

50276  
1971  
N° d'ordre : 226  
1

50.376  
1971  
1

# THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
DE LILLE

pour obtenir le Titre de  
DOCTEUR TROISIEME CYCLE  
(Chimie Structurale)

---

par

Bertin de BETTIGNIES

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE SPECTRE RAMAN  
DES AMMONIACS ORDINAIRE ET DEUTERIÉS  
A L'ETAT LIQUIDE ET SOLIDE



Thèse soutenue le 27 Janvier 1971 devant la Commission d'Examen

M. DELHAYE

Président

M. DEVRAINNE  
M. MIGEON

}  
Examineurs

M. LEPOUTRE

Membre Invité

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 FERRET, 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 DEFRETTIN 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. ABBAN	I.U.T. Amiens
M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BERGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. EKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOTILLET 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
M. GOURBIED 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
M. 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 Bernard	Mécanique des Fluides
M. PONSOLLE Louis	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. BEGUIER Guy	I.U.T. Béthune
M. THOMAS Daniel	C.S.U. Valenciennes
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Spectroscopie Raman de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur DELHAYE. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour la clairvoyance et la sollicitude avec lesquelles il m'a toujours guidé.

Je remercie Messieurs les Professeurs P.DEVRAINNE et M.MIGEON d'avoir accepté de juger ce mémoire.

Je remercie Monsieur le Professeur G.LEPOUTRE, de la Faculté Libre des Sciences d'avoir accepté de se joindre aux membres de ce Jury. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma gratitude pour l'aide qu'il m'a prodiguée, avec ses collaborateurs, dans la réalisation de ce travail.

Monsieur J.CORSET, du Laboratoire de Spectrochimie Moléculaire de la Faculté des Sciences de Paris, m'a beaucoup aidé dans la préparation des produits deutériés et l'analyse des résultats ; je l'en remercie vivement.

Ma reconnaissance s'adresse également à mes Collègues et aux Membres du Personnel Technique du Laboratoire, et plus particulièrement à Monsieur F.WALLART qui m'a fait bénéficier de son expérience et de ses conseils dans l'élaboration et la réalisation de ce travail.

- . I N T R O D U C T I O N . -  
.....

L'ammoniac liquide a fait l'objet de nombreux travaux en Spectroscopie Raman jusqu'en 1955. Etant donné les progrès considérables accomplis depuis dans l'appareillage, après l'apparition des Lasers, nous avons repris l'étude de ce composé que nous avons poursuivie avec ses homologues deutériés qui n'avaient pratiquement pas encore été étudiés.

Après avoir décrit les installations utilisées nous envisagerons l'influence de la température sur les spectres Raman de l'ammoniac ordinaire et de son homologue trideutéérié avant d'étudier leurs mélanges et les spectres des mono et dideutééroammoniacs.

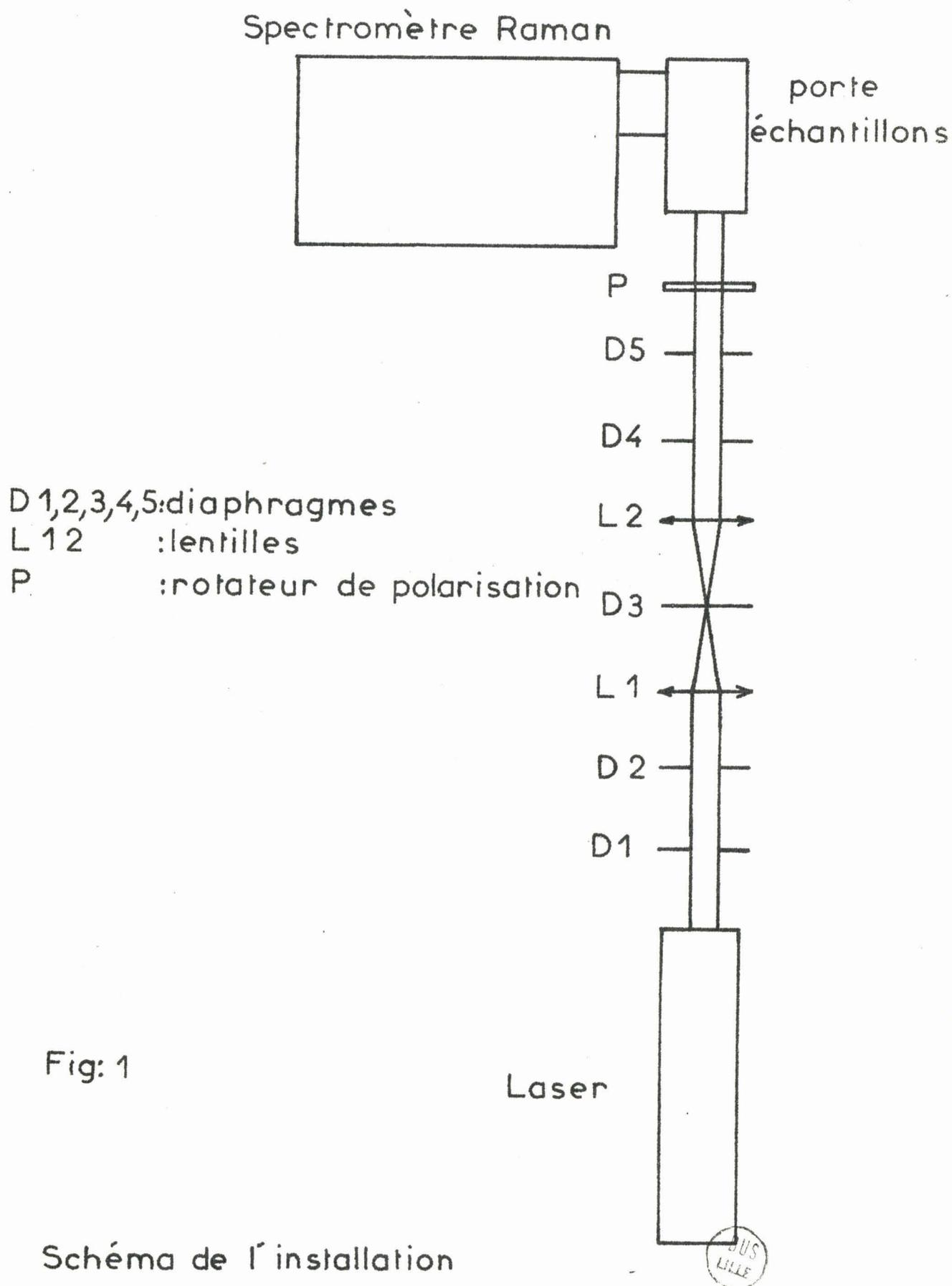
Nous proposerons enfin une explication aux anomalies observées dans les spectres des vibrations de valence des ammoniacs ordinaire et trideutéérié à l'état liquide et à l'état solide.

Chapitre I

- . A P P A R E I L L A G E . -  
.....

Pour réaliser notre étude spectroscopique nous avons utilisé un spectromètre photoélectrique conçu au laboratoire, muni de dispositifs de balayage conventionnel et rapide.

Nous décrirons d'abord l'installation qui comprend (Fig.1 ) une source Laser, une platine de transfert porte-échantillons et un monochromateur et ensuite la méthode de préparation des échantillons suivant les techniques utilisées au laboratoire de Spectroscopie Moléculaire de la Faculté des Sciences de Paris.



I.1. - ETUDE DES SOURCES EXCITATRICES . -  
.....

En spectroscopie Raman deux types de Laser sont employés, continu à gaz ou à vapeur métallique, impulsionnel ou quasi-continu à solide. Nous avons utilisé des lasers à gaz, Hélium-Néon, Argon ou Krypton.

I. 1.1.) C h o i x   d u   L a s e r :

Le choix du Laser est déterminé par plusieurs critères. Il doit émettre une radiation monochromatique intense, puisque l'intensité de la lumière diffusée est proportionnelle à la densité énergétique dans l'échantillon. De plus il est souhaitable de disposer d'une longueur d'onde, la plus grande possible, pour augmenter la dispersion du monochromateur, mais en restant dans un domaine de bonne sensibilité du détecteur ; dans le cas de l'ammoniac, la zone utile s'étend sur  $3\ 500\text{ cm}^{-1}$  à partir de la raie excitatrice.

Dans le tableau I.1.1, nous avons reporté les principales longueurs d'onde dont nous disposons ainsi que celles atteintes en fin de spectre. Nous avons calculé la figure de mérite de l'installation pour ces longueurs d'onde.

Sur la figure 1.3b, donnant le rendement quantique de la photocathode nous avons reporté ces différentes zones spectrales :  
 $0 - 3\ 500\text{ cm}^{-1}$ .

De ce tableau nous déduisons que les radiations les plus intéressantes dans notre cas sont les quatre premières. En effet,

-. Tableau I.1.1.

Laser	$\lambda_o (\text{\AA})$	$\lambda_f (\text{\AA})$	B	* C	* D	* E	± F	* G	± H
Argon	4 880		2,8	1,2	2,3	0,36	2,8	9	25
		5 900	1,3	1,1	1,3	0,75	1,4		12,5
Argon	5 145		2,3	1,2	2,2	0,42	2,5	9	23
		6 275	1	1	1,1	0,93	1		9,2
Krypton	5 682		1,5	1,1	1,5	0,64	1,58	3	4,75
		7 093	0,6	0,9	0,56	1,7	0,52		1,55
He - Ne	6 328		1	1	1	1	1	2	2
		8 123	0,5	0,7	0,12	2,85	0,12		0,24
Krypton	6 471		0,9	1	0,9	1,1	0,89	3	2,67
		8 365	0,5	0,6	0,06	3,2	0,05		0,17
Rubis	6 943		0,7	0,9	0,7	1,55	0,68	12	8,2
		9 143	0,3	0,4	$10^{-3}$	4,8	$0,5 \cdot 10^{-3}$		$6 \cdot 10^{-3}$

$\lambda_o (\text{\AA})$  : longueur d'onde excitatrice .

$\lambda_f (\text{\AA})$  : longueur d'onde à  $3\ 500\ \text{cm}^{-1}$  de la précédente.

B : Coefficient relatif de diffusion moléculaire .

C : Efficacité relative des réseaux.

D : Rendement quantique relatif R' du photomultiplicateur.

E : Facteur proportionnel à la dispersion.

F : Figure de mérite du spectromètre.

