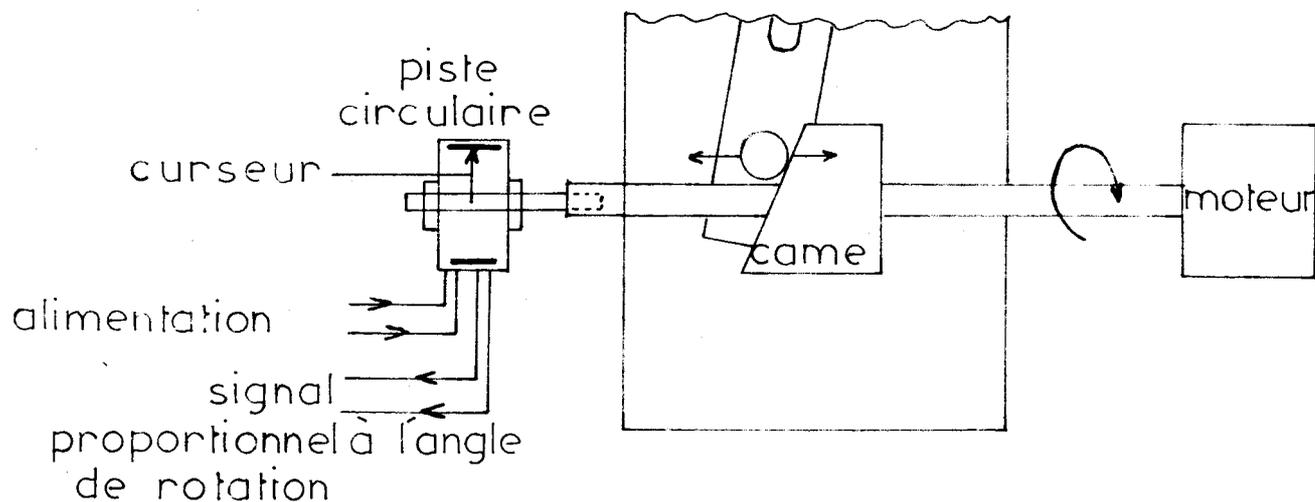


Schéma mécanique

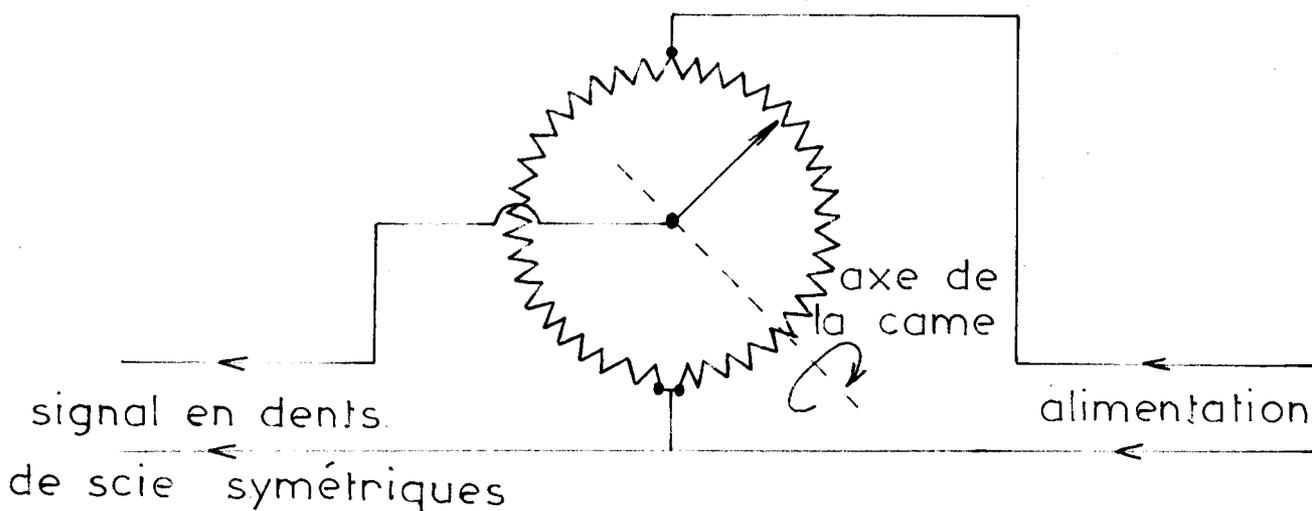


schéma électrique

Fig. 5-1.1.1



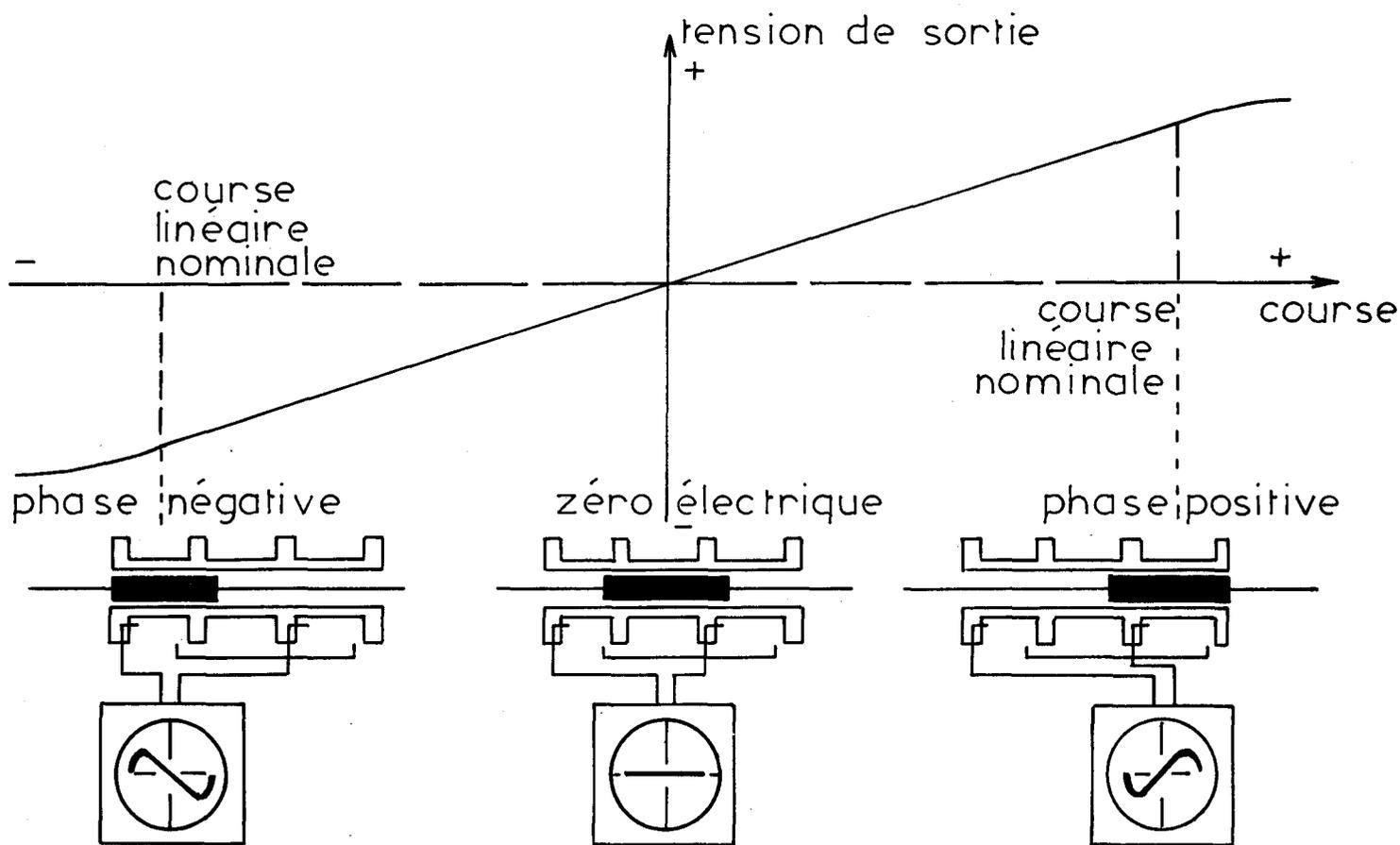
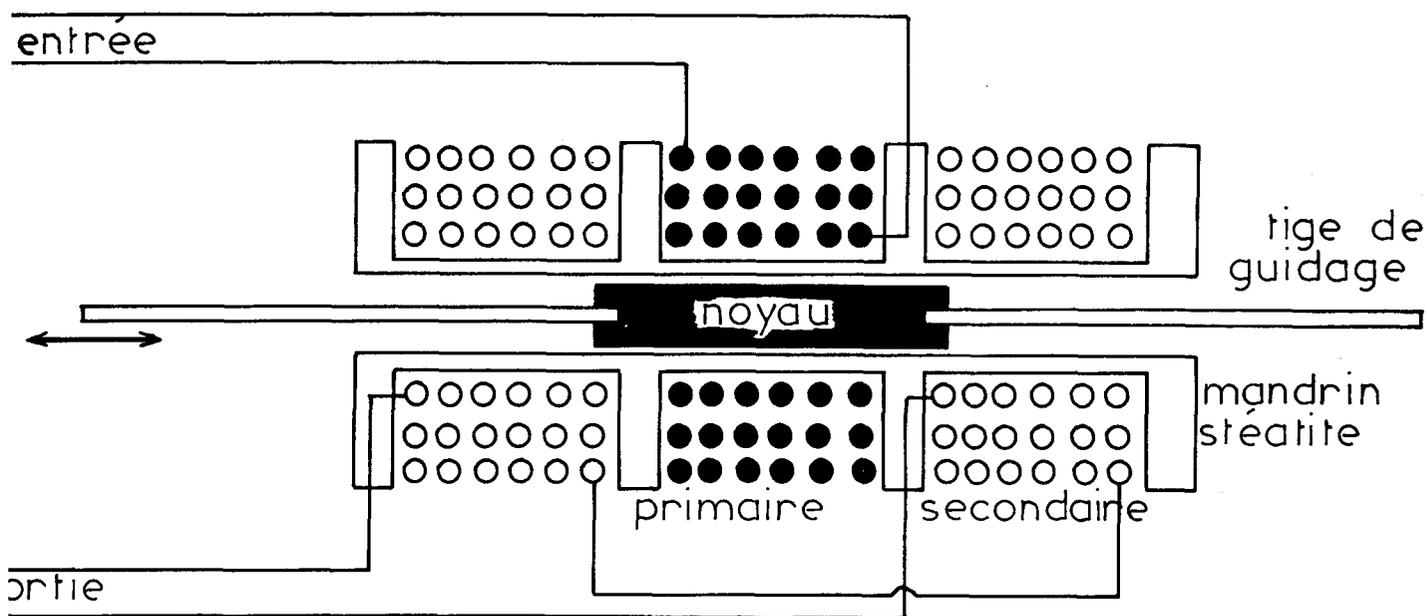
le curseur est solidaire de l'axe de la came de balayage, engendre un signal en dents de scie symétriques de demi-période égale au temps d'exploration de l'intervalle spectral (fig. 5-1. 11). Une résistance réglable de très faible valeur permet d'ajuster les deux plages de la piste du potentiomètre pour obtenir une parfaite superposition des spectres aller et retour.

5. 1. 1. 2. - CAPTEURS DE DEPLACEMENT -

Fonctionnant selon le principe du transformateur différentiel les capteurs de déplacement rectiligne du type CIMATRAN sont constitués par un enroulement primaire et par deux enroulements secondaires identiques et connectés en opposition, à l'intérieur desquels se déplace un noyau magnétique à haute perméabilité. Possédant un oscillateur et un démodulateur incorporés ils sont alimentés directement par une tension continue et délivrent une tension continue de sortie proportionnelle à l'amplitude de déplacement du noyau. (fig. 5-1. 12a) Deux tiges emmanchées à chaque extrémité du noyau permettent le guidage de celui-ci en glissant à travers deux embouts en rilsan. En pratique, le corps du capteur est fixé au bâti de l'équipage mobile (fig. 5-1. 12b) tandis que le noyau, rendu solidaire du chariot entraînant la barre cosécante par l'une de ces tiges, suit le balayage du monochromateur en délivrant une tension continue proportionnelle à l'écart en nombre d'onde à partir d'une origine choisie.

5. 1. 1. 3. - COMPARAISON DES DEUX DISPOSITIFS DE SYNCHRONISATION -

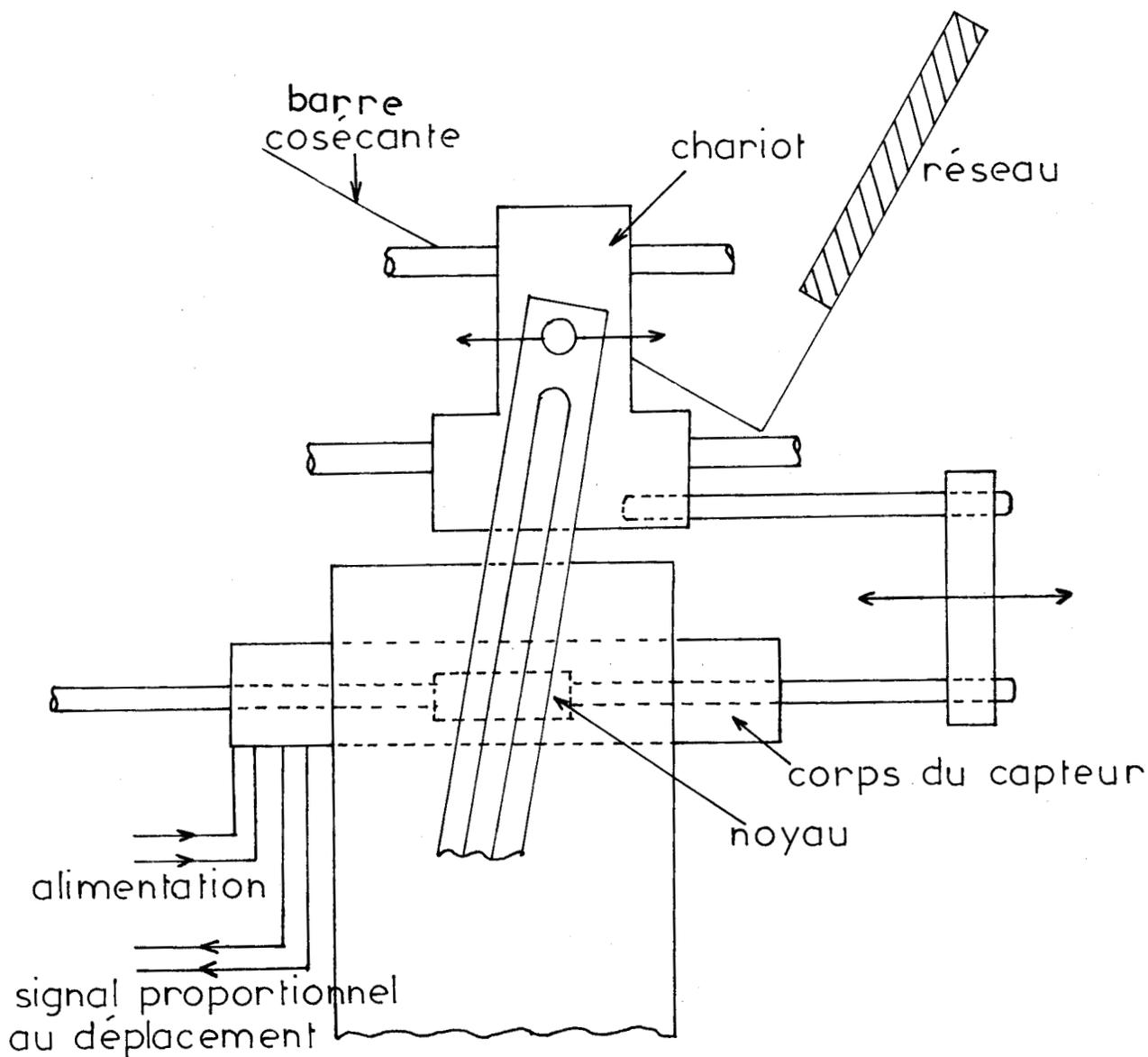
Le premier dispositif fournit un signal en dents de scie d'amplitude constante quelle que soit la largeur de l'intervalle spectral exploré. Il permet la synchronisation X de l'oscilloscope en couvrant totalement l'écran pour tous les rapports du bras de levier du mécanisme de balayage. Ce dispositif est très utile lorsque,



CAPTEUR DE DEPLACEMENT

Fig. 5-1.2 a





Montage du capteur de déplacement

Fig. 5-1.1.2 b



au cours de l'évolution d'un spectre, il est nécessaire d'en observer une partie à résolution plus élevée, puis de revenir sans perdre la synchronisation à la gamme la plus large. Si une mesure de fréquence est nécessaire, la superposition au spectre de raies connues est obligatoire pour fixer l'échelle des nombres d'ondes. Le deuxième dispositif délivre un signal en dents de scie dont l'amplitude est proportionnelle à la largeur de la bande spectrale observée. Ce montage conservant la même échelle en nombres d'ondes, quel que soit le rapport du mécanisme de balayage, s'avère intéressant dans le cas de mesure de fréquences réalisée avec l'enregistreur XY.

5. 1. 2. - CAS DES ENREGISTREURS A DIAGRAMME DEROULANT -

Il faut réaliser un déroulement du papier enregistreur ou de la bande magnétique aussi régulier que possible et proportionnel à la vitesse de balayage, pour déterminer avec une grande précision la fréquence des différentes raies observées et obtenir une parfaite reproductibilité des spectres. La méthode la plus courante est d'assurer le défilement du papier et le balayage du spectromètre par deux moteurs synchrones, le choix respectif des vitesses se faisant par une combinaison de différents rapports de pignons. Une méthode plus récente mise au point par CODERG, consiste à réaliser la rotation des réseaux et l'avance du papier par deux moteurs pas à pas commandés, à partir du même générateur d'impulsions, par des diviseurs de fréquence de rapports variables. L'échelle des abscisses est graduée en nombre d'onde par des repères tracés en marge des spectres, à chaque tour de la vis micrométrique du mécanisme de balayage, à l'aide d'une électroplume.

5. 2. - LES DIFFERENTS ENREGISTREURS EMPLOYES -

5. 2. 1. - L'OSCILLOSCOPE A MEMOIRE -

L'oscilloscope TEKTRONIX type 564 utilisé est équipé d'un tube cathodique spécialement conçu pour mémoriser des formes d'onde. Un signal mis en mémoire peut être conservé sur l'écran très longtemps après avoir été appliqué à l'entrée de l'oscilloscope ce qui présente des avantages tant pour l'observation que pour la photographie.

L'écran est divisible verticalement en deux parties, chacune pouvant être utilisée en mémoire ou non. Il est ainsi possible de comparer, à un spectre de référence mis en mémoire sur une moitié de l'écran, les spectres étudiés que l'on fait apparaître sans mise en mémoire sur l'autre moitié. Chaque moitié d'écran possède son propre dispositif d'effacement pour l'utilisation en mémoire.

Le signal issu du photomultiplicateur après amplification et filtrage est appliqué aux bornes d'entrée de l'amplificateur de déviation verticale de l'oscilloscope.

La base de temps horizontale incorporée à l'oscilloscope n'est pas utilisée. L'amplificateur de déflexion horizontale est alimenté par le montage potentiométrique à rotation continue ou par le montage à capteur de déplacement associé à un amplificateur intermédiaire à gain variable.

Une came, solidaire du mécanisme de balayage, peut provoquer à chaque extrémité de l'exploration spectrale, un contact électrique bref qui déclenche le mécanisme d'effacement de la mémoire.

5. 2. 2. - ENREGISTREUR POTENTIOMETRIQUE X. Y. -

Nous utilisons un enregistreur XY HEWLETT PACKARD type 7004 A qui est un traceur de courbes de grande surface

dont la vitesse d'inscription peut atteindre 75 cm/sec. Il est constitué par deux servo-mécanismes indépendants, du type potentiométrique, qui provoquent le mouvement de la plume dans deux directions perpendiculaires.

Les variations de tension appliquées aux entrées X et Y se traduisent par le déplacement d'un bras (X) le long duquel glisse la plume (Y).

Ce montage nous permet d'enregistrer un grand nombre de spectres superposés sur le même papier. Si le milieu réactionnel évolue, les modifications spectrales sont aussitôt repérables et mesurables.

Il suffit pour obtenir une série de spectres superposés de déclencher, à chaque extrémité de balayage, un dispositif de décalage par bonds le long de l'axe des Y.

5. 2. 3. - ENREGISTREUR GALVANOMETRIQUE A PLUME CHAUFFANTE -

Le TELCOGRAPH ED 12 employé est un enregistreur sur papier thermosensible du type galvanométrique à cadre mobile. Sa grande vitesse de réponse lui permet d'enregistrer des fréquences allant de 0 à 200 Hz. Son dispositif d'écriture à plume chauffante donne immédiatement un tracé parfaitement contrasté.

Cet appareil est conçu avec deux vitesses de défilement du papier :

- l'une lente de 5 mm/sec.
- l'autre rapide de 50 mm/sec.

Il nous a semblé utile de modifier le montage en remplaçant le moteur synchrone d'origine par un moteur pas à pas alimenté par le même générateur que celui du mécanisme de balayage.

Cette modification nous permet d'adapter la vitesse de défilement du papier à celle de l'évolution du phénomène.

5.3. - TECHNIQUES DE MEMORISATION -

Le stockage des informations peut se faire de différentes manières. La méthode que nous utilisons la plus couramment pour les phénomènes chimiques évoluant lentement consiste à superposer sur le même papier une série de spectres, au moyen de l'enregistreur XY potentiométrique décrit ci-dessus.

Pour les réactions rapides comme il est nécessaire d'enregistrer un grand nombre d'informations, nous employons soit l'enregistrement sur papier, à l'aide de l'enregistreur galvanométrique très rapide, soit la cinématographie des spectres visualisés sur l'écran d'un oscilloscope à mémoire. Dans ce dernier cas, nous utilisons une caméra Beaulieu R. 16, dont le viseur reflex rend commode le cadrage et la mise au point. Elle est employée en appareil photographique à répétition grâce à un mécanisme de prises de vues image par image.

Une came solidaire du mécanisme de balayage commande pour chaque spectre un déclencheur électro-magnétique. Celui-ci manoeuvre à chaque fin de balayage le poussoir qui déclenche le fonctionnement de l'obturateur et l'avance du film " vue par vue ". Ce déclenchement précède d'une fraction de seconde l'effacement automatique de la mémoire (asservi à une autre came).

Un cas possible est celui des phénomènes à évolution aléatoire qui oblige à enregistrer un très grand nombre de spectres identiques avant la période intéressante. Pour faciliter le dépouillement et le classement des spectres dignes d'intérêt ainsi que pour réduire la consommation de film ou de papier, on peut enregistrer directement le signal sur un ruban magnétique. La bande de fréquences utile étant trop basse pour un magnétophone courant, nous effectuons une modulation d'amplitude d'une porteuse sinusoïdale à 5 KHz par le signal. Cette zone de fréquences correspond aux conditions optimales d'enregistrement et de reproduction magnétique. Il faut alors, pour exploiter les informations à la lecture

de la bande, décoder le signal, visualiser les spectrogrammes à l'aide de l'oscilloscope et ne photographier que ceux qui semblent utiles. (fig. 5-3)

Enfin, dans le cas de spectres non évolutifs dont le rapport signal/bruit est très défavorable, ce qui rend difficile l'exploitation immédiate des données fournies, il est possible d'enregistrer successivement un grand nombre de spectres du même phénomène. Si n est le nombre total de spectrogrammes équivalents, on améliore le rapport signal/bruit d'un facteur égal à \sqrt{n} en employant une technique dite " d'échantillonnage " ou " d'accumulation de données ". La mise en mémoire temporaire des spectres sur bande magnétique s'avère très précieuse, car elle permet d'éliminer facilement les spectres aberrants, dus à des perturbations accidentelles de l'échantillon, avant traitement de l'information.

Montage pour enregistrement magnétique des spectres

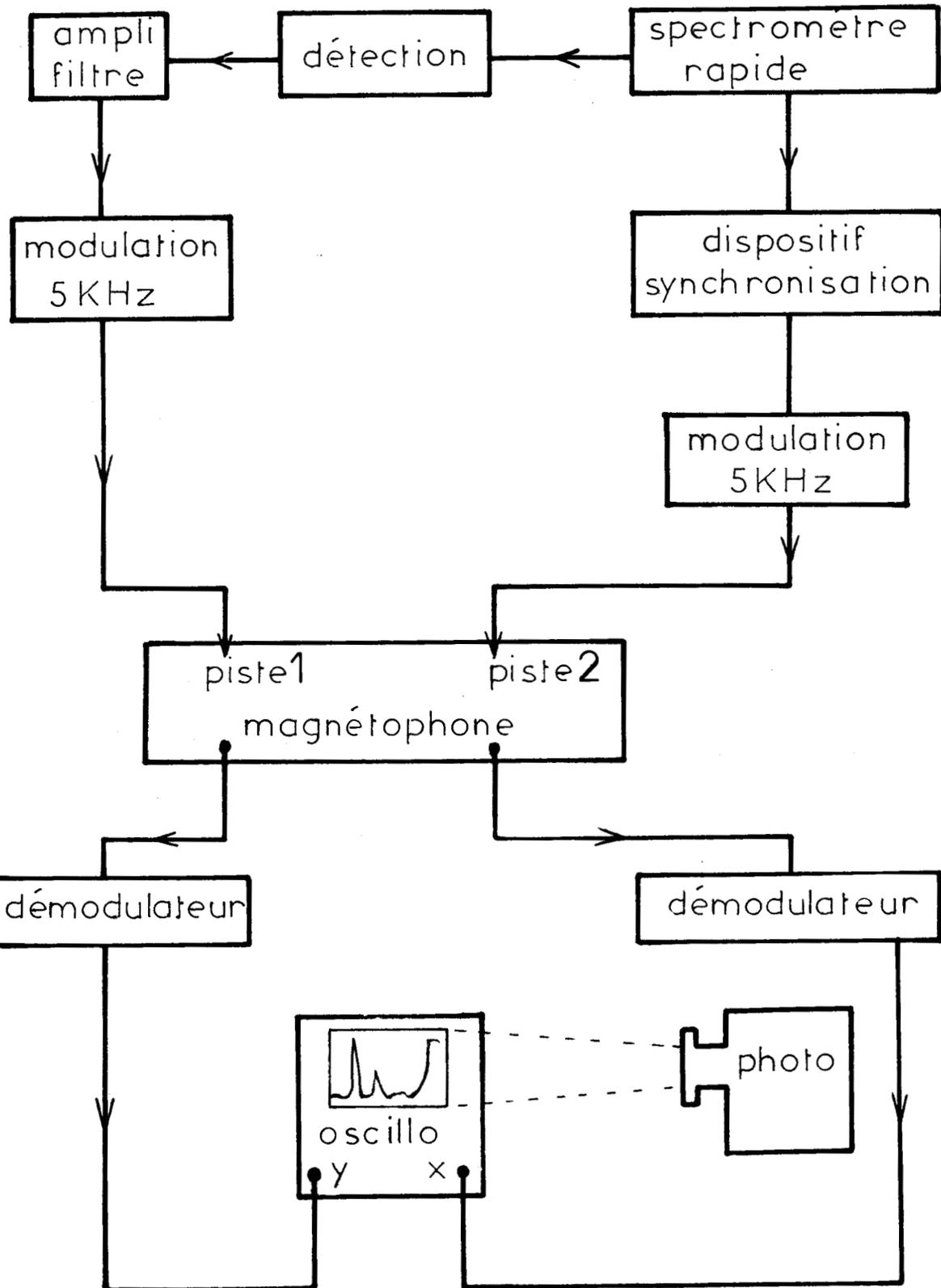


Fig: 5.3

SECONDE PARTIE

TRANSFORMATIONS PHYSICOCHIMIQUES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Introduction

Les exemples de transformations physicochimiques en fonction de la température, présentés dans cette seconde partie, ont pour but essentiel de montrer qu'un certain nombre de problèmes structuraux ou chimiques peuvent être étudiés facilement, soit par spectrométrie Raman conventionnelle, soit par spectrométrie Raman-Rapide.

Différents types de phénomènes peuvent être ainsi traités :

- Etude des liaisons interatomiques -

- . la détermination des constantes d'anharmonicité (chlore et chlorure de brome)
- . la mise en évidence d'effets isotopiques (tétra-chlorures d'éléments de la famille du carbone, chlorure de brome)
- . la vérification de couplage résonnant (ammoniac)

- Analyse fonctionnelle -

- . la détermination de fréquences de vibration caractéristiques de groupements fonctionnels (chlorosulfate alcalins)
- . études d'isomères (succinonitrile).

- Analyse qualitative -

- . l'identification des composants d'un mélange et l'attribution des raies (fluorobromures de silicium).

- Analyse quantitative -

- . la relation linéaire qui relie la concentration et l'intensité des raies permet la détermination de constante d'équilibre et de déplacement d'équilibre (mélanges d'halogénures mercuriques).

- Cinétique chimique -

- . calcul des constantes de vitesse et de l'énergie d'activation par des mesures quasi-continues sans prélèvement (\propto bromuration de l'acide acétique)
- . évolution des structures et des concentrations au cours de réactions chimiques.

- Détermination des structures -

- . étude des intensités et des modifications spectrales au cours d'un changement d'état physique (gaz \rightleftharpoons liquide \rightleftharpoons solide) ou de changement de phase solide \rightleftharpoons solide
- . mouvements moléculaires dans les phases condensées.

L'attribution des raies est possible en observant :

- le taux de dépolarisation en fonction de l'orientation du cristal
- les levées de dégénérescence
- les effets de site
- les couplages intermoléculaires
- les structures fines grâce à la haute résolution obtenue à basse température
- le glissement en fréquence et la variation de la largeur des raies en fonction de la température.

ETUDE DES LIAISONS INTERATOMIQUES

Nous commencerons par décrire quelques applications qui peuvent être traitées par la technique conventionnelle à haute résolution et à température variable, mais n'exigent pas en principe de technique rapide.

1. 1. - ETUDE DES BANDES CHAUDES DE VIBRATION - APPLI- CATION AU CHLORE ET AU CHLORURE DE BROME -

Nous avons remarqué que les spectres du chlore obtenus à la température ambiante étaient différents de ceux obtenus à basse température. Les raies Raman des molécules $^{35}\text{Cl}_2$, $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ et $^{37}\text{Cl}_2$ sont accompagnées de composantes de faible intensité qui disparaissent à basse température. (21)

L'hypothèse la plus vraisemblable est d'admettre que ces composantes sont dues à l'anharmonicité des molécules. (22)
Pour la commodité de l'exposé, nous rappellerons brièvement quelques notions théoriques sur l'oscillateur harmonique et anharmonique. (23)

1. 1. 1. - OSCILLATEUR HARMONIQUE -

En première approximation, la molécule diatomique peut être considérée comme un système de deux particules distantes d'une longueur q_0 et reliées entre elles par un ressort, qui vibre harmoniquement quand la molécule est excitée. Les vibra-

tions d'une molécule résultent seulement de petites élongations de la liaison, autour de la position d'équilibre. Dans ces conditions, on peut calculer les valeurs permises de l'énergie E, caractérisées par le nombre quantique de vibrations v. Les énergies de ces niveaux exprimées en nombre d'onde sont données par l'expression :

$$G_v = \frac{E_v}{h C} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2 \pi C} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

avec k = constante de force, μ masse réduite.

$$v = 0, 1, 2, \dots$$

En fonction du nombre d'onde de vibration

$$\omega = \frac{1}{2 \pi C} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{on obtient :}$$

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

Les niveaux d'énergie de vibration de la molécule sont également espacés. La valeur de l'écart est une propriété de la molécule :

$$\Delta G = G_{(v+1)} - G_v = \omega$$

La molécule vibrante ne peut interagir avec la radiation électro-magnétique en donnant l'effet Raman que si une variation du tenseur de polarisabilité accompagne la vibration moléculaire. De plus, les règles de sélection limitent les sauts à des variations $\Delta v = \pm 1$.

Comme toutes les variations d'énergie sont identiques, la raie Raman, stokes ou antistokes, est unique et résulte de la superposition des différentes transitions (fig. 1-1).

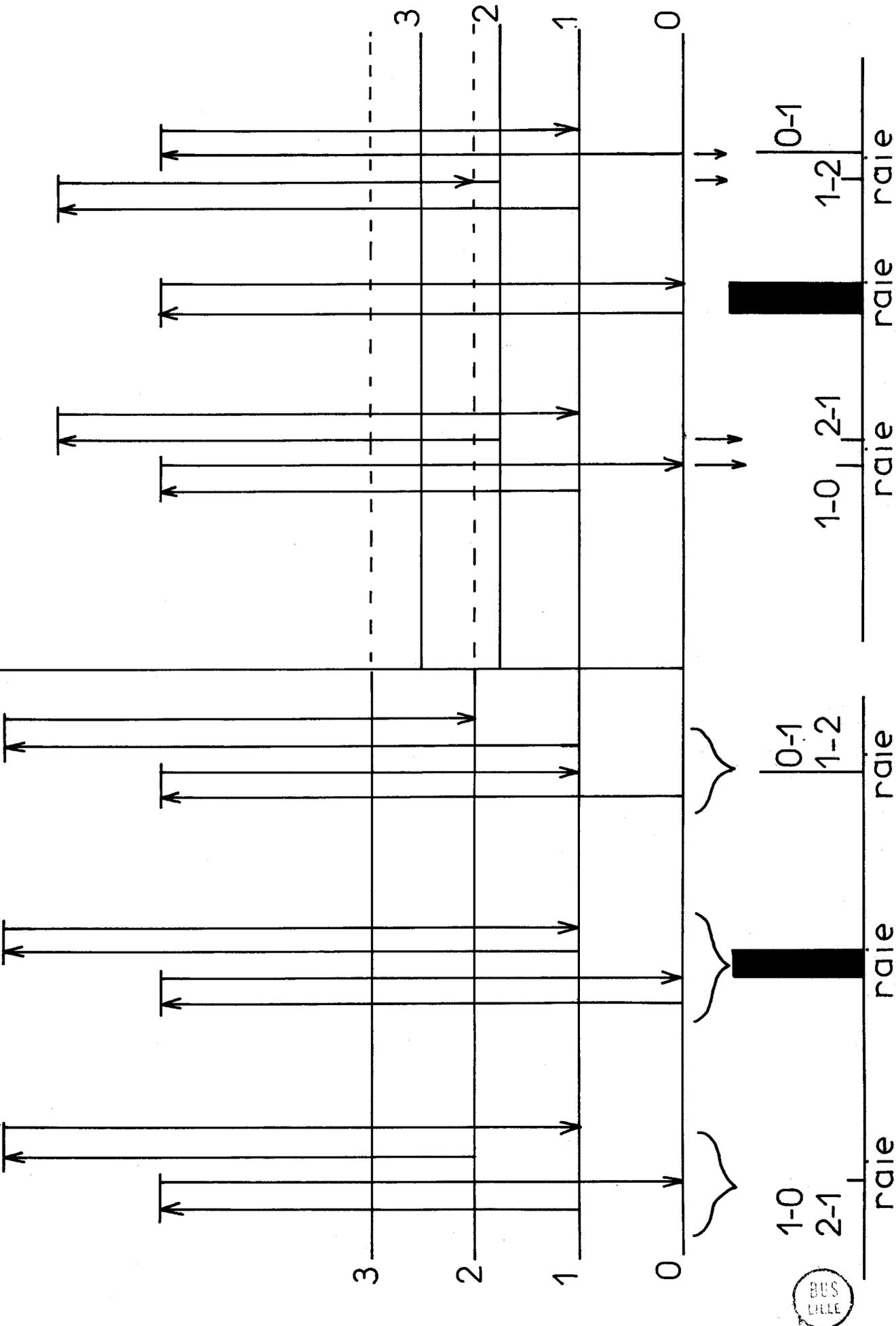
1. 1. 2. - OSCILLATEUR ANHARMONIQUE -

L'expression de l'oscillateur $U = \frac{1}{2} kq^2$ est seulement une représentation approximative de la fonction énergie potentielle. L'expérience montre que les niveaux d'énergie ne sont pas équidistants. Il faut donc ajouter un terme supplémentaire au développement

Fig:1-1

Oscillateur
anharmonique

Oscillateur
harmonique



Anti-STOKES, RAYLEIGH, STOKES Anti-STOKES, RAYLEIGH, STOKES

en série de Mac-Laurin pour obtenir une meilleure approximation de l'énergie potentielle au voisinage du minimum :

$$U = \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2 U}{dq^2} \right)_{q=0} q^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3 U}{dq^3} \right)_{q=0} q^3 + \dots$$

On reporte cette expression du potentiel dans l'équation de Schrödinger pour en déduire les niveaux d'énergie parmi correspondant aux différents états de l'oscillateur anharmonique.

On peut écrire :

$$G_v = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

avec :

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{k_e}{\mu}}$$

$$k_e = \left(\frac{d^2 U}{dq^2} \right)_{q=0}$$

L'énergie correspondant à l'état fondamental est égale à :

$$G_0 = \frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e x_e$$

On calcule la dérivée première de la fonction d'énergie de vibration :

$$\begin{aligned} \Delta G_{\left(v + \frac{1}{2}\right)} &= G_{(v+1)} - G_v \\ &= \omega_e - 2 \omega_e x_e - 2 \omega_e x_e v \end{aligned}$$

Elle représente l'écart entre deux niveaux d'énergie de vibration. La transition correspondant à deux niveaux contigus est fonction du nombre quantique de l'état initial.

La dérivée seconde est égale à :

$$\Delta^2 G_{(v+1)} = \Delta G_{\left(v + \frac{3}{2}\right)} - \Delta G_{\left(v + \frac{1}{2}\right)} = -2 \omega_e x_e$$

$\omega_e x_e$ est appelé constante d'anharmonicité de la molécule. On en déduit qu'il y aura un resserrement progressif des niveaux en fonction de v . Les écarts n'étant plus identiques, au lieu

d'avoir superposition des différentes composantes comme dans le cas de l'oscillateur harmonique, on observera des composantes distinctes (fig. 1-1). Comme les écarts diminuent pour les niveaux élevés, il y aura un décalage des " bandes chaudes " vers les basses fréquences.

1. 1. 3. - OBSERVATION DES TRANSITIONS ELEVEES DANS LES SPECTRES DU CHLORE ET DU CHLORURE DE BROME -

Nous avons observé pour les raies stokes (fig. 1-1. 3a) et antistokes (fig. 1-1. 3b) des trois molécules de chlore, un grand nombre de composantes que nous attribuons comme suit :

Molécules	$^{35}\text{Cl}_2$	$^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$	$^{37}\text{Cl}_2$
transitions stokes			
$\nu_0 \longrightarrow \nu_1 \quad \text{cm}^{-1}$	545, 5	538, 4	530, 8
$\nu_1 \longrightarrow \nu_2$	540, 2	533, 1	525, 6
$\nu_2 \longrightarrow \nu_3$	534, 9	527, 7	520, 4
antistokes			
$\nu_1 \longrightarrow \nu_0$	- 545, 4	- 537, 9	- 530, 0
$\nu_2 \longrightarrow \nu_1$	- 539, 9	- 532, 3	- 524, 6

Pour les quatre molécules de chlorure de brome, nous n'obtenons que les transitions $\nu_0 \longrightarrow \nu_1$ et $\nu_1 \longrightarrow \nu_2$ (fig. 1-1. 3c). L'observation est rendue délicate par la largeur anormalement élevée des raies ($2,0 \text{ cm}^{-1}$). STAMMREICH explique ce phénomène par un élargissement du niveau d'énergie de vibration du chlorure de brome dû au brome (24).

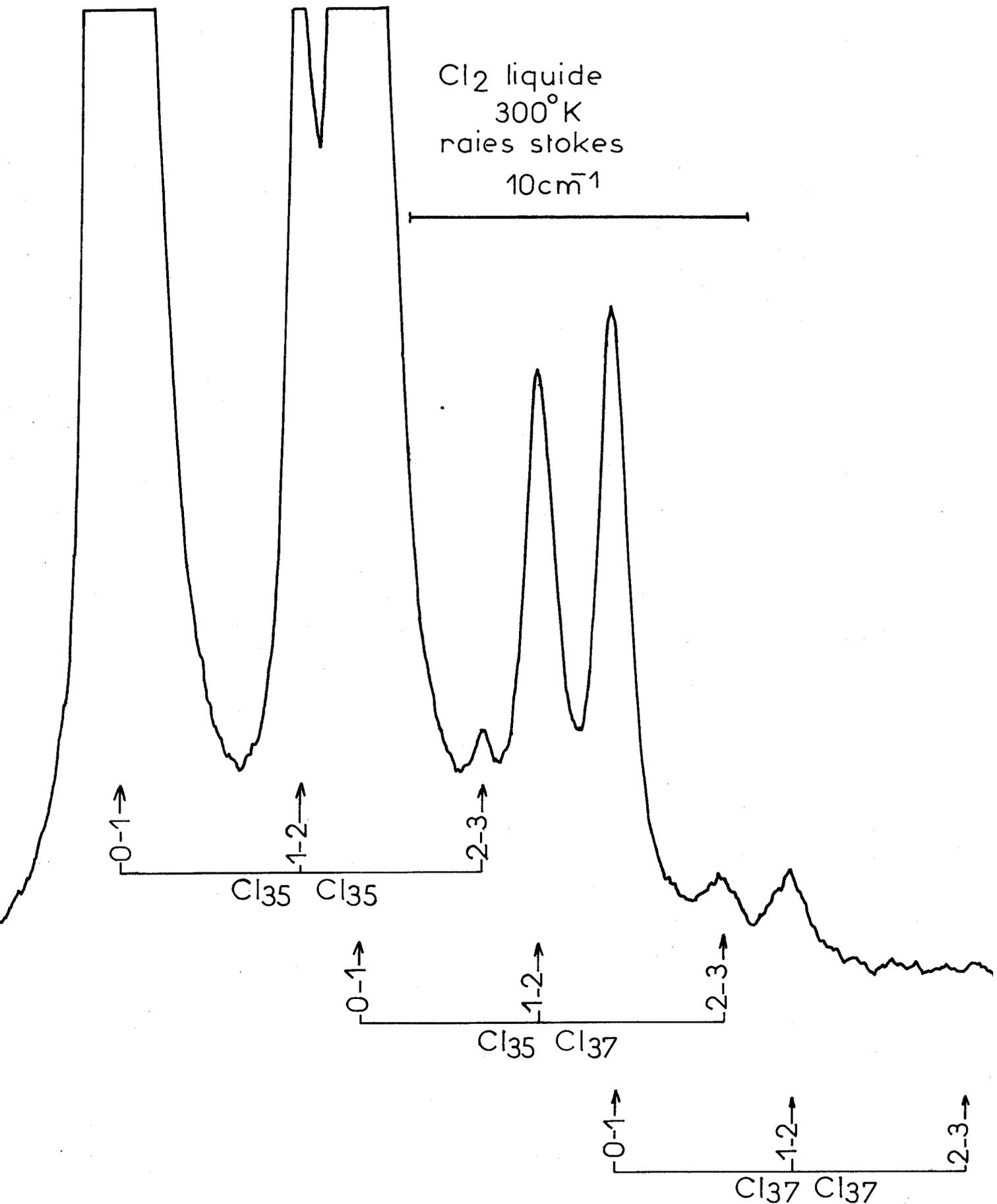


Fig: 1-1.3a



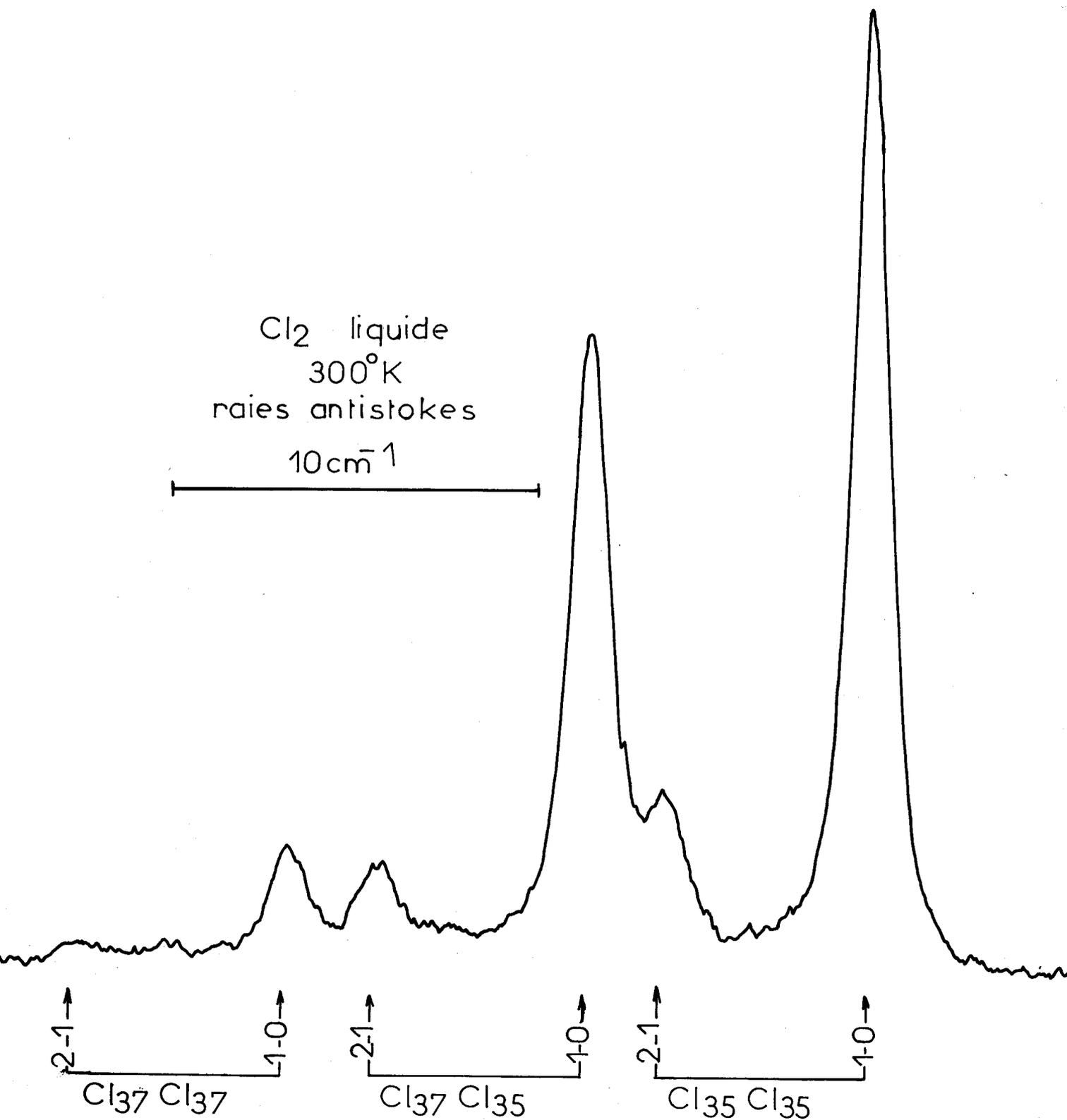


Fig: 1-13b



Nos mesures sont reportées dans le tableau suivant :

Molécules transitions stokes	$^{35}\text{Cl}^{79}\text{Br}$	$^{35}\text{Cl}^{81}\text{Br}$	$^{37}\text{Cl}^{79}\text{Br}$	$^{37}\text{Cl}^{81}\text{Br}$
$\nu_0 \longrightarrow \nu_1$ cm^{-1}	433,8	432,4	425,6	424,2
$\nu_1 \longrightarrow \nu_2$	430,4	429,9	422,2	420,6

Nous en déduisons le coefficient d'anharmonicité $\omega_e x_e$ de ces molécules :

Pour le chlore $\omega_e x_e = 2,6 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$

Pour le chlorure de brome $\omega_e x_e = 1,7 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$

La comparaison de ces résultats avec les valeurs de $\omega_e x_e$ données dans les tables de constantes montre que nos valeurs sont environ moitié de celles déterminées de manière indirectes à partir des spectres U. V. Comme nos mesures donnent directement les écarts entre les premiers niveaux, sans aucune ambiguïté sur la transition concernée, elles nous semblent préférables.

1. 1. 4. - ETUDE DE L'INTENSITE DES BANDES CHAUDES -

L'intensité des raies Raman est directement liée à la distribution thermique de Boltzmann :

$$\frac{N_{\nu+1}}{N_{\nu}} = e^{\frac{-\Delta E}{kT}}$$

avec - $N_{\nu+1}$ et N_{ν} : les nombres de molécules respectivement sur les niveaux $\nu+1$ et ν

- ΔE : variation d'énergie quand on passe du niveau ν au niveau $\nu+1$.

- T : la température absolue de l'échantillon.

Dans cette étude, nous n'envisagerons que des raies de nombres d'ondes très voisins et il est donc possible en première approximation de considérer le terme $\bar{\nu}^4$ comme constant. Le peuplement sur un niveau donné dépendra de deux variables ΔE et T .

1. 1. 4. 1. - INFLUENCE DE ΔE -

Comme le nombre de molécules se trouvant sur les niveaux supérieurs décroît exponentiellement avec ΔE , le phénomène étudié ne sera observable à la température ordinaire que si le peuplement, par agitation thermique, d'un niveau excité est suffisamment important (fig. 1-1. 4. 1).

Pratiquement, seules les molécules suffisamment lourdes et peu dissymétriques ayant le premier niveau excité inférieur à 800 cm^{-1} sont observables. Mais cela est très difficilement compatible avec le coefficient d'anharmonicité qui doit être le plus grand possible, ce coefficient croît avec la dissymétrie de la molécule.

Valeurs tirées des tables de "Spectra of Diatomic Molecules" (23)

Molécules	$\bar{\nu} \text{ cm}^{-1}$	$\omega_e x_e \text{ cm}^{-1}$
I^2	214	0,61
Br^2	323	1,07
Cl^2	548	4,0
BrCl	430	2,9
HI	2 165	38,05
HBr	2 455	45,21
HCl	2 800	52,05

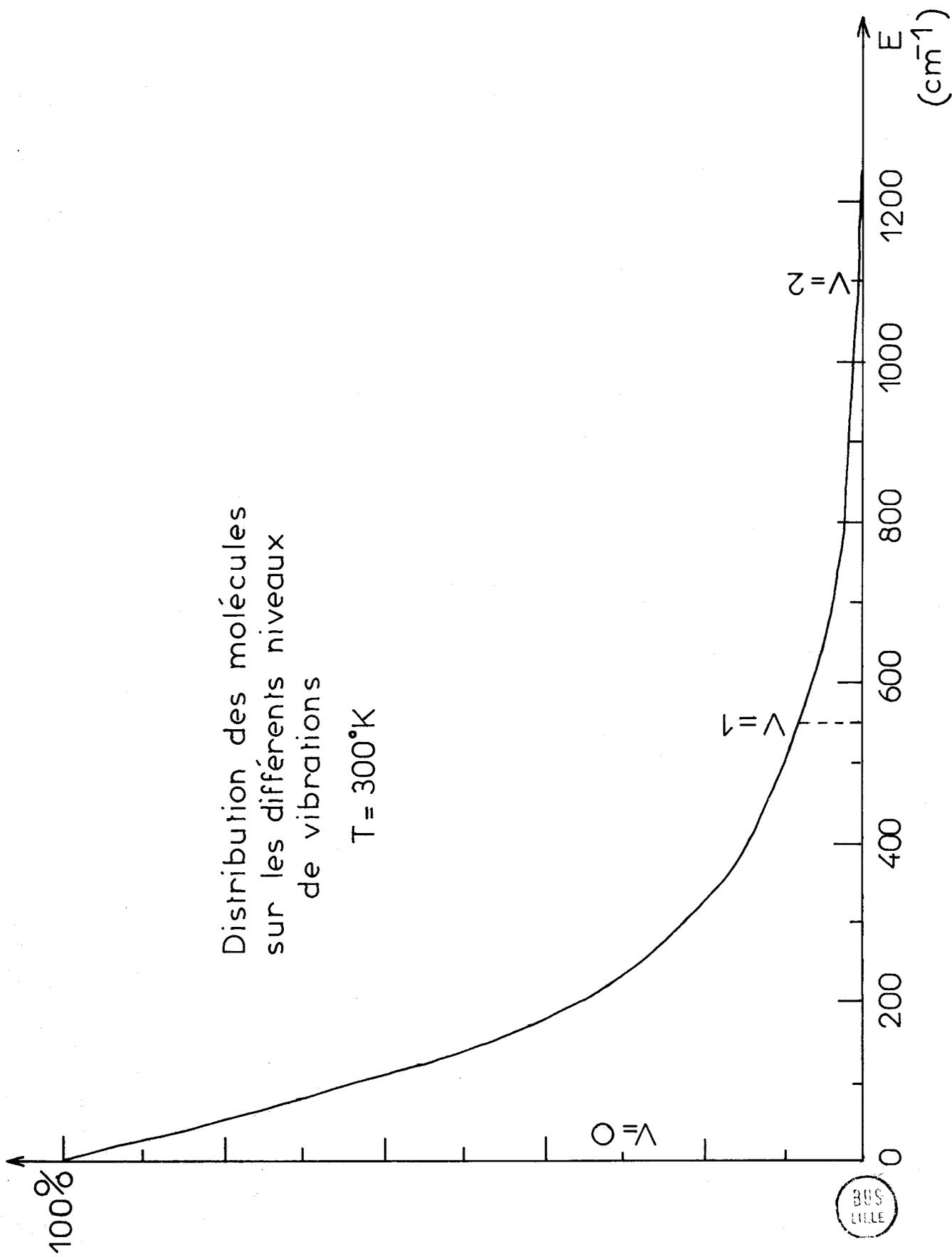


Fig:1-141

Le chlore est un excellent compromis entre ΔE et $\omega_e \times_e$. De plus la finesse exceptionnelle des raies ($1,4 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ à la température ordinaire) nous permet la séparation des différentes composantes à condition d'utiliser un spectromètre suffisamment dispersif et une source de grande puissance. Nous avons employé le spectromètre CODERG décrit précédemment. La source utilisée est le laser à gaz Krypton ionisé CRL 52 de 300 mW de puissance dans la raie 647,1 nm.

Dans le cas du chlorure de brome, nous sommes à la limite du compromis malgré la faible valeur de ΔE .

1. 1. 4. 2. - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE -

Quand on abaisse la température, la population des niveaux supérieurs décroît exponentiellement et devient rapidement négligeable (fig. 1-1. 4. 2a). Si la multiplicité des raies Raman est bien due à l'anharmonicité de la molécule, les raies de faible intensité doivent disparaître lorsqu'on diminue suffisamment la température. Nous avons réalisé une série de spectres du chlore à différentes températures de 350 à 150°K (fig. 1-1. 4. 2b). Au fur et à mesure que la température décroît, nous remarquons la disparition progressive des composantes que l'on attribue aux transitions $v_1 \longrightarrow v_2$ et $v_2 \longrightarrow v_3$, ainsi qu'un léger glissement de toutes les raies vers les basses fréquences. (3). (25).

Nous consignons, ci-dessous, les intensités relatives calculées à partir de la distribution de Boltzmann :

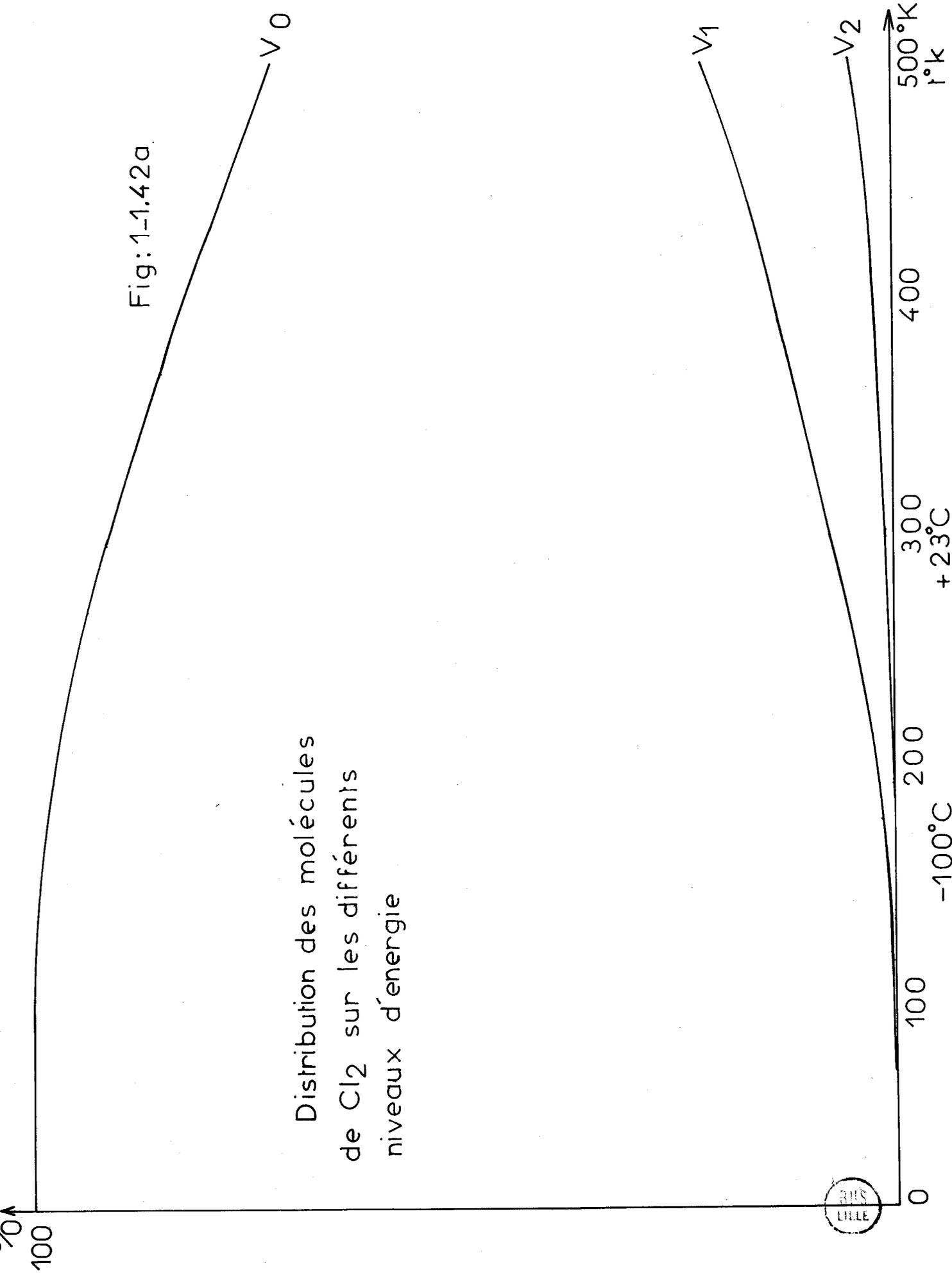


Fig: 1-1.42a.

Distribution des molécules
de Cl_2 sur les différents
niveaux d'énergie

Spectre du Chlore à différentes températures

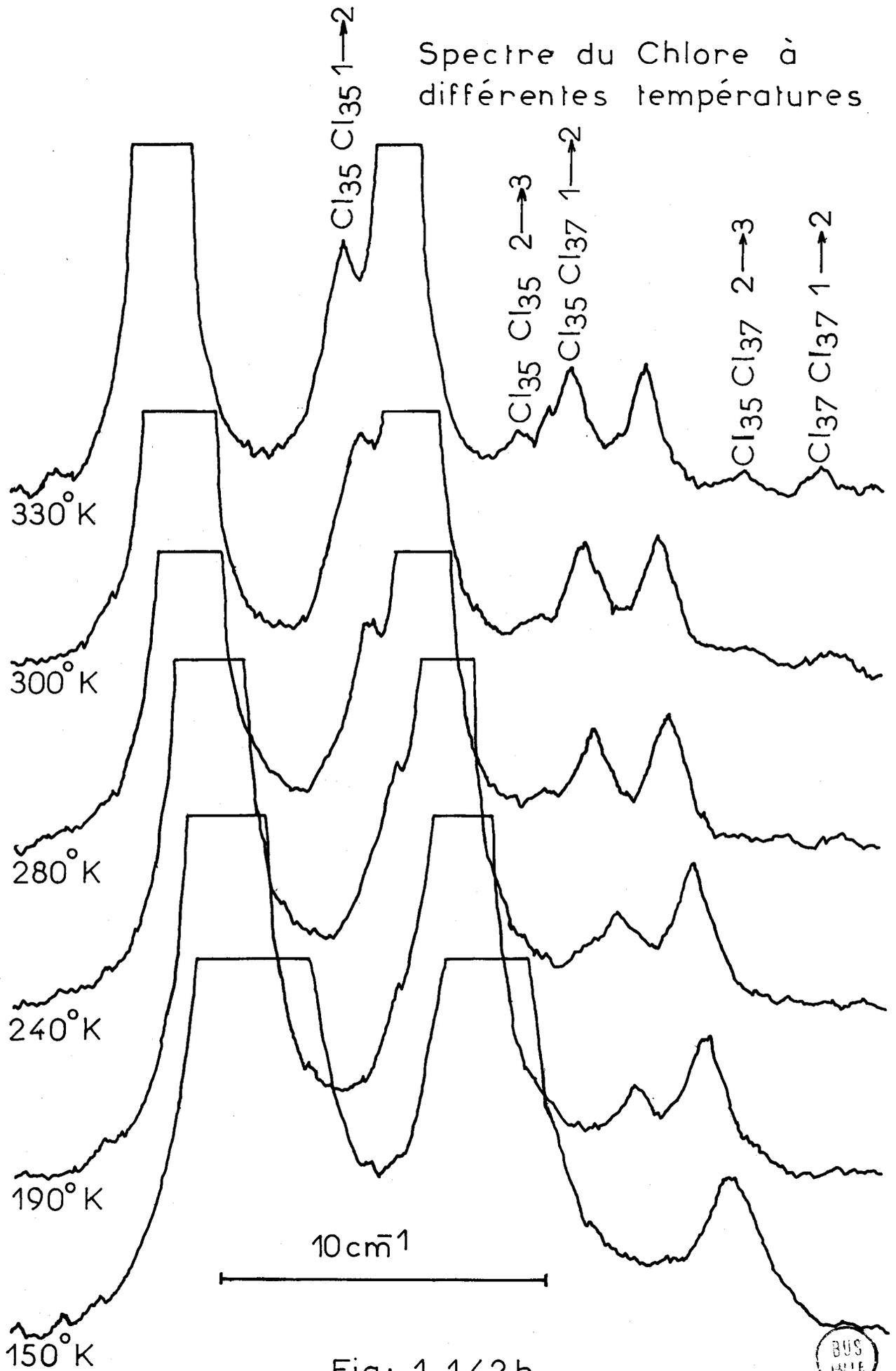


Fig: 1-1.42b.

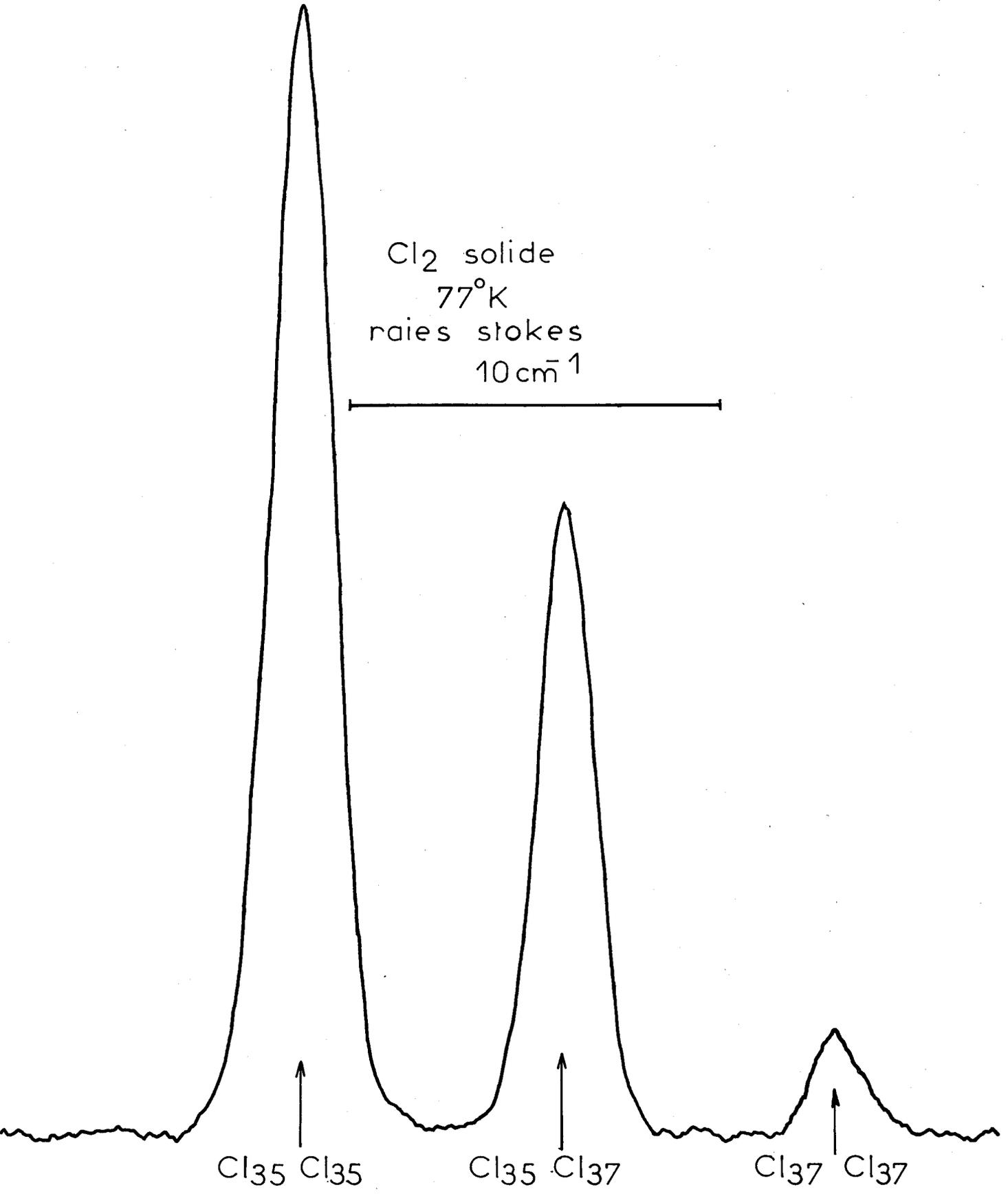
Molécules		$^{35}\text{Cl}_2$	$^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$	$^{37}\text{Cl}_2$
$v_0 \longrightarrow v_1$	293°K	100	67	11
	173°K	100	67	11
$v_1 \longrightarrow v_2$	293°K	9	6	1
	173°K	1	≈ 0	0
$v_2 \longrightarrow v_3$	293°K	0,8	0,5	0,1
	173°K	0	0	0

Il est à noter que le spectre du chlore solide à 77°K (fig. 1-1. 4. 2c) ne comporte plus que trois raies parfaitement séparées correspondant aux trois molécules de chlore. Les écarts isotopiques sont respectivement 7,2 et 7,6 + 0,1 cm^{-1} . Ce résultat est en bon accord avec la valeur de 7,5 cm^{-1} calculée par la règle de Teller et Redlich.

Les intensités sont dans le même rapport que les abondances isotopiques du chlore naturel. Au contraire, le spectre du chlore gazeux, effectué à 335°K sous 10 atmosphères environ, (fig. 1-1. 4. 2d) montre l'existence de trois bandes mal résolues dont les intensités relatives ne sont plus respectivement dans les rapports 9, 6 et 1. Cela est dû à la superposition des bandes chaudes avec les fondamentales des molécules $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ et $^{37}\text{Cl}_2$.

Il est important de souligner que ce phénomène d'effet Raman sur des bandes chaudes n'est que très rarement observable (26). Il est en effet nécessaire d'une part que la raie de vibration soit extrêmement fine pour éviter le recouvrement des différentes composantes et d'autre part que l'intensité des composantes due aux transitions élevées ne soit pas négligeable.

Cl₂ solide
77°K
raies stokes
10 cm⁻¹



Cl₃₅ Cl₃₅

Cl₃₅ Cl₃₇

Cl₃₇ Cl₃₇

Fig:1-1.42 c



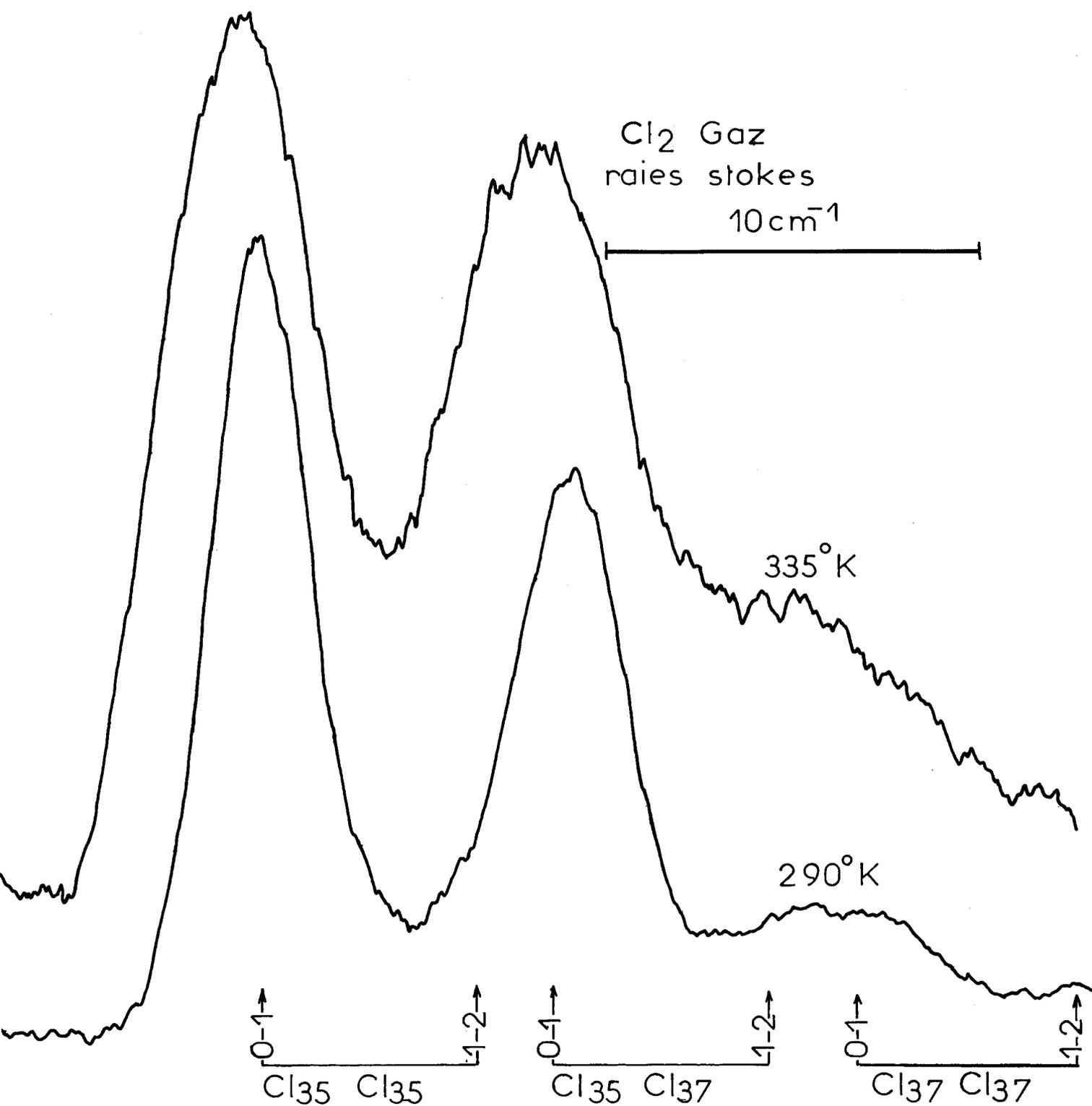


Fig: 1-1.42d



1. 2. - MISE EN EVIDENCE D'EFFETS ISOTOPIQUES -

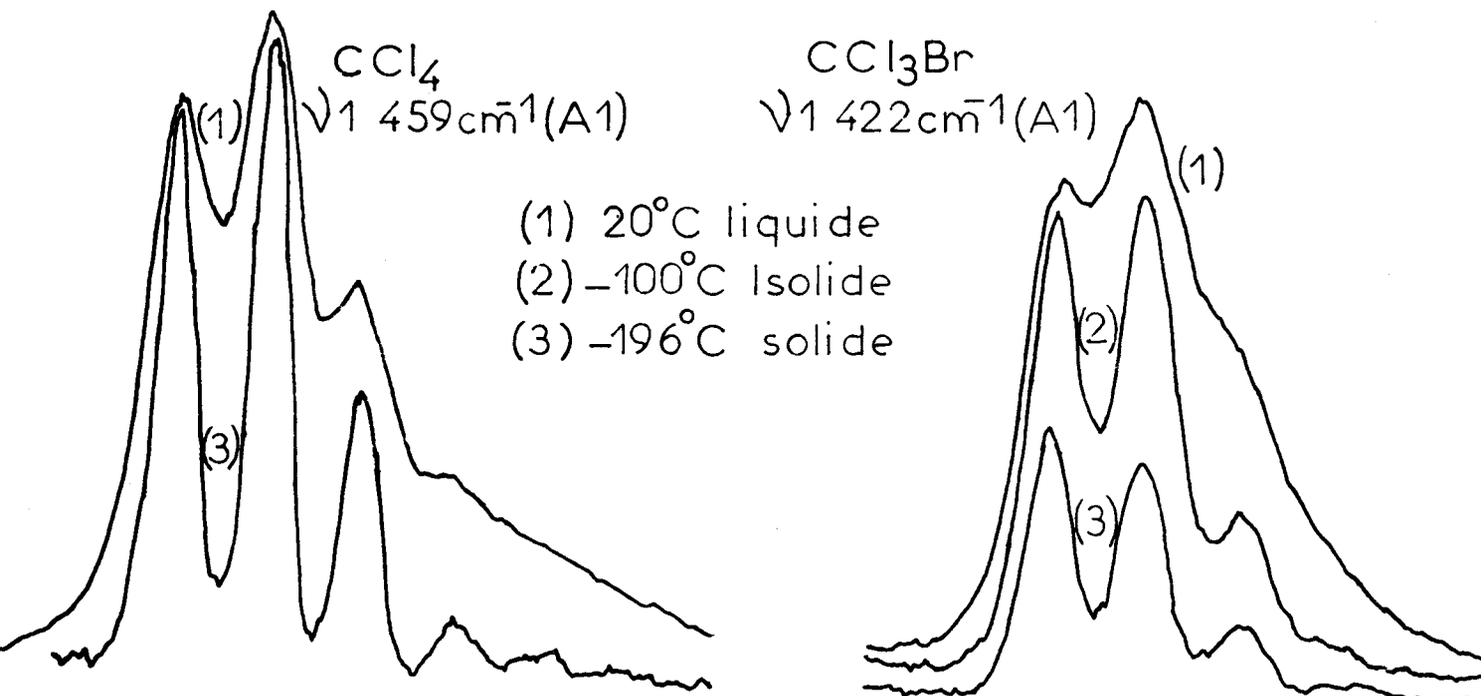
L'affinement considérable des raies en fonction de l'abaissement de température permet une meilleure résolution des structures fines de raies où les effets isotopiques font apparaître plusieurs composantes. Les plus couramment observées sont celles des isotopes 35 et 37 du chlore.

Exceptionnellement, nous avons mis en évidence un dédoublement de raie dû aux isotopes 79 et 81 du brome dans le cas d'une solution de chlorure de brome dans du chlore liquide. Il semble que ce soit la première observation d'un effet isotopique du brome par effet Raman en phase liquide à la température ordinaire (27).

1. 2. 1. - EXEMPLES DE CHLOROBROMOMETHANES -

Nous avons mis en évidence la structure fine de la vibration de valence d'espèce A_1 pour les différents chlorobromométhanes $CClBr_3$, CCl_2Br_3 , CCl_3Br ainsi que pour les composés totalement bromés et chlorés. (fig. 1-2. 1).

Les spectres ont été réalisés de la température ordinaire à la température de l'azote liquide. Nous remarquons une séparation progressive des composantes avec l'abaissement de température. Pour le tétrachlorure de carbone nous séparons quasi-totalement les différentes composantes. (28)



fente $1/3 \text{ cm}^{-1}$
 10 cm^{-1}

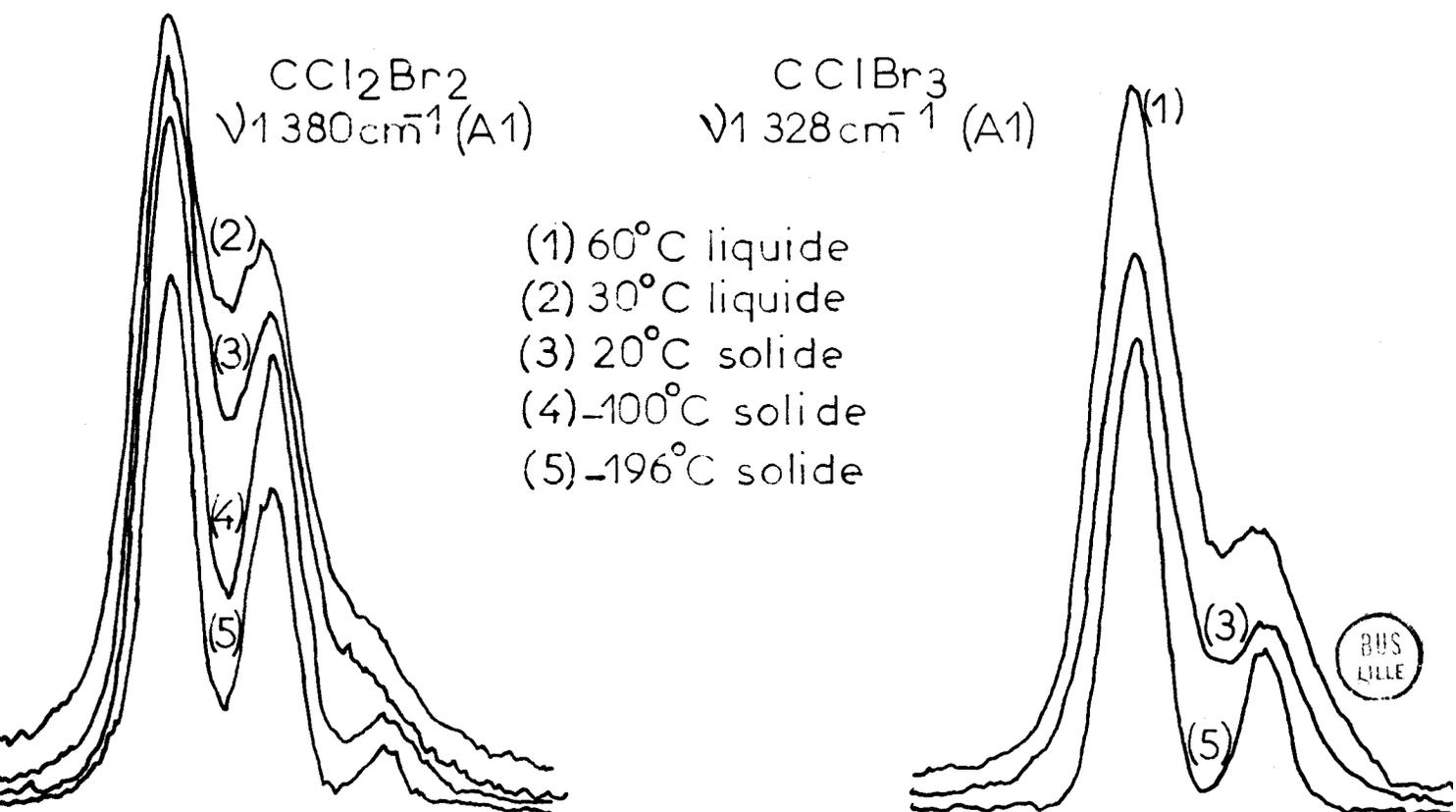


Fig:1-2.1

A 77°K les composantes possèdent une largeur à mi-hauteur égale à :

$$1,45 \text{ cm}^{-1} \pm 0,1 \quad \text{pour } \text{CCl}_4$$

$$2,1 \text{ cm}^{-1} \pm 0,1 \quad \text{pour les } \text{CCl}_n \text{Br}_{4-n}$$

La largeur des fentes du spectromètre est de $0,3 \text{ cm}^{-1}$.
La mesure de l'intensité relative de ces composantes se rapproche mieux à basse température de la valeur théorique tirée de la richesse isotopique, car l'influence des bandes chaudes est négligeable.