G : Puissance relative du Laser (80 mW = 1).

H : Figure de mérite de l'installation.

\* Pour B,C,D,E on a choisi arbitrairement 1 pour la longueur d'onde 6 328 Å.

pour séparer les raies Raman des ammoniacs , il est nécessaire d'avoir la plus grande dispersion possible. Les deux dernières radiations n'ont été que peu utilisées, le spectromètre ne permettant pas mécaniquement le balayage de tout le spectre et le rendement quantique de la photocathode étant trop faible.

#### I.1.2) Le Laser Hélium - Néon :

Nous disposons d'un appareil CIP 181 He-Ne 6 328 Å. Ce Laser est celui qui nous a servi le plus. Il est intéressant grâce à :

- Sa longueur d'onde élevée qui est très favorable pour obtenir une grande dispersion à la sortie du double monochromateur et donc une meilleure résolution,
- sa polarisation à 99,9 %,
- sa stabilité dans le temps.

Mais sa longueur d'onde est peu favorable pour l'observation des raies lointaines. En effet, la sensibilité de la photocathode diminue rapidement et comme le montre la figure 1.3b, le rendement quantique vers 8 300 Å est très faible.

La divergence importante de ce Laser impose l'addition d'une lentille de focalisation supplémentaire. Enfin, en plus de la radiation Laser 6 328 Å, il émet un grand nombre de raies correspondant à l'émission non stimulée du plasma.

Ces raies parasites sont assez nombreuses dans les zones de vibration des ammoniacs (tableau I.1.2). Pour une installation optique bien réglée ces raies ne sont gênantes, que lors des études à l'état solide.

- Tableau F.1.2. Fréquences des raies dues au Laser pour les zones de vibration des ammoniacs. (En différence de nombres d'onde à partir de la raie  $6\ 328\ \overset{\circ}{\text{Å}}$  ). -

$\Delta\bar{\nu}$ cm <sup>-1</sup>	I	$\Delta\bar{\nu}$ cm <sup>-1</sup>	I	$\Delta\bar{\nu}$ cm <sup>-1</sup>	I
804	30	1 600	20	2 540	200
832	270	1 620	30	2 552	140
920	170	1 636	90		
961	20	1 648	280	2 950	60
1 010	20	1 747	15	3 050	40
1 096	20			3 199	20
1 184	10	2 117	60	3 212	20
1 371	120	2 365	30	3 220	80
1 565	40	2 425	30	3 391	70
1 582	60	2 452	200	3 437	50

Bien qu'il soit parfois utile d'enregistrer ces raies parasites comme repères pour améliorer la précision des mesures de fréquences, dans le cas général, elles sont éliminées ou atténuées par des filtres. En pratique la puissance utile au niveau de l'échantillon ne dépasse pas 80 mW avec le Laser OIP 181.

### I.1.3) Les Lasers à Argon et Krypton :

Nous avons utilisé les Lasers CRL model 52 à argon et krypton.

Le Laser à argon a une puissance de 2 watts sur l'ensemble de ses raies. Grâce à un prisme intracavité il est possible d'isoler une raie et éventuellement de changer rapidement de radiation excitatrice. Parmi toutes les raies stimulées, (tableau 1.1.3a) nous n'avons utilisé que la plus intense à  $5\ 145\ \overset{\circ}{\text{A}}$ .

Malheureusement ce Laser émet également de nombreuses raies non stimulées dues au plasma dont nous reportons les fréquences dans le tableau 1.1.3b.

Le Laser à krypton a une puissance de l'ordre du Watt sur toutes les raies. Les longueurs d'onde (tableau 1.1.3a) sont plus grandes que celles de l'argon et donc plus favorables pour une meilleure résolution. Ici encore, un prisme intracavité permet d'accorder optiquement la cavité sur la longueur d'onde désirée. Nous avons surtout employé la raie  $5\ 682\ \overset{\bullet}{\text{A}}$  pour avoir le maximum de dispersion possible avec un rendement quantique de la photocathode suffisant pour les raies lointaines.

Les raies parasites de ce laser comme l'indique le tableau 1.1.3c ne sont pas négligeables non plus.

- . Tableau I.1.3a. - Raies stimulées des Lasers à Argon  
et Krypton. -

A r g o n .....		K r y p t o n .....	
$\lambda$ (Å)	I (mW)	$\lambda$ (Å)	I (mW)
5 145	700	6 764	10
5 017	150	6 471	330
4 965	150	5 682	240
4 880	700	5 308	160
4 765	250	5 208	220
4 727	30	4 825	60
4 658	30	4 762	80
4 579	50	4 680	30
		4 619	30



- Tableau I.1.3b. - Raies parasites de l'argon dans les zones  
des fréquences de vibration de ~~l'argon~~ l'ammoniac.-

A . Ecart en nombre d'onde par rapport à la raie 4880 Å.

B . Ecart en nombre d'onde, par rapport à la raie 5145 Å .

I	A	B	I	A	B	I	A	B
46	220		1	1645	588	-		-
						4		3 058
1	261		1	1945	1240	102		3 082
53	352		1	2503	1446	5		3106
27	380		1	2547	1490	5		3146
83	528		2	2657	1600	1		3164
33	561			-				3190
	-			-				
	-			-				
79	737		1	3169	2112	95		3234
1	848			3212	<del>3153</del>	1		3273
								3311
3	1043			3290	2233	1		3339
10	1057			3381	2324			3348
1	1123	66		3429	2372	2		3410
2	1134	77		3494	2437	47		3417
3	1174	117	1	3510	2453	1		3554
8	1578	521	2	3578	2521			
			1	-	2569			



- . Tableau I.1.3c. - Raies parasites du Krypton dans les zones  
de fréquences de vibrations de l'ammoniac.-

C. Ecart en nombre d'onde: par rapport à la raie 5682 Å.

D. Ecart en nombre d'onde. par rapport à la raie 6471 Å.

I	C	D	I	C	D	I	C	D
-	-	-	5	2922	775	-	-	-
20	917	-	10	3115	969	-	-	-
					-	100		2945
			6	3463	1317	500		3114
						500		3126
5	972		6		1446			
6	1093					300		3243
5	1393		25		1590	5		3251
			10		1605	8		3285
5	2146		40	+	1734			
					-	200		
10	2241				-			3351
			500		-			
15	2380	233	15		2297	10		3364
6	2672	526	100		2370	100		3350
10	2815	669	110		2441	500		3374
					2456	10		3438

BUS  
LILLE

Pour éliminer ces raies parasites les méthodes décrites dans le cas du Laser hélium-néon ont également été utilisées.

Signalons toutefois qu'en l'absence de tous filtres, il est possible d'éliminer ces raies parasites en comparant plusieurs spectres réalisés avec des longueurs d'onde excitatrices différentes.

En conclusion, nous nous sommes surtout servi des raies les plus intenses des trois Lasers à gaz, dont nous disposions, en choisissant chaque fois un compromis entre la puissance du Laser, la dispersion du spectromètre et la sensibilité de la photocathode.

## I. 2 - LES PLATINES DE TRANSFERT . - .....

### I.2.1) Platines pour l'étude à température ordinaire et à température variable :

Dans le cadre de notre travail nous avons utilisé trois platines de transfert pré-réglées interchangeables au moyen d'une fixation point trait plan sur le bâti du monochromateur.

Les 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 principalement à assurer la focalisation optimale du faisceau Laser dans l'échantillon pour y obtenir la plus grande densité photonique possible et à transférer le maximum de lumière diffusée vers la fente d'entrée du monochromateur en couvrant le mieux

possible l'étendue du faisceau du collimateur.

Sur le trajet du faisceau excitateur (fig. 1.2.1.a) on place successivement, le rotateur de polarisation, la lentille de focalisation, le porte-échantillon avec son tube et le miroir concave assurant un double passage.

Pour les études à température ambiante, nous avons utilisé la platine Coderg P.1, que nous avons modifiée de façon à recevoir nos tubes échantillons.

Pour travailler entre 77°K et 200°K nous utilisons une platine à cryostat (1), (fig.1.2.1b) réalisée au laboratoire à partir d'une tête de cryostat "Coderg", dont l'enceinte est maintenue sous vide, par une pompe à palette, pour éviter le givre sur les fenêtres et une consommation élevée de fluide cryogénique. Le système de refroidissement est constitué d'une pompe à dépression aspirant l'azote liquide dans la chambre de l'échangeur, par un tube plongeur isolé, relié au réservoir d'azote. Une vanne réglable limite le débit gazeux du circuit. Un thermocouple placé au contact de l'échantillon commande un relais galvanométrique très sensible à trois plages. Celui-ci agit selon la température sur un réchauffeur, constitué d'un fil "Thermocoax" placé dans la "tête Coderg", ou sur le débit du fluide cryogénique.

La régulation ainsi obtenue entraîne une imprécision sur la température de l'échantillon de l'ordre du degré absolu.

Le porte-cuve en cuivre rouge est percé de quatre orifices circulaires latéraux pour permettre le passage des faisceaux excitateur et diffusé.