Proportions relatives des différentes espèces :

1 atome Cl		2 atomes Cl		3 atomes Cl		4 atomes Cl	
C^{35}Cl	74,6	C^{35}Cl_2	57,7	C^{35}Cl_3	45,8	C^{35}Cl_4	31,6
C^{37}Cl	25,4	$\text{C}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$	36,5	$\text{C}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}$	40,8	$\text{C}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}$	42,2
		C^{37}Cl_2	5,8	$\text{C}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2$	12,1	$\text{C}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_2$	21,1
				C^{37}Cl_3	1,3	$\text{C}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_3$	4,7
						C^{37}Cl_4	0,4

Des inversions apparentes d'intensité de crête à la température ordinaire disparaissent aux très basses températures comme le montre le spectre du trichlorobromométhane où la deuxième composante présente une intensité anormale vis à vis des autres composantes.

1. 2. 2. - LES CHLORURES DE COMPOSES TETRAVALENTS -

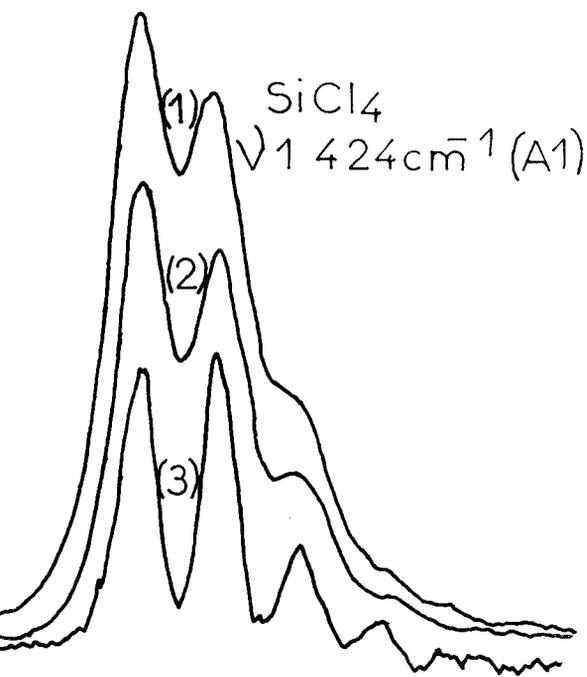
Nous avons également suivi l'influence de la température sur la mise en évidence des composantes dues aux isotopes 35 et 37 du chlore dans les tétrahalogénures de Silicium de Germanium de Titane et d'Etain (28).

La fig. 1-2. 2 représente les spectres de ces composés pour la vibration de valence symétrique.

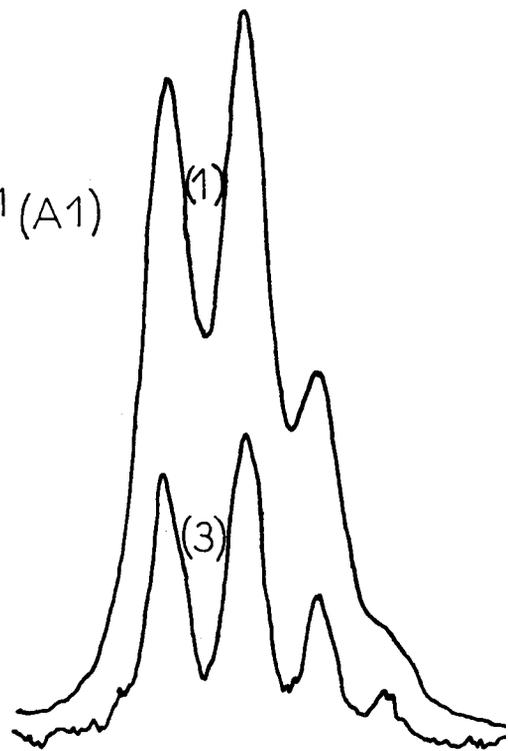
Nous constatons des anomalies d'intensité dans les spectres de SiCl_4 et TiCl_4 où la première composante est exaltée à la température ordinaire. Aux basses températures ce phénomène s'atténue.

Le tableau, ci-dessous, nous résume les rapports d'intensité de crête des différentes composantes des ν_1 déterminées à partir de l'intensité de la deuxième composante.

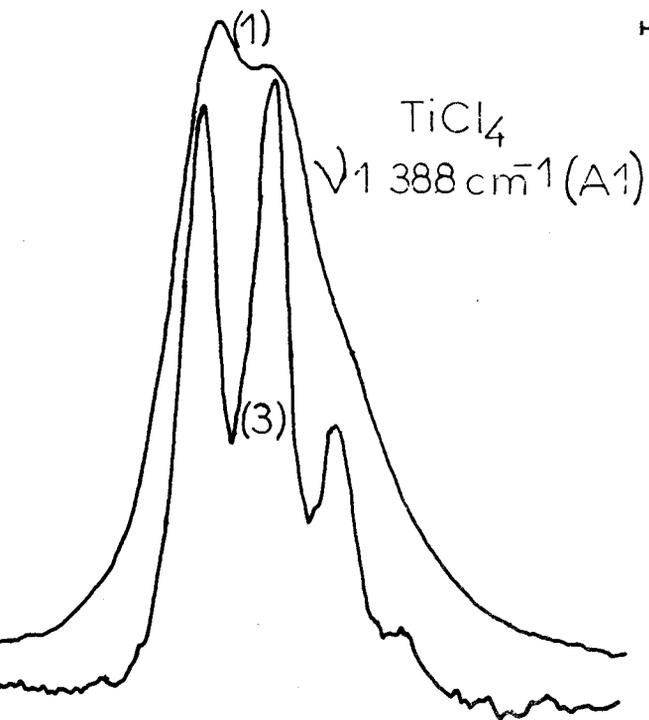
	H	M = C		M = Si		M = Ge		M = Ti		M = Sn	
	théor.	H	$\Delta\bar{\nu}$	H	$\Delta\bar{\nu}$	H	$\Delta\bar{\nu}$	H	$\Delta\bar{\nu}$	H	$\Delta\bar{\nu}$
M^{35}Cl_4	0,75	0,89		0,96		0,88		0,98		0,77	
			3,3		3,0		2,9		2,6		3,0
$\text{M}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}$	1, -	1, -		1, -		1, -		1, -		1, -	
			3,35		2,9		2,8		2,6		2,7
$\text{M}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_2$	0,50	0,45		0,37		0,42		0,32		0,49	
			3,4		2,9		2,5		2,6		2,4
$\text{M}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_3$	0,11	0,11		0,13		0,12		0,08		0,08	
			3,4		?		?		?		?
M^{37}Cl_4	0,01	0,02		?		?		?		?	



GeCl₄
 ν 1 397 cm⁻¹ (A₁)



fente 1/3 cm⁻¹
 (1) 20°C liquide
 (2) 70°C liquide
 (3) -196°C solide
 10 cm⁻¹



SnCl₄
 ν 1 367 cm⁻¹ (A₁)

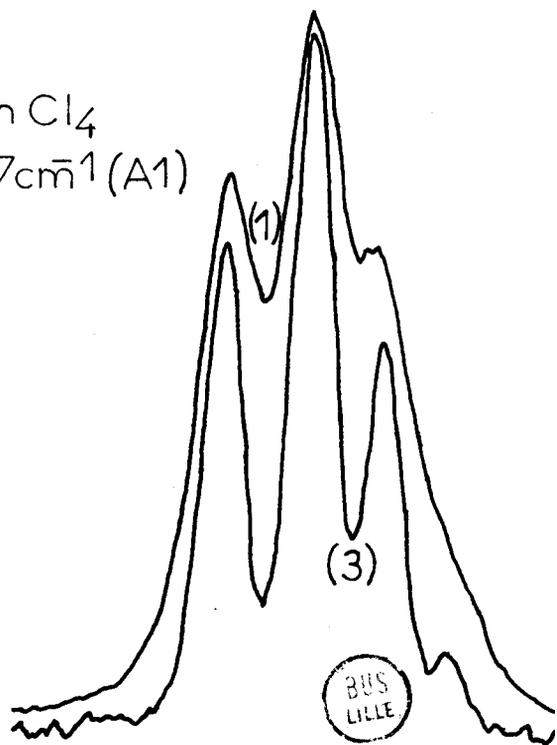


Fig:1-2.2

Nous reportons également les écarts isotopiques légèrement différents de ceux mesurés à la température ordinaire. Cette différence est due à la fois, à une mesure plus précise, à une meilleure séparation des raies et à une variation provoquée par la température. Pour les ν_1 , la largeur des raies à mi-hauteur varie presque linéairement avec la température comme MOSZINSKA et SZCZEPANIAK (29) l'ont déjà montré pour les tétrachlorures de Carbone, de Silicium et de Titane.

Pour le tétrachlorure de carbone, avec des fentes de spectromètre de l'ordre de $0,3 \text{ cm}^{-1}$, la largeur de la raie ν_1 qui était de $4 \text{ cm}^{-1} \pm 0,1$ à l'état liquide (400°K) passe à $3,5$ (à 300°K) et $2,65$ (à 77°K) à l'état solide.

1. 2. 3. - EXEMPLES DES BROMURES DES COMPOSES TETRAVALENTS -

L'effet isotopique dû à l'atome de brome n'a pas été mis en évidence malgré l'emploi de fentes très fines ($0,15 \text{ cm}^{-1}$) et un excellent rapport Signal/Bruit dû à l'utilisation de Laser de grande puissance et d'un spectromètre très dispersif.

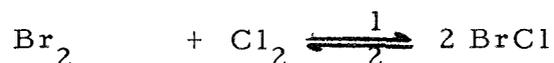
Dans le cas du tétrabromure de carbone, l'effet isotopique total calculé par la règle de Teller et Redlich est :

$$\Delta\nu = 268 \left(1 - \sqrt{\frac{79}{81}} \right) \approx 3,3 \text{ cm}^{-1}$$

En supposant les composantes régulièrement espacées, d'écart égal à $0,8 \text{ cm}^{-1}$ et dont les intensités relatives sont dans les rapports des richesses isotopiques 1. 4. 6. 4. 1, il faudrait, pour mettre en évidence les trois principales composantes centrales, que la largeur des composantes soit nettement inférieure à 1 cm^{-1} , ce qui semble très improbable par comparaison avec les chlorures et les chlorobromures. (28)

1. 2. 4. - CAS DU CHLORURE DE BROME (fig. 1-1. 3c)

Le dédoublement de la raie de vibration de la molécule de brome, dû aux isotopes 79 et 81, est visible à la température ordinaire si on emploie le chlore liquide comme solvant (27). Nous avons voulu améliorer la séparation en bénéficiant de l'affinement des composantes avec l'abaissement de température, mais la molécule de chlorure de brome résulte de la réaction d'équilibre



que l'on déplace dans le sens 2 quand on diminue la température.

Aussi les spectres réalisés à basse température ne montrent pas une meilleure résolution des doublets car la perte de signal due à une diminution de la concentration en chlorure de brome ne peut être compensée que par l'utilisation de fentes plus larges. L'écart isotopique mesuré de $1,4 \text{ cm}^{-1} \pm 0,1$ est en bon accord avec la valeur calculée par la règle de TELLER et REDLICH.

1. 3. - EVOLUTION DU COUPLAGE PAR RESONANCE DE FERMI
EN FONCTION DE LA TEMPERATURE - APPLICATION
A L'AMMONIAC -

La résonance de Fermi est une résonance vibrationnelle accidentelle du premier ordre mise en évidence pour la première fois par FERMI, dans le cas de la molécule de CO_2 . Elle est observée en général quand une fondamentale ν_i a une fréquence voisine d'une harmonique $2 \nu_k$ d'une autre vibration ν_k ou d'une combinaison $\nu_k + \nu_l$ de deux autres vibrations ν_k et ν_l .

Un tel couplage n'est possible que si la fondamentale ν_i est de même espèce que la raie $2 \nu_k$ ou $\nu_k + \nu_l$. Comme il n'est pas toujours facile de prouver qu'un doublet est dû à une combinaison résonante, nous proposons une méthode simple qui permet cette attribution sans ambiguïté en faisant varier la température de l'échantillon. Le glissement des fréquences réelles des deux oscillateurs qui en résulte entraîne une perturbation du couplage mise en évidence par une variation des intensités relatives des deux oscillateurs.

Si nous appelons I_A et I_B les intensités de crête des deux raies et W l'écart mesuré entre les deux pics, nous appliquons la relation (32) $\frac{I_A}{I_B} = \frac{W - \Delta}{W + \Delta}$ où Δ , représentant l'écart vrai entre

les deux fréquences ν_A et ν_B , varie avec la température. Nous avons vérifié l'hypothèse d'une résonance de Fermi dans le spectre Raman de l'ammoniac liquide entre 315° et 195°K que nous avons étudié en collaboration avec B. de BETTIGNIES (33).

1. 3. 1. - DISPOSITIF EXPERIMENTAL -

Nous avons préparé des échantillons en tube scellé de 0, 10 g d'ammoniac purifié et séché sur sodium. Les tubes se placent directement dans le cryostat porte-échantillon du spectromètre.

Les spectres sont obtenus sur l'enregistreur potentiométrique XY, la vitesse de balayage est de l'ordre de 5 000 cm^{-1}/mn . Le dispositif de décalage des spectres nous permet de comparer immédiatement les différents spectres en suivant les modifications d'intensité et les glissements de fréquence.

1. 3. 2. - RESULTATS EXPERIMENTAUX -

Le spectre complet a été enregistré à différentes températures et la mesure du taux de dépolarisation des différentes raies a pu être effectuée. La comparaison des spectres obtenus à 298°K et 213°K, (fig. 1-3. 2a) nous a amené à étudier en détail la zone des vibrations de valence située entre 3 100 et 3 450 cm^{-1} (fig. 1-3. 2b).

Nous constatons une modification des intensités de crête des raies observées à 3 218 et 3 303 cm^{-1} en phase liquide. En baissant la température jusqu'à 240°K l'intensité de la raie 3 303 cm^{-1} diminue tandis que celle de la raie 3 218 cm^{-1} augmente.

En-dessous de 240°K cette évolution se poursuit, en outre la raie à 3 386 cm^{-1} devient nettement plus intense. Lorsque l'ammoniac se solidifie (193°K) deux faits nouveaux apparaissent :

- la raie 3 386 cm^{-1} s'affine et devient beaucoup plus intense,
- la raie 3 303 cm^{-1} fait place à une raie large et d'intensité relative faible centrée sur 3 270 cm^{-1} .

Spectre de l'ammoniac

a et b : 293°K polarisation E_{\perp} et E_{\parallel}

c : 213 K (E_{\parallel})

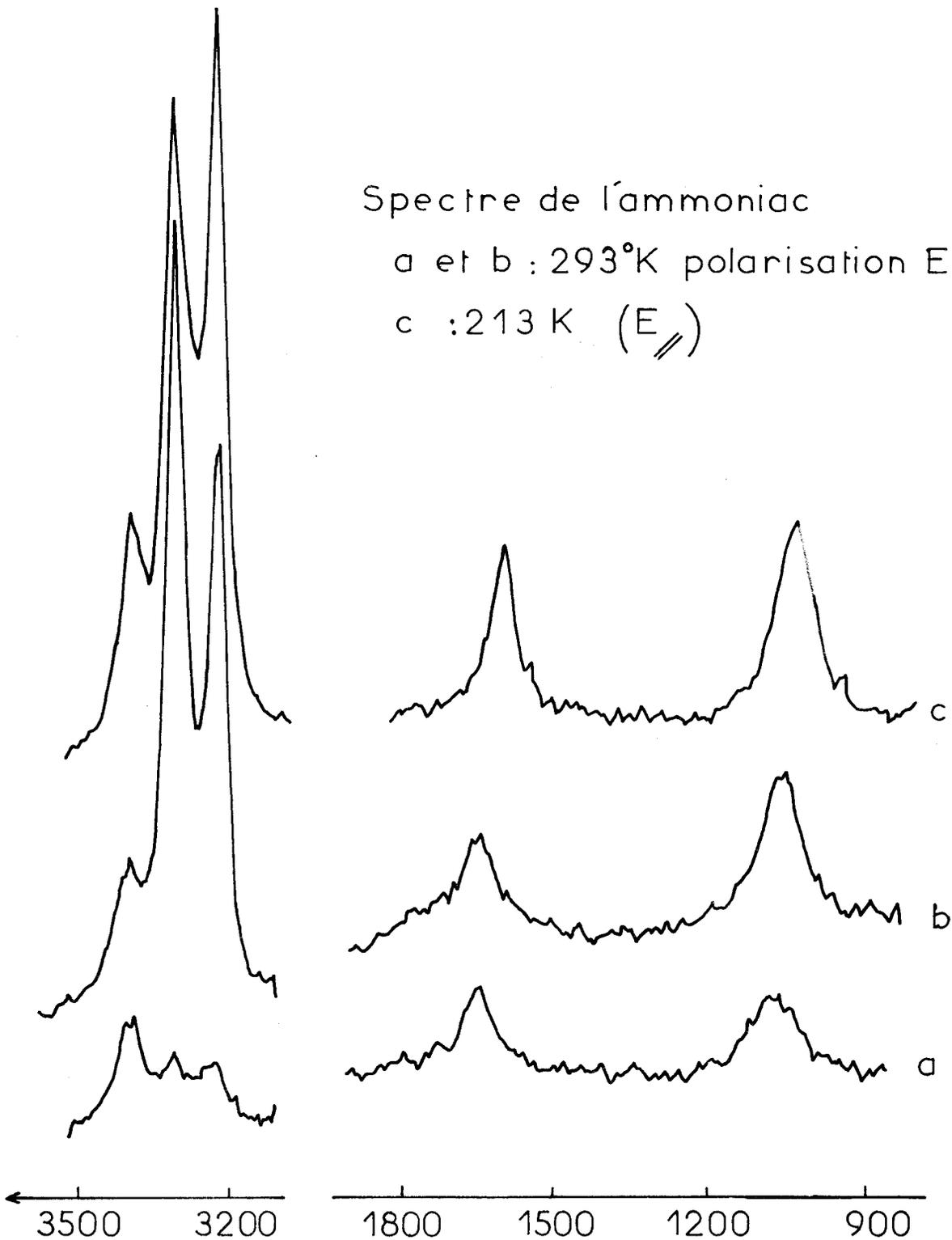


Fig:1-3.2a

Spectre de l'ammoniac
liquide à différentes
températures
fentes 2cm^{-1}

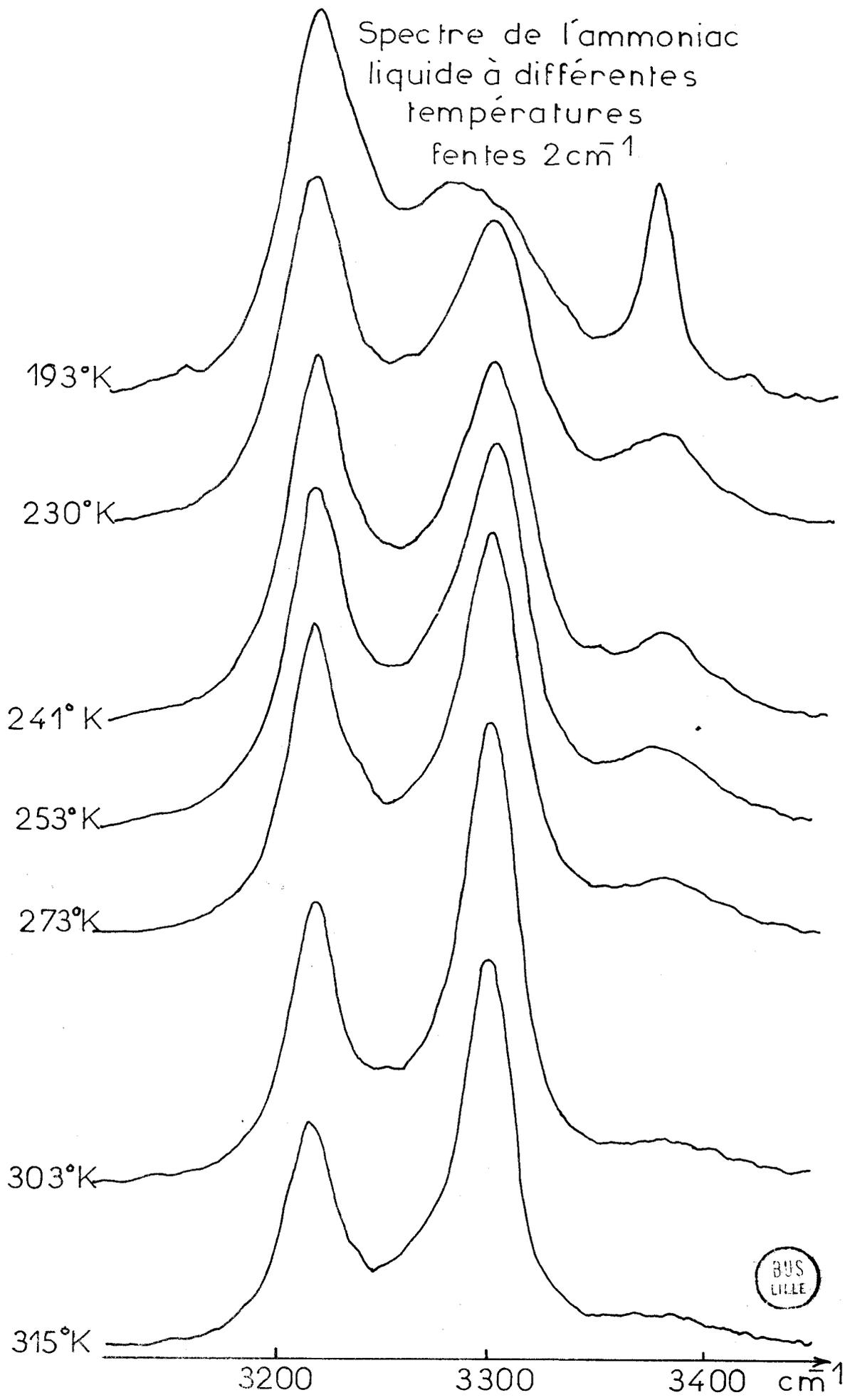


Fig:1-3.2b

315°K

3200

3300

3400 cm^{-1}

1. 3. 3. - INTERPRETATION -

La molécule d'ammoniac appartient au groupe de symétrie e_{3v} . Le dénombrement des modes de vibrations montre que la molécule possède quatre vibrations normales visibles en absorption infrarouge et en diffusion Raman (34). Deux vibrations sont d'espèce A_1 et deux sont d'espèce E. (fig. 1-3. 3a).

Le spectre Raman de l'ammoniac liquide est composé de cinq raies dont deux dépolarisées à $1\ 645\text{ cm}^{-1}$ et à $3\ 386\text{ cm}^{-1}$, que l'on attribue respectivement aux vibrations ν_4 et ν_3 d'espèce E. Les trois raies polarisées sont assignées comme suit :

- une faible ν_2 à $1\ 061\text{ cm}^{-1}$
- deux intenses à $3\ 218\text{ cm}^{-1}$ et $3\ 303\text{ cm}^{-1}$.

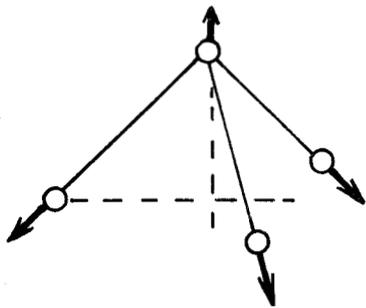
L'une de ces dernières est l'harmonique de la raie ν_4 .

Le calcul des espèces de symétrie de la première harmonique d'une vibration d'espèce E donne : $E \times E = A_1 + A_2 + E$. Seules les espèces A_1 et E sont actives en diffusion Raman. La possibilité d'une résonance de Fermi entre l'harmonique A_1 et la fondamentale voisine de même espèce explique la forte intensité de ces deux raies par rapport aux autres.

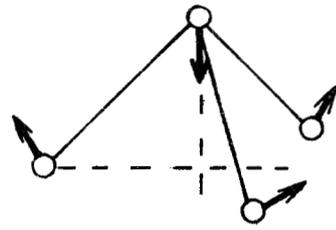
Ces résultats confirment et complètent ceux de la littérature et en particulier l'attribution récemment proposée par CECCALDI et LEICKNAM (35).

D'après la fig. 1-3. 2b, la résonance semble idéale vers 240°K , les intensités des deux raies étant identiques.

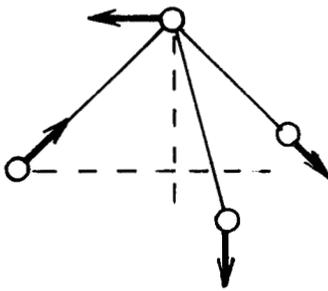
Nous avons construit la courbe représentant l'écart vrai Δ entre les deux fréquences ν_1 et $2\nu_4$ en fonction de la température (fig. 1-3. 2c).



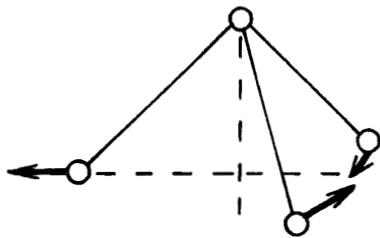
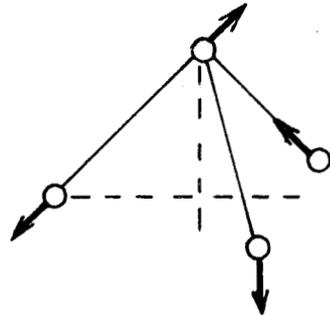
ν_1 (A)
3218 cm^{-1}



ν_2 (A)
1061 cm^{-1}



ν_3 (E)
3386 cm^{-1}



ν_4 (E)
1645 cm^{-1}

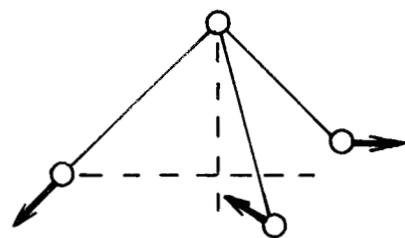


Schéma des vibrations normales de l'ammoniac

Fig: 1-3.3a

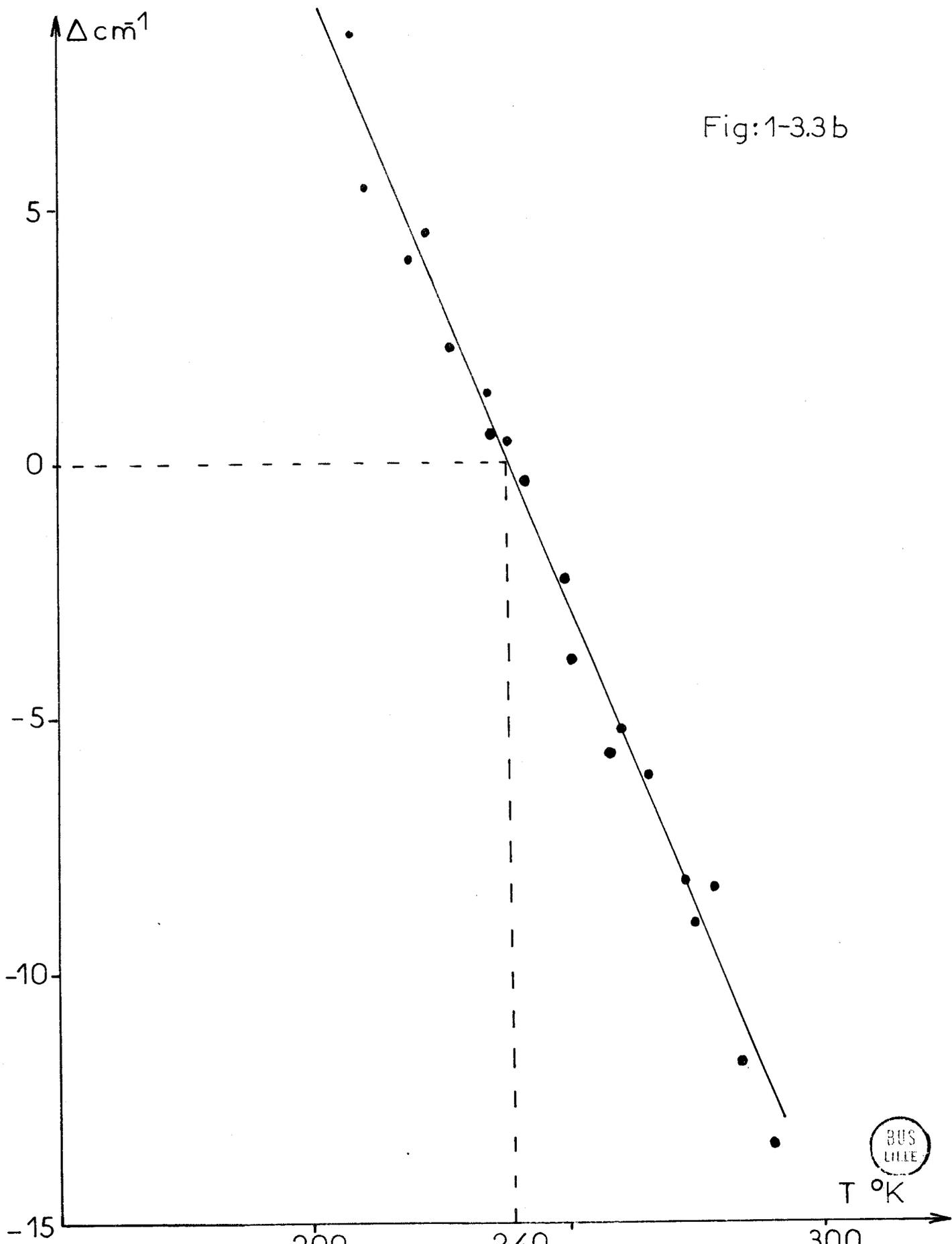


Sur cette courbe l'écart Δ s'annule à 240°K, ce qui nous permet de calculer la fréquence réelle de la vibration ν_1 ($3\,260\text{ cm}^{-1}$) et le glissement (10 cm^{-1}) dû à l'anharmonicité pour la vibration $2\nu_4$. La fondamentale ν_4 à cette température est pointée sur les spectres à $1\,640\text{ cm}^{-1}$.

Aux températures supérieures nous pensons, par analogie avec des travaux antérieurs (34), (36), (37) que la contribution de la vibration ν_1 est plus importante pour la raie située à $3\,303\text{ cm}^{-1}$. Inversement, aux températures inférieures, Δ ayant changé de signe nous estimons, en accord avec REDING et HORNIG (38) que la vibration ν_1 est prédominante pour la raie située à $3\,218\text{ cm}^{-1}$.

En-dessous de 193°K, à l'état solide, nous n'observons plus ce phénomène. La raie intense à $3\,216\text{ cm}^{-1}$ serait attribuée à la fondamentale ν_1 et celle située à $3\,270\text{ cm}^{-1}$ à l'harmonique $2\nu_4$.

Fig:1-3.3b



Variation de Δ avec la température

ANALYSE FONCTIONNELLE

2.1. - ETUDE DE GROUPEMENTS FONCTIONNELS. APPLICATION AUX CHLORESULFATES ALCALINS -

Dans le cadre d'une étude des dérivés de SO_3 entreprise par le laboratoire de Chimie Minérale de Monsieur le Professeur HEUBEL, Y. AUGER, E. PUSKARIC et P. LEGRAND se sont intéressés notamment aux composés du type $\text{M SO}_3 \text{Cl}$.

Un certain nombre de réactions leur ont permis de montrer que les chloresulfates alcalins ne doivent pas être considérés comme des solvates de l'anhydride sulfurique, mais comme des composés possédant la fonction chloresulfate (39), d'autant plus que la décomposition thermique de $\text{Na SO}_3 \text{Cl}$ ne permet pas d'observer une libération de SO_3 (40). Ils ont mis au point une méthode générale de préparation des chloresulfates alcalins (41). Néanmoins, il leur a semblé utile de vérifier les prévisions entrevues par l'étude des caractères chimiques au moyen de la spectroscopie moléculaire.

Dans ce domaine, il n'existe que deux travaux récents en spectroscopie Infrarouge. L'un (42) porte sur le chloresulfate de sodium, l'autre (43) sur les sels alcalins et alcalinoterreux ; tous deux s'appuient sur les résultats de GILLESPIE et ROBINSON (43), (44) obtenus en spectroscopie Raman à partir des solutions de l'ion $\text{SO}_3 \text{Cl}^-$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) dans le diméthyl sulfoxyde. Y. AUGER,

P. LEGRAND ont été amenés avec S. NOEL à reprendre l'étude Infrarouge des sels alcalins en y ajoutant le sel d'ammonium. Nous avons réalisé avec leur collaboration les spectres Raman à l'état solide des chloresulfates en particulier de sodium, de potassium, d'ammonium encore inédits et à l'état fondu celui d'ammonium et interprété l'ensemble des résultats spectroscopiques (45).

2. 1. 1. - PARTIE EXPERIMENTALE -

Rappelons brièvement que les chloresulfates sont obtenus par chloruration à l'aide de SOCl_2 des hydrogènesulfates ou disulfates, mis en solution dans l'acide chloresulfurique. Le mécanisme de cette réaction est décrit dans (46).

2. 1. 1. 1. - INFRAROUGE -

La réalisation expérimentale des spectres I. R. a présenté des difficultés par suite de la grande hygroscopicité des produits. Aussi la technique usuelle du pastillage (KBr, KI) est ici rendue impossible, d'autant plus que l'on ne peut exclure une certaine réactivité avec la matrice. C'est le chlorure d'argent, qui semble présenter une inertie totale par rapport aux chloresulfates alcalins, qui a dû finalement être utilisé.

Les échantillons ont donc été préparés de la manière suivante : le solide finement pulvérisé est mis en suspension dans le nujol et placé entre les deux fenêtres ; ces opérations sont réalisées en boîte sèche. L'analyse est effectuée à l'aide d'un spectromètre P. E. 457, le domaine exploré s'étendant de 450 à $4\ 000\ \text{cm}^{-1}$. Nous reproduisons (fig. 2-1. 1. 1) l'un d'entre eux, et consignons (tableau 2-1. 1. 1) les fréquences reportées pour les différents cations en regard de celles observées par CIRUNA et ROBINSON (43), STEGER et CIUREA (42).

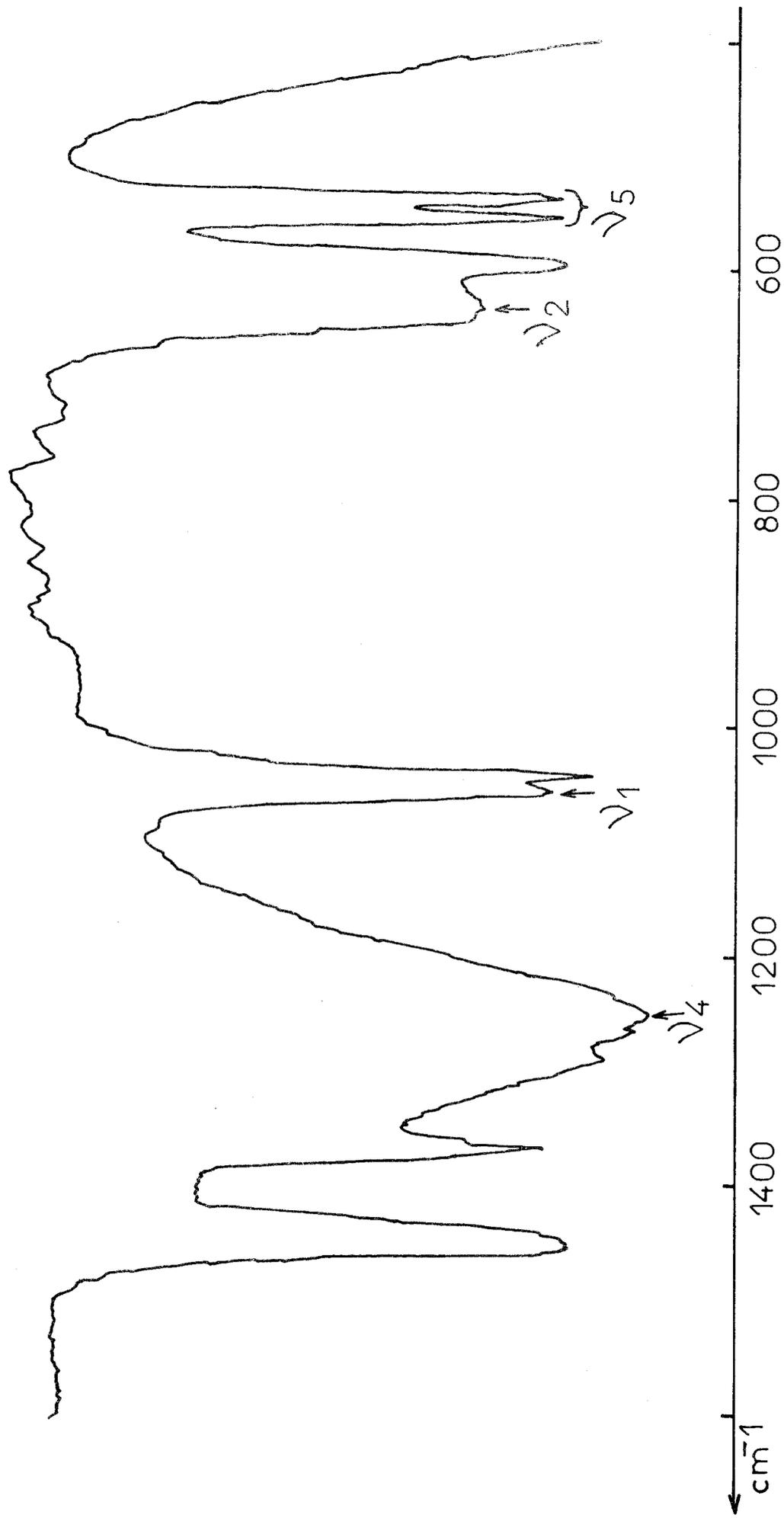


Fig: 2-1.11

Spectre I R K SO_3 Cl



TABLEAU 2-1. 1. 1

Li		Na		K		NH ₄			Attribution
a	c	a	c	a	c	a	b	c	
306		314				298m	317(dp)		ν_6 (E)S-Cl wag.
					325				
320		321				320m			ν_3 (A ₁)S-Cl stretch.
429		411			393	381tF	379(P)		
			537		533			536	ν_5 (E)asym SO ₃ bend.
561	543	542		547		542f	547(dp)	552	
			540		550				
			558						608 $\nu_4 - \nu_2$
567		563		560		561f			
			560						625 ν_2 (A ₁)sym SO ₃ bend.
-			605		592			608	
639	642	650	643	641	630	627f	635(dp)	625	719 $\nu_6 + \nu_3$
-	718		720		715			719	
-	-		732		729			735	735 $\nu_{12} - \nu_6$
6	813				762				
					1041				1035 ν_1 (A ₁)sym SO ₃ stretch.
1094	1068	1080	1062	1067	1055	1057tF	1054(P)	1035	
					1088				1212 $\nu_2 + \nu_3$
1240	1235								
	1245		1246	1277	1248	1244f		1212	1248(dp) ν_4 (E)asym SO ₃ stretch.
1260			1271	1292	1263	1288f		1238	1272 $2\nu_2$
	1305		1309		1268			1272	
	2148		2110		2092			2066	2066 $2\nu_1$
	2306		2300		2287			2275	
									2275 $\nu_1 + \nu_4$

a. Spectres Raman à l'état solide.

m. moyenne

b. Spectres Raman à l'état fondu.

f. faible

tF. très forte

P. polarisée

F. forte

dp. dépolarisée



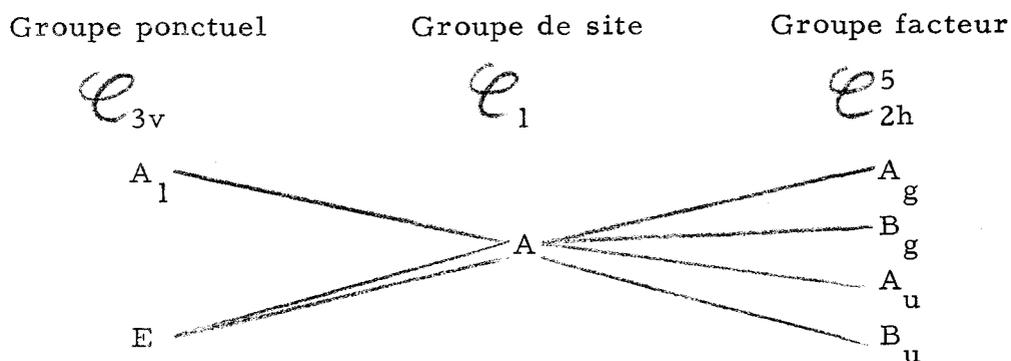
2. 1. 1. 2. - RAMAN -

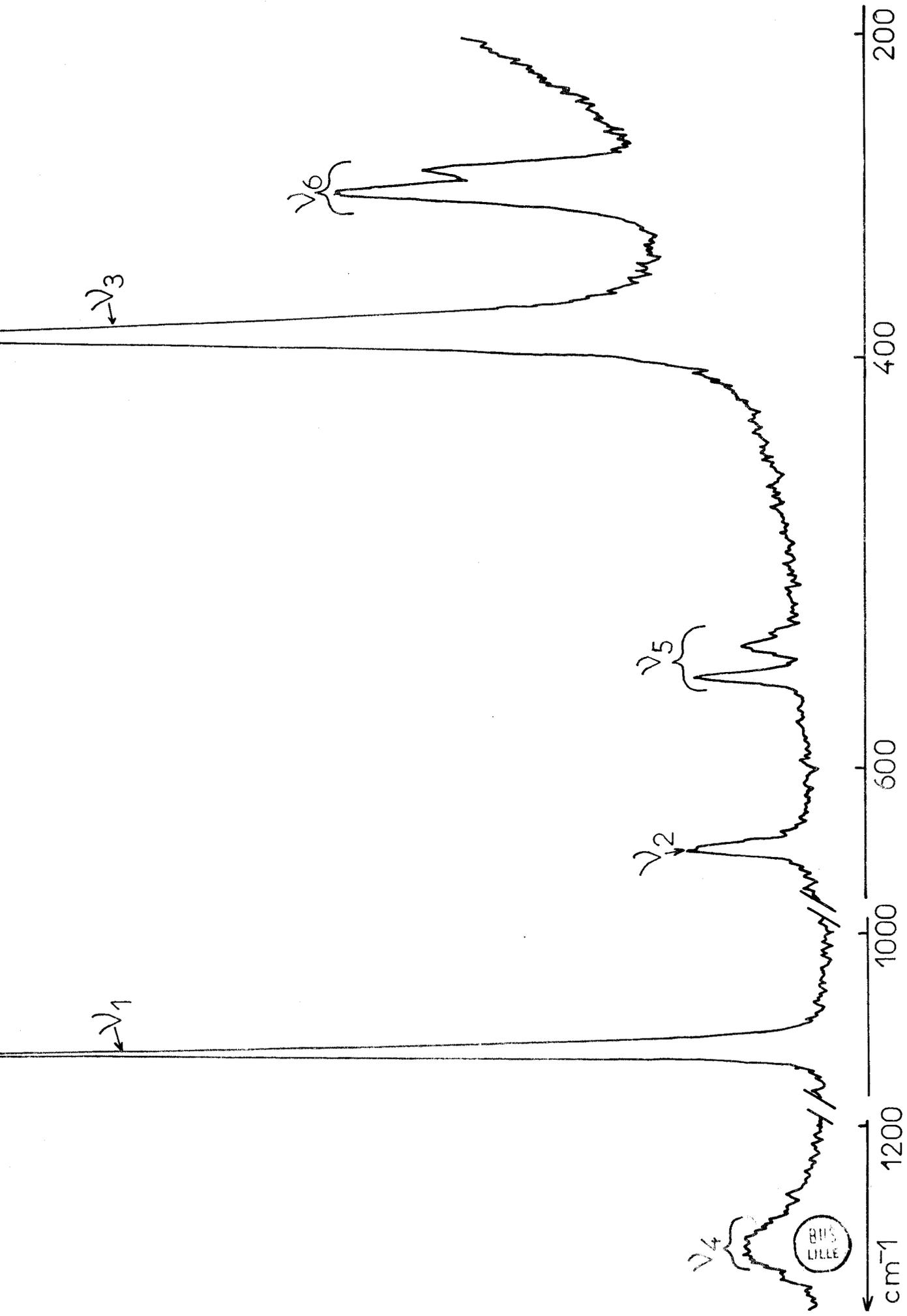
L'appareillage utilisé est le spectromètre Raman-Laser "CODERG" PH. 1, décrit précédemment. Les échantillons solides introduits dans des tubes de verre scellés de 8 mm de diamètre, sont placés dans une platine CODERG P. 2. Les spectres obtenus sont bien résolus et parfaitement reproductibles. La fig. 2-1. 1. 2 reproduit d'un d'entre eux. Afin de faciliter l'attribution de certaines fréquences, il s'est avéré nécessaire d'obtenir les spectres à l'état fondu.

Comme les températures de fusion et de début de décomposition sont très proches, il a fallu améliorer la régulation thermique du microfour pour éviter la décomposition de l'échantillon. Après de nombreux essais, seul le sel d'ammonium nous a donné des spectres reproductibles.

2. 1. 2. - DISCUSSION ET INTERPRETATION -

Il convient tout d'abord de signaler qu'une étude cristalline de $\text{NO}_3\text{SO}_3\text{Cl}$ est détaillée dans (44). Les auteurs indiquent que le composé est ionique, soit $\text{NO}^+ \text{SO}_3\text{Cl}^-$ et que le groupe d'espace est $\text{P } 2_1/c$ avec 4 molécules par maille. D'autre part, l'ion SO_3Cl^- a la symétrie \mathcal{C}_{3v} . Ceci permet de déduire que le groupe de site est \mathcal{C}_1 et le groupe facteur \mathcal{C}_{2h} . Dans ces conditions la table de corrélation pour l'ion SO_3Cl^- s'établit comme suit :





Spectre Raman de $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$ solide. Fig: 2-1.12

Remarquons que NO^+ étant plus électronégatif que les cations NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ ces chlorosulfates seront plus ioniques que NOSO_3Cl et on peut s'attendre à fortiori à une structure de même type pour ces différents sels.

Dans ces conditions pour l'ion isolé SO_3Cl^- , 6 vibrations fondamentales doivent être observées - toutes actives en infrarouge et en diffusion Raman - réparties en trois d'espèces A_1 , totalement symétriques et trois d'espèces E doublement dégénérées. A l'état solide interviennent les effets de site et de couplages intermoléculaires, d'où le tableau suivant :

Ion isolé	SO_3Cl^-	Effet de site	Effet de couplage
3 A_1	—————	3 A	3 A_g + 3 B_g + 3 A_u + 3 B_u
3 E	—————	6 A	6 A_g + 6 B_g + 6 A_u + 6 B_u

Nous discutons dans un premier temps de l'attribution des fréquences Raman (2. 1. 2. 1/2. 1. 2. 2) et les comparons aux travaux antérieurs. Nous utilisons ensuite ces résultats pour interpréter les spectres infrarouges où s'ajoutent les harmoniques et les combinaisons (2. 1. 3).

2. 1. 2. 1. - DOMAINE DES VIBRATIONS S-Cl :

Etant donné la zone explorée en infrarouge, l'observation de ces fréquences est plus aisée en diffusion Raman. Deux groupes de raies sont mis en évidence. Le premier compris entre 298 et 325 cm^{-1} est dédoublé à l'état solide pour $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{NH}_4$, ce qui peut être attribué à une levée de dégénérescence d'une espèce E due à un effet de site, soit D_6 (E). D'autre part, le spectre de $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$ fondu ne laisse apparaître qu'une raie dépolarisée à 317 cm^{-1} , ce qui confirme cette attribution. Notons que la vibra-

tion ν_6 a été signalée par GILLESPIE (44) vers 220 cm^{-1} , nous n'avons jamais pu déceler la présence d'une raie dans cette zone. Il semble que GILLESPIE et ROBINSON n'aient pas isolé les chlorosulfates pour leur étude spectroscopique, mais simplement utilisé des solutions concentrées de chlorures ou de sulfates dans l'acide chlorosulfurique ; d'ailleurs CIRUNA et ROBINSON n'ont publié qu'en 1968 une préparation de ces composés. Dans ces conditions, la 220 cm^{-1} pourrait être due à HSO_3Cl (47). D'autre part, la présence de bandes à 311 et à 337 cm^{-1} du solvant DMSO empêche GILLESPIE (44) d'observer la ν_6 (E) vers 320 cm^{-1} .

Dans le domaine spectral de 381 à 429 cm^{-1} , nous observons toujours une raie unique fortement polarisée qui est la plus intense du spectre. Nous l'attribuons sans ambiguïté à l'espèce A_1 soit $\nu_3(A_1)$. Cette attribution est en accord avec les travaux antérieurs, excepté (48). Il est intéressant de remarquer que cette fréquence est perturbée par le cation. Nous observons en effet un glissement de 48 cm^{-1} entre les sels de lithium et d'ammonium, ce qui laisse supposer une plus forte ionicité de la liaison S-Cl dans $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$.

2. 1. 2. 2. - DOMAINE DES VIBRATIONS DU GROUPE- MENT SO_3 :

Les basses fréquences de ce domaine (entre 500 et 650 cm^{-1}) sont relatives aux vibrations de déformation de SO_3 . Ainsi, nous attribuons la ν_5 (E) aux bandes situées vers 550 cm^{-1} qui sont dédoublées à l'état solide, peu intenses et dépolarisées. La raie située vers 640 cm^{-1} est toujours unique à l'état solide et polarisée à l'état fondu. Il s'agit par conséquent de la ν_2 d'espèce A_1 .

Ces fréquences sont observées par GILLESPIE (44) à 535 et 585 cm^{-1} . Les écarts avec nos valeurs peuvent être dus à l'effet de solvant et il apparait de plus que les vibrations symétriques et antisymétriques sont inversées.

Il reste à discuter les fréquences de valence de SO_3 . La vibration symétrique doit être intense et de plus affectée par le cation puisqu'on peut concevoir que l'accroissement de l'ionicté de la liaison S-Cl est lié à une diminution du caractère des liaisons S-O. L'étude à l'état fondu ($\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$) montre que la raie à 1 050 cm^{-1} est fortement polarisée. Nous attribuons en conséquence à $\nu_1(\text{A}_1)$ la fréquence située vers 1 050 cm^{-1} , les bandes situées vers 1 260 cm^{-1} dédoublées à l'état solide et faibles correspondant alors à la $\nu_4(\text{E})$.

2. 1. 3. - SPECTRES INFRAROUGES -

L'exploitation des données de l'infrarouge, compliquées par la présence de raies de combinaisons et d'harmoniques, est rendue plus aisée par l'étude préalable en diffusion Raman. Nous ne reviendrons pas en détail sur les attributions qui sont consignées dans le tableau 2-1. 11. Notons de plus que nous observons pour le sel d'ammonium, certaines fréquences caractéristiques de NH_4^+ par ailleurs difficilement décelables en diffusion Raman. Le tableau 2-1. 3 fait apparaître des différences importantes entre nos attributions et celles avancées par CIRUNA et ROBINSON (43), différences dues aux données de GILLESPIE (44), sur lesquelles ils s'appuient et peut-être également à l'influence d'une légère hydrolyse de certains échantillons. En effet CIRUNA et ROBINSON donnent une valeur comprise entre 535 et 551 cm^{-1} pour la $\nu_3(\text{A}_1)$ que nous nommons $\nu_5(\text{E})$, bien que cette raie soit dédoublée par certains cations. Par contre, ils placent la $\nu_5(\text{E})$ pourtant unique (excepté $M = \text{Cs}$) vers 600 cm^{-1} . Ils attribuent de ce fait la fréquence vers 635 cm^{-1}

TABLEAU 2. 1. 3.

Raman		Infrarouge			Attributions	
a	b	c	d	e	f	
317	220			$\nu_6(E)$	$\nu_6(E)$	
379	392			$\nu_3(A_1)$	$\nu_2(A)$	
547	535	533	535	$\nu_5(E)$	$\nu_3(A)$	
	567	550	551	$\nu_4 - \nu_2$		
635		592	593	$\nu_2(A_1)$	$\nu_5(E)$	
		630	620	$(\nu_6 + \nu_3)$	$(\nu_2 + \nu_6)$	
		715		$(\nu_1 - \nu_6)$		
		729		$2\nu_3$		
		762				
			962	$(\nu_2 + \nu_3)$	$(\nu_2 + \nu_5)$	
1054	1052	1041		$\nu_1(A_1)$	$\nu_1(A)$	
		1055	1047			
		1088				
			1165		$(\nu_3 + \nu_5)$	
1248	1191	1248	1250	$\nu_4(E)$	$\nu_4(E)$	
		1263				
		1268	1291	$2\nu_2$	$(\nu_1 + \nu_6)$	

a. Spectre Raman de NH_4SO_4Cl fondu (nos résultats)

b. Spectre Raman de KSO_3Cl en solution dans la DMSO (Gillespie et Robinson) d. Spectre I. R. de KSO_3Cl (Ciruna et Robinson)

c. Spectre I. R. de KSO_3Cl (nos résultats) e. notre attribution.

f. attribution de (Ciruna et Robinson)



à une combinaison qu'ils considèrent comme $\nu_2(A) + \nu_6(E)$.

Nous ne pouvons évidemment retenir cette dernière hypothèse étant donné que nous observons sans ambiguïté vers 640 cm^{-1} en diffusion Raman, la vibration fondamentale symétrique de déformation et que, la $\nu_6(E)$ est située vers 320 au lieu de 220 cm^{-1} .

L'inversion constatée entre les vibrations de déformation ν_2 et ν_5 est en accord avec STEGER et CIUREA (42). Toutefois il nous paraît difficile de retenir l'hypothèse d'un couplage de Fermi entre la fréquence symétrique de déformation et la combinaison des deux vibrations S-Cl, hypothèse émise par (42), ceci toujours en raison de la position réelle de la $\nu_6(E)$. La raie située vers 600 cm^{-1} que nous observons également peut être difficilement assimilée à $2 \nu_6$, ce qui introduirait une trop grande anharmonicité.

Il est possible qu'il s'agisse d'une combinaison $\nu_4 - \nu_2$. Toutefois il faut admettre dans ce cas une inversion possible des deux raies provenant de la levée de dégénérescence de la ν_4 dans le cas du sel d'ammonium pour aboutir à une valeur compatible avec la fréquence observée.

Enfin CIRUNA et ROBINSON (43) trouvent dans les zones $842 - 1\ 047$ et $1\ 163 - 1\ 208 \text{ cm}^{-1}$ ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Li}$) différentes fréquences qu'ils attribuent selon le cas, à des combinaisons $\nu_5 + \nu_6$, $\nu_2 + \nu_3$, $\nu_3 + \nu_5$ et $2 \nu_5$. Nous ne pouvons retenir ces attributions. En effet, ces combinaisons font intervenir ν_3 , ν_5 et ν_6 sur la position desquelles nous sommes en désaccord avec ces auteurs. De plus, nous avons constaté qu'il s'agit de bandes d'absorption dues à l'hydrolyse dont l'intensité croît avec le temps d'exposition des échantillons à l'humidité atmosphérique. On observe simultanément l'affaiblissement de certaines bandes propres à la fonction chloresulfate. Ainsi le spectre tend vers celui de HSO_4^-

avec notamment l'apparition de la S-OH "Stretching".

Ce travail nous a permis de proposer une attribution nettement différente de celle avancée par CIRUNA et ROBINSON (43) et nous donne un moyen d'identification très commode des chloresulfates.

2. 2. - ETUDE D'ISOMERES -

Le succinonitrile est un cristal plastique (49) dont l'étude de la dynamique est poursuivie au laboratoire de Physique du Solide, de Monsieur le Professeur FOURET, par H. FONTAINE et W. LONGUEVILLE (50). Avec leur collaboration nous avons entrepris l'étude par effet Raman des phases liquide, plastique et basse température.

Le succinonitrile présente trois isomères stables, le trans et les gauches I et II. Les mesures effectuées par W. E. FITZGERALD et G. J. JANZ en I. R. (51) ont montré que les formes trans et gauches coexistent en phases liquide et solide à la température ordinaire et seulement les formes gauches quand le solide est porté à une température inférieure à 230°K.

Nous avons donc suivi l'évolution du spectre en fonction de la température (fig. 2-2). Les raies qui disparaissent dans la phase basse température sont attribuables à la forme trans. D'où le tableau (2-2) pour les fréquences inférieures à 1 500 cm^{-1} ;

phase plastique			phase basse température	Attribution forme trans uniquement
fréquences (cm^{-1})	Intensité	Polarisation	(observé +)	
187	m	dp	+	
240	tF	P	+	
362	F	dp	+	
392	F	dp	+	

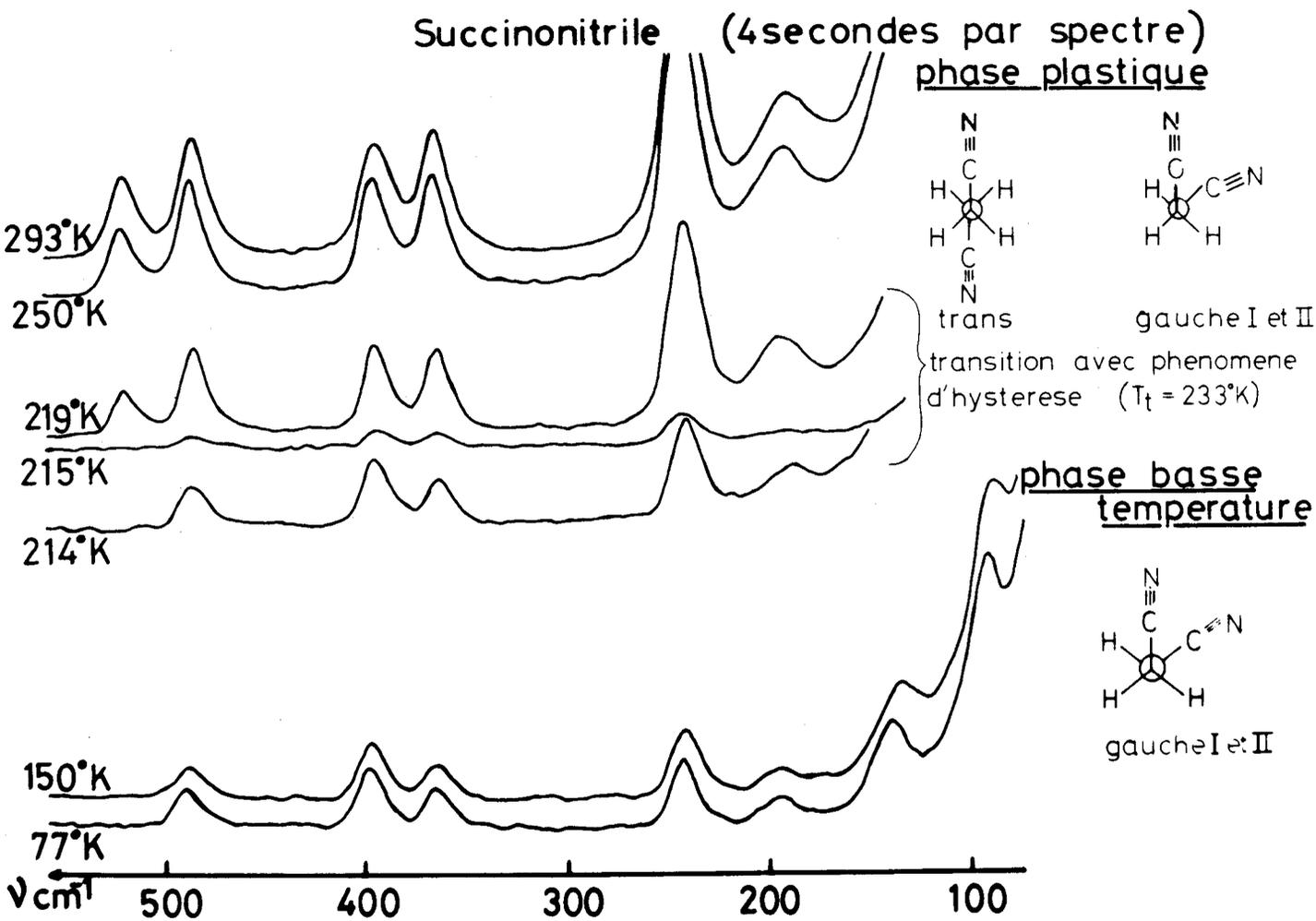


Fig: 2-2

483	F	P	+	
516	F	P		A _g
605	f	dp	+	
719	tf	dp?	?	
781	tff			
815	tF	P	+	
841	tf		?	Bg?
954	F	P		
964	f	dp	+	
1003	m	P	+	
1014	f	P		Ag
1030	F	P	+	
1188	f	dp	+	
1235	m	P	+	
1286	tff			Bg
1321	tf	dp?	+	
1360	f	dp?		Bg
1428	m	dp		

Certaines raies dont l'intensité décroît avec l'abaissement de température permettent de mettre en évidence des dégénérescences accidentelles des modes actifs dans les formes trans et gauches et facilitent l'attribution de l'ensemble des raies. Certaines vibrations attribuables uniquement à la forme trans ou aux formes gauches peuvent nous renseigner sur l'évolution du taux des différents isomères avec la température. Le taux varie de 80 à 84 % dans le cas des isomères gauches entre 273°K et 233°K.

ANALYSE QUALITATIVE -

3. 1. - ATTRIBUTION DES FREQUENCES DE COMPOSES DIFFI-
CILEMENT ISOLABLES - APPLICATION AUX MELANGES
DES FLUOROBROMOSILANES -

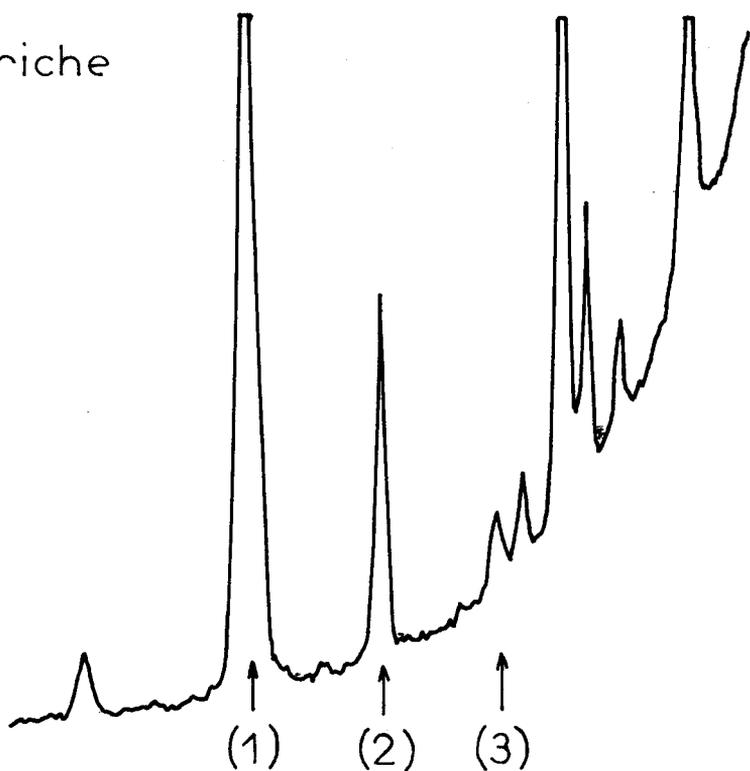
Lors de la réaction de SiF_6Na_2 sur AlBr_3 vers 270°C (52), les échanges n'étant que partiels, il se forme trois fluorobromosilanes : SiF_3Br , SiF_2Br_2 et SiFBr_3 difficilement isolables. Le rendement de la réaction est assez faible.

Cependant, nous avons pu, en collaboration avec M. L. DUBOIS, réaliser les spectres de chacun de ces trois composés à très fortes concentrations (53).

Pour attribuer correctement les fréquences propres de chacun de ces fluorobromures, il s'est avéré intéressant de faire varier la température de la cellule à l'intérieur du cryostat. Le réchauffement progressif de la cellule, en communication avec l'atmosphère, favorise l'élimination de la fraction la plus légère. Ceci est suivi aisément par la modification sensible apportée au rapport d'intensité relative des raies des valences ν_1 de ces trois fluorobromosilanes (fig. 3-13).

mélange riche
en SiF_3Br
 T_1

- (1) ν_1 SiF_3Br
- (2) ν_1 SiF_2Br_2
- (3) ν_1 SiFBr_3



Mélanges de fluorobromosilanes évolution de l'intensité
des raies Raman en fonction de la température

mélange riche
en SiF_2Br_2
 $T_2 > T_1$

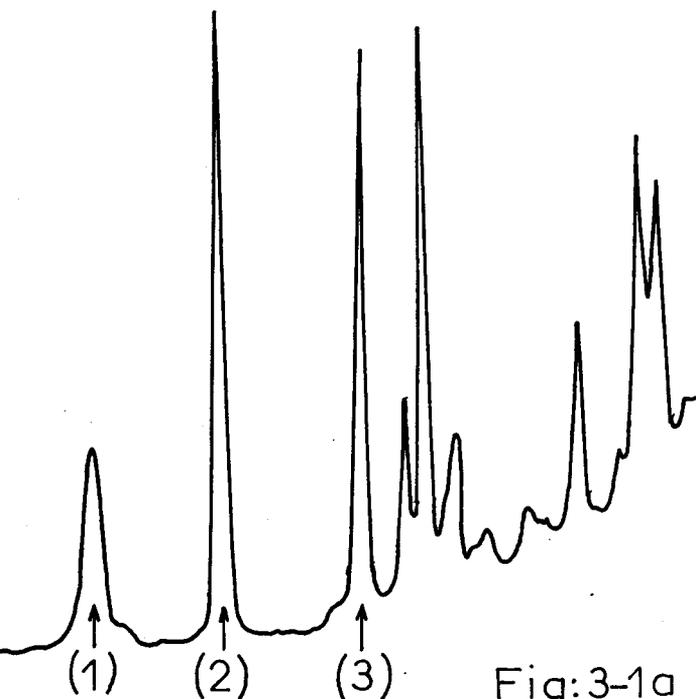
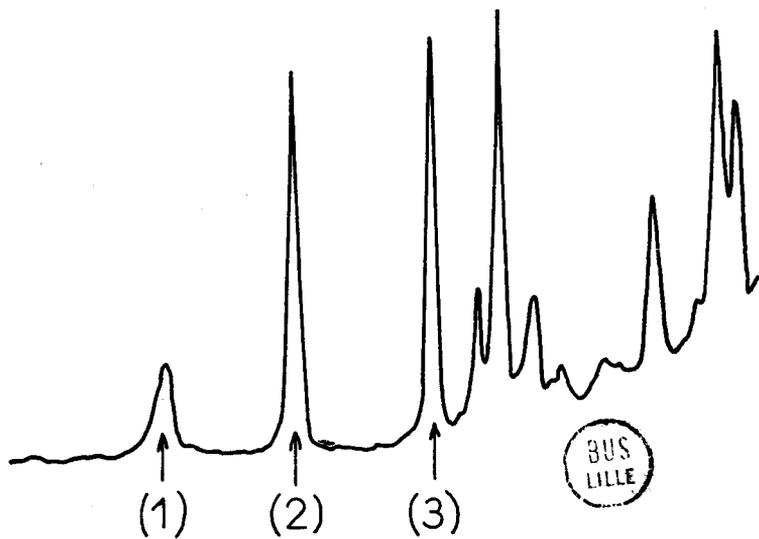


Fig:3-1a

mélange riche
en SiFBr_3
 $T_3 > T_2$



L'utilisation du théorème de corrélation pour les molécules tétraédriques SiBr_4 (\mathcal{C}_d) SiFBr_3 et SiF_3Br (\mathcal{C}_{3v}) et SiF_2Br_2 (\mathcal{C}_{2v}) montre que si un atome de brome de la molécule SiBr_4 est remplacé par un atome de fluor, la symétrie devient alors \mathcal{C}_{3v} . Cet abaissement de la symétrie lève certaines dégénérescences et les rend actives en Infrarouge, sauf l'espèce de symétrie A_2 du groupe \mathcal{C}_{2v} .

Ainsi le nombre de vibrations actives en Infrarouge passe de 6 dans SiFBr_3 et SiF_3Br , à 8 pour SiF_2Br_2 .

La table de corrélation qui en résulte est :

\mathcal{C}_d	SiBr_4	A_1	E	F_2	F_2
	(SiF_4)	(R)	(R)	(I. R.)	(I. R.)
		↓	↓	(R)	(R)
				↙ ↘	↙ ↘
\mathcal{C}_{3v}	SiBr_3F	A_1	E	A_1	E
	(SiF_3Br)	(I. R.)	(I. R.)	(I. R.)	(I. R.)
		(R)	(R)	(R)	(R)
				(R)	(R)
\mathcal{C}_d	SiBr_4	A_1	E	F_2	F_2
		(R)	(R)	(I. R.)	(I. R.)
		↓	↙ ↘	(R)	(R)
				↙ ↘ ↘	↙ ↘ ↘
\mathcal{C}_{2v}	SiF_2Br_2	A_1	A_1	A_1	B_1
		(I. R.)	(I. R.)	(IR)	(IR)
		(R)	(R)	(R)	(R)
				(R)	(R)
				B_2	B_2
				(IR)	(IR)
				(R)	(R)

Cette table de corrélation utilisée conjointement avec la modification des rapports d'intensité en fonction de la température nous ont permis d'attribuer correctement les fréquences propres à chacun des fluorobromures de silicium (fig. 3-1b).

Nous avons également mené l'étude des fluorochlorosilanes de la même manière (54).

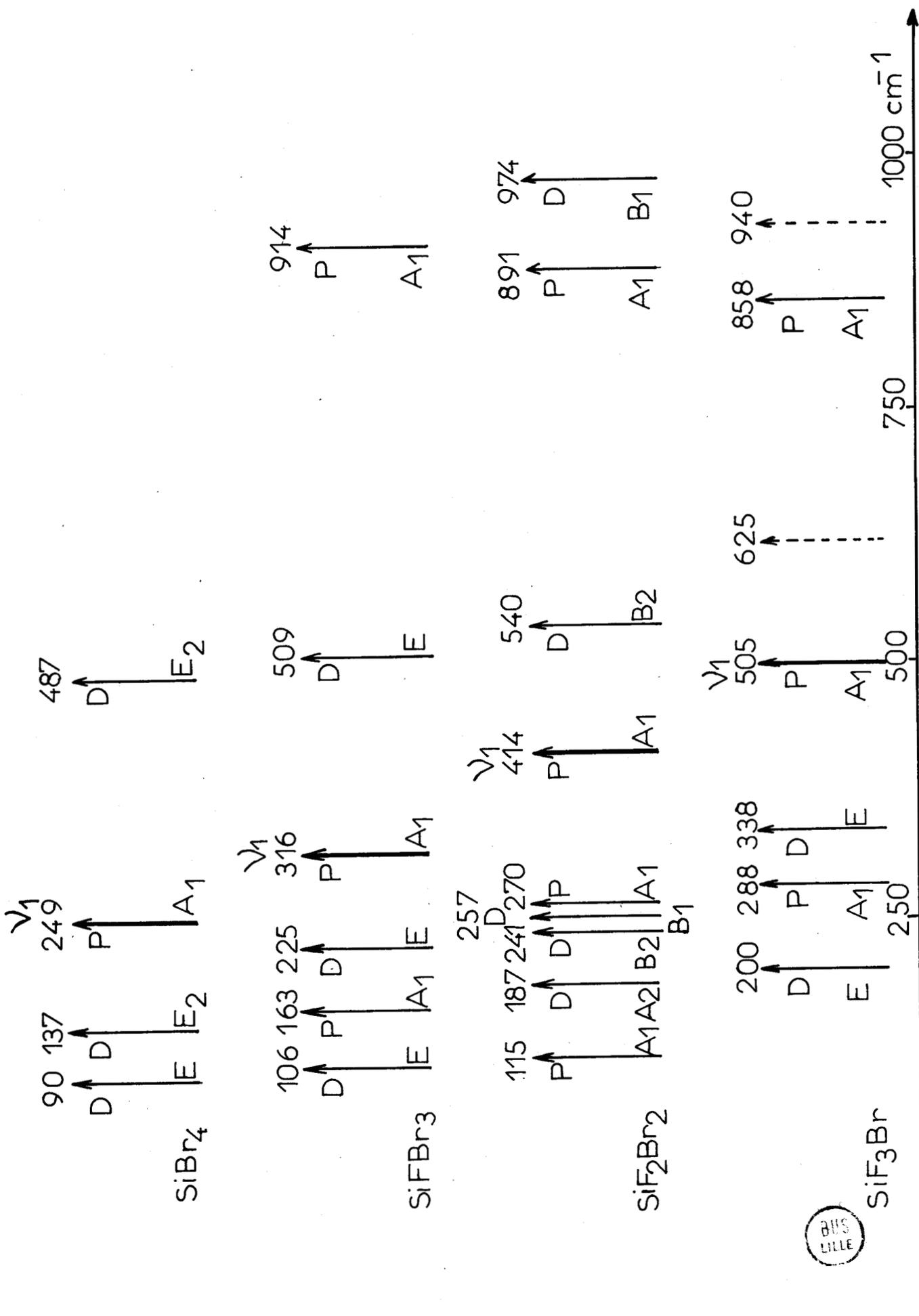


Fig: 3-1b

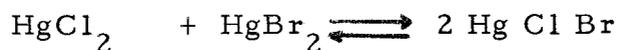
ANALYSE QUANTITATIVE -

La relation linéaire qui relie la concentration et l'intensité des raies Raman, observées à l'aide d'un spectromètre photo-électrique, permet la détermination de constantes d'équilibre. L'absence de prélèvement dans le milieu réactionnel améliore la précision des mesures et évite le déplacement de l'équilibre.

En première approximation, une raie possède une largeur à demi-hauteur constante quelle que soit son amplitude. Aussi peut-on relier linéairement avec une bonne précision la concentration d'une espèce chimique et l'intensité de crête d'une raie caractéristique de cette espèce. Nous appliquerons cette relation aux échanges d'halogènes étudiés par M. L. DELWAULLE (55) (56) et (57) pour déterminer la constante d'équilibre à différentes températures et en déduire une valeur de l'enthalpie de la réaction d'échange d'halogènes.

4. 1. - ETUDE DU CHLORURE MERCURIQUE SUR LE BROME
MERCURIQUE -

Les chlorure et bromure mercuriques en solution réagissent pour donner l'équilibre suivant la réaction :



Ces trois molécules sont linéaires. Leur spectre Raman doit comporter une raie Raman polarisée Σ_g^+ pour les molécules symétriques appartenant au groupe $D_{\infty h}$, deux raies polarisées Σ^+ et une raie dépolarisée Π peu intense pour la molécule dissymétrique appartenant au groupe $C_{\infty v}$. Nous avons réalisé différents mélanges dans le méthanol. L'apparition de deux raies à côté de celles des halogénures mercuriques symétriques dans les spectres des mélanges (fig. 4-1) prouve l'existence de la réaction équilibrée écrite ci-dessus.

Les quatre fréquences (en cm^{-1}) sont observées à 205 pour Hg Br_2 fig. 4-1 (1) , 232 et 344 pour Hg Cl Br fig. 4-1 (3) et 323 pour Hg Cl_2 fig. 4-1 (2) .

Nous pouvons, en comparant les intensités de crête des raies obtenues pour différents mélanges en proportion 1/1, 1/2, 2/1, 1/4 et 4/1, déterminer les proportions d'halogénures mixtes formés :

Les valeurs de constante d'équilibre obtenu pour des températures comprises entre 293°K et 304°K sont reportées dans le tableau suivant :

T	$k \pm 0,5$
293	4,0
300	6,8
304	9,8

En reportant les différentes valeurs de la constante d'équilibre dans la relation $\frac{d \text{Log} k}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ nous obtenons une valeur de 12 ± 1 kcal représentant l'enthalpie de la réaction d'échange d'halogènes.

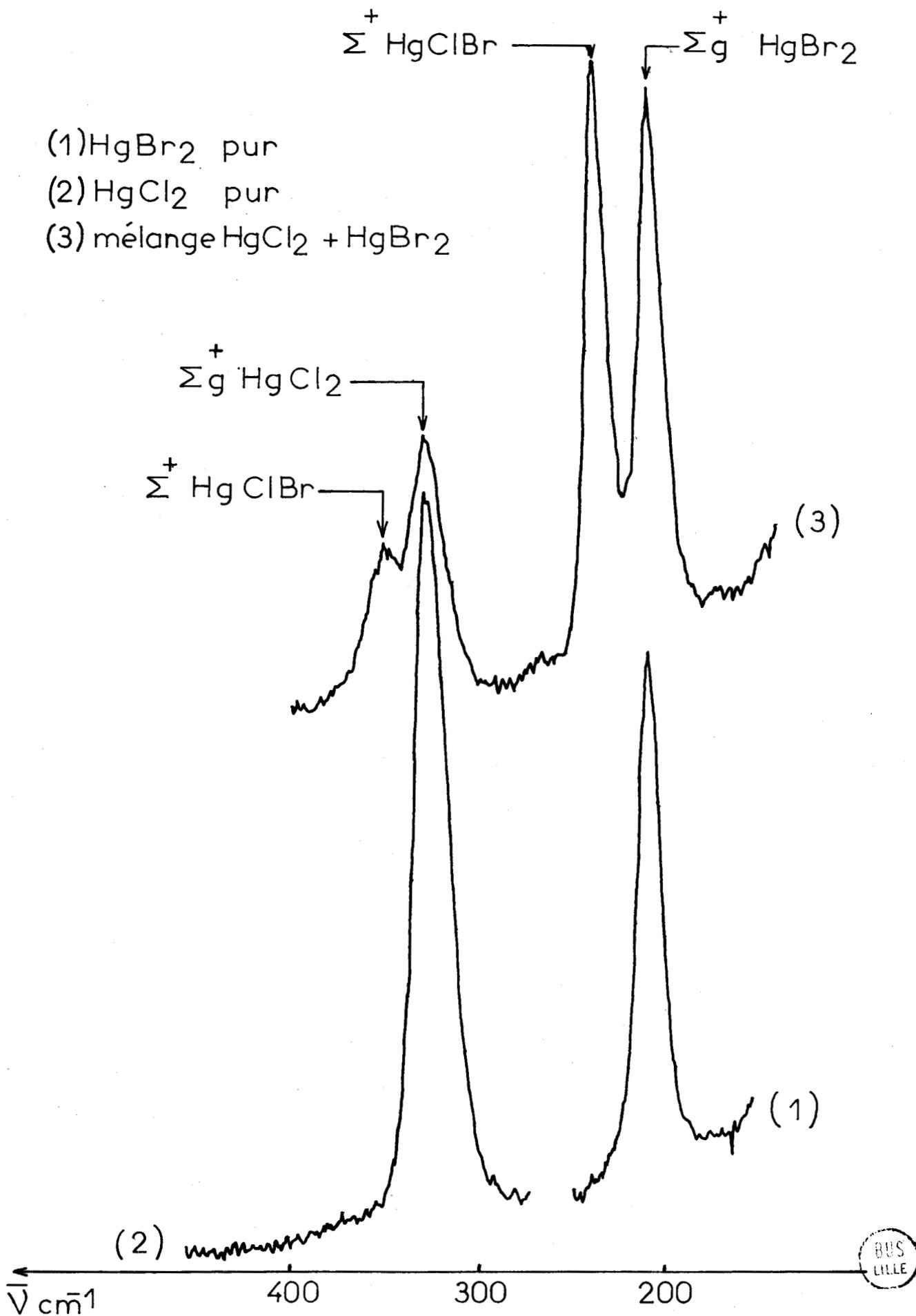


Fig: 4-1

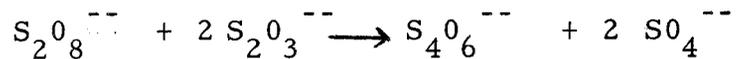
CINETIQUE CHIMIQUE

Afin d'évaluer les possibilités de la technique spectrométrique rapide, nous avons repris des exemples de cinétiques chimiques déjà connues. Bien que les réactions observées évoluent à des vitesses différentes selon les cas, nous pouvons les suivre convenablement en recueillant des séries d'informations au moins toutes les secondes.