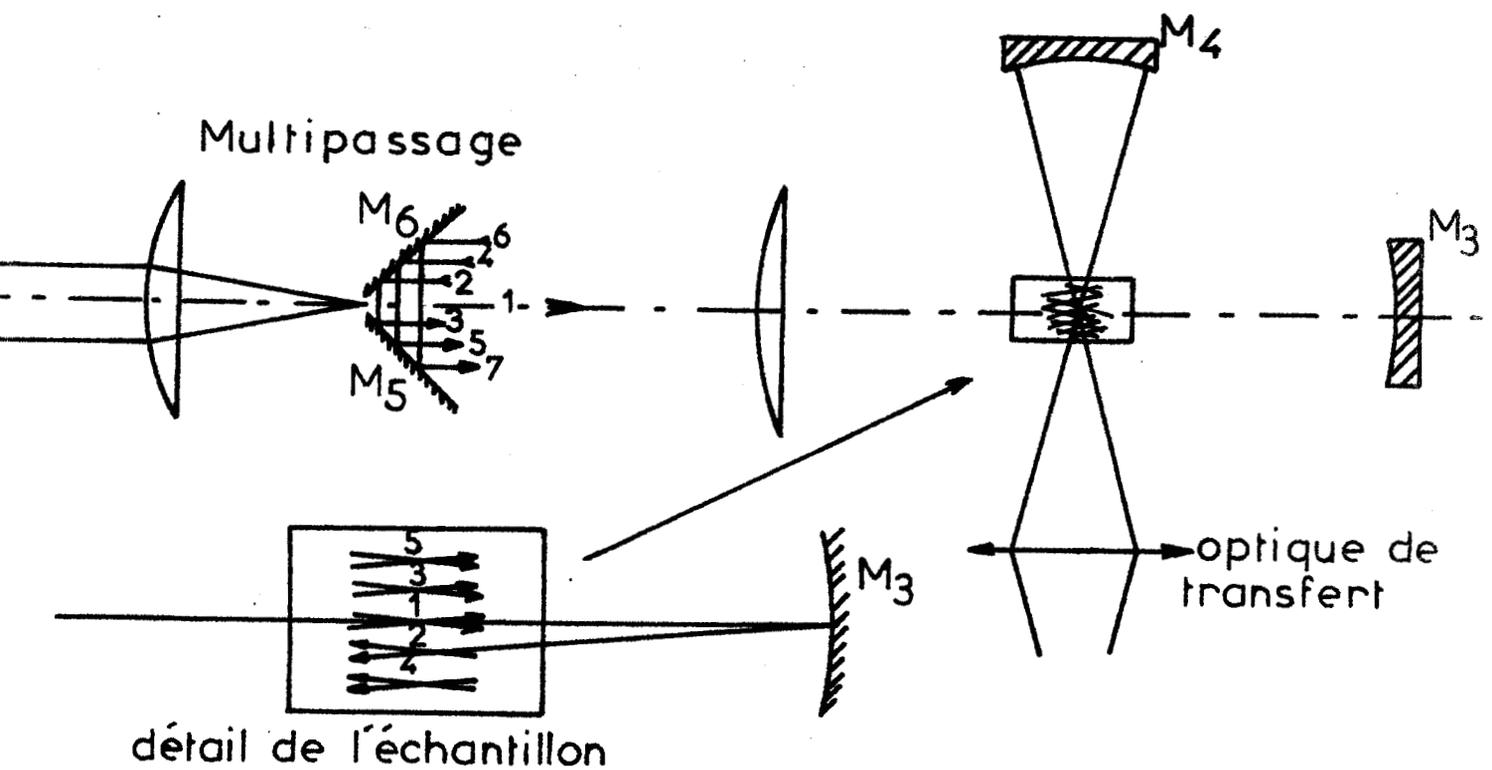
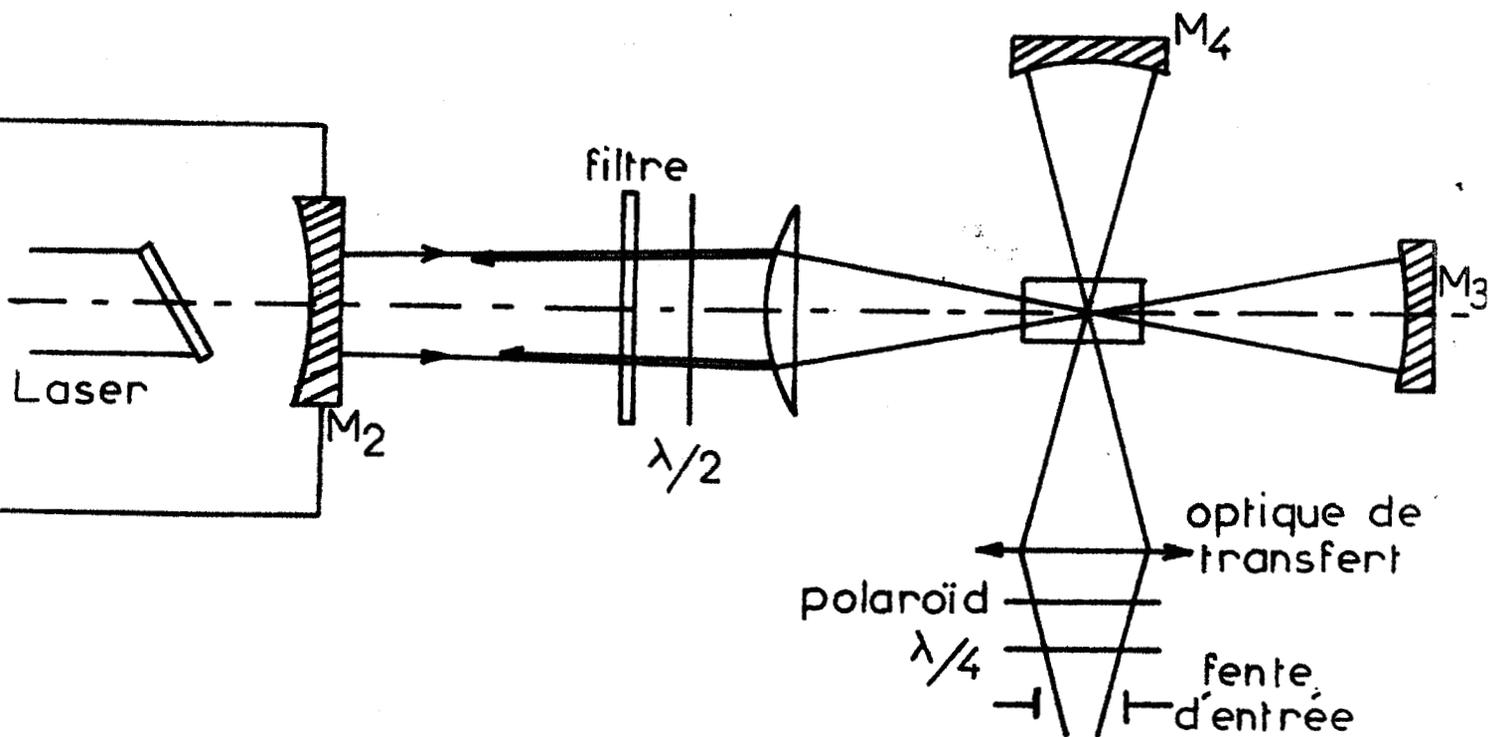


Schéma optique d'une platine de transfert

Fig:1-2-1a



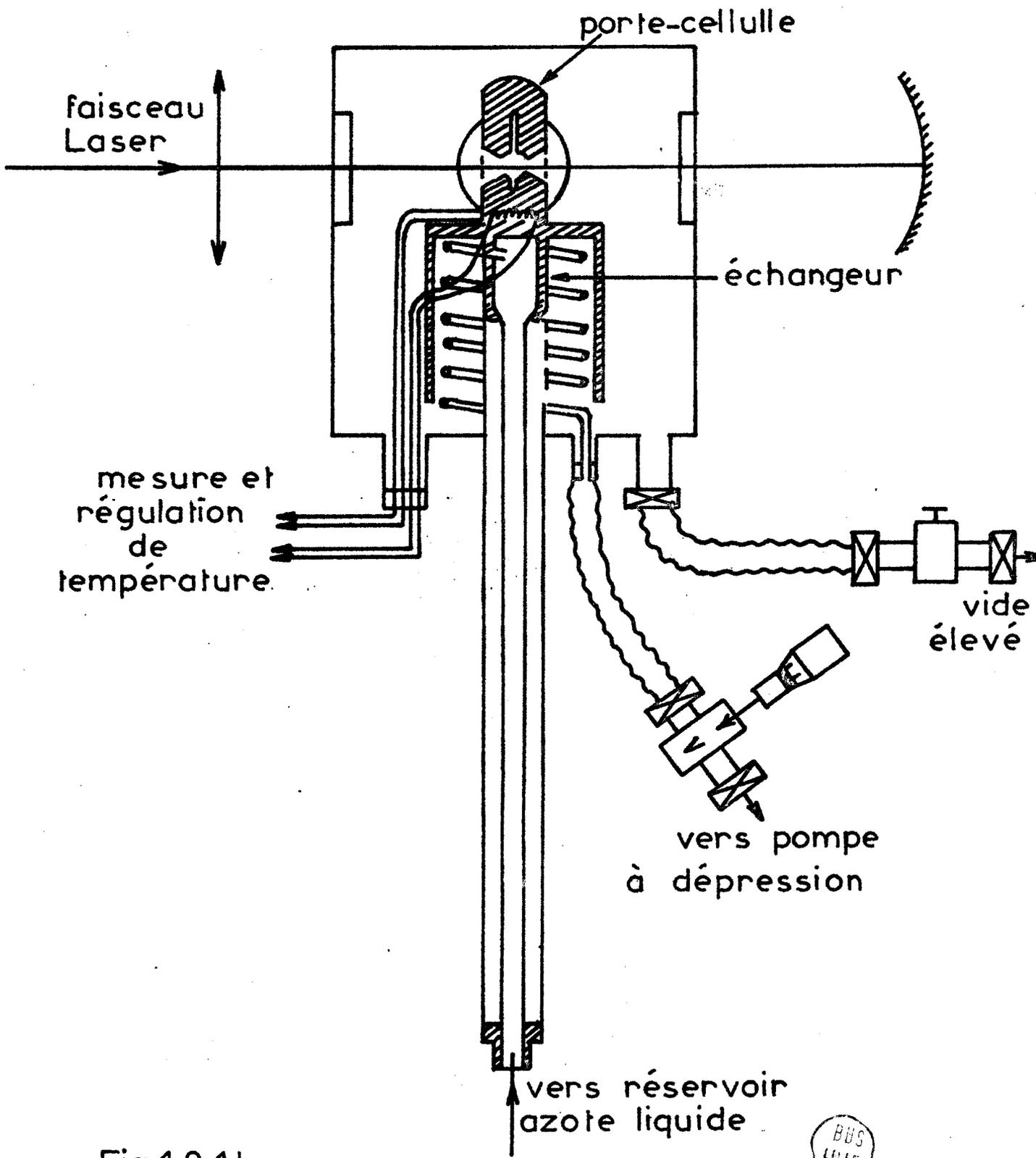


Fig:1-2-1 b

Cryostat

Pour ces deux platines les cuves utilisées sont des tubes cylindriques de 3,5 mm de diamètre intérieur. Le volume de l'échantillon est de l'ordre de  $70 \text{ mm}^3$ .

1.2.2) Platine pour l'étude à pression variable :

Pour les études sous pression, nous avons réalisé un montage permettant d'étudier les composés gazeux ou liquides entre 1 et 175 bars.

La cuve est le modèle Coderg B03 (fig.1.2.2a).