5. 1. - ESSAIS PRELIMINAIRES -

5. 1. 1. - OXYDATION DE L'ION THIOSULFATE PAR L'ION PERSULFATE -

A la température ordinaire, l'ion $S_2O_8^{--}$ oxyde l'ion $S_2O_3^{--}$ suivant la réaction quantitative

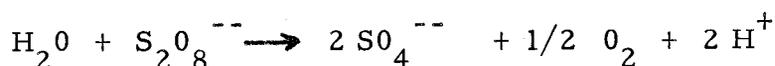


SOUM et EDWARDS ont étudié cette réaction et proposé un mécanisme rendant compte des phénomènes observés. Ils ont établi que la réaction est d'ordre 1 par rapport au persulfate et d'ordre 0 par rapport au thiosulfate (58).

Nous pouvons observer par spectroscopie l'évolution de l'intensité des raies des produits et des réactants, en choisissant de préférence les raies ν_1 qui sont les plus intenses et les plus caractéristiques en Raman. Les vibrations ν_1 des quatre espèces chimiques $S_2O_8^{--}$, $S_2O_3^{--}$, $S_4O_6^{--}$ et SO_4^{--} sont localisées dans une zone spectrale réduite entre 950 et 1100 cm^{-1} . La raie 1000 cm^{-1} du thiosulfate et la raie 1080 cm^{-1} du persulfate disparaissent tandis que les raies 980 cm^{-1} du sulfate et 1050 cm^{-1} du tétrathionate apparaissent.

L'inversion des intensités du doublet - ($980 - 1000\text{ cm}^{-1}$) est particulièrement visible et permet des mesures de concentration. (fig. 5-1. 1.).

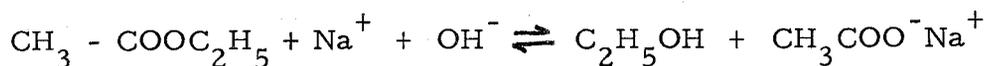
Le spectre du persulfate seul montre la présence d'un peu de sulfate provenant probablement d'une décomposition partielle que l'on peut interpréter par la réaction :



Cette hypothèse semble en accord avec la diminution du pH d'une solution de persulfate au cours du temps.

5. 1. 2. - SAPONIFICATION DE L'ACETATE D'ETHYLE -

Nous observons en milieu hydroalcoolique la réaction suivante :



De nombreuses différences entre le spectre d'une solution hydroalcoolique d'acétate d'éthyle et le spectre d'une solution d'acétate de sodium, nous permettent de suivre cette réaction par spectrométrie Raman.

Oxydation du Thiosulfate

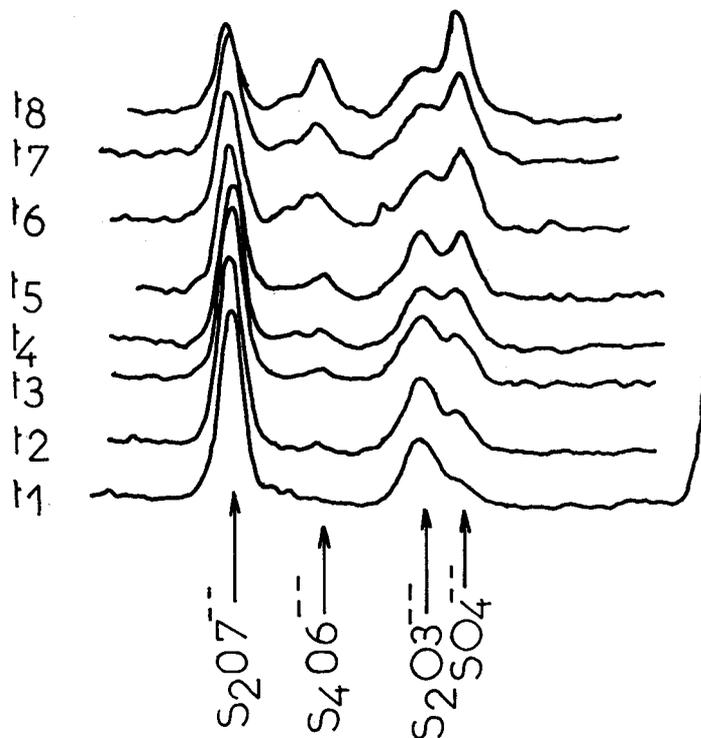


Fig: 5-1.1

Saponification de l'Acétate d'Ethyle

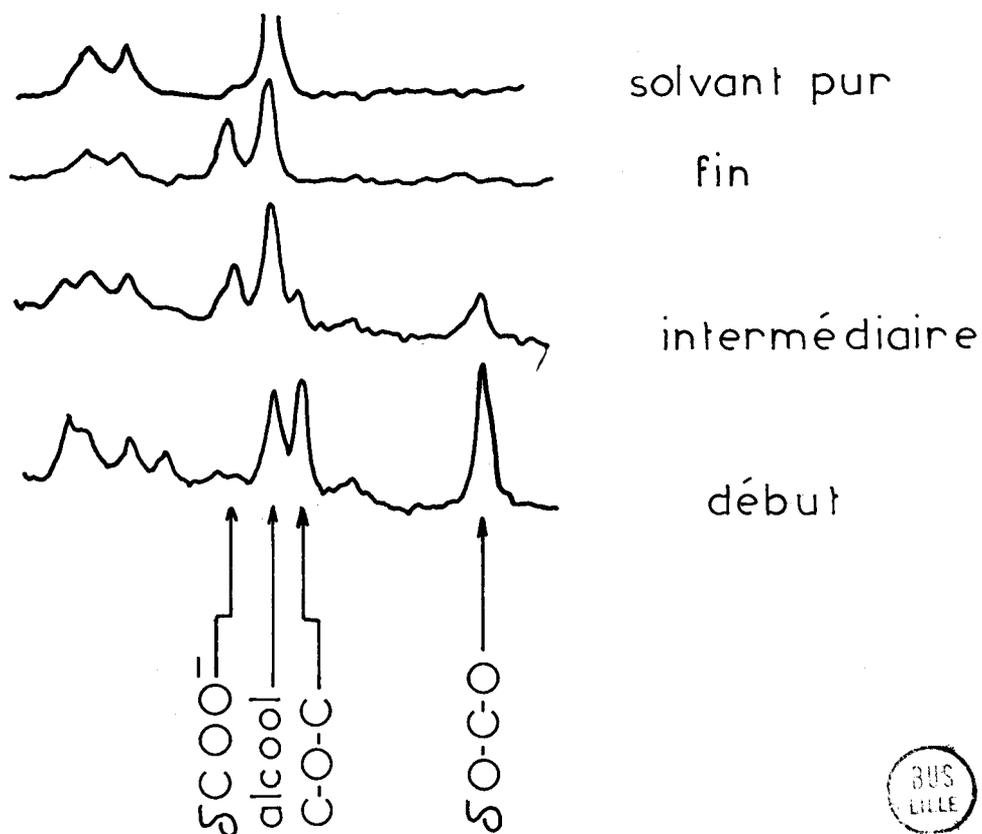


Fig: 5-1.2



Dans la zone étudiée ($500 - 1\ 300\text{ cm}^{-1}$) les raies de l'alcool éthylique sont pointées à 900 , $1\ 070$, $1\ 120$ et $1\ 300\text{ cm}^{-1}$, leurs intensités ne semblent pas varier pendant la réaction.

Au contraire, nous observons (fig. 5-1.2) :

- la disparition progressive des raies :

- . à 660 cm^{-1} caractéristique de δ^{N} (O-C - O) des esters,
- . à 870 cm^{-1} caractéristique du pont (C-O-C) des esters acétiques,

- et l'apparition de la raie :

- . à 950 cm^{-1} attribuable à ν (COO^-) de l'ion acétate.

Il est possible également en se plaçant dans la zone de $1\ 300$ à $1\ 800\text{ cm}^{-1}$ de voir :

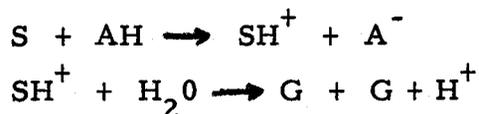
- disparaître la bande à $1\ 740\text{ cm}^{-1}$ caractéristique des groupements (C=O)
- et apparaître les deux ν (COO^-) à $1\ 350$ et $1\ 410\text{ cm}^{-1}$ de l'ion acétate.

5. 1. 3. - INVERSION DU SACCHAROSE -

La réaction :



est catalysée par les acides forts suivant le mécanisme :



L'étude par spectroscopie Raman s'est faite par addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique à une solution concentrée de saccharose.

Inversion du Saccharose

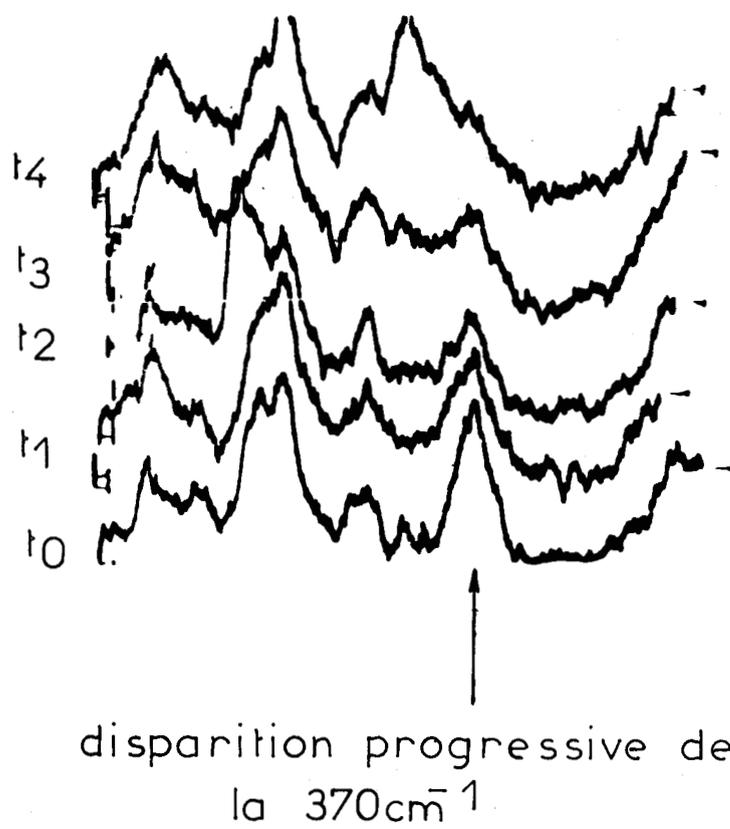


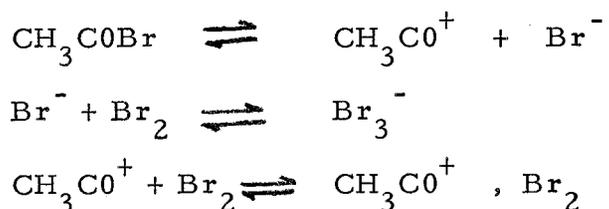
Fig: 5-1.3

Le spectre Raman évolue vers le spectre du glucose, nous pouvons suivre cette évolution dans la région de la raie 370 cm^{-1} du saccharose qui disparaît progressivement (fig. 5-1.3). La complexité des spectres et la bande de fluorescence des solutions ne nous ont pas permis une interprétation complète des raies observées. Nous avons pu remarquer le lien entre la vitesse de réaction et la concentration de l'acide introduit dans le milieu réactionnel.

5. 2. - DETERMINATION DE CONSTANTES DE VITESSE ET D'ENERGIE D'ACTIVATION - APPLICATION A L' α BROMURATION DE L'ACIDE ACETIQUE -

Afin de compléter les observations faites par B. HECQUET dans le cadre d'une étude de la bromuration de l'acide acétique, nous avons entrepris l'analyse spectrométrique des mélanges acide acétique-brome en présence de catalyseurs à différentes températures (59).

La bromuration des acides carboxyliques (réaction de HELL-VOLHARD-ZELINSKY) est généralement considérée comme résultant de l'action du brome moléculaire sur la forme énolique de l'acide (60) ou du bromure d'acide formé dans une première étape, ce bromure catalysant la réaction (61). A partir de résultats cinétiques et conductimétriques SAJUS (62) signale pour la bromuration de l'anhydride acétique la présence d'ions Br^- et Br_3^- , participant aux équilibres suivants :



CH_3COBr se formerait initialement par un mécanisme non précisé.

Lors de l'étude par spectrométrie Raman nous avons identifié et suivi l'évolution des différentes formes associées du brome au cours de sa réaction sur l'acide acétique, en l'absence ou en présence d'acide bromhydrique ou de bromure d'éthyle, ajoutés au début de l'expérience.

Pour les cinétiques lentes non catalysées, nous utilisons le spectromètre Raman CODERG décrit précédemment dont la vitesse de balayage est de $150 \text{ cm}^{-1}/\text{mn}$ et la durée d'enregistrement est de l'ordre de deux minutes par spectre.

Pour les cinétiques catalysées par le bromure d'acétylène nous employons le spectromètre muni du dispositif de balayage rapide qui permet l'exploration de l'intervalle spectral $150 - 350 \text{ cm}^{-1}$, 16 fois par minute.

5. 2. 1. - INTERPRETATION DES SPECTRES REALISES

A 373°K -

Dans cette étude, la zone intéressante se situe entre 50 et 350 cm^{-1} , l'acide acétique ne présentant aucune raie dans cet intervalle spectral.

Le brome moléculaire dans l'acide acétique peut être caractérisé par une raie à 310 cm^{-1} (fig. 5-2. 1a).

Si on réalise un mélange acide acétique-bromure d'acétylène-brome (fig. 5-2. 1b) cinq raies importantes apparaissent dans cette région, celles à 170 , 210 et 250 cm^{-1} ont récemment été attribuées comme suit (63) :

170 et 210 cm^{-1} à l'ion Br_3^-

250 cm^{-1} à l'ion Br_5^-

Il faut remarquer que, si la forme Br_3^- est considérée par les auteurs comme une entité chimique, la forme Br_5^- est signalée comme d'association de deux molécules de brome et d'un ion Br^- .

Cette attribution n'est pas confirmée par l'étude cinétique, en effet le rapport des intensités des raies 170 et 210 cm^{-1} assignées à l'ion Br_3^- n'est pas constant au cours de la réaction.

Evolution du mélange
brome acide acétique
373°K

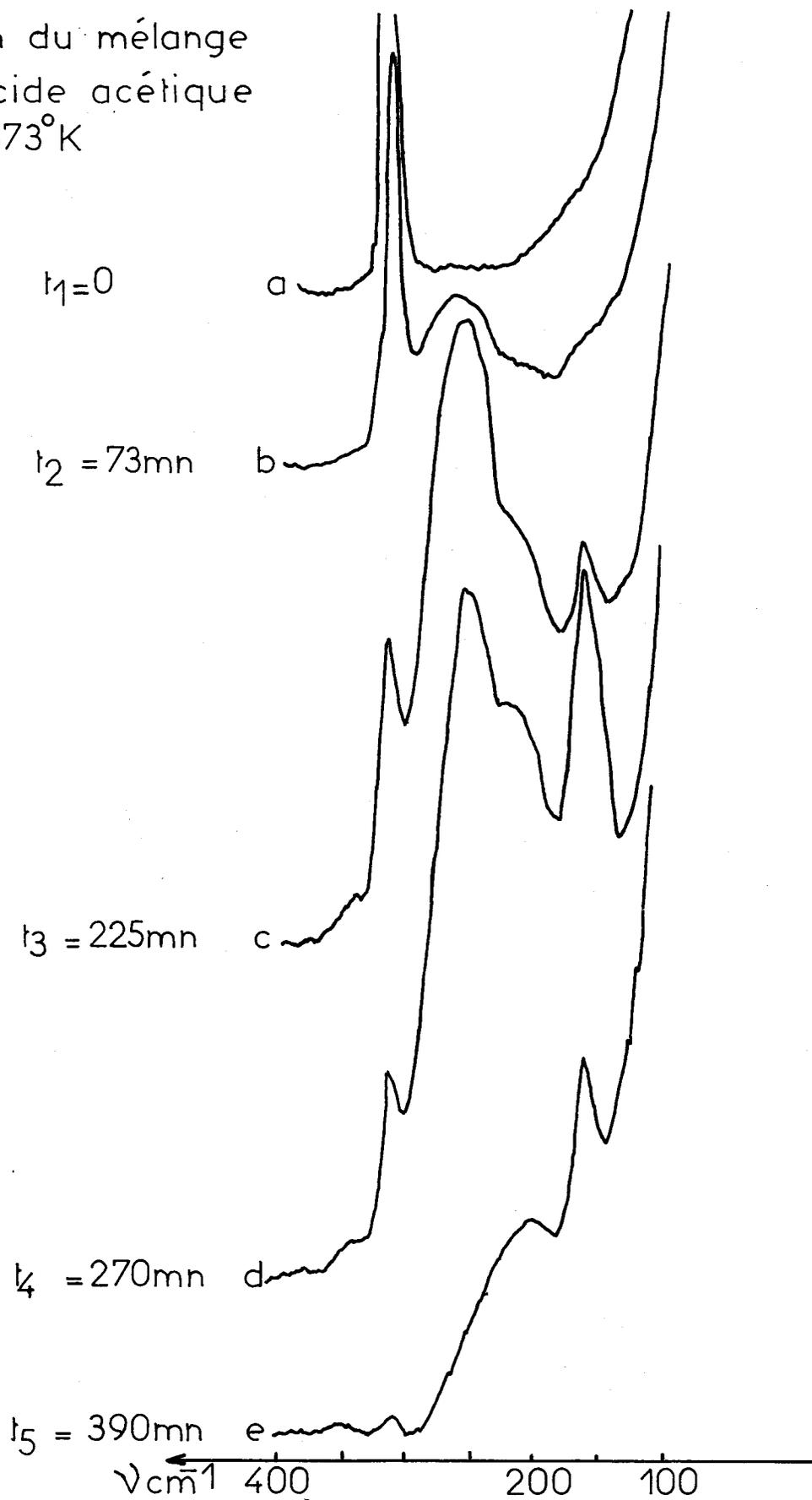


Fig:5-21



Mélange acide acétique
bromure d'acétyle
brome
373° K

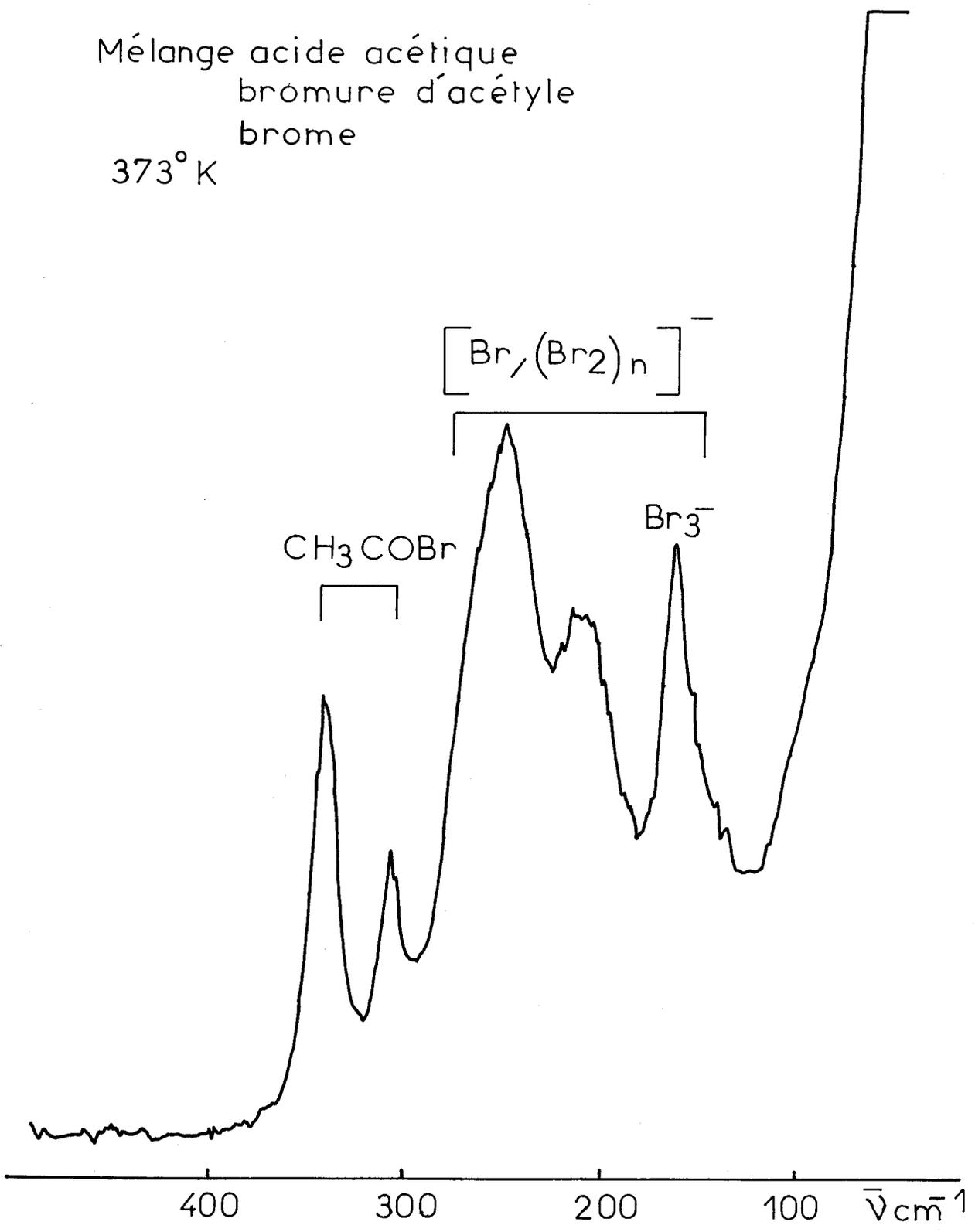


Fig: 5-2.1b



Les deux dernières bandes situées à 305 et 340 cm^{-1} sont caractéristiques du bromure d'acétyle.

Dans un mélange acide acétique - acide bromhydrique - brome, nous retrouvons les trois raies caractéristiques des ions associés du brome.

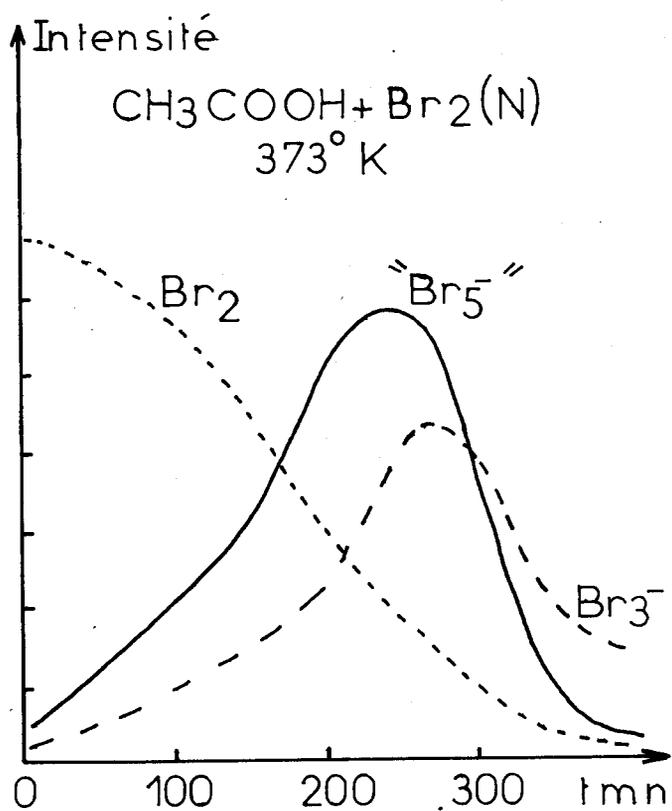
Nous avons étudié différentes cinétiques ; l'action du brome sur l'acide acétique à 373°K (fig. 5-2. 1) puis les mélanges : acide acétique - acide bromhydrique (N) - brome (N) et l'acide acétique - bromure d'acétyle (N/10) (N/7) (N/5) et (N) - brome (N) à la même température.

Nous observons la disparition progressive du brome moléculaire au profit des formes associées du brome au cours du temps. Si dans d'autres essais on ajoute de l'acide bromhydrique ou du bromure d'acétyle au milieu précédent, les ions associés du brome apparaissent dès le début de la réaction.

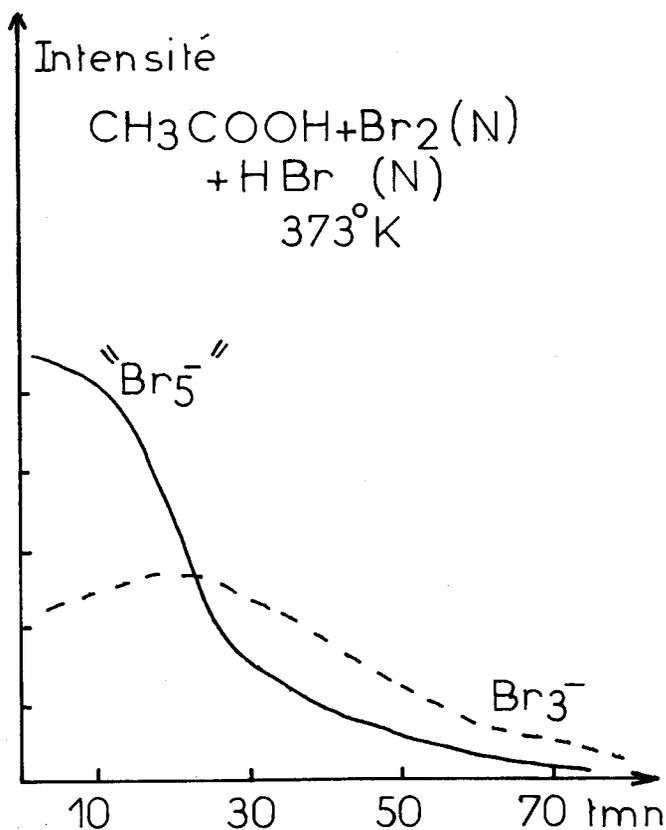
La figure (5-2. 1c) représente les variations d'intensités relatives des différentes formes du brome en fonction du temps. Pour éviter les erreurs de mesures dues aux variations d'absorption des mélanges, nous avons introduit un terme correctif calculé à partir de l'intensité de crête de la raie à 900 cm^{-1} du solvant.

Nous constatons que l'acide bromhydrique et le bromure d'acétyle ont, non seulement un rôle catalytique, mais qu'ils favorisent la transformation du brome moléculaire en brome associé.

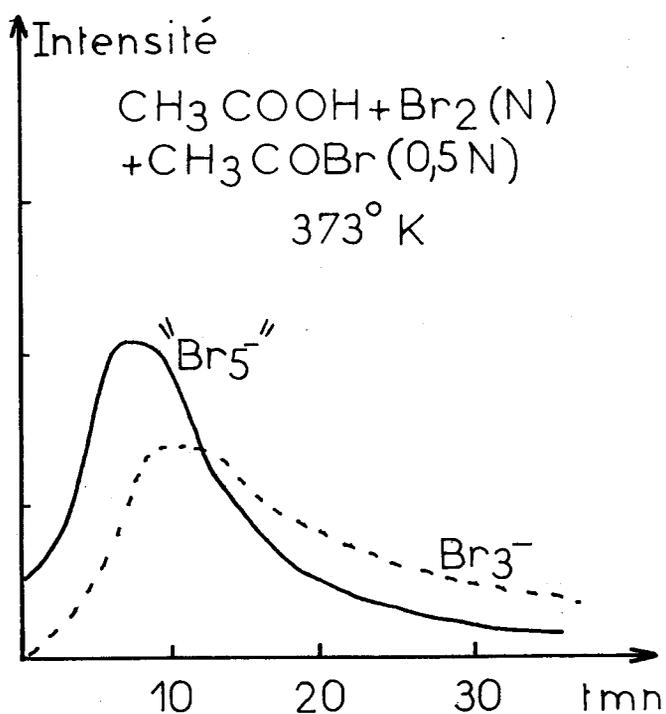
Notons que dans la réaction non catalysée, les raies du bromure d'acétyle apparaissent progressivement, tandis que lors de la catalyse par l'acide bromhydrique, ces raies sont présentes dès le début. Ceci laisse supposer le rôle déterminant de l'acide bromhydrique dans la phase de formation du bromure d'acétyle.



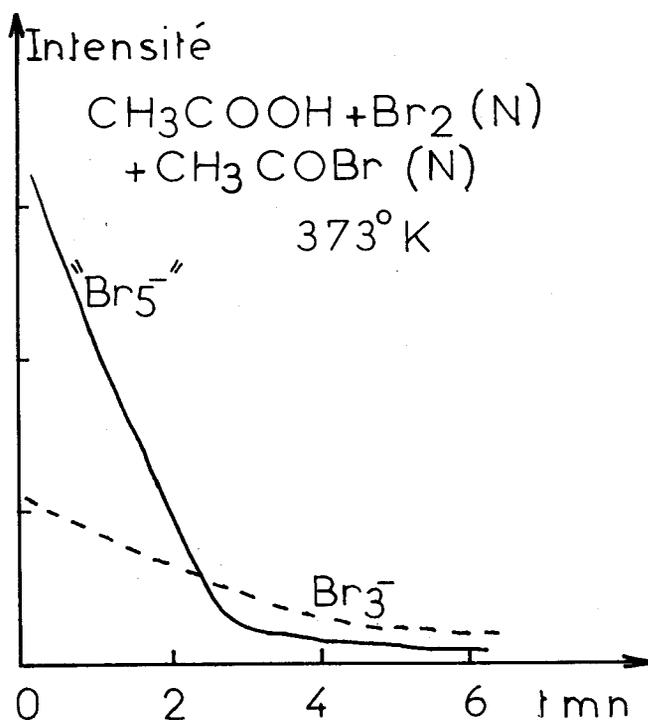
(a)



(b)



(c)



(d)

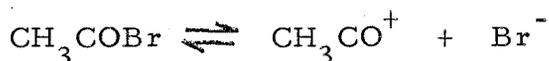
Fig: 5-2.1c



Dans tous les cas, les bandes du bromure d'acétyle sont observables en fin de réaction.

Le rôle du bromure d'acétyle semble prédominant sur le plan catalytique car à concentration égale l'acide bromhydrique et le bromure d'acétyle augmentent les vitesses de réaction respectivement d'un facteur 6 et 90.

Le bromure de lithium déplaçant l'équilibre suivant :



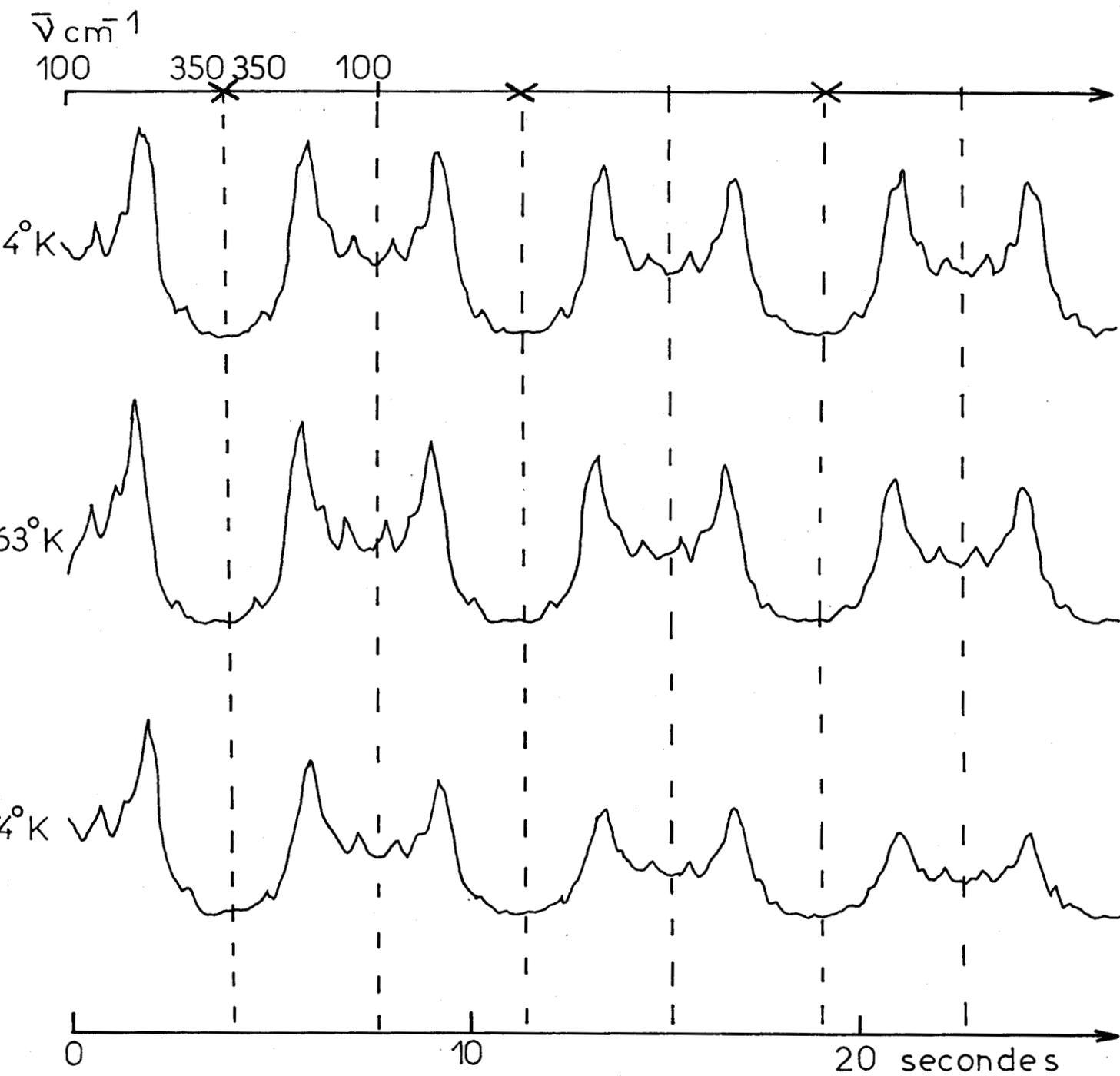
vers la forme moléculaire, son rôle inhibiteur sur la réaction de bromuration nous permet de penser que la forme active serait CH_3CO^+ ou une forme qui en dérive.

5. 2. 2. - ETUDE DES SPECTRES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE -

Nous avons poursuivi cette étude à différentes températures afin de déterminer l'énergie d'activation des espèces intermédiaires qui semblent être les agents responsables de la bromuration (64).

La figure 5-2. 2a met en évidence l'évolution du spectre Raman au cours des vingt premières secondes de la réaction pour différentes températures.

Les valeurs des intensités affectées d'un terme correctif dû aux variations d'absorption du milieu réactionnel sont portées en fonction du temps sur le fig. 5-2. 2b pour des températures comprises entre 334 et 374°K. Ces mesures montrent que la cinétique de disparition des formes associées du brome est d'ordre 1. Nous en déduisons les constantes de vitesses suivantes :



Influence de la température sur l' α bromuration de l'acide acétique catalysée par le bromure d'acétyle N

Fig: 5-2.2a



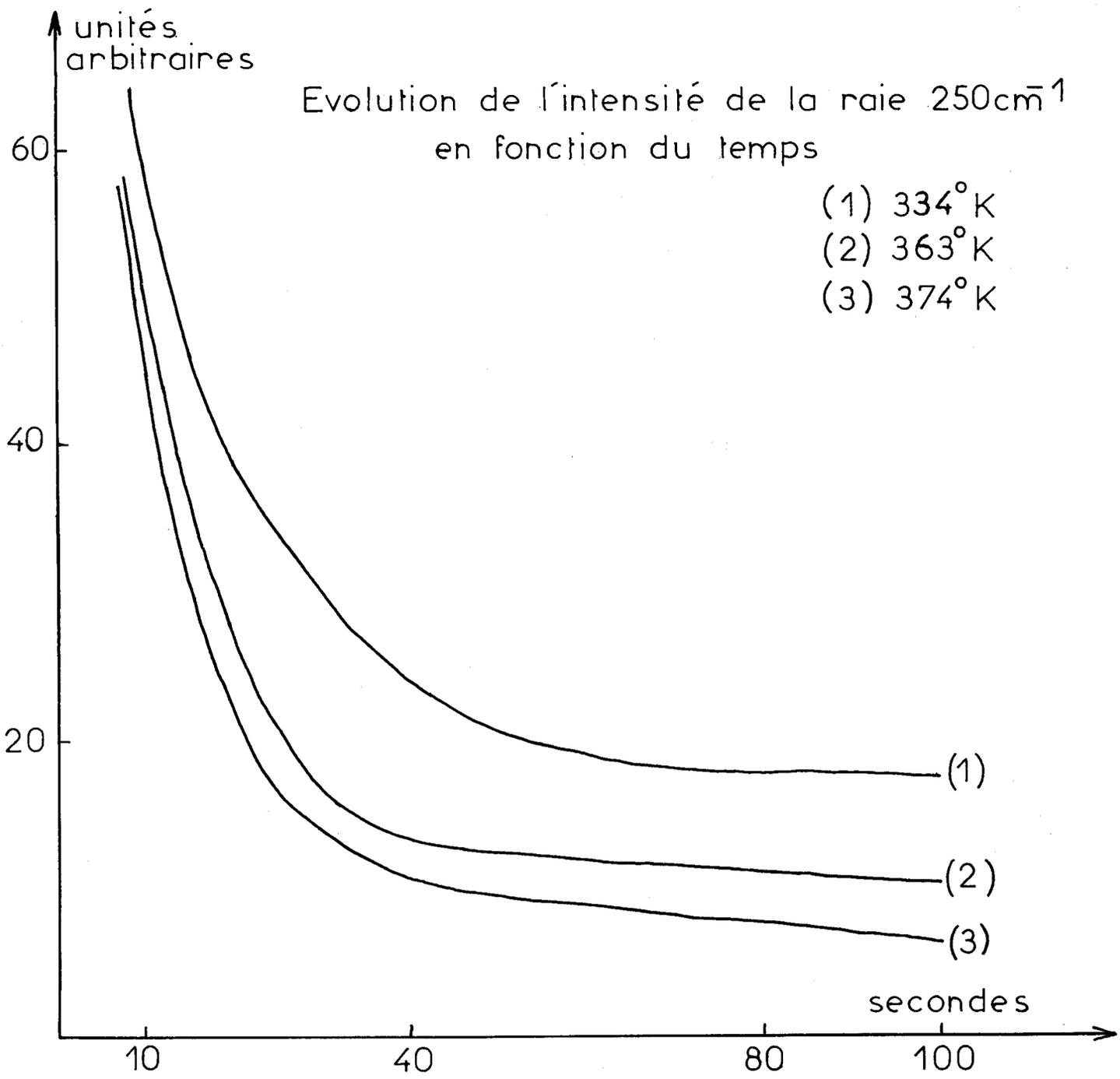


Fig: 5-2.2 b

T°K	k 10 ⁻² sec ⁻¹
334	10,0 ± 0,5
363	14,1 ± 0,5
374	17,1 ± 0,5

En reportant les différentes valeurs de la constante de vitesse dans la relation d'Arrhénius nous obtenons une valeur de 7 ± 1 Kcal représentant l'énergie d'activation relative à la disparition des espèces intermédiaires de la réaction.