Elle est constituée par un tube de quartz de 16 mm de diamètre extérieur et de 3 mm intérieur, frettée dans un tube d'acier. Une fenêtre rectangulaire 10 x 3 mm pratiquée dans le tube en acier permet l'observation de la lumière difusée. Bien que le volume du tube soit de  $162 \text{ mm}^3$  sa partie utile n'est que de  $70 \text{ mm}^3$  environ. Sur le trajet du faisceau, ce tube est fermé par une fenêtre en saphir de 9 mm d'épaisseur. Afin d'éviter l'illumination du tube on interpose un joint d'indium entre la fenêtre et celui-ci. Cette cuve est introduite dans une platine de transfert pré réglée réalisée à partir d'une platine Coderg P.2.

A son autre extrémité la cuve est reliée au système de remplissage et de compression. Cet appareil (fig.1.2.2b) est constitué par une sphère d'acier de 90 mm de diamètre divisée en deux par une membrane souple. Dans la position de repos cette membrane est appliquée contre l'hémisphère du compartiment compresseur. Le volume de gaz compressible est de  $380 \text{ cm}^3$ . Au maximum de la compression le volume n'est plus que de  $3,8 \text{ cm}^3$  environ ; ce qui

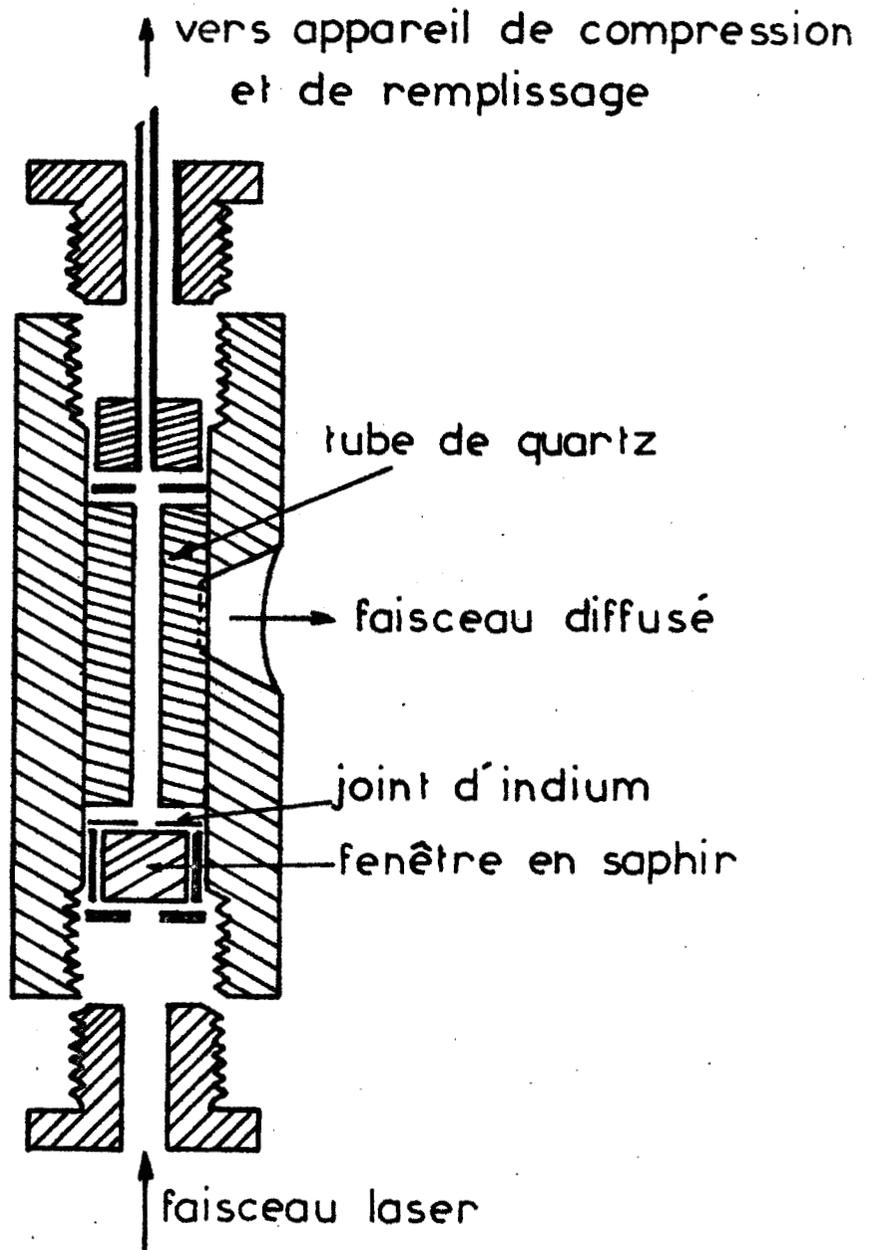
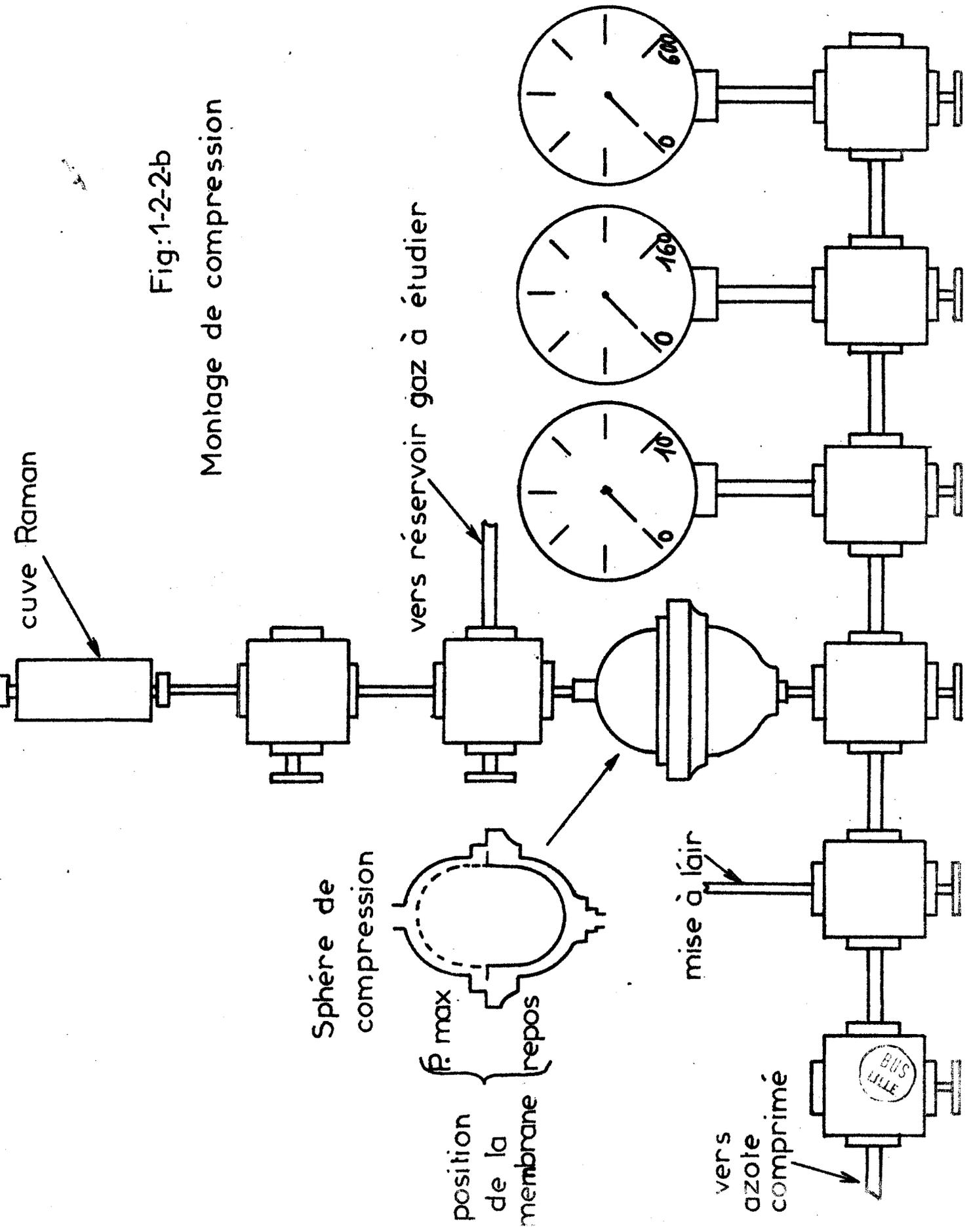


Fig:1-2-2-a cuve Raman pouvant supporter la pression  
(coupe)



Fig:1-2-2-b

Montage de compression



donne un rapport maximum de pression théorique :  $\frac{P_{\text{final}}}{P_{\text{initial}}} = 100$ .

La compression est assurée par une bouteille de gaz comprimé (air ou azote) reliée au compartiment compresseur. La mesure de la pression est effectuée sur ce circuit par l'un des manomètres Bourdon MTX, dont nous disposons et que nous relierons suivant la plage de pression étudiée : 0 - 10 ± 0,1 bars    0 - 160 ± 1 bars  
0 - 600 ± 5 bars.

Si la cuve est prévue pour des pressions allant jusqu'à 400 bars et les circuits en tube acier, ainsi que les vannes pour 1000 bars, la chambre de compression est limitée à 175 bars. Rappelons que la pression des bouteilles de gaz comprimé est de 196 bars. Pour des pressions supérieures, nous étudions une chambre de compression différente, permettant d'atteindre 700 bars à l'aide d'un vérin ENERPAC à double effet.

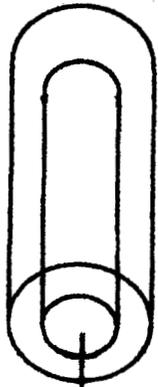
### I.3 - LE SPECTROMÈTRE . - .....

Nous utilisons un spectromètre Coderg PH.1, dont les deux monochromateurs équipés de réseaux de 1800 traits par mm sont couplés mécaniquement. L'angle de blaze est calculé pour une radiation à  $5\ 500 \text{ \AA}^{\circ}$ . (Fig.1.3)

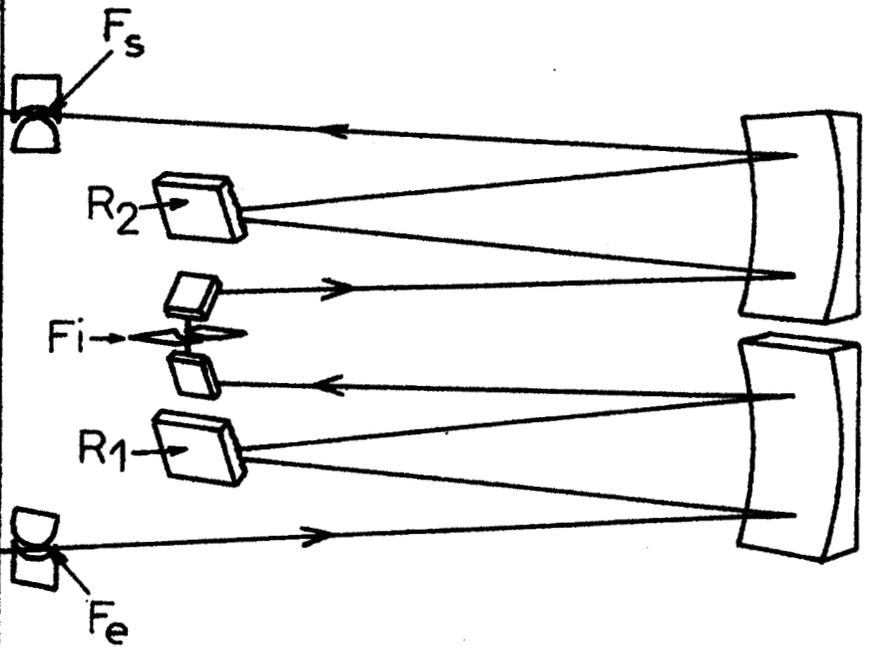
Les fentes d'entrée et de sortie sont commutables et offrent un choix de 10 valeurs fixes de résolution comprise entre 0,1 et  $10 \text{ cm}^{-1}$ . La fente intermédiaire est réglable manuellement.

Le balayage spectral, linéaire en nombre d'ondes par l'utilisation d'une barre cosécante, est assuré soit par le montage du constructeur pour des vitesses allant de 5 à  $1\ 000 \text{ cm}^{-1}$  par minute, soit par un dispositif de balayage rapide mis au point par Wallart (1), permettant d'analyser un intervalle spectral de

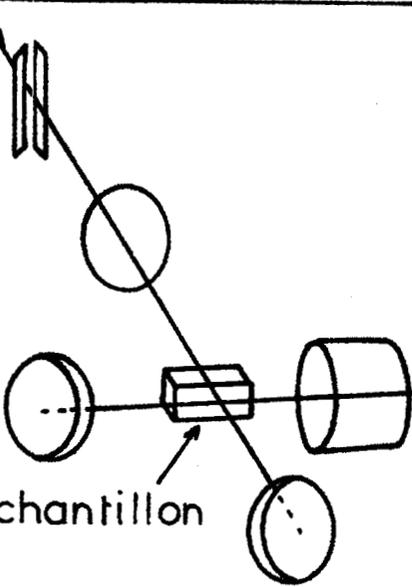
photomultiplicateur



monochromateur double



laser



échantillon

platine de transfert

Spectromètre Coderg P H 1

Fig:1-3



50 à 1000  $\text{cm}^{-1}$  à une vitesse variant de 1 000 à 80 000  $\text{cm}^{-1}$  par minute (Fig.1.3a). Nous rappelons ci-dessous les principales caractéristiques de ce dispositif :

La détection est assurée par un tube photomultiplicateur placé après la fente de sortie et équipé d'une photocathode tri-alcaline S.20. Sa sensibilité maximale se situe vers 4 200 Å et s'étend de 3 000 Å à 8 000 Å. Sur la figure 1.3b nous avons reporté le rendement quantique d'un tel détecteur en fonction de la longueur d'onde.

Pour améliorer le rapport Signal/Bruit du photomultiplicateur, 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 photocellule.

Le détecteur est placé dans une enceinte isolée thermiquement par du polystyrène expansé, dans laquelle un ventilateur brasse l'air desséché par de l'Actigel et refroidi par un échangeur de forme cylindrique rempli d'azote liquide. Ceci permet de rendre pratiquement négligeable l'émission thermo-ionique en portant la photocathode au voisinage de 200°K sans perturber de façon appréciable le rendement quantique de la couche photoémissive (3). Autout de la photocathode sont disposés une bobine et un jeu de pièces polaires. Une alimentation permet le réglage du courant de la bobine de manière à optimiser le rapport Signal/Bruit sans perte de signal utile. Ce dispositif permet d'éliminer la quasi-totalité des électrons thermiques émis par la majeure partie inutilisée de la photocathode (4, 5).

Le signal fourni par le photomultiplicateur est repris par un amplificateur à courant continu de gain unité et d'impédance