L'application de la spectrométrie Raman à la détermination des grandeurs physiques relatives aux cinétiques chimiques semble donc justifiée quand on se trouve en présence d'espèces chimiques non isolables et inaccessibles aux méthodes d'analyses habituelles.

La précision obtenue pourrait être meilleure pour d'autres composés présentant des raies intenses non perturbées par la proximité d'autres bandes.

Cette technique, ne nécessitant aucun prélèvement, permet l'observation et la mesure quasi-continue des concentrations dans le milieu réactionnel. Elle devrait permettre dans de nombreux cas l'évaluation de l'énergie d'activation des étapes transitoires et une meilleure connaissance du mécanisme réactionnel.

DETERMINATION DE STRUCTURES -

6. 1. - ETUDE DES INTENSITES ET MODIFICATIONS SPECTRALES
AU COURS D'UN CHANGEMENT D'ETAT PHYSIQUE
(Gaz \rightleftharpoons Liquide \rightleftharpoons Solide)

L'analyse structurale ne peut être complète que si la substance chimique est étudiée sous toutes ses formes physiques.

L'emploi d'un cryostat ou d'un four nous permet de modifier l'état physique de nos échantillons. Les différents spectres obtenus rendent le dénombrement des raies plus complet et facilitent l'attribution des modes aux vibrations externes et internes.

Plusieurs cas peuvent se présenter suivant l'état physique de l'échantillon à la température ambiante.

6. 1. 1. - DIFFERENTS ETATS PHYSIQUES -

Si la substance étudiée est à l'état gazeux à la température ordinaire le spectre Raman est difficile à obtenir à cause de la faible concentration moléculaire. En effet, on observe un rapport de l'ordre de 1/100 entre l'intensité de la lumière diffusée par le gaz, sous une pression de une atmosphère, et le gaz liquéfié.

Si on utilise un spectromètre photo-électrique, le rapport signal/bruit est faible à haute résolution. Pour que le spectre de rotation - vibration obtenu soit exploitable, l'emploi de fentes assez larges est nécessaire, au détriment de la résolution.

Une autre solution consiste à étudier le gaz soit dans une cellule à haute pression, soit dans une cuve en équilibre avec la phase condensée.

Dans le second cas, on peut gagner facilement un facteur 10 sur le rapport signal/bruit si on porte l'échantillon à la température correspondant à une tension de vapeur de l'ordre de 10 atmosphères. La cellule peut être alors simplement un tube cylindrique de verre pyrex de 6 mm de diamètre. Nous avons employé cette technique dans le cas de l'étude du chlore gazeux (fig. 1-4. 2d).

Si à la température ordinaire la substance est liquide, la mesure du taux de dépolarisation nous permet d'identifier les raies de vibration d'espèce totalement symétrique. Pour compléter l'attribution il est nécessaire de solidifier la substance.

A l'état solide, les perturbations apportées par le champ cristallin entraînent en général la levée de dégénérescence des espèces E et F. Dans ce cas, il est possible d'établir le diagramme de corrélation entre le groupe de point de la molécule isolée, le groupe de site, et le groupe ponctuel isomorphe du groupe facteur. Nous avons utilisé cette méthode pour les halogénures de la famille du Carbone (cf. 6. 2. 1.).

Si à la température ordinaire la substance est solide, pour attribuer les différents modes de vibration, différentes solutions sont possibles:

- pour l'attribution des raies polarisées :

- . mettre en solution le composé étudié dans un solvant aussi inerte que possible.
- . faire fondre le solide et mesurer le taux de dépolari-
sation des raies comme nous l'avons fait pour les
chloresulfates alcalins (cf. 2. 1).
- . réaliser dans certains cas un verre comme dans l'exem-
ple du chlorure de nitryle (fig. 6-1) (65).

Nous présentons le cas de la phase plastique (cf. 2. 2)
structure assez rare qui autorise des mesures de polarisation.

Autre cas possible est celui des poudres en suspension
dans un milieu de même indice qui permet de faire dans une cer-
taine mesure une étude de polarisation.

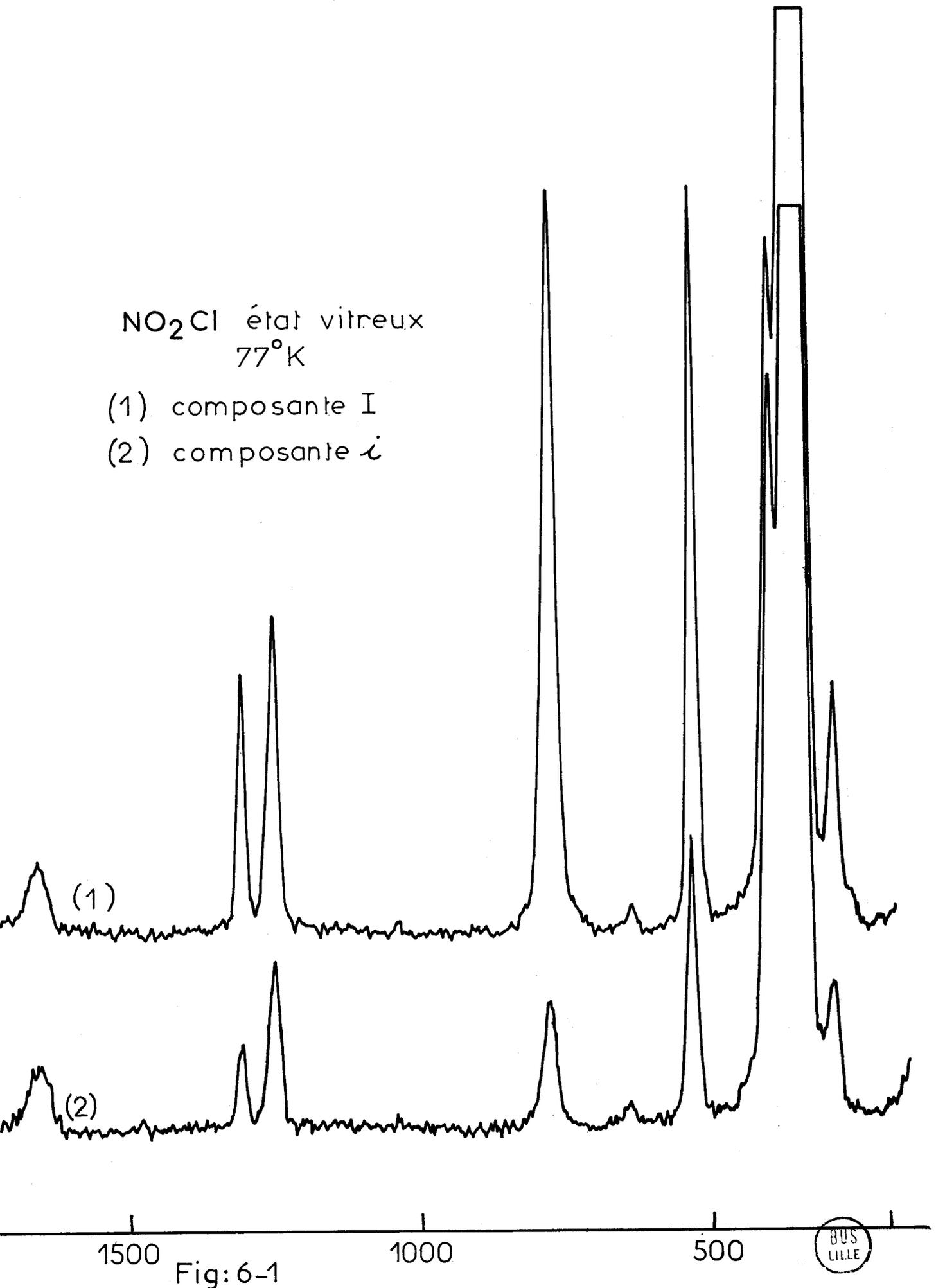
- pour l'assignation des vibrations internes et externes, obtenir un
monocristal et mesurer le taux de dépolari-
sation en fonction de
son orientation (cf. 6. 3 concernant l'urée).

La connaissance du spectre de basse fréquence correspon-
dant aux vibrations externes nous permet d'étudier les mouvements
des molécules dans les phases cristallisées et nous renseigne sur les
modifications de structure et les réarrangements possibles. Les
déplacements des raies en fonction de la température nous fournis-
sent des indications sur :

- la distinction translation-libration (les raies de libration
sont en général fortement affectées par les variations
de température)
- les attributions des modes de vibration

NO_2Cl état vitreux
77°K

- (1) composante I
- (2) composante i



- les variations des amplitudes quadratiques moyennes de translation ou de libration. (cf. 6. 3).

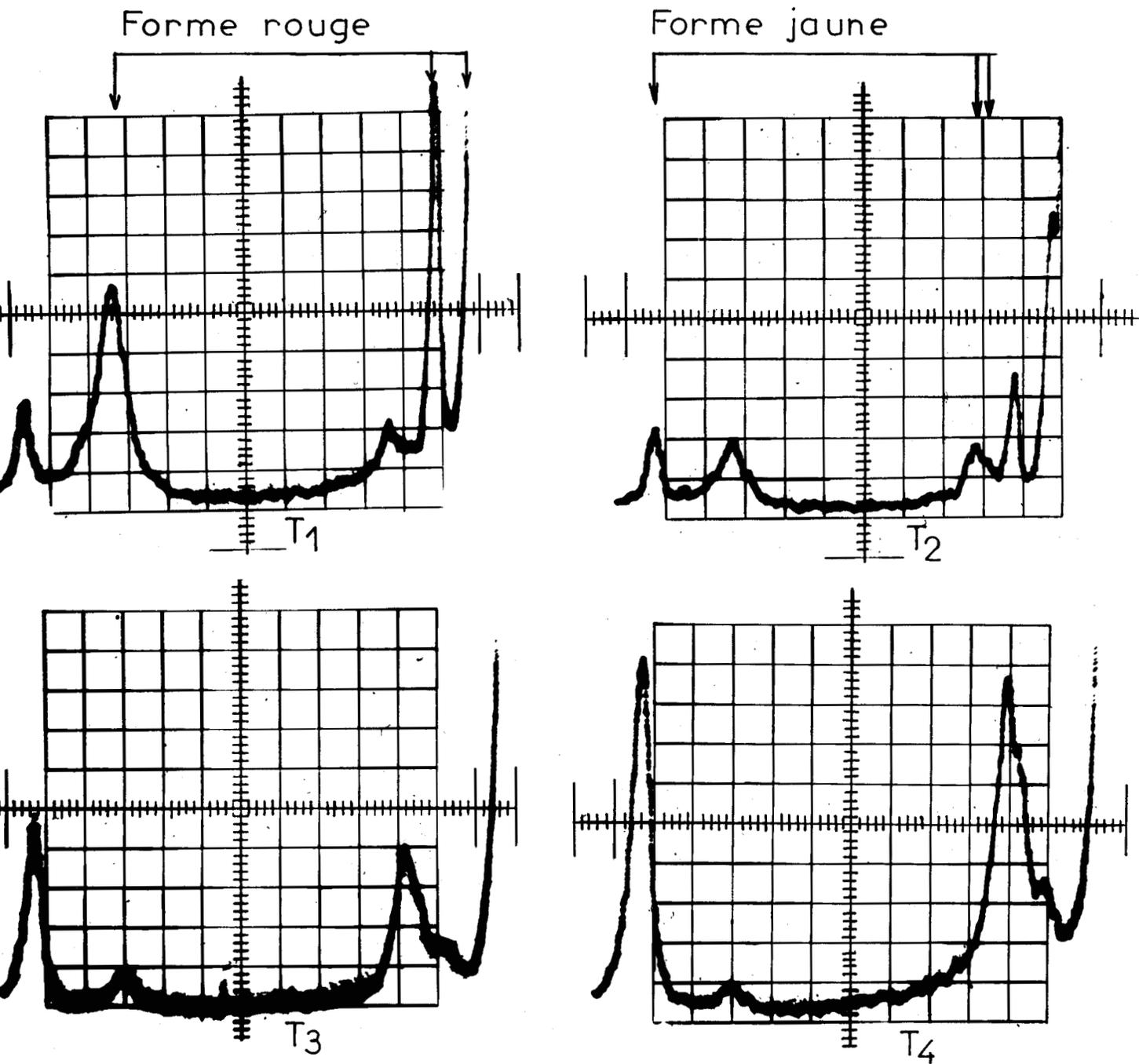
6. 1. 2. - TRANSITION DE PHASE SOLIDE - SOLIDE -

Lors d'une transition de phase les spectres de vibrations internes ne subissent pas de modifications notables tandis que les spectres de basse fréquence sont fortement perturbés par les transformations du champ cristallin. L'iodure mercurique présente deux variétés, l'une rouge de structure quadratique appartenant au groupe spatial D_{4h}^{15} , l'autre jaune de structure orthorhombique appartenant au groupe spatial C_{2v}^{12} . Nous avons suivi à l'oscilloscope l'évolution du spectre Raman de basse fréquence en portant l'iodure mercurique de la température ambiante à 450°K. La rouge est la variété stable à la température ordinaire, tandis qu'au-dessus de 400°K la forme jaune apparaît. La variété rouge ne peut être traitée comme un cristal moléculaire mais comme un ensemble d'atomes localisés dans des sites bien définis (66). La méthode d'analyse en groupe facteur de S. BAGAVANTAM et T. VENKATARA YUDU (66 bis) nous permet de déterminer le nombre et l'espèce des vibrations optiquement actives en diffusion Raman.

D'où le tableau suivant :

D_{4h}	E	$2e_4$	e_2	$2e'_2$	$2e''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
ω_R^*	6	0	6	0	2	0	2	0	2	4
χ_v	18	0	-6	0	-2	0	-2	0	2	4

(ω_R^* est le nombre d'atomes laissé invariant par les opérations du groupe facteur).



Evolution de la forme rouge vers la forme jaune en fonction de la température

Fig: 6-1.2

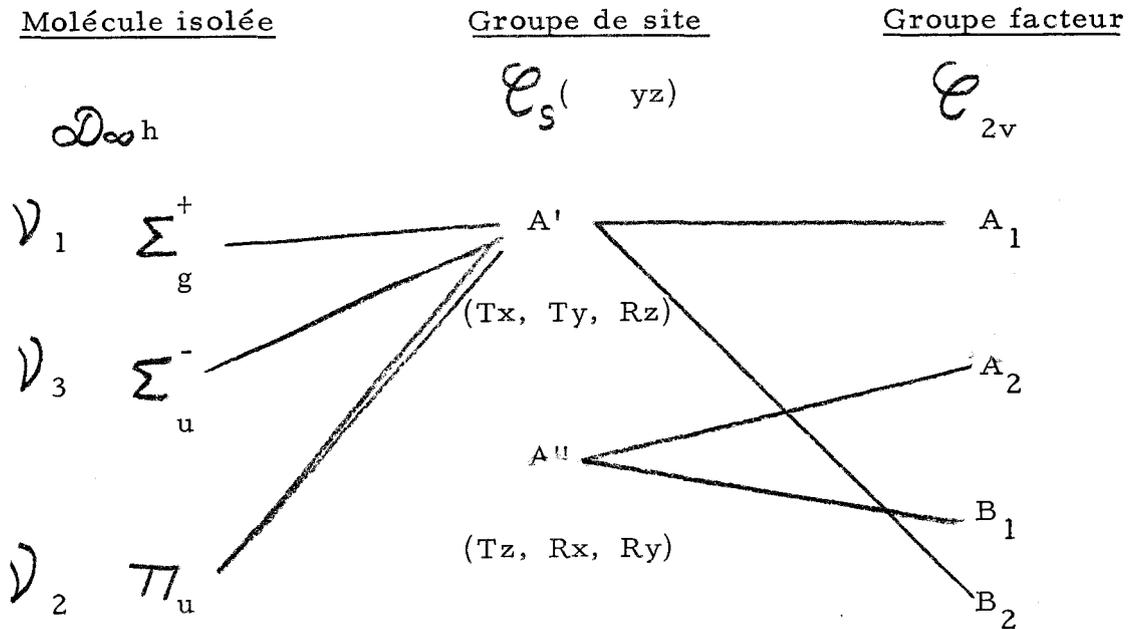
Nous en déduisons :

$$\Gamma_v = A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + 3 E_g$$

Le spectre Raman doit comporter 6 raies réparties en quatre bandes que l'on observe à 18, 30, 113 et 226 cm^{-1} .

La variété jaune peut être traitée comme un cristal moléculaire.

La méthode de site de Halford (66 ter) peut être utilisée, d'où le diagramme de corrélation suivant :



Nous en déduisons : les modes internes

$$\Gamma_{\text{int.}} = 4 A_1 + 4 B_2$$

les modes externes

$$\Gamma_{\text{libration}} = 2 A_2 + 2 B_1$$

$$\Gamma_{\text{translation}} = A_1 + A_2 + B_2$$

Nous remarquons un dédoublement de la ν_2 dû à l'effet de site, les fréquences étant 38 et 42 cm^{-1} . La ν_1 est pointée à 139 cm^{-1} . La ν_3 diffuse n'est pas observable dans les conditions habituelles d'enregistrement.

La spectroscopie Raman de basse fréquence à température variable est une technique aussi sensible et plus commode que celle de la diffraction des R. X. pour la détermination des transitions de phases et des structures cristallines.

6. 2. - MOUVEMENTS MOLECULAIRES DANS LES CRISTAUX -

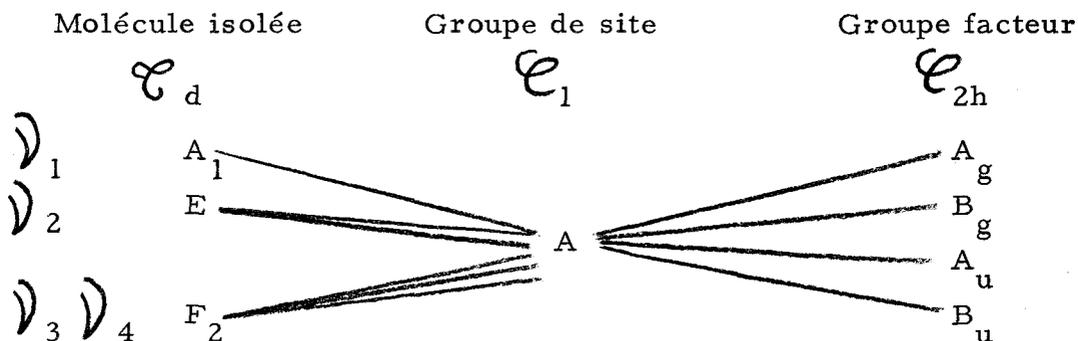
6. 2. 1. - LES LEVEES DE DEGENERESCENCE -

6. 2. 1. 1. - STRUCTURE CRISTALLINE CONNUE :

- Cas des tétrabromures de carbone et d'étain.

A basse température les tétrabromures de carbone et d'étain cristallisent dans le groupe d'espace monoclinique C_{2h}^6 et possèdent huit molécules par maille. (66).

Le diagramme de corrélation nous permet de prévoir le nombre et l'espèce des vibrations possibles à basse température. (67).



L'effet de site est toujours prépondérant devant l'effet de couplage intermoléculaire. Aussi dans la plupart des cas, seul l'effet de site sera bien visible. Les spectres obtenus sont conformes aux prévisions théoriques.

ν_1 d'espèce A_1 donne une A_g très intense et une B_g moindre. Les spectres montrent un profil dissymétrique des ν_1 vers les basses fréquences.

ν_2 d'espèce E se dédouble par effet de site. (fig. 6-2. 1. la et fig. 6-2. 1. lb). Un épaulement sur l'une des composantes prouve l'existence d'un couplage par interaction moléculaire.

ν_3 et ν_4 d'espèce F_2 Dès la solidification la ν_3 se divise en deux massifs. A basse température chaque massif présente une structure fine à 3 composantes. Nous avons suivi cette évolution en photographiant les oscillogrammes fournis par le spectromètre rapide. (fig. 6-2. 1. 1c).

La ν_4 de CBr_4 éclate en deux composantes tandis que la ν_4 de $SnBr_4$ présente un profil dissymétrique.

Pour les bromures tétraédriques les ν_4 étant dans les basses fréquences, le passage de l'échantillon à l'état solide peut faire apparaître des raies de vibrations externes dans le même domaine de fréquences; d'où une confusion possible avec des levées de dégénérescence.

Certaines études comme celle du glissement en fréquence des raies avec la température permettent de distinguer vibration externe et interne.

La fig. 6-2. 1. la représente la ν_4 de CBr_4 solide à la température ordinaire et à 77°K. La superposition de vibrations externe et interne provoque à la température ordinaire une dégénérescence accidentelle. L'abaissement de température augmente la fréquence de la vibration externe et permet de lever l'incertitude.

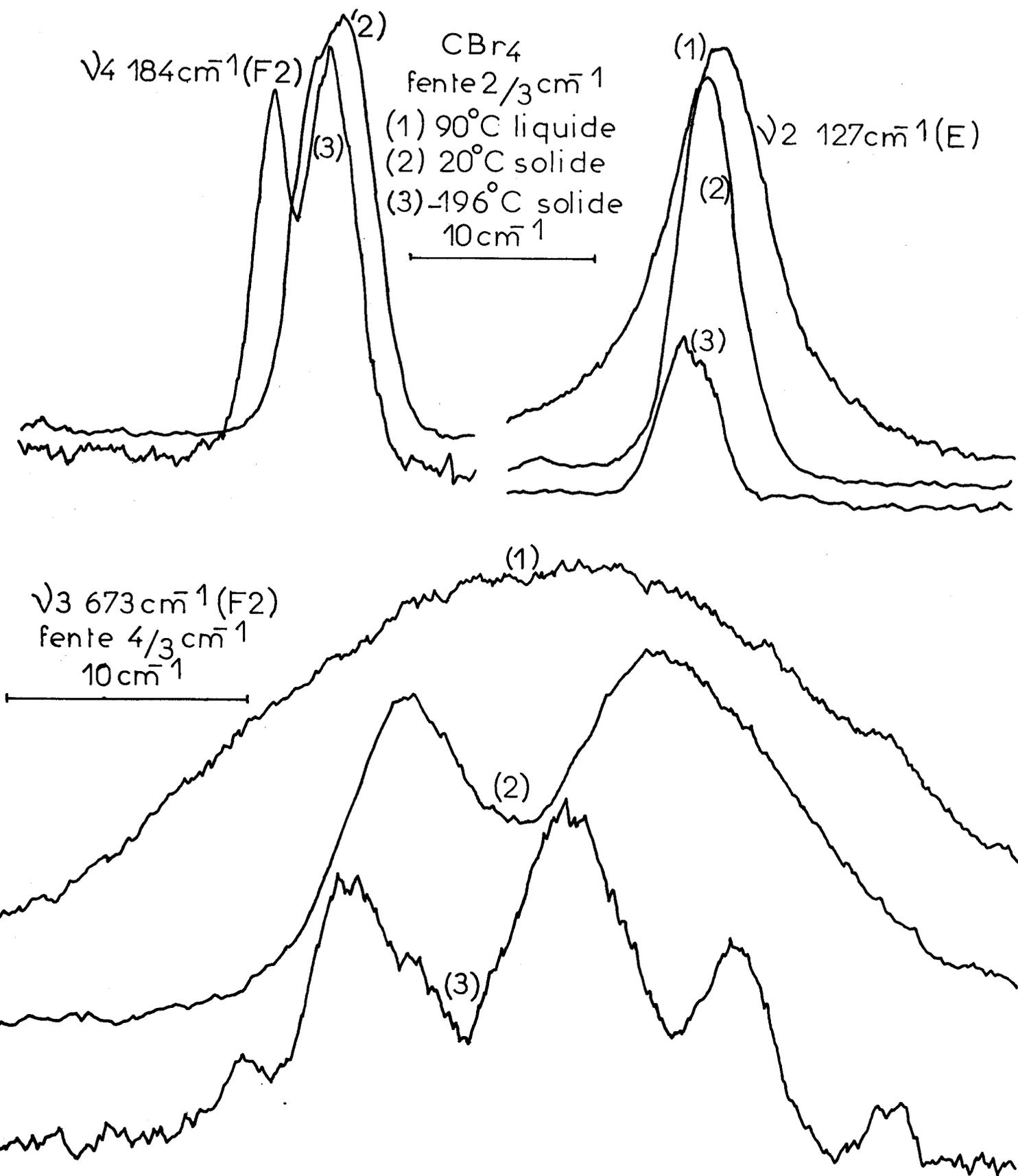


Fig: 6-2.11a

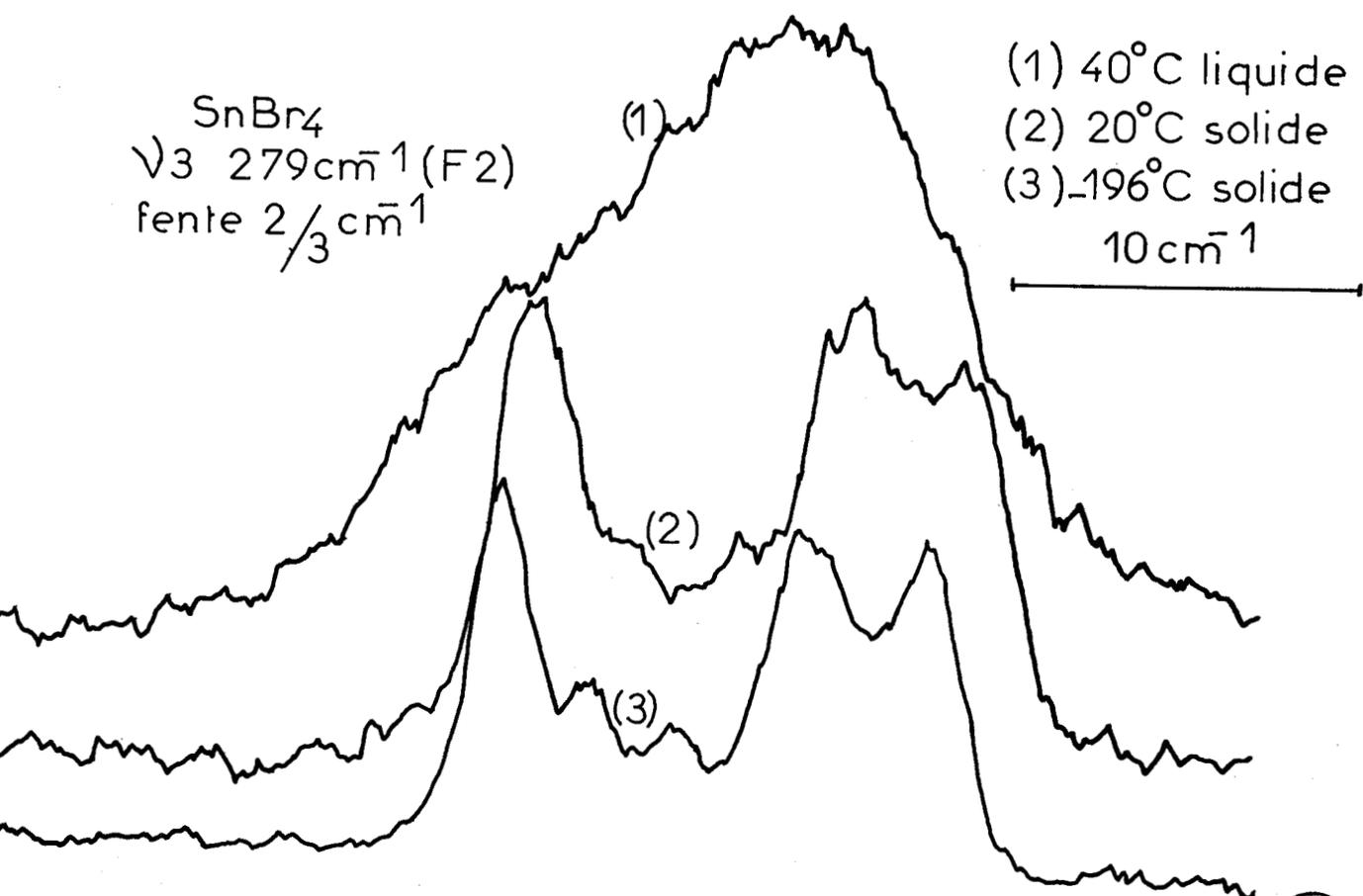
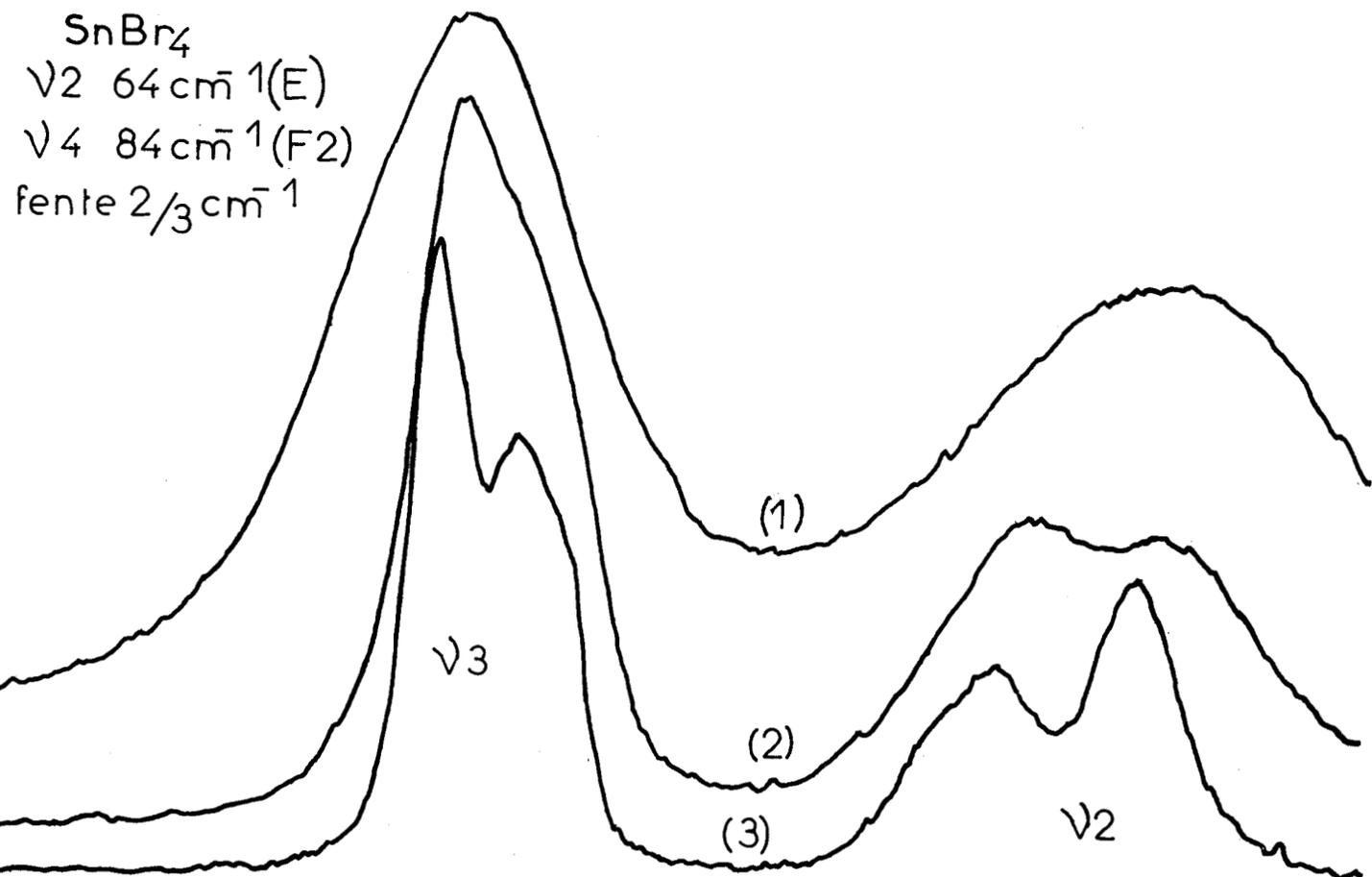


Fig:6-2.11b

Evolution de la ν_3 de SnBr_4
en fonction de la température

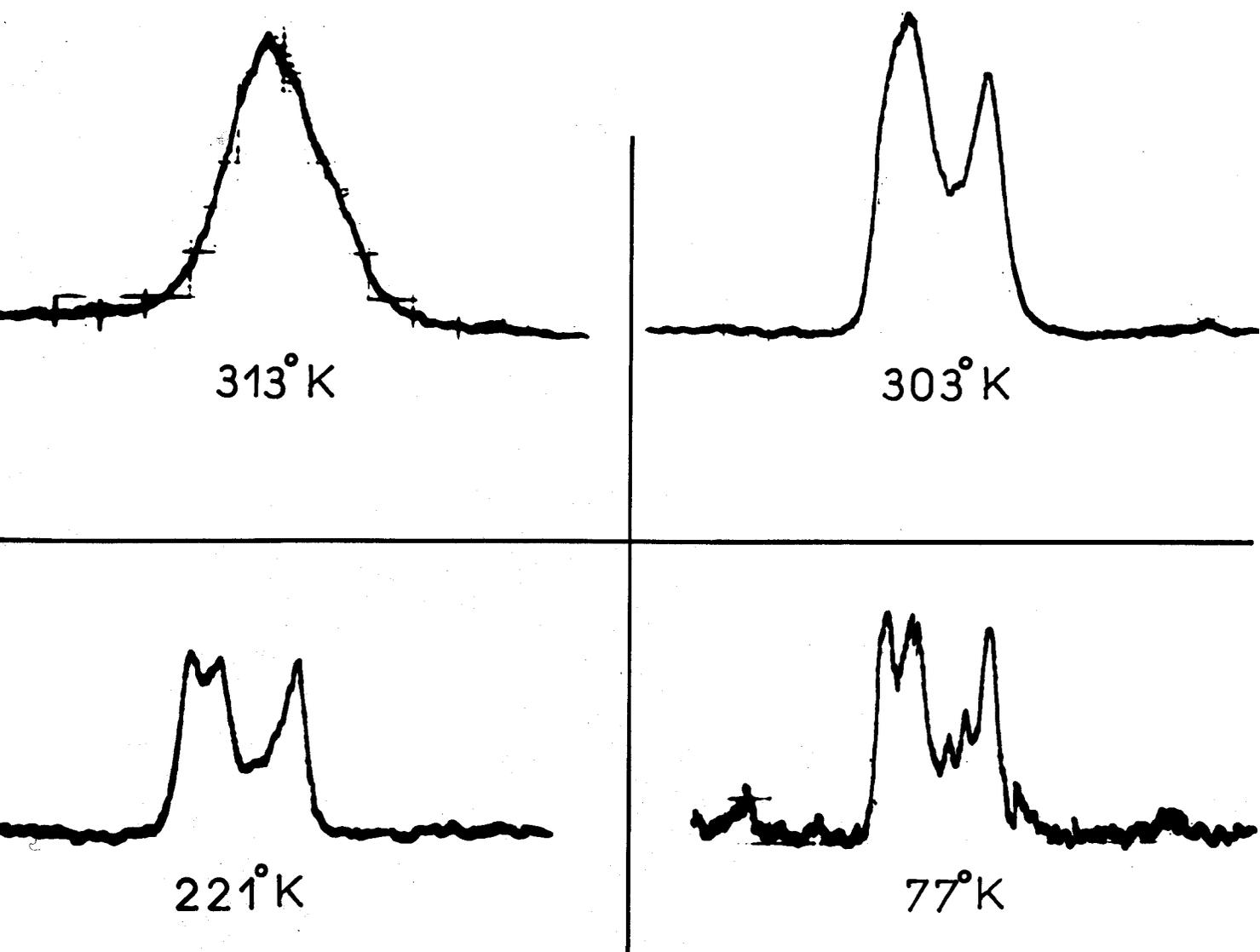
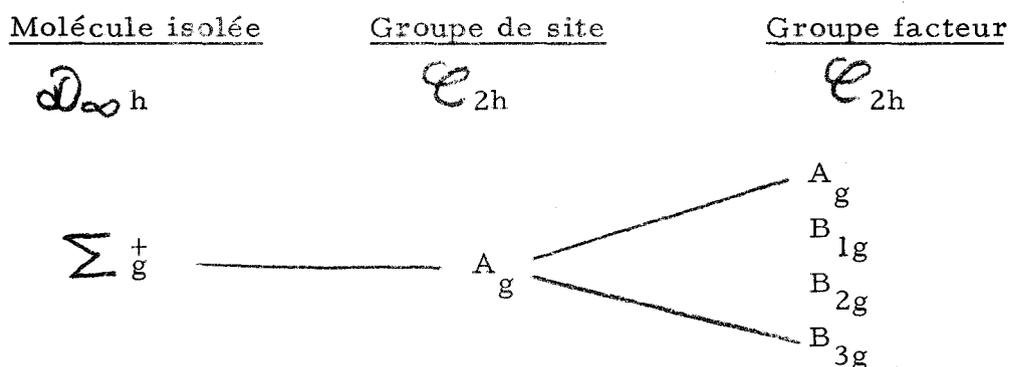


Fig:6-2.11c

CAS DU CHLORE ET DU BROME -

Pour les molécules de chlore et de brome nous avons, pour les vibrations internes, le diagramme de corrélation suivant :



Nous observons effectivement comme CAHILL et LEROI un dédoublement de la raie de valence de la molécule $^{35}\text{Cl}_2$ dû au couplage intermoléculaire (fig. 6-2. 1. 1c). Cette observation est faite sur un échantillon que l'on porte à 80°K. L'intervalle entre les deux composantes est de $0.7 \text{ cm}^{-1} \pm 0, 1$. Ce phénomène n'est observé ni sur la molécule mixte $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$, ni sur la molécule $^{37}\text{Cl}_2$ de très faible intensité. Le couplage intermoléculaire sur la molécule de brome est observé par CAHILL et LEROI (68) ainsi que SUZUKI, YOKOYAMA et ITO (69). La valeur donnée par ces auteurs est voisine de 6 cm^{-1} . Un effet isotopique est également observé sur A_g .

6. 2. 1. 2. - STRUCTURE CRISTALLINE INCONNUE

Nous avons étudié les spectres Raman de la température ambiante à 77°K des chlorures d'éléments tétravalents C, Si, Ge, Ti et Sn. La structure cristalline ne nous semble pas connue, ces chlorures étant liquides à la température ordinaire. La spectrométrie Raman va nous permettre d'envisager certaines structures possibles pour ces halogénures.