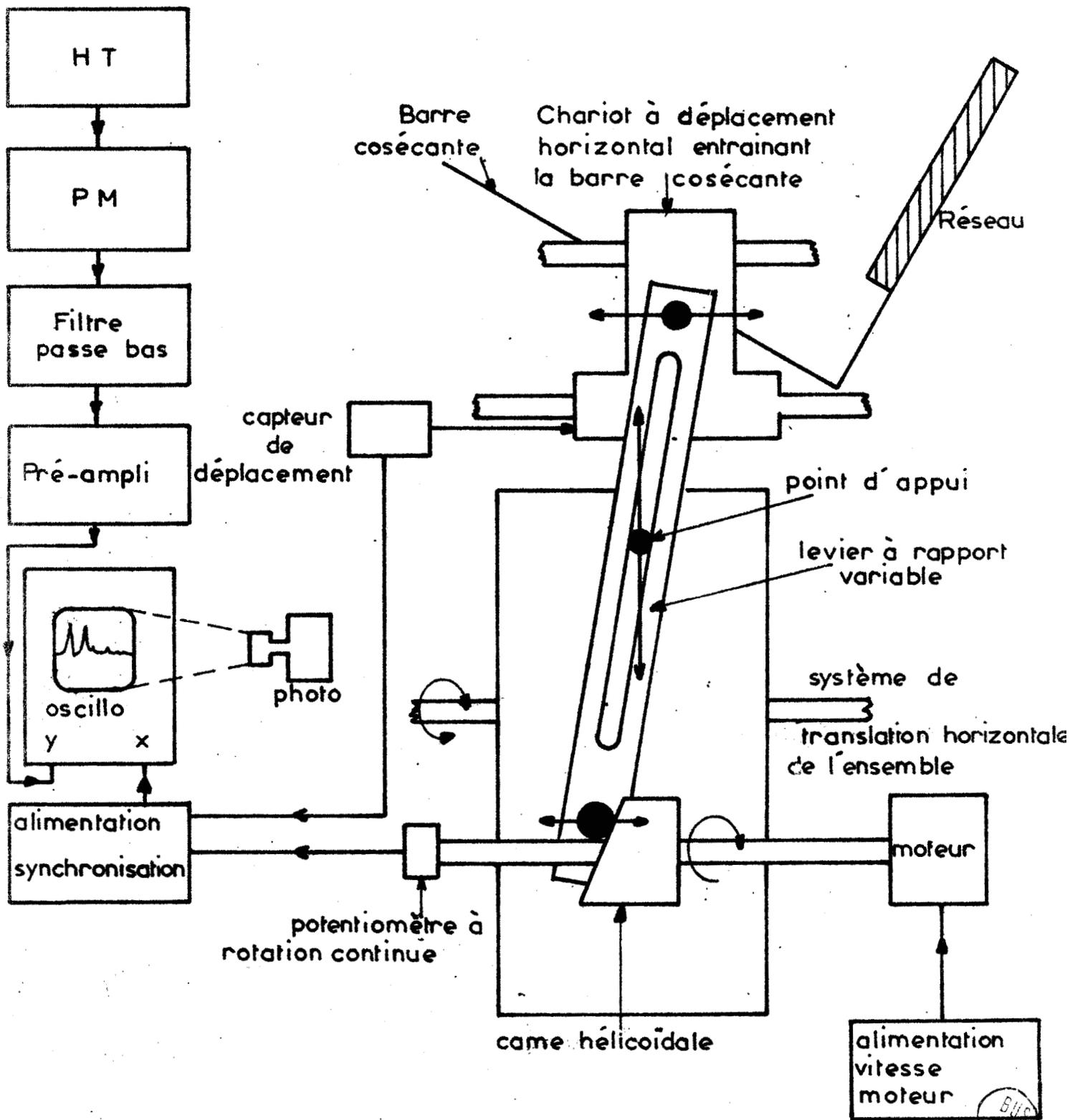


Fig:1-3a Mécanisme de balayage rapide

BUS  
LILLE

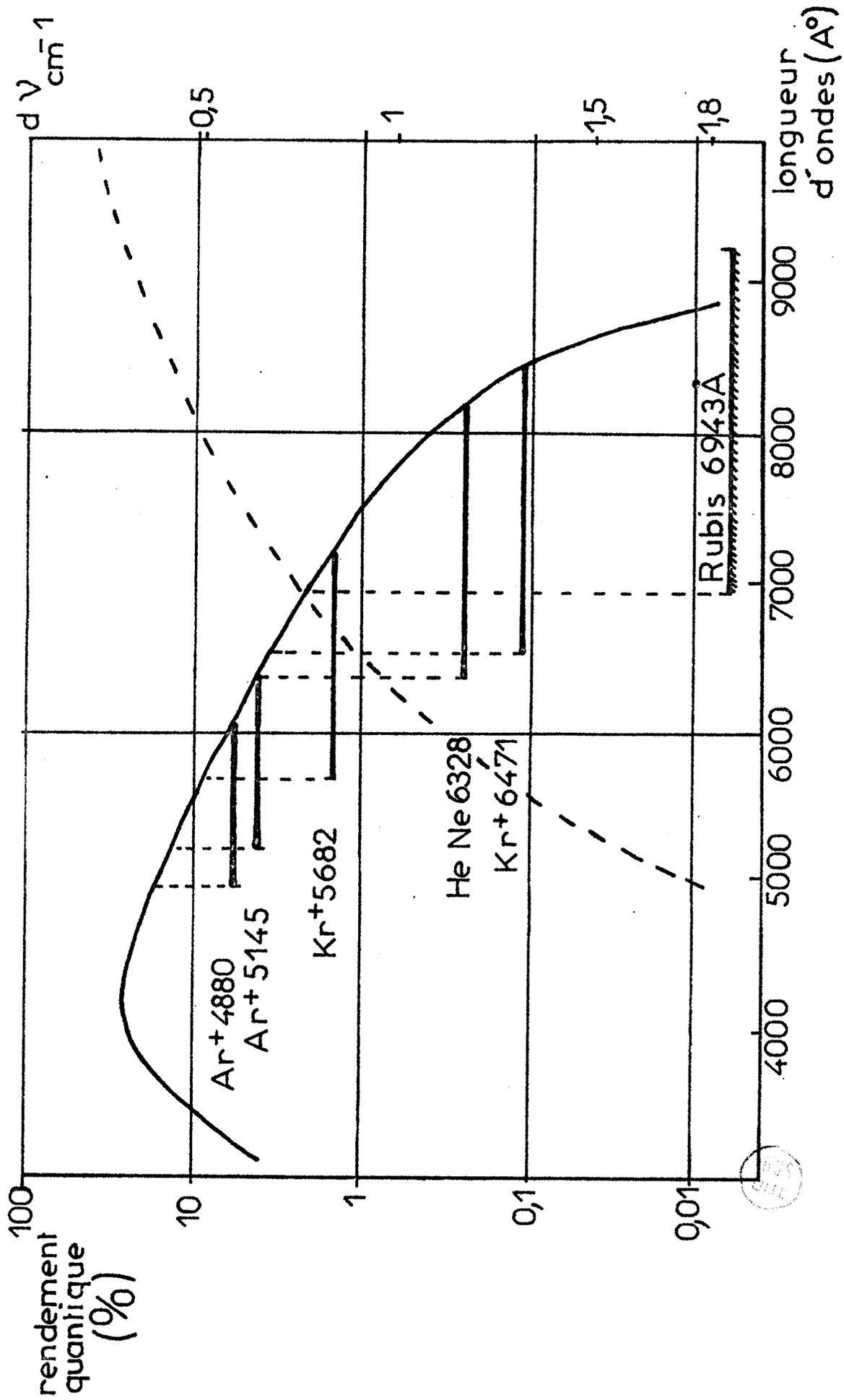


Fig:1-3b — Rendement quantique de la photocathode et plage des différentes fréquences Laser

---  $d\lambda = f(\lambda)$  pour des fentes de  $40\mu$

d'entrée élevée:  $10^7$  à  $10^8 \Omega$  . A l'entrée de l'amplificateur on peut commuter des filtres R.C. afin d'obtenir les conditions optimales d'enregistrement en fonction de la vitesse de balayage et de l'ouverture des fentes. Le signal amplifié, sortant sous faible impédance  $10^2$  à  $10^3 \Omega$ , peut être transmis directement à un enregistreur potentiométrique classique.

Lors de l'utilisation du mécanisme de balayage rapide, un montage suivant le même principe, avec un amplificateur à faible gain et un filtre passe-bas SECURE, peut être utilisé en injectant le signal sur un oscilloscope à tube cathodique rémanent ou à un enregistreur potentiométrique XY à hautes performances Hewlett Packard 7004 A . Il est possible également d'utiliser un oscilloscope Tektronix 564 à mémoire. Cet appareil permet d'enregistrer successivement un grand nombre de spectres pour suivre l'évolution rapide d'un système . Lorsque tous les spectres sont mémorisés sur l'écran du tube cathodique il suffit d'en prendre un cliché photographique.

#### I.4. - PREPARATION DES ECHANTILLONS . - .....

##### I.4.1 ) C h o i x   d e s   C e l l u l e s :

Nous avons initialement travaillé avec des cuves Raman mises au point au laboratoire pour l'étude des fluorobromures de silicium (5) (Fig.1.4.1). L'ammoniac liquide purifié est conservé dans un réservoir latéral et distillé dans la cuve Raman lorsque celle-ci est refroidie dans le cryostat.

Un tel montage ne permettait ni la conservation des échantillons préparés, ni l'obtention des spectres au-dessus de  $238^\circ\text{K}$ .

Après plusieurs modifications peu fructueuses, nous avons remplacé l'ensemble par un simple tube Pyrex scellé de 6 mm de

diamètre externe. Ceci nous permet d'étudier les échantillons entre 77 et 300°K et de les conserver. Ces tubes peuvent supporter des pressions internes supérieures à 30 bars, or l'ammoniac à température ambiante est liquide sous une pression de 10 bars.

#### 1.4.2) P r é p a r a t i o n   d e s   a m m o n i a c s   l i q u i d e s

Sous un vide de  $10^{-6}$  torr nous disposons d'une enceinte en verre reliée d'une part à la cellule Raman et d'autre part à une bouteille d'ammoniac liquéfié (Fig.1.4.2a). Après son introduction dans l'enceinte, l'ammoniac est condensé deux fois sur du potassium pour éliminer les traces d'eau avant d'être distillé dans le tube Raman. La cellule est alors scellée, elle contient entre 50 et 100 mm<sup>3</sup> d'ammoniac liquide.

La même méthode est suivie pour préparer les échantillons d'ammoniac trideutérié. Pour obtenir les composés mono et dideutérié on mélange  $NH_3$  et  $ND_3$ , précédemment purifiés, dans le tube Raman après une détermination volumétrique des quantités de produit pur introduites. (Fig.1.4.2b).

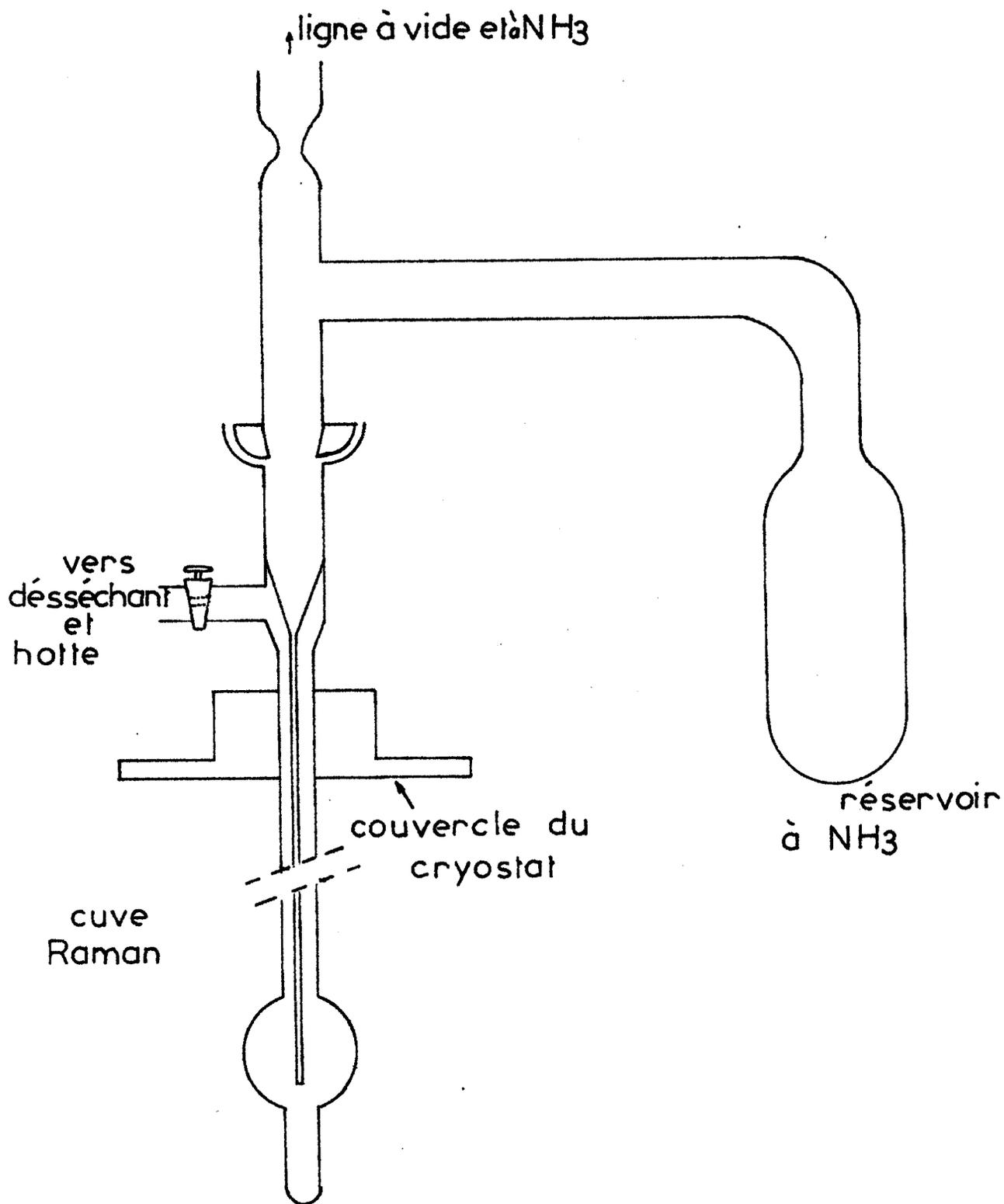


Fig:1-4-1 premier type de montage réalisé à partir d'un modèle de cuve pré existant

BUS  
LILLE

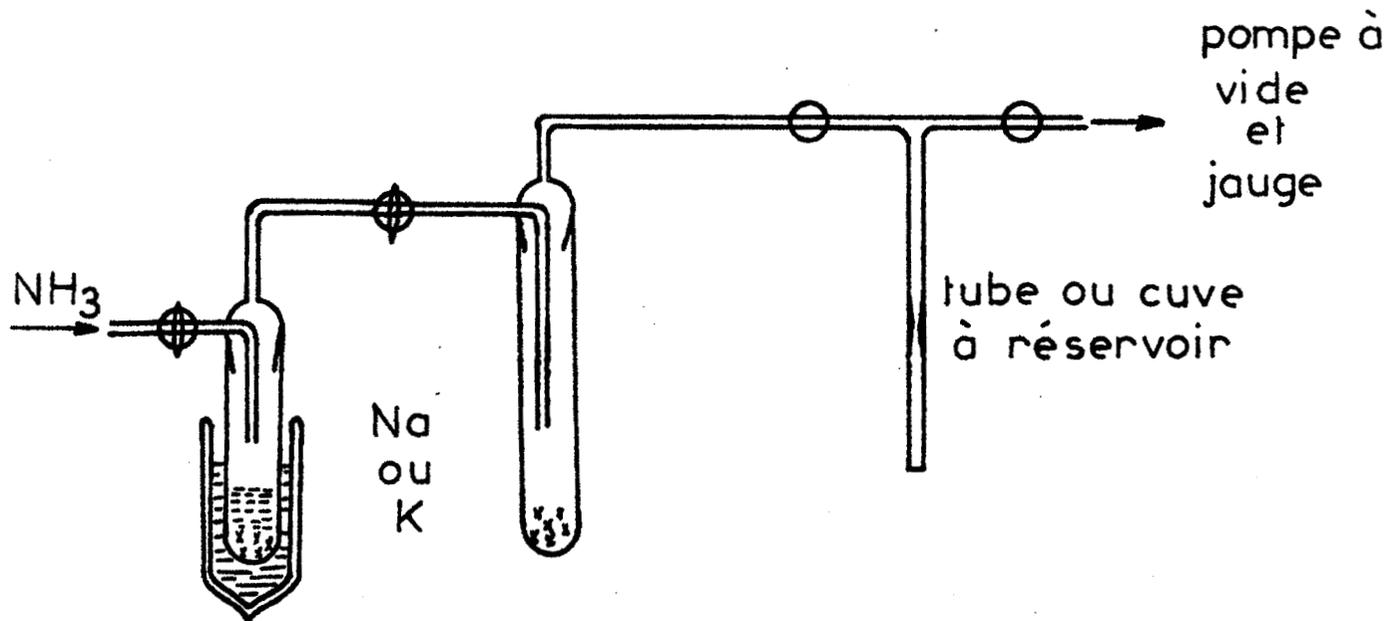


Fig:1-4-2a Appareillage pour la préparation de  $\text{NH}_3$

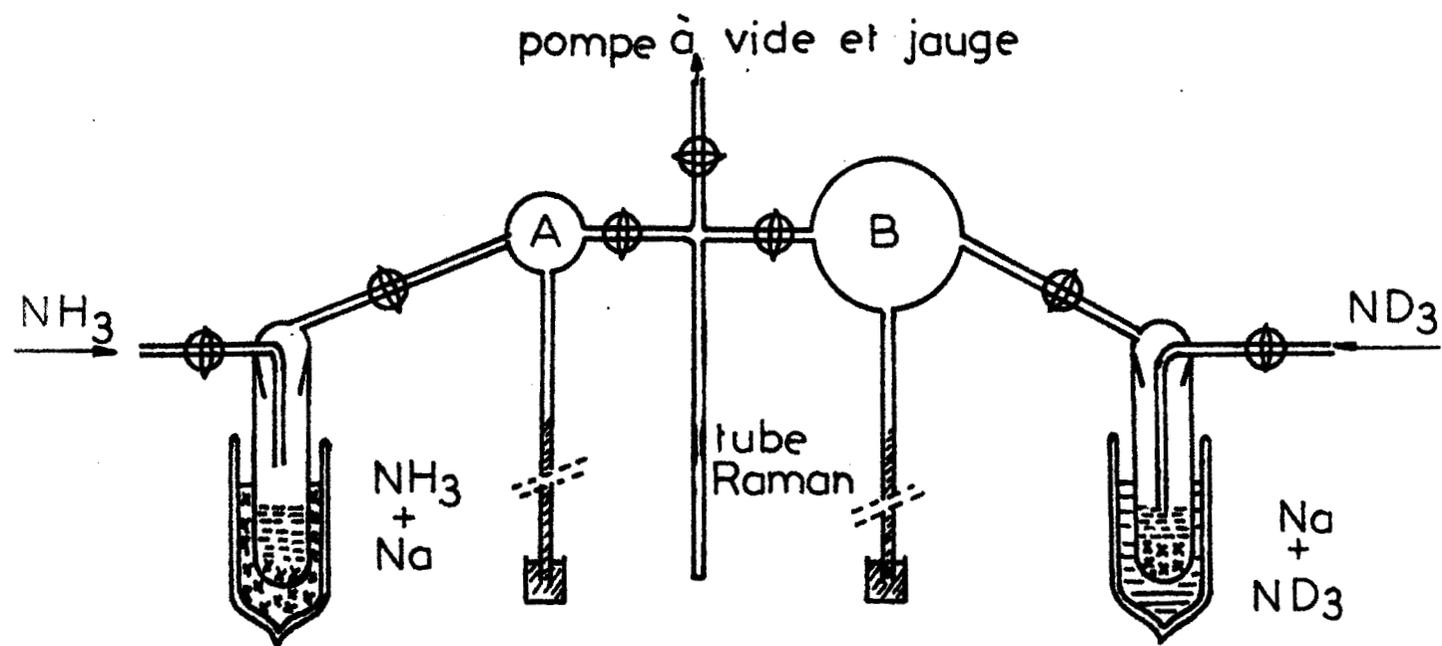


Fig:1-4-2b Appareillage pour la préparation des mélanges isotopiques



- . C O N C L U S I O N . -

.....

Dans tous les cas, nous avons recherché le dispositif le plus performant et le mieux adapté aux différents problèmes posés par l'étude des ammoniacs. Autant le spectre infrarouge de l'ammoniac est intense et facilement observable, autant le spectre Raman est d'intensité faible. Le chevauchement des raies nous a obligé à employer un spectromètre très lumineux et très dispersif, utilisant des lasers puissants.

Les ammoniacs, purifiés ont été condensés et conservés dans des tubes scellés.

Chapitre II

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE SPECTRE RAMAN  
DE L'AMMONIAC ORDINAIRE

Avant d'étudier l'influence de la température sur chacune des fréquences de vibration de l'ammoniac liquide, il nous a paru utile de faire une mise au point des résultats antérieurs et d'interpréter les spectres Raman de l'ammoniac solide, liquide et gazeux que nous avons réalisés.

L' A M M O N I A C

II.1 - RAPPEL THEORIQUE . -  
.....

La molécule d'ammoniac à l'état libre est pyramidale et de symétrie  $C_{3v}$ . Elle possède donc deux vibrations d'espèce  $A_1$  totalement symétriques et deux d'espèce E doublement dégénérées (Fig.2.1). Ces quatre vibrations fondamentales représentent bien les 6 degrés de liberté internes de la molécule. Toutes les quatre sont actives en absorption infrarouge et en diffusion Raman.

On nomme habituellement les vibrations  $\nu_1$  d'espèce  $A_1$  et  $\nu_3$  d'espèce E, vibrations de valence symétrique et antisymétrique; les vibrations  $\nu_2$  d'espèce  $A_1$  et  $\nu_4$  d'espèce E représentent les vibrations de déformation symétrique et antisymétrique.

A l'état solide, la molécule cristallise dans le système cubique de groupe d'espace  $T^4(P^2_1^3)$ .

II.2 - MISE AU POINT DES RESULTATS ANTERIEURS . -  
.....

En spectroscopie Raman, l'ammoniac gazeux a fait l'objet de plusieurs travaux (6, 7, 8). Les résultats montrent une raie vers  $950 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration  $\nu_2$  et trois raies vers  $3215$ ,  $3331$  et  $3444 \text{ cm}^{-1}$  pour les vibrations  $2\nu_4$ ,  $\nu_1$  et  $\nu_3$ . A l'état liquide, après les travaux partiels de Bhagavantam (10) et de Dadiou et Kohlrusch (11), le spectre complet a été enregistré par Kinumachi et Aida (12) qui ont observé les fréquences  $\nu_2$  à  $1055 \text{ cm}^{-1}$ ,