Cl₂ solide.
fentes 0,3cm⁻¹
77°K

(1) pur

(2) avec BrCl
10cm⁻¹

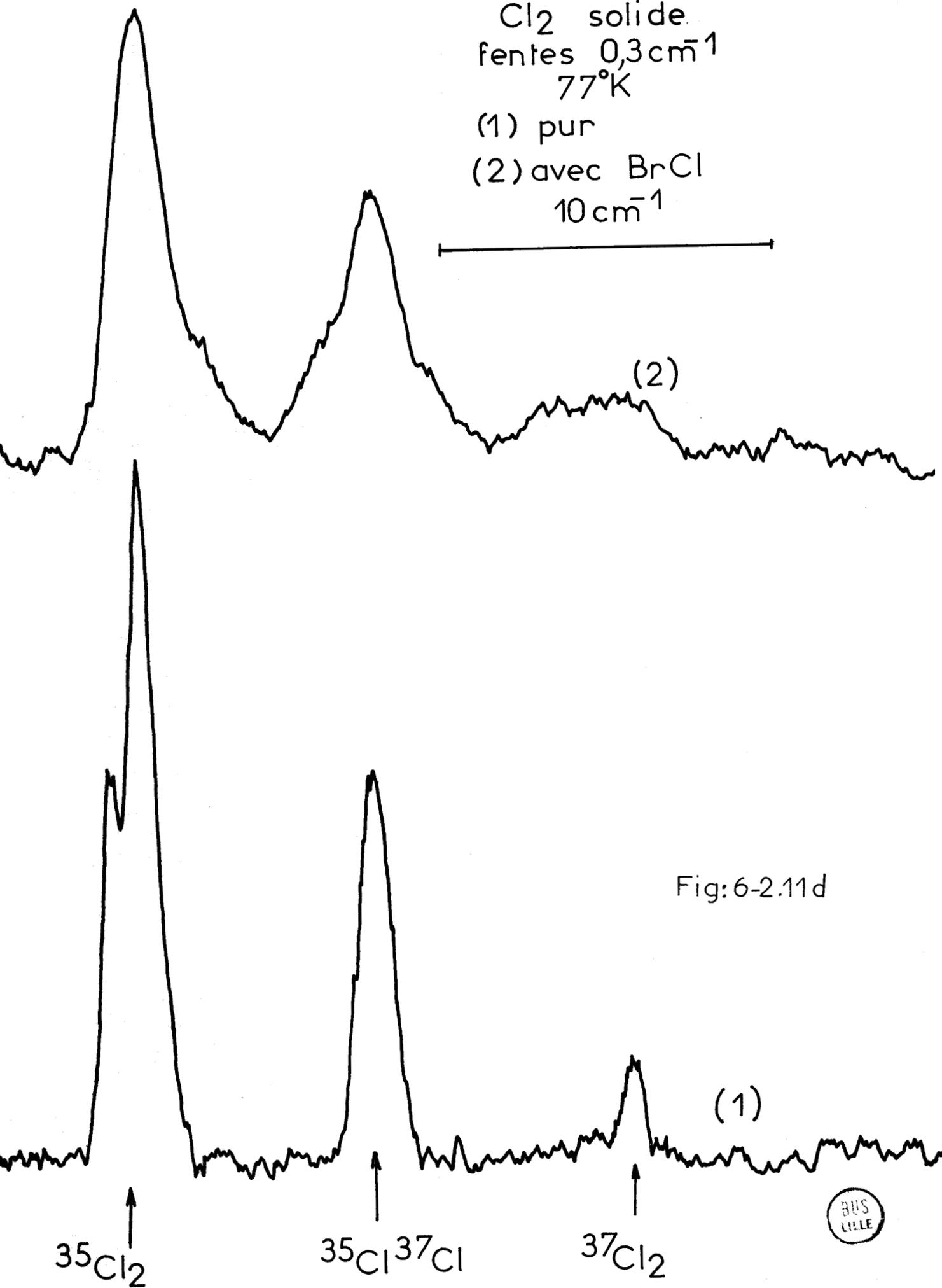


Fig:6-2.11d

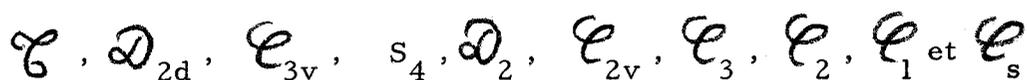


A cause de l'effet isotopique très important sur les ν_1 celles-ci ne peuvent nous renseigner sur la perturbation due au champ cristallin.

Au contraire les ν_2 , ν_3 , ν_4 présentant des structures fines aux basses températures et nous permettent de proposer certaines structures cristallines.

DETERMINATION DES GROUPES DE SITE POSSIBLES -

Ces molécules tétraédriques possèdent une symétrie du type T_d . Le groupe de site étant obligatoirement un sous groupe de T_d les molécules de tétrachlorures sont situées dans les sites de symétrie suivants :

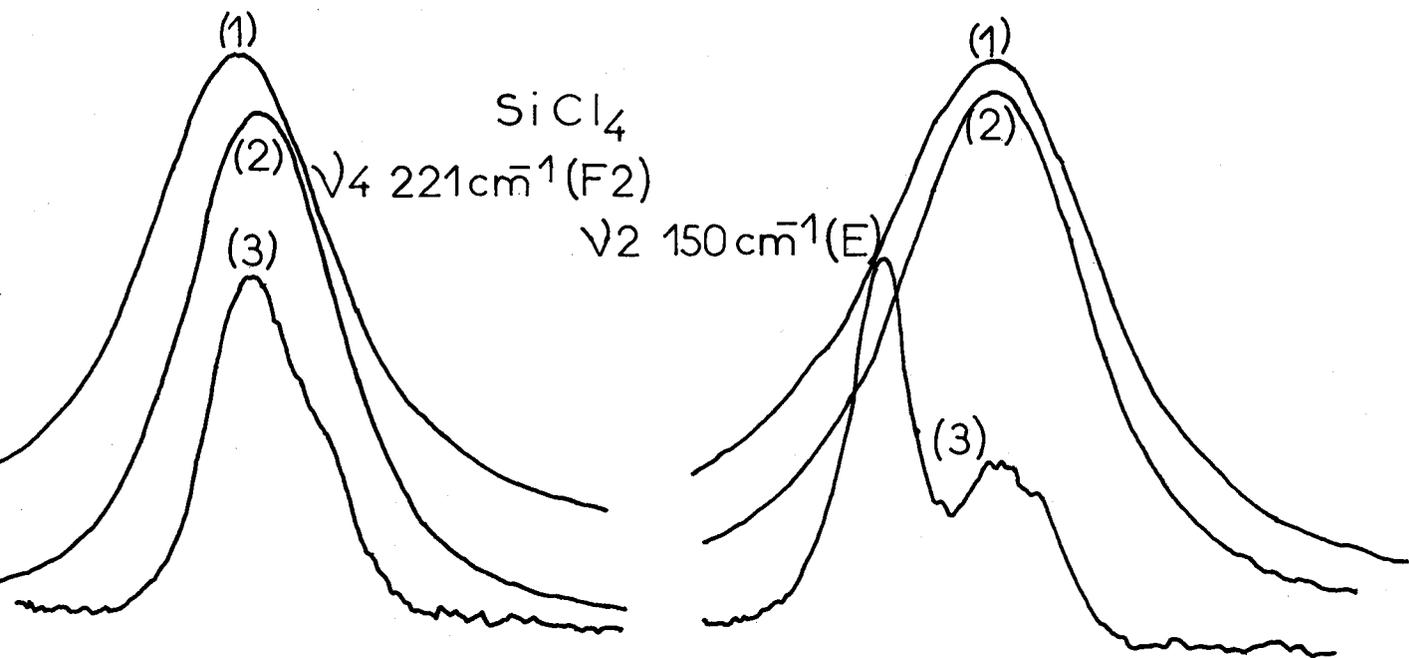


La ν_2 d'espèce E se dédouble dans tous les cas (fig. 6-2. 1. 2a et fig. 6-2. 1. 2b). Cet éclatement exclut les groupes T_d, C_{3v} , et C_3 .

Aux basses températures, nous avons mis en évidence, trois composantes de la ν_4 d'espèce F_2 pour tous les composés, sauf CCl_4 . Cette levée de dégénérescence exclut : T_d, D_{2d} et S_4 .

Dans le cas de CCl_4 , la ν_4 observée présente au moins cinq composantes (fig. 6-2. 1. 2c). Cette multiplicité s'explique par un effet de site compliqué par des effets isotopiques dus aux chlore 35 et 37. Le calcul donnerait un effet isotopique global de l'ordre de 8 cm^{-1} (70). Pour les autres molécules, l'effet a une valeur trop faible pour être observé.

L'étude de la ν_3 est plus complexe par la présence possible de couplage résonnant. Mis à part le tétrachlorure de carbone où



fente $2/3\text{cm}^{-1}$

(1) 20°C liquide

(2) -70°C liquide

(3) -196°C solide

10cm^{-1}

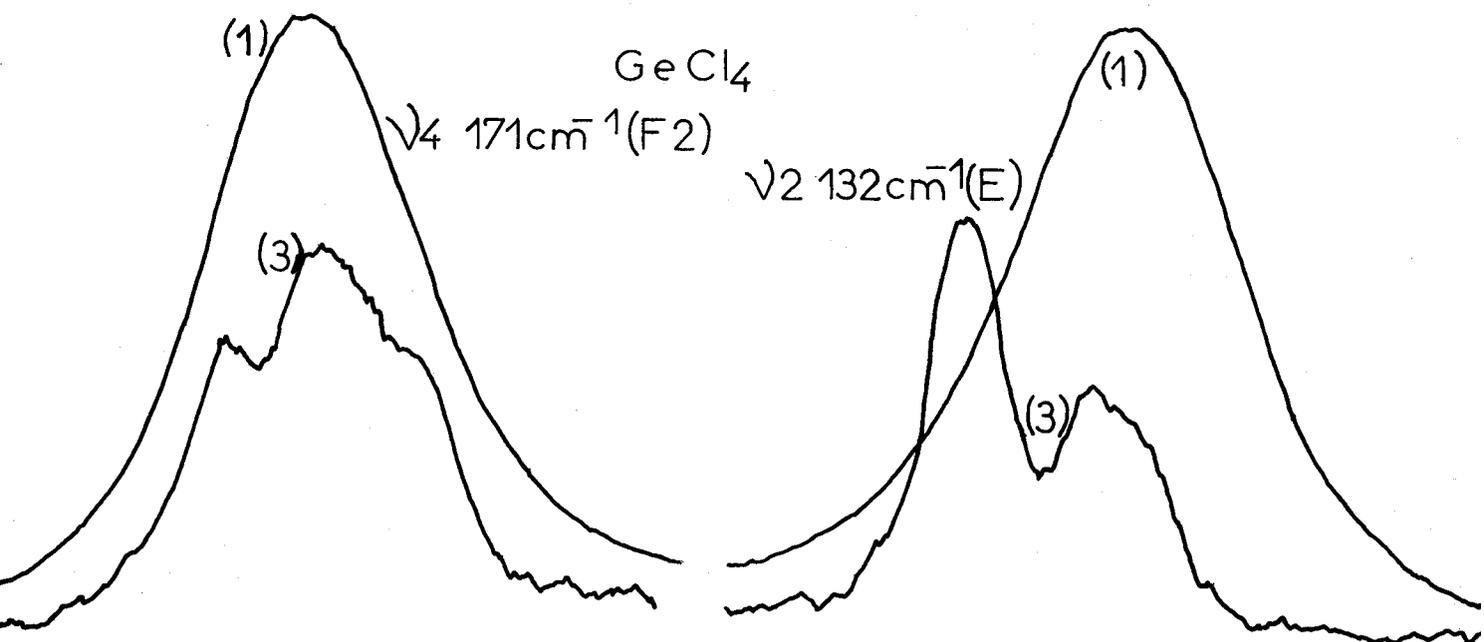


Fig: 6-2.12a



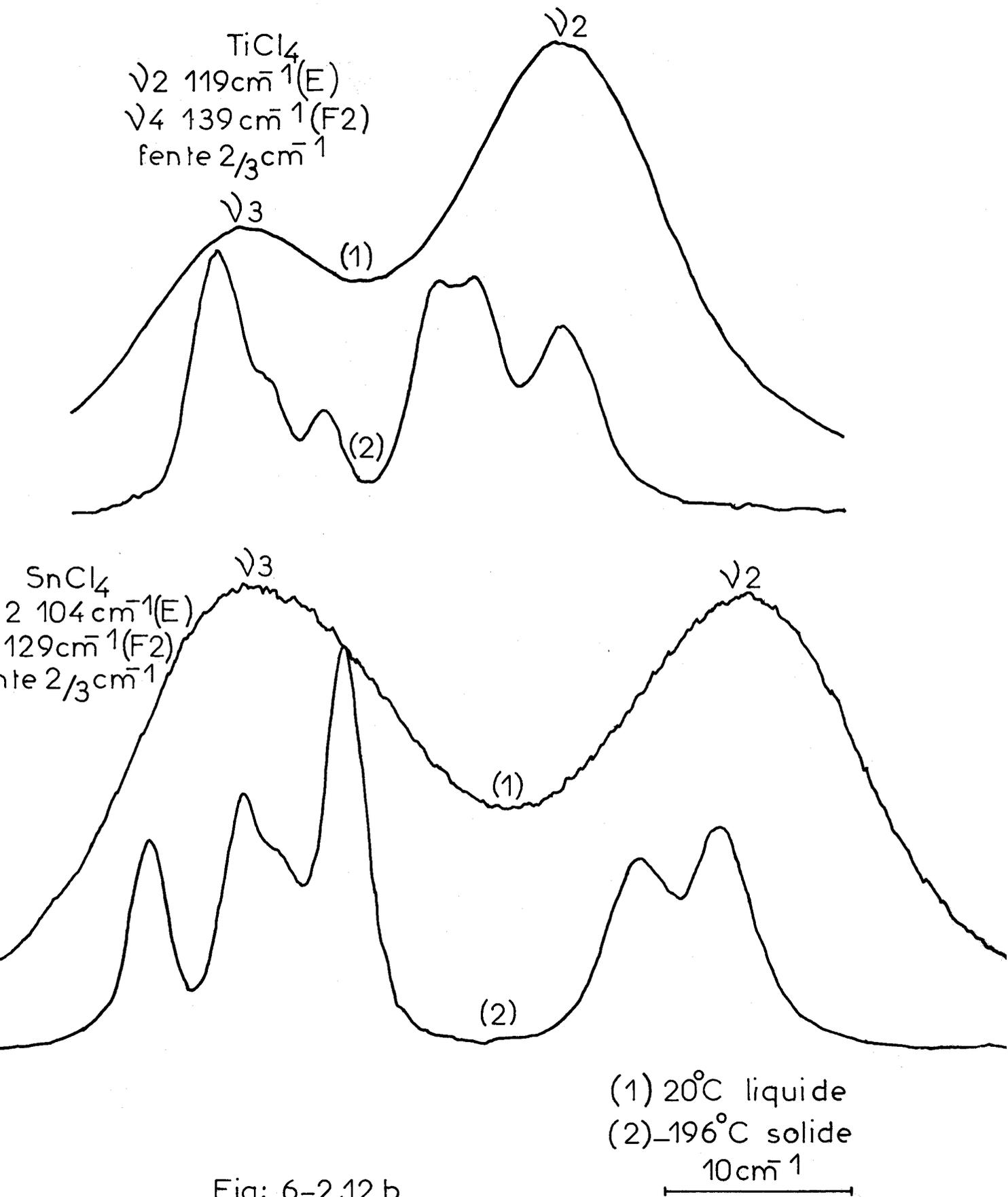


Fig: 6-2.12 b



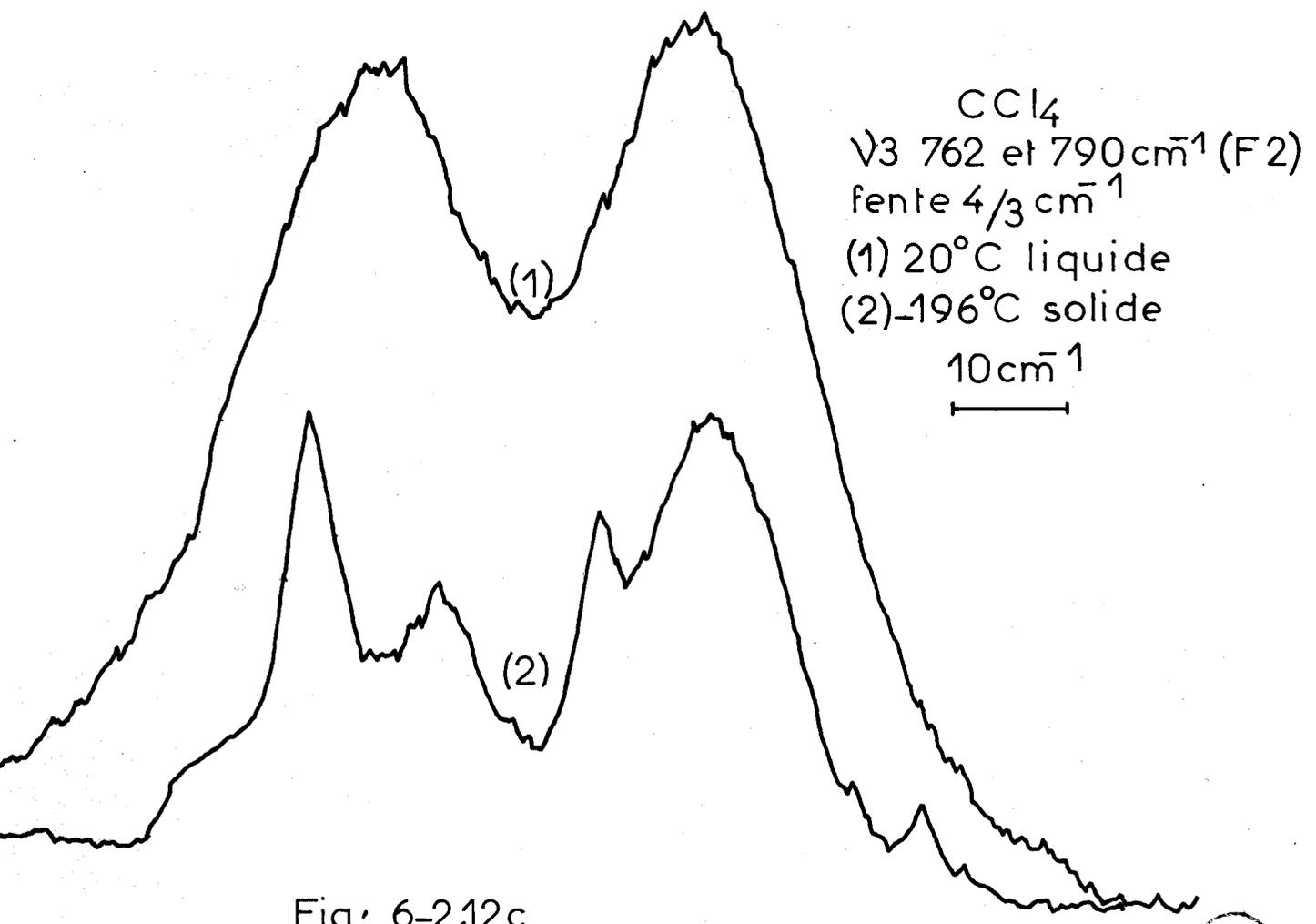
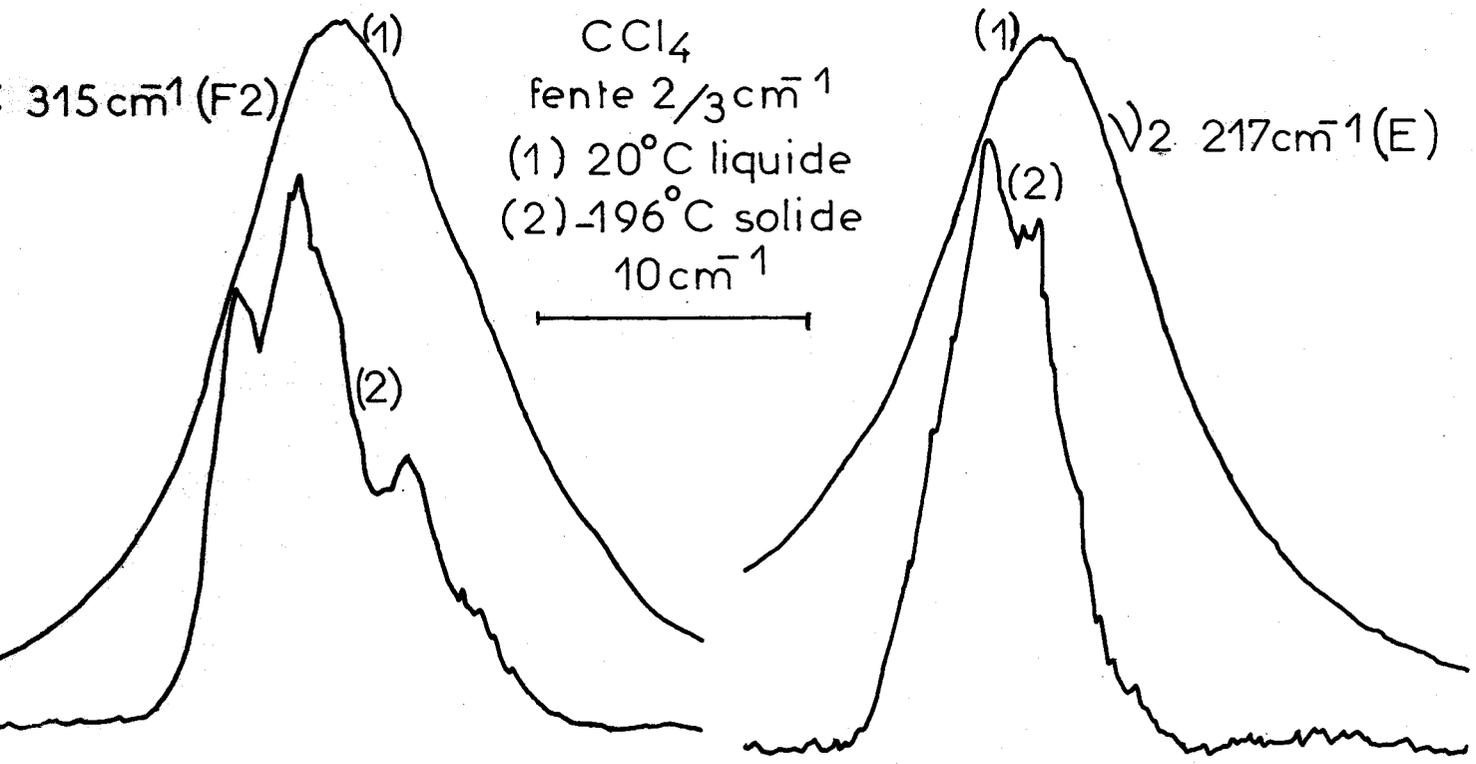


Fig: 6-2.12c

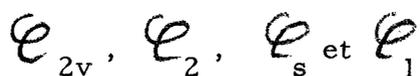


le dédoublement de Fermi à la température ordinaire en phase liquide est bien visible, les autres halogénures tétraédriques étudiés présentent une raie unique de largeur supérieure à 20 cm^{-1} , (40 cm^{-1} pour TiCl_4), avec un épaulement très important vers les grandes fréquences (fig. 6-2. 1. 2d et 6-2. 1. 2e). On peut supposer que cet épaulement est dû à un couplage non résolu.

Le passage à l'état solide, modifiant les symétries et les valeurs des fréquences de vibration, peut dans certains cas favoriser le couplage. En effet, si l'édifice n'est plus parfaitement tétraédrique on peut envisager les combinaisons de fréquences voisines de ν_4 dont l'espèce de symétrie devient telle qu'elle permet le couplage. Par exemple pour TiCl_4 , on peut avoir un couplage entre une raie de combinaison $\nu_1 + \nu_2$ et la fondamentale ν_4 , l'écart théorique est de l'ordre de 10 cm^{-1} .

Les couplages intermoléculaires mis en évidence sur la plupart des ν_2 et ν_3 montrent que le groupe facteur est de symétrie plus élevée que le groupe de site.

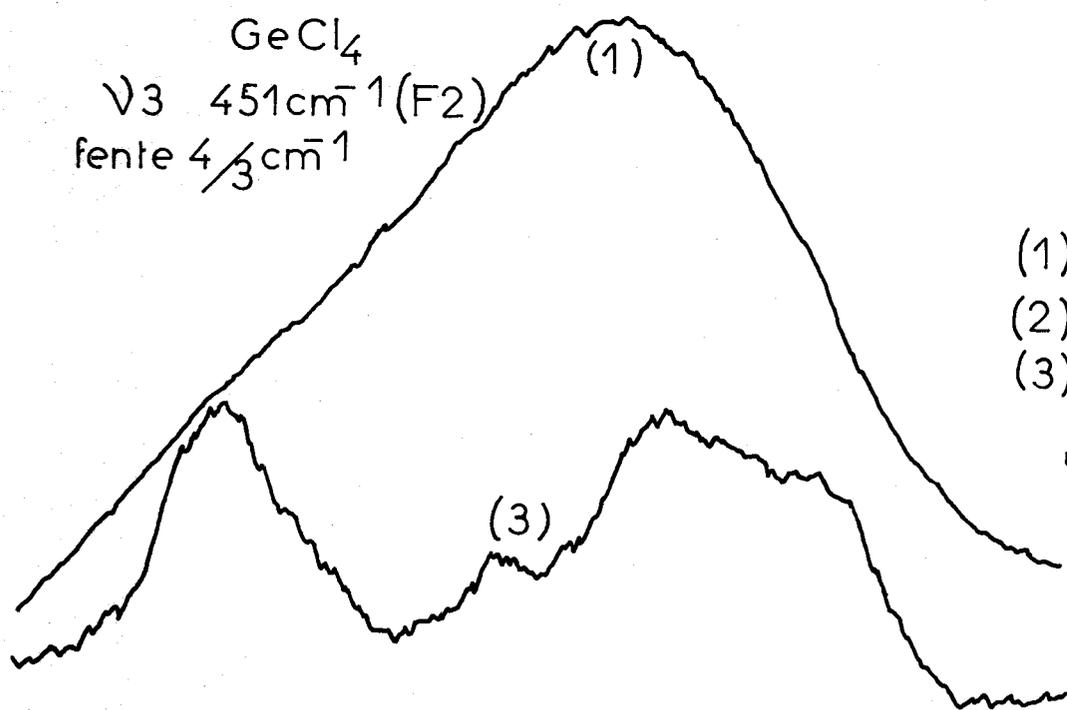
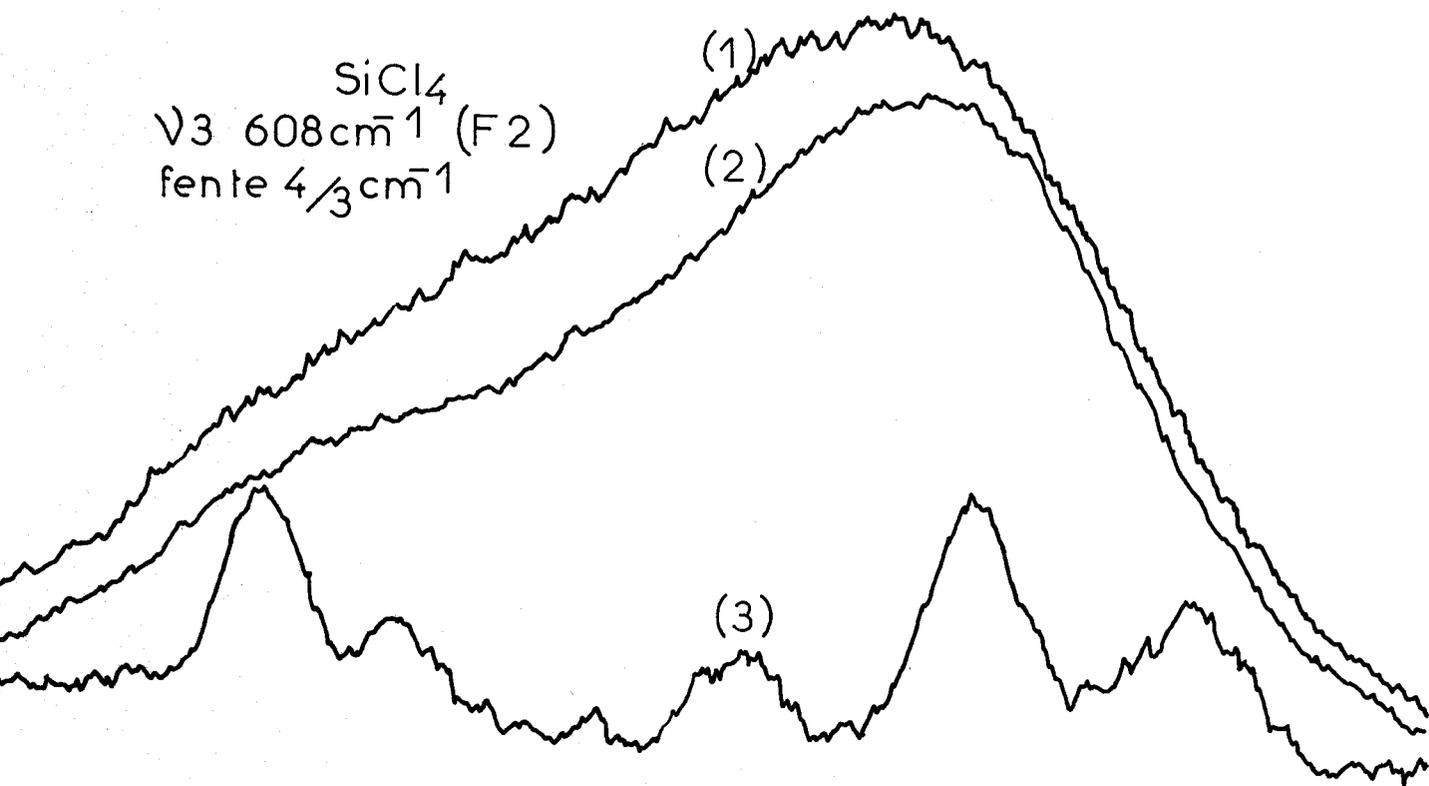
Les groupes de site possibles sont :



----- DETERMINATION DES GROUPES FACTEURS POSSIBLES - -----

- 1er cas : groupe de site e_{2v}

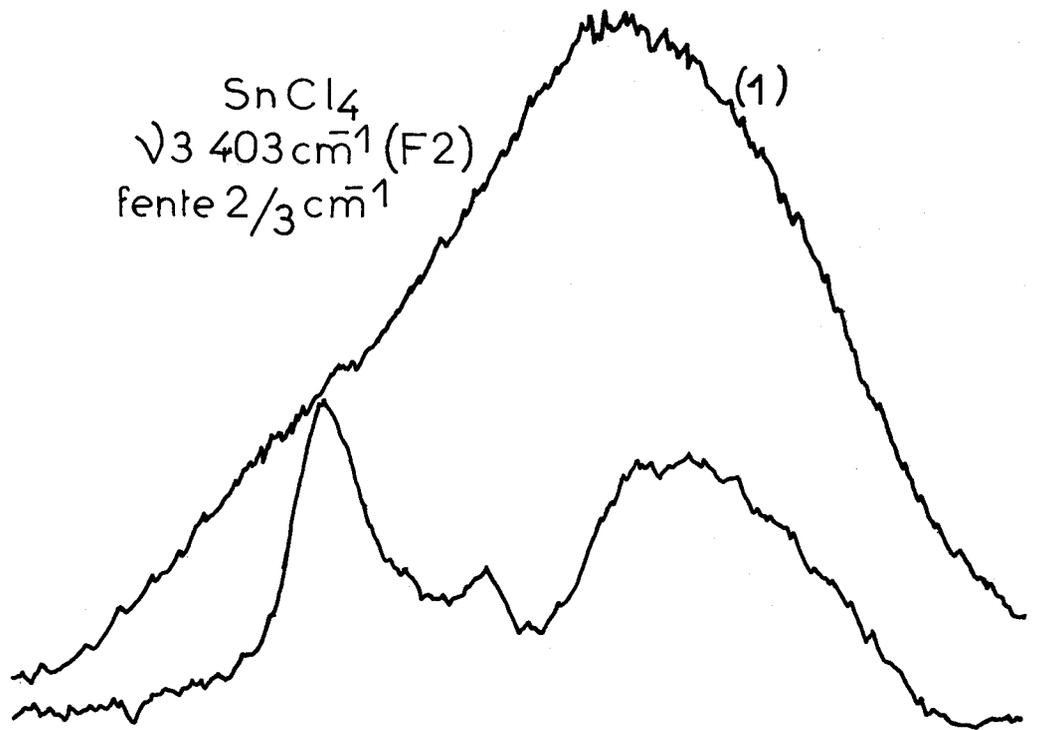
Le nombre de composantes de ν_3 nous permet d'avancer que seul le groupe facteur D_{6h} peut être retenu.



(1) 20°C liquide
 (2) -70°C liquide
 (3) -196°C solide
 10cm^{-1}

Fig: 6-2.12d





(1) 20°C liquide
 (2) -196°C solide
 10 cm^{-1}

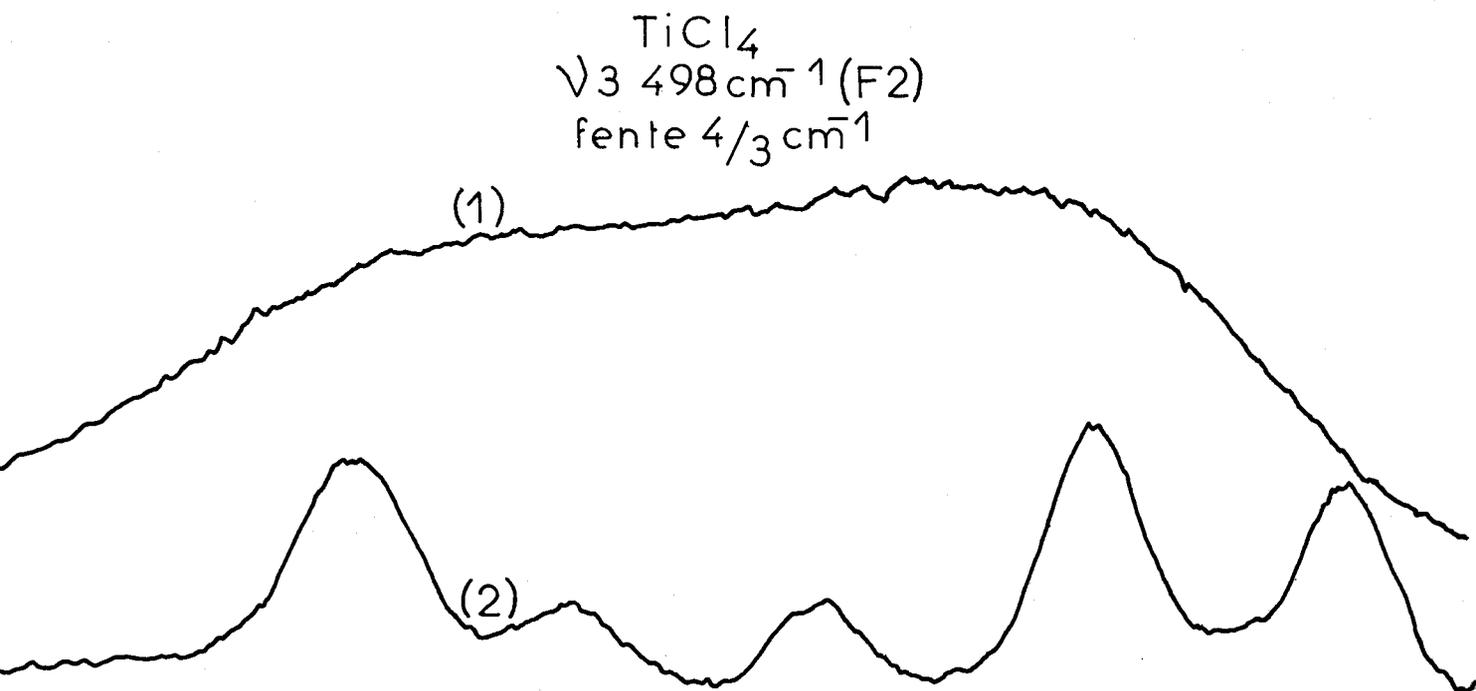
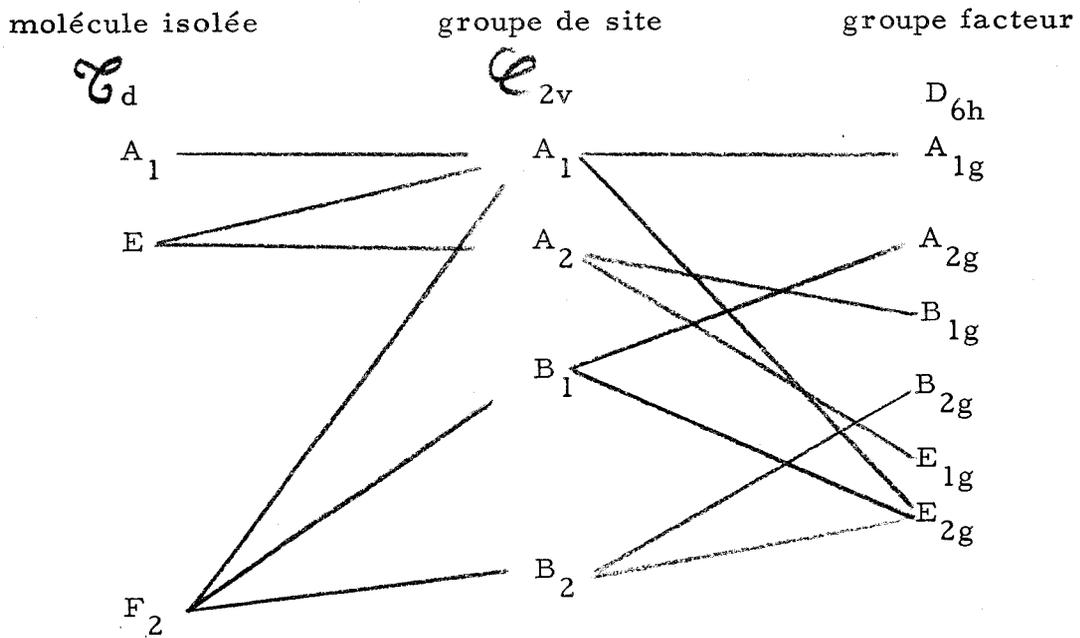


Fig: 6-2.12 e

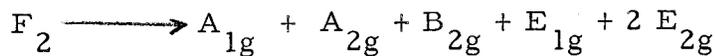
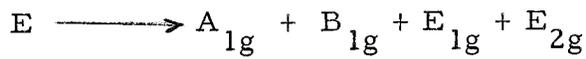


Diagramme de corrélation -



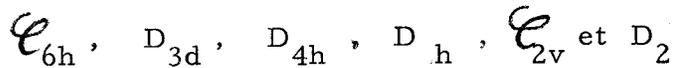
Nous obtenons en nous limitant aux espèces actives en

Raman



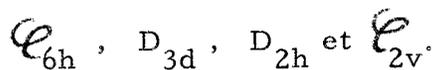
- 2ème cas : groupe de site \mathcal{C}_2

Les groupes facteurs que nous pouvons admettre sont :



- 3ème cas : groupe de site \mathcal{C}_s

Les groupes facteurs que nous retenons d'après les spectres Raman sont :



L'étude à haute résolution des différentes composantes des spectres Raman montrent que les tétrachlorures à basse température sont isomorphes et cristallisent dans le système trigonal ou hexagonal ou orthorhombique.

Une étude similaire par Infrarouge lointain nous permettait de limiter un peu plus le choix des différents groupes facteurs. L'application de la règle de mutuelle exclusion doit nous renseigner sur l'existence d'un centre de symétrie dans le cristal (cas des groupes D_{6h} , C_{6h} , D_{4h} , et D_{2h}).

6. 2. 2. - ETUDE DES VIBRATIONS EXTERNES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE - DETERMINATION DES AMPLITUDES QUADRATIQUES MOYENNES DE LIBRATION - APPLICATION A L'UREE -

Le dénombrement des différentes espèces de symétrie des vibrations externes d'un cristal est prévu par l'analyse du groupe facteur de la maille élémentaire.

L'attribution des fréquences de vibration est rendue possible par la mesure du taux de dépolarisation des raies pour différentes directions privilégiées du cristal. Cette attribution peut être confirmée en calculant les amplitudes quadratiques moyennes à partir des données spectroscopiques. Ces résultats peuvent être confrontés avec ceux obtenus par diffraction X ou diffusion de neutrons lents.

D. W. J. CRUICKSHANK (71) montre que l'amplitude quadratique moyenne de vibration est fonction de la température du cristal. Si on considère un cristal tétragonal ayant deux molécules par maille, en première approximation, l'amplitude quadratique moyenne de la vibration de translation du centre de gravité de la molécule est donnée par la relation suivante :

$$(\overline{u}^2)_{\text{trans}} = \frac{1}{2} \left[\frac{3 h^2 T}{4 m k} \frac{1}{M} \left(\Phi_x + \frac{x}{4} \right) + \frac{h}{8 \pi^2 m v} \coth \left(\frac{1}{2} \frac{h \nu}{k T} \right) \right]$$

avec m la masse de la molécule

$$x = \frac{\theta_M}{T} \quad \text{et} \quad \theta_M = \frac{h \nu_M}{k}$$

$$\Phi_x = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{1}{1 - e^{-\xi}} d\xi$$

Le premier terme donne la contribution de la branche acoustique et le second celle de la branche optique de fréquence ν

De même, chacune des branches optiques de rotation peut être en première approximation assimilée à une fréquence constante. Si ν_1 et ν_2 sont respectivement les fréquences des branches en phase et en opposition de phase autour d'un axe de moment d'inertie I , l'amplitude quadratique moyenne de libration en radian² est

$$(\overline{\varphi})^2 = \frac{h}{8 \pi^2 I} \left[\frac{1}{2 \nu_1} \coth \frac{h \nu_1}{2 k T} + \frac{1}{2 \nu_2} \coth \frac{h \nu_2}{2 k T} \right]$$

L'équation ne peut être utilisée que si on connaît toutes les fréquences de libration autour d'un axe donné. Nous l'appliquerons dans le cas d'un cristal d'urée dont nous avons déterminé l'attribution du spectre de basse fréquence (72). L'étude de la dynamique de l'urée, entreprise au laboratoire de Physique du Solide de Monsieur le Professeur FOURET par J. LEFEBVRE, nécessite la connaissance du spectre Raman complet de basse fréquence et la détermination des amplitudes quadratiques moyennes en fonction de la température. C'est pour leur fournir tous ces renseignements que nous avons entrepris l'étude de l'urée.

6. 2. 2. 1. - STRUCTURE CRISTALLINE DE L'UREE

La maille élémentaire du cristal d'urée appartient au groupe de symétrie $P \bar{4} 2_1 m (\sqrt{3} d)$ (73), celle-ci contient deux molécules planes de symétrie C_{2v} contenues dans les plans $[1 1 0]$ et $[1 \bar{1} 0]$.

L'axe quaternaire inverse permet de passer d'une molécule à l'autre. Les monocristaux étudiés se présentent sous la forme de parallélépipèdes rectangles, de dimension 1 mm x 1 mm x 5 mm dont les plans sont parallèles aux plans cristallographiques $[\bar{1} 1 0]$, $[1 1 0]$ et $[0 0 1]$. Nous avons utilisé un laser à gaz Krypton ionisé C. R. L. 52 de 300mW de puissance dans la raie 647, 1 nm. Ce choix se justifie par la nécessité d'une puissance élevée et d'une grande résolution. Le monocristal placé sur une tête goniométrique, est réperé par rapport à ses directions cristallographiques par clichés de Laüe.

6. 2. 2. 2. - ATTRIBUTION DES MODES DE VIBRATION

Pour un site de symétrie C_{2v} dans un cristal de symétrie D_{2d} le tableau de corrélation donne les résultats suivants :

Site		Cristal			
Types	Degré de liberté	Types	Degré de liberté	Dénombrement des raies en Raman	Composantes du tenseur de polarisabilité non nulles
A ₁	T _w	A ₁	T _z	1	$\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz}$
		B ₂	T _z	1-1(T _z)= 0	$\alpha_{xx} = -\alpha_{yy}$
A ₂	R _w	A ₂	R _z	Inactive	
		B ₁	R _z	1	α_{xy}
B ₁ B ₂	T _u , R _v T _v , R _u	E	2T _{xy} , 2R _{xy}	4-1(T _{xy})=3	$\alpha_{xz} = \alpha_{yz}$

Spectres pour différentes positions du monocristal

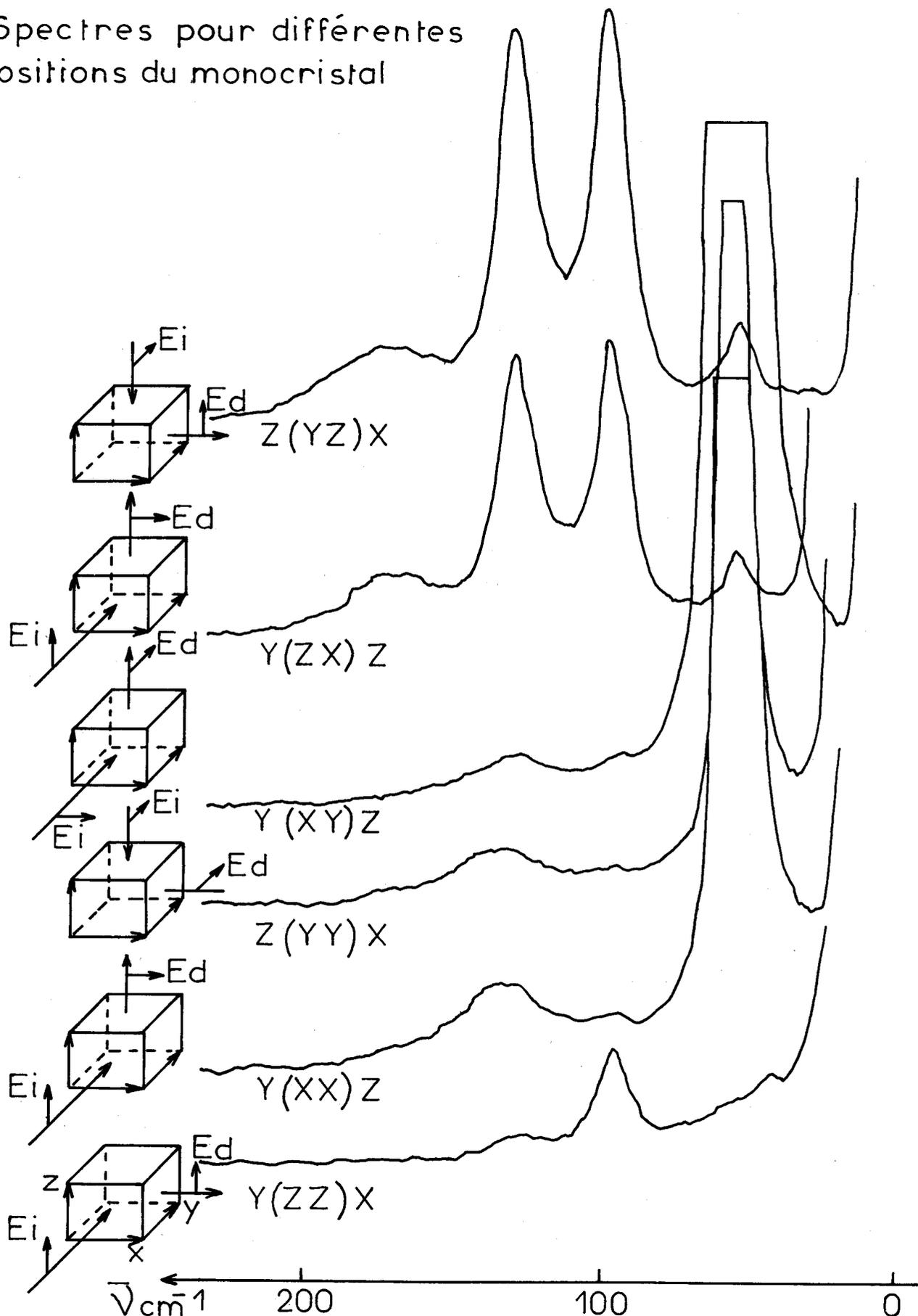


Fig: 6-2.22



Les molécules sont rapportées à un trièdre trirectangle $o u v w$, parallèle au trièdre de référence $O X Y Z$ (OZ parallèle à $\bar{4}$, OX et OY dans les plans de symétrie) $I u$ étant perpendiculaire au plan de la molécule et $I w$ parallèle à son axe binaire (fig. 6-2.2.2).

6.2.2.3. - RESULTATS (fig. 6-2.2.3a)

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 6-2.2.3

T en °K	295	228	186	161	127	102	85	Attribution	Intensités relatives à 295°K
Fréquences en cm^{-1}								$A_1 - T_z$	-
	58	58	59	58	60	60	59	$B_1 - R_z$	-
	101	102	103	102	103	104	103	$E - T_{xy}$	1
	133	136	139	140	142	144	145	$E - R_{xy}$	1,15
	178	181	184	189	189	189	190	$E - R_{xy}$	0,35

Le faible glissement de la raie à 101 cm^{-1} par rapport aux deux autres raies du mode E conduit à lui attribuer le mode de translation T_{xy} (fig. 6-2.2.3a).

Il est à noter que la raie correspondant à la composante α_{zz} du tenseur de polarisabilité admise par les règles de symétrie, est d'intensité quasi nulle et que la dégénérescence accidentelle des raies A_1 et B_1 à 58 cm^{-1} ne se lève pas à basse température (fig. 6-2.2.3b).

Nous n'observons pas de variation de fréquence appréciable lorsque l'angle entre le vecteur de diffusion et l'axe $\bar{4}$ varie.

Etude du glissement en fonction de la température

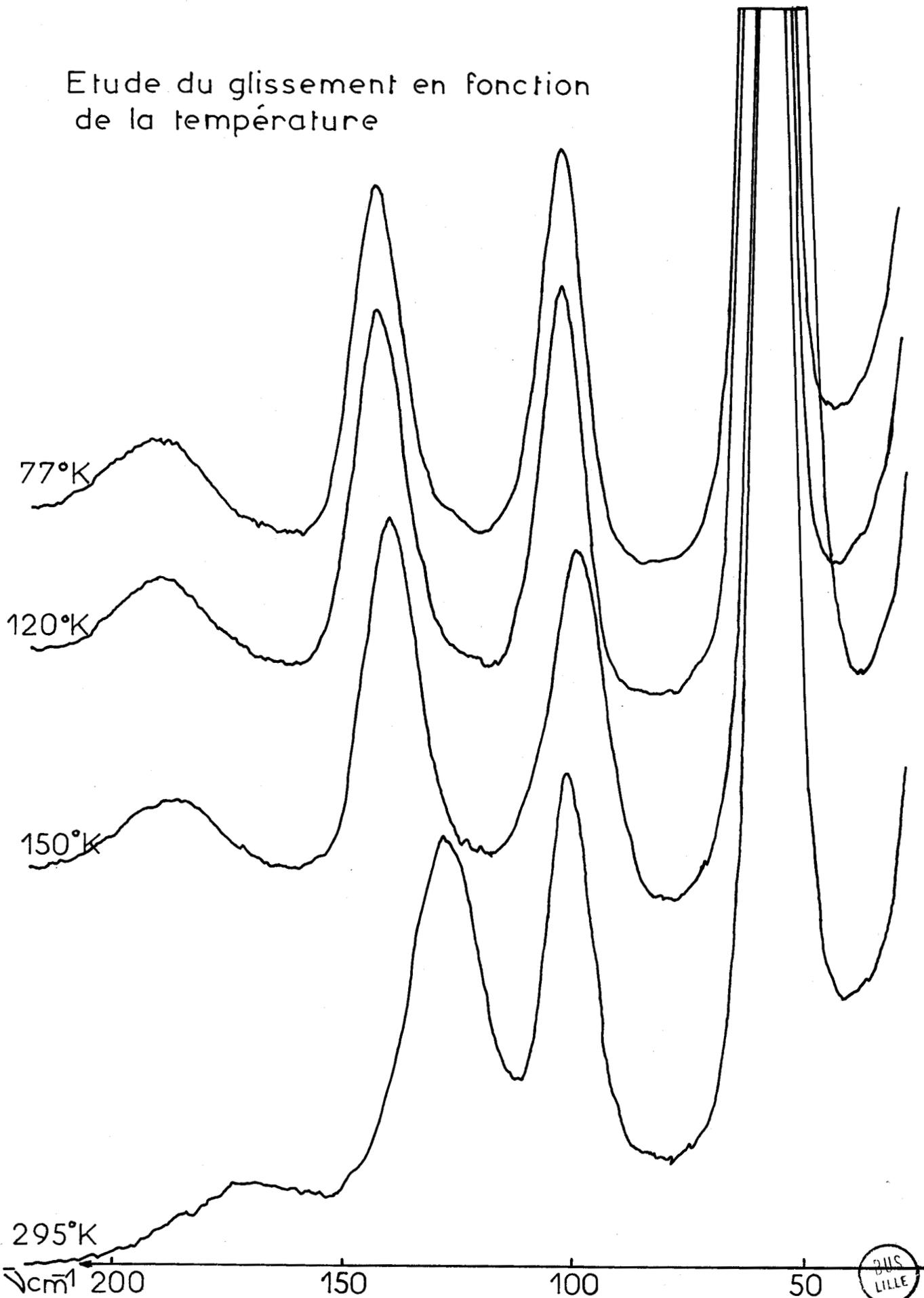


Fig:6-2.23a

Structure à 85°K

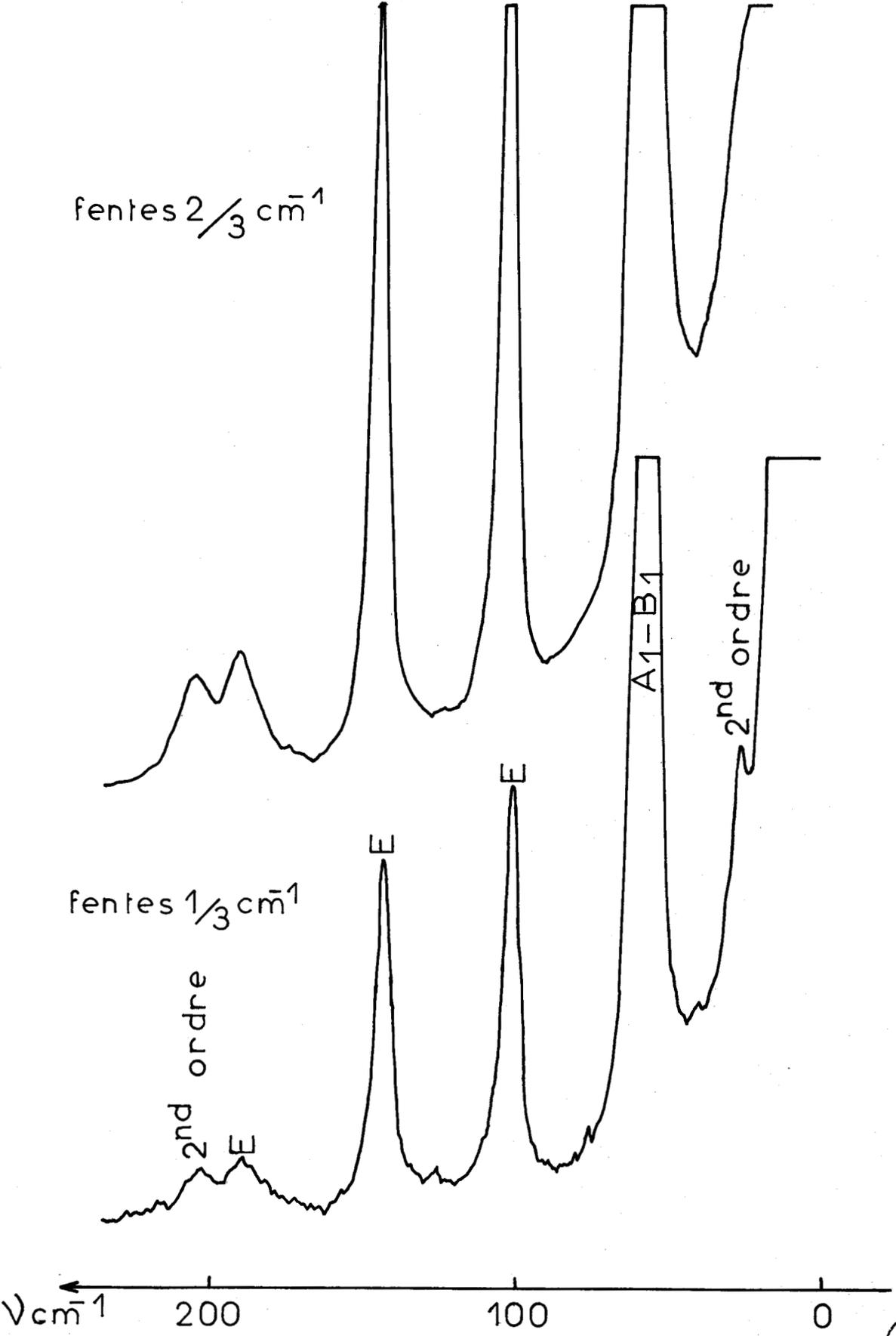


Fig:6-2.23b



Il apparait sur nos spectres des raies d'intensité plus faible qui sont, sans doute des raies du second ordre à 45 cm^{-1} (A_1) à 100 cm^{-1} (A_1), et à 125 cm^{-1} (A_1 et E).

Cette dernière donnant une forme dissymétrique à la raie 133 cm^{-1} dans les modes E. A basse température (85°K) nous observons une raie à 27 cm^{-1} et comme ARNAU et GIGUERE (74) un dédoublement de la raie à 178 cm^{-1} (190 et 205 cm^{-1}). Les raies à 27 et 205 cm^{-1} sont probablement des raies du second ordre.

6.2.2.4. - MOUVEMENT DE ROTATION DES MOLECULES

Les amplitudes quadratiques moyennes des oscillations de rotation de la molécule autour des axes sont calculées pour différentes températures. La molécule d'urée est une toupie quasi symétrique avec un moment d'inertie environ le double des deux autres.

$$I_u = 150,26, \quad I_v = 71,37 \text{ et } I_w = 78,89 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2.$$

Le tableau 6-2.2.4 reporte les différentes valeurs de

$$\left(\overline{\Phi^2} \right)_I^{1/2}$$

Suivant l'axe ow on considère que les deux fréquences ont la même valeur, la formule (71) se transforme

$$\left(\overline{\Phi^2} \right)_{Iw} = \frac{h}{8\pi^2 I_3} \times \frac{1}{\nu_3} \coth \frac{h \nu_3}{2kT}$$

tableau (6-2.2.4)

T °K	Fréquence 10 ¹² Hz	$(\bar{\Phi}^2)_{w}$ en 0	Fréquence 10 ¹² Hz	$(\bar{\Phi}^2)_{w}$ en 0	Fréquence 10 ¹² Hz	$(\bar{\Phi}^2)_{w}$ en 0
295	(3,99 5,34)	3,39	(3,99 5,34)	4,92	1,74	11,94
250	(4,08 5,43)	3,09	(4,08 5,43)	4,48	1,75	10,92
200	(4,17 5,50)	2,76	(4,17 5,50)	4,00	1,77	9,71
150	(4,24 5,59)	2,44	(4,24 5,59)	3,54	1,78	8,39
100	(4,33 5,67)	2,13	(4,33 5,67)	3,10	1,80	6,90
77	(4,39 5,73)	2,01	(4,39 5,73)	2,92	1,81	6,14

La décroissance très rapide de $(\bar{\Phi}^2)_{w}$ avec la température semble indiquer que la contraction de la maille cristallisée est très anisotrope et qu'elle empêche surtout les pivotements des molécules autour de l'axe w.

La fig. (6-2. 2. 4) compare les valeurs obtenues à l'aide des données spectroscopiques et les valeurs trouvées par diffraction X.

La formule (71) n'est qu'approchée suivant les directions X et Y ; en effet les oscillations de rotation sont couplées avec les oscillations de translation. Pour la direction Z, nous prenons

$$D_1 = D_2(B_1).$$

Notre attribution, en concordance avec celle de L. COU-
TURE (75) est confirmée par le calcul des valeurs des amplitudes
quadratiques moyennes données par les différents auteurs notam-
ment pour $(\bar{\Phi}^2)_{w}$ (76) (77) et (78).

Variation de l'amplitude quadratique moyenne

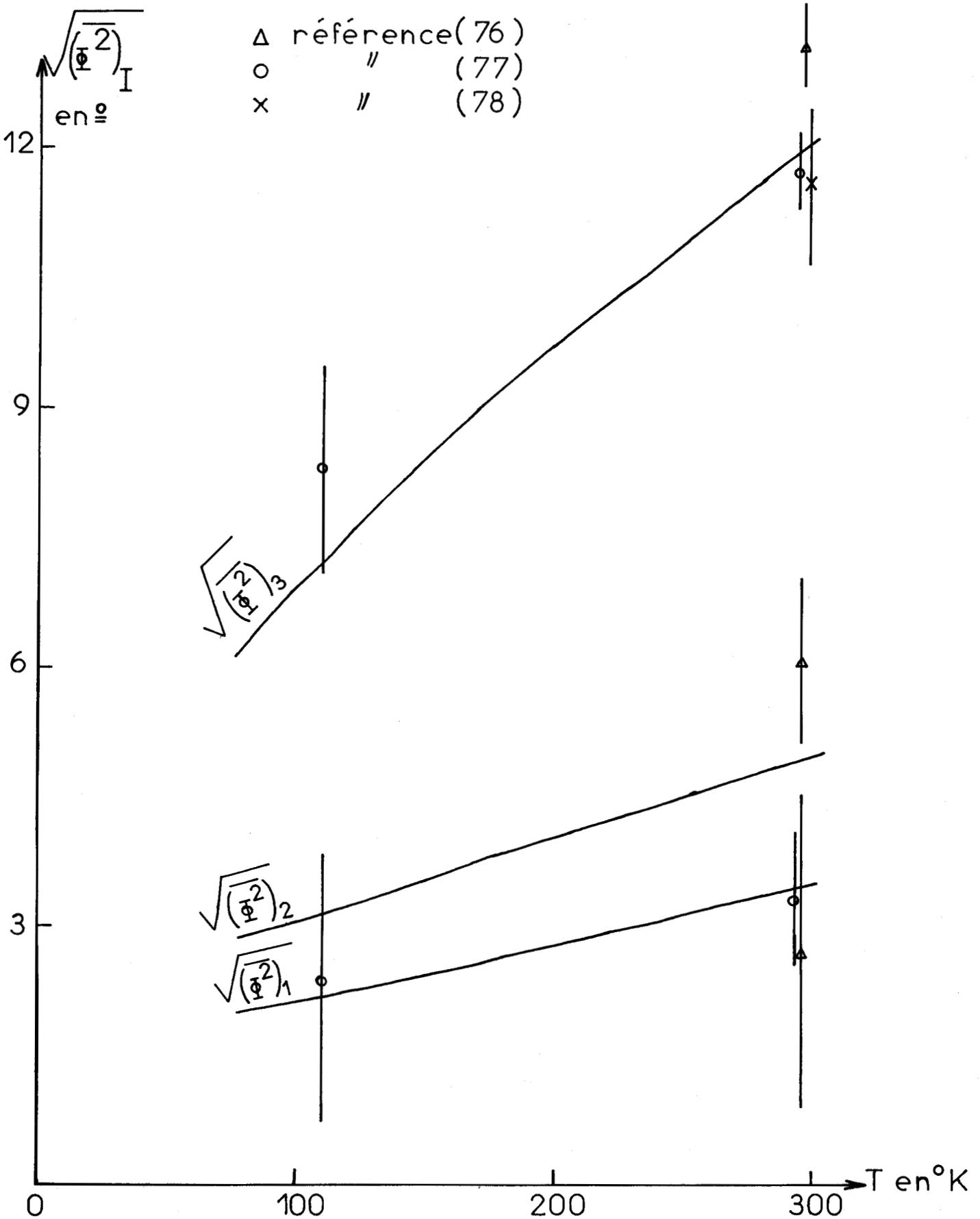


Fig:6-2.24

CONCLUSIONS -

Les exemples variés que nous avons choisis prouvent que le dispositif à température variable élargit le domaine des applications de l'Effet Raman. En effet, ce dispositif autorise l'étude systématique des différents états physiques des composés étudiés et facilite ainsi la détermination de leur structure.

Les perfectionnements que nous avons apportés aux techniques photo-électriques permettent l'étude spectroscopique à très basse température et à haute résolution, ce qui nous apporte de précieux renseignements. En particulier, il est ainsi possible d'observer les perturbations apportées par le champ cristallin et de proposer dans de nombreux cas des hypothèses sur la structure cristalline.

Les lasers, sources de lumière bien adaptées aux besoins de la spectrométrie Raman, permettent de choisir la longueur d'onde optimale pour l'observation des substances colorées. L'emploi de grandes longueurs d'ondes est favorable à l'étude de substances photosensibles ou thermosensibles et réduit fortement dans la plupart des cas l'intensité de la fluorescence des échantillons.

Le mécanisme de balayage rapide étend le champ d'application de la Diffusion Raman aux phénomènes évolutifs. La variété des informations obtenues en un temps court nous aide à élucider les mécanismes réactionnels et à évaluer les grandeurs thermodynamiques mises en jeu.

Nous sommes persuadés que ces techniques pourraient se développer à l'avenir et trouver de nombreuses applications.



BIBLIOGRAPHIE

Première Partie

- (1) M. DELHAYE Thèse LILLE 27 Juin 1960
- (2) M. BRIDOUX Thèse LILLE 10 Mai 1966
- (3) F. WALLART C. R. Acad. Sc. Paris 258 1964 p. 5390
- (4) M. MIGEON Bull. Soc. Chim. Fr. 261 1965 p. 2743
- (5) M. BRIDOUX-F. WALLART
M. DELHAYE G. AM. S. 1963 p. 309
- (6) J. H. HEIGL-J. R. DUDENBOSTEL
J. F. BLACK-J. A. WILSON Analytical Chem. 22 1950 p. 154
- (7) J. W. KEMP- L. L. JONES -
R. W. DURKEE J. Opt. Soc. Amer. 42 1952 p. 811
- (8) P. P. SCHRORYGIN J. Physik. Ud. S. S. S. R. 1947 p. 1125
- (9) J. BEHRINGER Observed Resonance Raman Spectra
in Raman Spectroscopy edited by
H. A. SZYMANSKI Plenum Press New
York 1967
- (10) M. DELHAYE-M. MIGEON C. R. Acad. Sc. Paris 262 1966 p. 702
- (11) Documentation Durrum Gibson corporation Palo
Alto California U. S. A.
- (12) G. W. STROKE Revue d'Optique 39 1960 p. 291
- (13) P. JACQUINOT J. Opt. Soc. Amer. 44 . 10 1954 p. 761
- (14) A. LABEYRIE-J. FLAMAND Optics communications 1. avril 1969
- (15) W. G. FASTIE J. Opt. Soc. Amer. 42 1952 p. 641
- (16) Documentation E. M. I. "Photomultiplier tubes" England
- (17) Documentation R. C. A. "Photo and Image tubes" USA
- (18) R. W. ENGSTROM Jnal. Opt. Soc. Amer. 37 1947 p. 420
- (19) R. FACON-J. WROBEL Bull. Soc. Chim. Fr. 2 1968 p. 13
- (20) R. FACON D. E. S. LILLE 24 Janvier 1968

Seconde Partie

- (21) F. WALLART Bull. Soc. Chim. Fr. 5 1965 p. 1265
- (22) H. STAMMREICH-R. FORNERIS Spectrochim. Acta 17 1961 p. 1961
- (23) F. HERZBERG Molecular Spectra and Molecular Structure t. 1
- (24) H. STAMMREICH Spectrochim. Acta 11 1961 p. 1173
- (25) M. L. DELWAULLE-F. WALLART J. Phys. Rad. 22 1961 p. 326
- (26) B. P. STÖICHEFF Can. J. Phys. 38 1958 p. 218
- (27) F. WALLART Spectrochim. Acta (à paraître)
- (28) F. WALLART - C. CERF X° European Congress of Molecular Spectros - copy Liège Sept. 1969
- (28 bis) M. L. DELWAULLE-C. CERF J. Chim. Phys. 1963 p. 1195
- (29) B. MOSZINSKA - K. SZCZEPANIAK Bull. Acad. Pol. Sc. 8 1960 p. 195
- (30) E. FERMI Z. Physik 71 1931 p. 250
- (31) G. AMAT 9° European Congress of Molecular Spectroscopy Madrid Sept. 1967
- (32) G. PLACZEK Handbuch der radiology 4 - 2. 21934 p. 205
- (33) B de BETTIGNIES-F. WALLART C. R. Acad. Sc. Paris 271 1970 p. 640
- (34) J. CORSET Thèse BORDEAUX 1967
- (35) M. CECCALDI - J. P. LEICK NAM rapport C. E. A. R. 3586 1968
- (36) C. A. PLINT-R. M. B. SMALL - W. L. WELSH Canad. J. Phys. 3 1954 p. 3653
- (37) C. CUMMING - H. L. WELSH J. Chem. Phys. 21 1953 p. 1119
- (38) P. E. REDING - D. F. HORNING J. Chem. Phys. 19 1951 p. 594
- (39) W. TRAUBE Ber. 46 1913 p. 2517
- (40) A. W. HIXSON - TENNEY Ind. Eng. Chem. 33 1941 p. 1472
- (41) Y. AUGER-P. LEGRAND - J. HEUBEL C. R. Acad. Sc. Paris 269 1969 p. 493
- (42) V. E. STEGER-J. C. CIVREA - A. FADINI Z. Anorg. Chem. 350 1967 p. 255
- (43) J. A. CIRUNA - E. A. ROBINSON Canad. J. Chem. 46 , 10 1968 p. 1715
- (44) R. J. GILLESPIE-E. A. ROBINSON Canad. J. Chem. 40 1962 p. 644

- (45) Y. AUGER-P. LEGRAND-
E. PUŠKARIC-F. WALLART-
S. NOEL Spectrochim. Acta (à paraître)
- (46) Y. AUGER - M. WARTEL Bull. Soc. Chim. Fr. Nov. 1970
- (47) R. VOGET - HÖGLER Acta Phys. Austriaca 1 1948 p. 323
- (48) T. C. WADDINGTON-F. KLANBERG J. Chem. Soc. 1960 p. 2339
- (49) TIMMERMANS J. Phys. Chem. Solids 18 1961 p. 1
- (50) W. LONGUEVILLE Thèse 3ème cycle LILLE 8 Mai 1970
- (51) W. E. FITZGERALD - G. J. JANZ J. Mol. Spect. 1 1957 p. 49
- (52) M. SCHMEISSER-H. J. ENKNER Z. Naturforsch. 7B 1952 p. 330
- (53) M. L. DUBOIS-M. B. DELHAYE-
F. WALLART C. R. Acad. Sc. Paris 269 1969 p. 260
- (54) M. L. DUBOIS C. R. Acad. Sc. Paris (à paraître)
- (55) M. L. DELWAULLE Bull. Soc. Chim. Fr. 1955 p. 1294
- (56) M. L. DELWAULLE 80° congrés des Sociétés Savantes 1955
- (57) M. L. DELWAULLE Colloquium Spectroscopicum Interna-
tionale VI Amsterdam 1956
- (58) C. H. SOUM - J. O. EDWARDS J. Amer. Chem. Soc. 74 1952 p. 1204
- (59) M. DELHAYE-B. HECQUET-
J. LANDAIS-J. C. MERLIN-
F. WALLART C. R. Acad. Sc. Paris 271 1970 p. 314
- (60) A. LAPWORTH J. Chem. Soc. 85 1904 p. 41
- (61) H. B. WATSON J. Chem. Soc. 127 1925 p. 2067
- (62) L. SAJUS Bull. Soc. Chim. Fr. 1964 p. 2263
- (63) J. C. EVANS - G. Y. S. LO J. Org. Chem. 1967 p. 1483
- (64) F. WALLART-J. C. MERLIN C. R. Acad. Sc. Paris 271 1970 p. 894
- (65) N. DURRIEU - MERCIER Thèse 3ème cycle LILLE Mai 1969
- (66) E. R. LIPPINCOTT Molecular Spectroscopy BRIGHTON
Avril 1968
- (66 bis) S. BAGAVANTAM-
T. VENKATARAYUDU Proc. Ind. Acad. Sc. A9 1939 p. 224
- (66 ter) R. S. HALFORD J. Chem. Phys. 14 1946 p. 8
- (67) DECIUS - WILSON Molecular Spectroscopy
- (68) J. E. CAHILL - G. E. LEROI J. Chem. Phys. 51 1969 p. 4514

- (69) M. SUSUKI-T. YOKOYAMA - M. ITO J. Chem. Phys. 51 1969 p. 1930
- (70) C. CERF Bull. Soc. Chim. Fr. (à paraître 1970)
- (71) D. W. J. CRUICKSHANK Acta Cryst. 9 1956 p. 1005
- (72) J. LEFEBVRE - F. WALLART C. R. Acad. Sc. Paris 271 1970 p. 217
- (73) P. VAUGHAN - J. DONOHVE Acta Cryst. 5 1952 p. 530
- (74) J. P. ARNAU - J. GIGUERE C. R. Acad. Sc. Paris 268 1969 p. 245
- (75) L. COUTURE - MATHIEU C. R. Acad. Sc. Paris 229 1949 p. 495
- (76) A. CARON - J. DONOHUE Acta Cryst. 17 1964 p. 544
- (77) K. TOMAN - K. TICHY Czech. J. Phys. B 12 1962 p. 119
- (78) H. J. GRENVILLE - WELLS Acta Cryst. 9 1956 p. 707

SOMMAIRE

- Introduction	p. 1
----------------------	------

Première Partie

DESCRIPTION DES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

<u>Introduction</u>	p. 3
---------------------------	------

1°/ Etude des sources excitatrices

1. 1 - Les Lasers	p. 6
-------------------------	------

1. 2 - Etude en lumière polarisée	p. 7
---	------

1. 3 - Source monochromatique	p. 8
-------------------------------------	------

1. 3. 1. - Filtres interférentiels.

1. 3. 2. - Filtre spatial.

1. 3. 3. - Comparaison des deux méthodes.

1. 3. 4. - Choix de la longueur d'onde.

1. 4 - Grande densité énergétique faisceau Laser	p. 10
--	-------

2°/ Description des platines de transfert

2. 1 - Montage pour des températures comprises entre la température ambiante et 600°K	p. 12
--	-------

2. 2 - Montage pour des températures comprises entre 77°K et la température ambiante	p. 13
---	-------

2. 2. 1. - Principe du cryostat à circulation.

2. 2. 2. - Description du cryostat.

- 2.3 - Montage pour les monocristaux p. 14
- 2.4 - Montage à mélange rapide de deux liquides miscibles .. p. 15

3°/ Etude des systèmes dispersifs

- 3.1 - Les réseaux de diffraction p. 16
 - 3.1.1. - Dispersion angulaire.
 - 3.1.2. - Efficience énergétique.
 - 3.1.3. - Taux de "GHOSTS".
 - 3.1.4. - Taux de lumière diffuse.
- 3.2 - Atténuation du taux de lumière parasite p. 19
- 3.3 - Monochromateur double à réseaux pour montage photo-électrique p. 20
 - 3.3.1. - Principe de la barre cosécante.
 - 3.3.1.1. - Mécanisme à balayage lent existant.
 - 3.3.1.2. - Mécanisme à balayage rapide cyclique réalisé.
- 3.4 - Spectrographe de grande luminosité équipé d'un prémonochromateur p. 22
 - 3.4.1. - Description du spectrographe à deux chambres photographiques.
 - 3.4.2. - Prémonochromateur à dispersion nulle.

4°/ Etude de la détection et de l'amélioration du rapport signal/bruit

- 4.1 - La détection p. 26
 - 4.1.1. - Refroidissement du photomultiplicateur.
 - 4.1.2. - Striction magnétique.
 - 4.1.3. - Dispositif expérimental.

4.2 - Amplification et filtrage p. 29

4.2.1. - Spectromètre à balayage lent.

4.2.2. - Spectromètre à balayage rapide.

5° / Techniques de visualisation, d'enregistrement et de
mémorisation

5.1 - Etude des générateurs de balayage horizontal des tra-
ceurs de courbes p. 30

5.1.1. - Cas des oscilloscopes et enregistreurs X. Y.

5.1.1.1. - Potentiomètres à rotation continue.

5.1.1.2. - Capteurs de déplacement.

5.1.2. - Cas des enregistreurs à diagramme déroulant.

5.2 - Description des différents enregistreurs employés p. 33

5.2.1. - Oscilloscope à mémoire.

5.2.2. - Enregistreur potentiométrique X. Y.

5.2.3. - Enregistreur galvanométrique à plume chauffante.

5.3 - Technique de mémorisation p. 35

Seconde Partie

<u>Introduction</u>	p. 37
1°/ <u>Etude des liaisons interatomiques</u>	
1. 1 - Etude des bandes chaudes de vibration - application au chlore et au chlorure de brome	p. 39
1. 1. 1. - Oscillateur harmonique.	
1. 1. 2. - Oscillateur anharmonique.	
1. 1. 3. - Observation des transitions élevées dans les spectres du chlore et du chlorure de brome.	
1. 1. 4. - Etude de l'intensité des bandes chaudes.	
1. 1. 4. 1. - Influence de ΔE .	
1. 1. 4. 2. - Influence de T.	
1. 2 - Mise en évidence d'effets isotopiques	p. 47
1. 2. 1. - Chlorobromométhanes.	
1. 2. 2. - Chlorures de composés tétravalents.	
1. 2. 3. - Bromures de composés tétravalents.	
1. 2. 4. - Chlorure de brome.	
1. 3 - Evolution du couplage de Fermi - application à l'ammoniac	p. 52
1. 3. 1. - Dispositif expérimental.	
1. 3. 2. - Résultats expérimentaux.	
1. 3. 3. - Interprétations.	

2°/ Analyse fonctionnelle

2.1 - Détermination de fréquences de vibration caractéristiques de groupements fonctionnels - exemple des chloresulfates alcalins p. 56

2.1.1. - Partie expérimentale.

2.1.1.1. - Infrarouge.

2.1.1.2. - Raman.

2.1.2. - Discussion et interprétation des spectres.

2.1.2.1. - Domaine des vibrations S - Cl.

2.1.2.2. - Domaine des vibrations S O₃.

2.1.3. - Spectres Infrarouges.

2.2 - Etude d'isomères - exemple du succinonitrile p. 66

3°/ Analyse qualitative

Attribution des fréquences de composés difficilement isolables - application aux mélanges de fluorobromosilanes p. 68

4°/ Analyse quantitative

Détermination de constantes d'équilibre et d'enthalpies de réaction.

4.1 - Etude de la réaction du chlorure mercurique sur le bromure mercurique p. 70

5°/ Cinétique chimique

5.1 - Essais préliminaires p. 72

- 5. 1. 1. - Oxydation de l'ion thiosulfate par l'ion persulfate.
- 5. 1. 2. - Saponification de l'acétate d'éthyle.
- 5. 1. 3. - Inversion du saccharose.
- 5. 2 - Détermination de constantes de vitesse et d'énergie d'activation - application à l' α bromuration de l'acide acétique p. 76
 - 5. 2. 1. - Interprétation des spectres réalisés à 373°K.
 - 5. 2. 2. - Etude des spectres en fonction de la température.

6°/ Détermination des structures -

- 6. 1 - Etude des intensités et des modifications spectrales au cours d'un changement d'état physique -
 Gaz \rightleftharpoons Liquide \rightleftharpoons Solide p. 81
 - 6. 1. 1. - Différents états physiques.
 - 6. 1. 2. - Changement phase solide — solide.
- 6. 2 - Mouvements moléculaires dans les cristaux p. 87
 - 6. 2. 1. - Les levées de dégénérescence.
 - 6. 2. 1. 1. - Structure cristalline connue.
 - cas des tétrabromures de carbone et d'étain.
 - cas du chlore et du brome.
 - 6. 2. 1. 2. - Structure cristalline inconnue.
 - détermination des groupes de site possibles.
 - détermination des groupes facteurs possibles.

6.2.2. - Etude des vibrations externes en fonction de la température.

Détermination des amplitudes quadratiques moyennes.

6.2.2.1. - Structure cristalline de l'urée.

6.2.2.2. - Attribution des modes de vibration.

6.2.2.3. - Résultats.

6.2.2.4. - Mouvement de rotation des molécules.

CONCLUSIONS p. 99

BIBLIOGRAPHIE p. 100