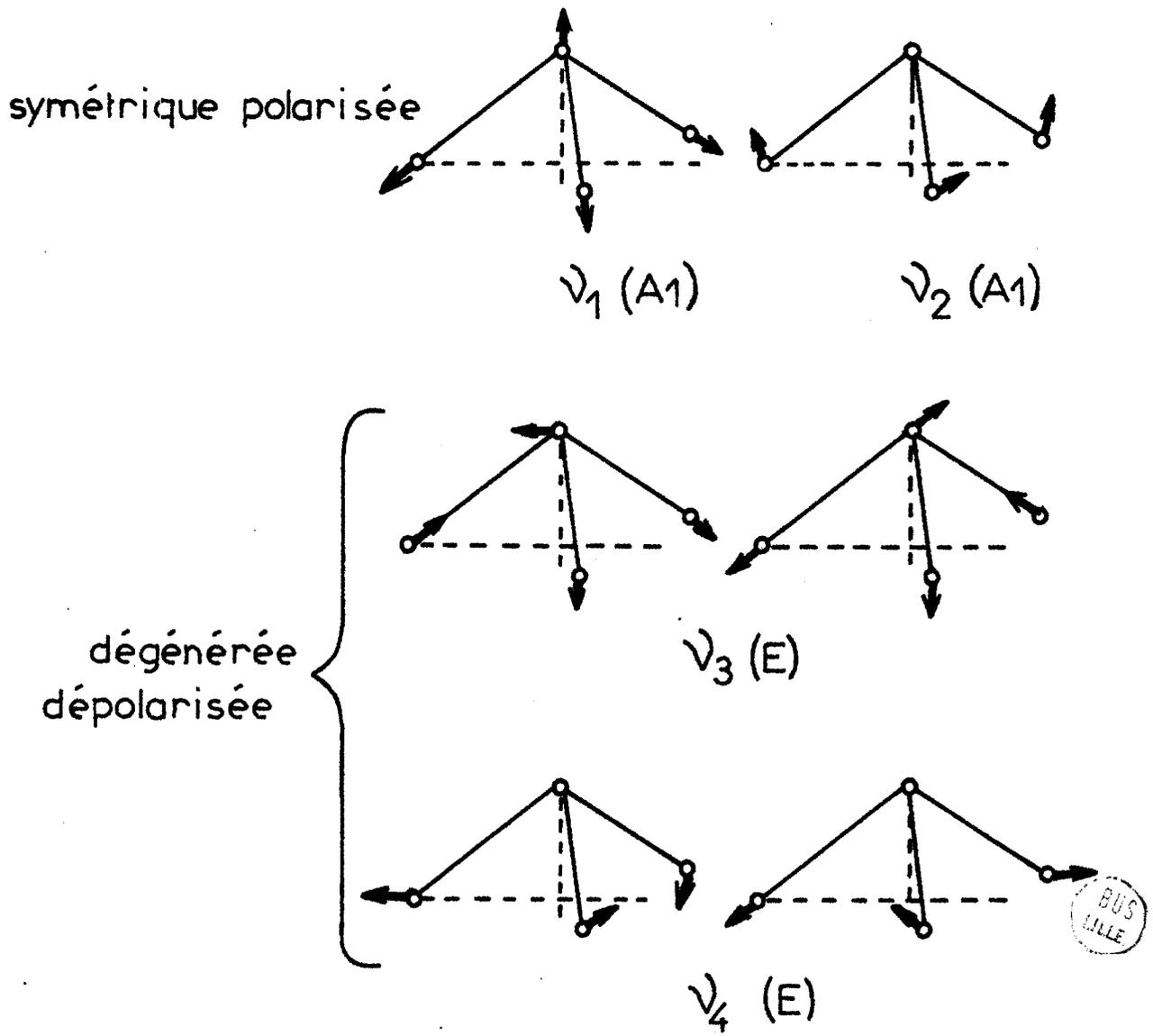


Fig:2-1 Vibrations et modes de vibration des molécules pyramidales  $AX_3$

-. Tableau II.2. -

Fréquences Raman des vibrations de l'Ammoniac

	$\nu_2$	$\nu_4$	$2\nu_4$	$\nu_1$	$\nu_3$	Etat physique
Amaldi Placzek (7)	933 - 964			3334		Gaz
Lewis Houston (6)	933 - 964		3219	3334		
Cumming Welsh (8)					3444	
Daure (9)	1070	1580	3210	3310	3380	Liquide
Bhagavantam (10)	1070		3216	3304		
Dadieu Kohlrausch (11)		1594	3208	3296	3388	
Kinumachi Aida (12)	1055	1624	3212	3303	3384	
Plint, Small Welsh (13)			3218	3300	3373	
Seillier, Ceccaldi Leicknam (14)(14bis)			3215	3301	3384	
Sutherland (15)		1585	3203 -	3303	3369	
Reding Hornig (16)	1048 - 1058		3160 -	3330	3375	Solide
Plint, Small Welsh (13)			3220	3265	3365	



$\nu_4$  à  $1\ 624\ \text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_3$  à  $3\ 384\ \text{cm}^{-1}$  et  $\nu_1$  et  $2\nu_4$  à  $3\ 212$  et  $3\ 303\ \text{cm}^{-1}$ . Plint, Small et Welsh (13) ont étudié l'influence de la densité sur le spectre des vibrations de valence de l'ammoniac dissous dans l'eau, liquide et solide.

Plus récemment, Seillier, Ceccaldi et Leicknam (14) ont mesuré le taux de dépolarisation des vibrations de valence de l'ammoniac liquide à température ordinaire.

Le spectre solide a été réalisé partiellement par Sutherland (15) qui a observé les raies  $3\ 369\ \text{cm}^{-1}$ ,  $3\ 303$  et  $1\ 585\ \text{cm}^{-1}$ , puis par Reding et Hornig (16) qui ont donné les fréquences  $1\ 058\ \text{cm}^{-1}$ ,  $3\ 375$ ,  $3\ 160 - 3\ 330\ \text{cm}^{-1}$ . Nous avons reporté tous ces résultats dans le tableau II.2. Le spectre infrarouge de l'ammoniac gazeux dissous ou liquide a été également très étudié. Récemment Corset a fait une analyse des travaux antérieurs qu'il a clarifiés et complétés (17). A l'état solide, Reding et Hornig (18) ont enregistré le spectre de l'ammoniac pur, tandis que Pimentel, Bulanin et Van Thiel (19) l'obtenaient dans des matrices d'azote.

## II. 3 - SPECTRES DE L'AMMONIAC . -

### 2.3.1 ) Spectre de l'ammoniac gaz :

Le spectre de l'ammoniac gazeux (Fig.2.3.1) a été réalisé avec A.Chapput dans une cuve cylindrique de un mètre de long et 6 mm de diamètre. La lumière diffusée est extraite longitudinalement à l'extrémité de la cuve (12 bis).

A la pression atmosphérique on observe deux raies à  $930$  et  $961\ \text{cm}^{-1}$  correspondant à la vibration  $\nu_2$  dédoublée par suite du phénomène d'inversion de la molécule. Aucune raie n'a été observée entre  $1\ 500$  et  $1800\ \text{cm}^{-1}$ , zone où l'on attendait la fréquence de la

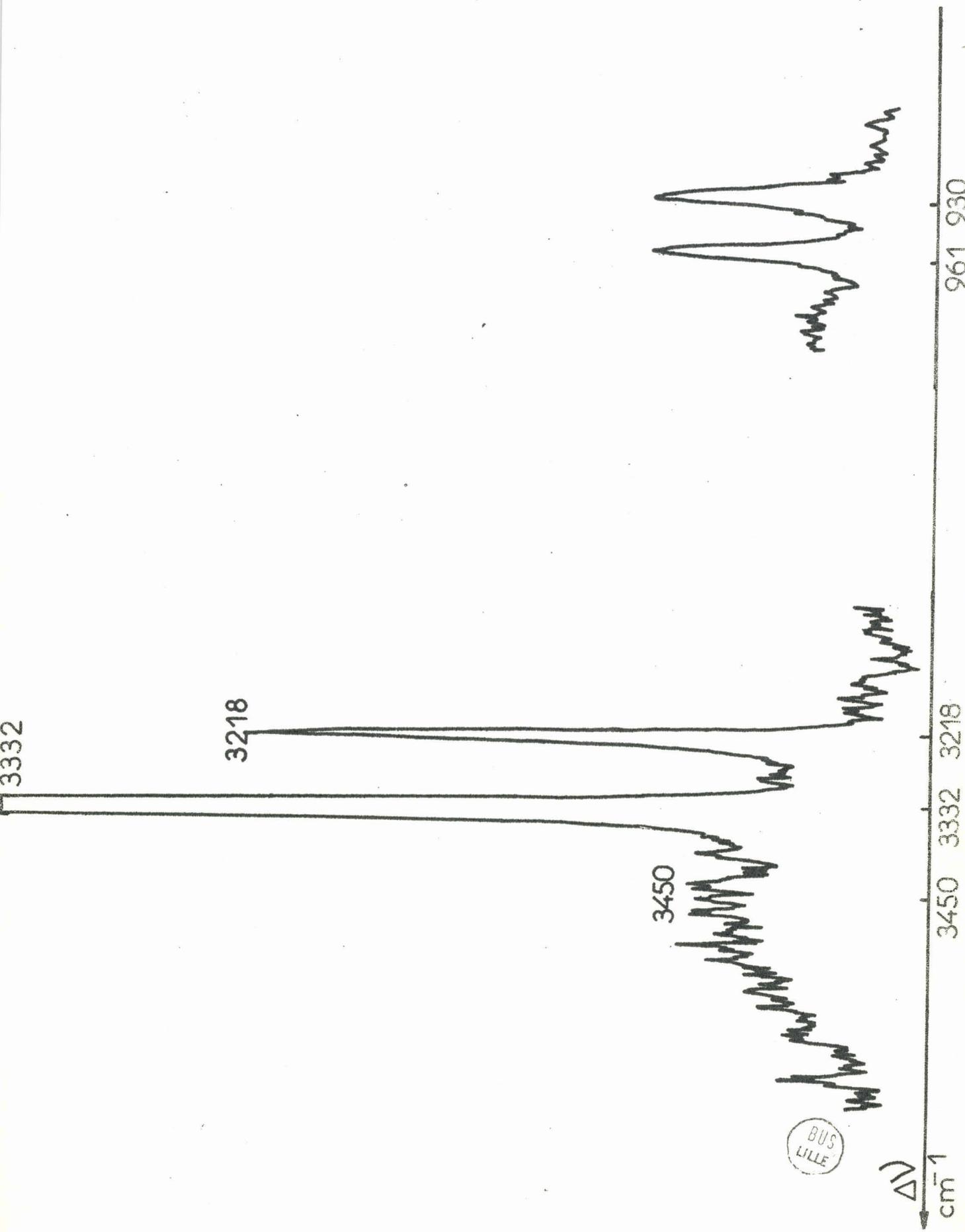


Fig:2-34 NH<sub>3</sub> gaz

vibration  $\nu_4$  comme dans les travaux antérieurs. Une raie moyenne à  $3\ 220\text{ cm}^{-1}$  correspondrait à l'harmonique  $2\nu_4$ . La vibration  $\nu_1$  se trouve à  $3\ 333\text{ cm}^{-1}$ . La raie observée est très forte. Ces deux raies sont superposées à une bande large assez peu intense centrée vers  $3\ 450\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à la vibration  $\nu_3$ .

Ces résultats sont en parfait accord avec ceux des auteurs indiqués dans le tableau II.2.

### 2.3.2 ) Spectre de l'ammoniac liquide à 20°

Nous avons enregistré le spectre complet de l'ammoniac liquide (Fig. 2.3.2) que nous avons préparé dans des tubes scellés ou dans la cuve munie d'un réservoir latéral. Obtenant des spectres identiques dans les mêmes conditions de température, nous avons poursuivi nos travaux uniquement avec les tubes scellés.

Nous avons observé les cinq raies attendues dont trois très faibles et deux fortes. La raie faible et dépolarisée à  $3\ 386\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration  $\nu_3$ . Les deux pics intenses et polarisés à  $3\ 218$  et  $3\ 303\text{ cm}^{-1}$  sont attribués aux vibrations  $2\nu_4$  et  $\nu_1$ . Ces résultats sont en bon accord avec tous les travaux antérieurs. A  $1\ 645\text{ cm}^{-1}$ , nous avons obtenu une raie dépolarisée très faible; elle correspond à la vibration  $\nu_4$ . Cette valeur est plus élevée que celle de Kinumachi et Aida (12). Enfin nous avons noté pour la vibration  $\nu_2$  une raie polarisée et faible de fréquence  $1\ 055\text{ cm}^{-1}$ .

### 2.3.3) Spectre de $\text{NH}_3$ solide :

Pour obtenir le spectre Raman de l'ammoniac solide, il est nécessaire de réaliser lentement la solidification pour obtenir un composé ayant une structure quasi-monocristalline. Ceci permet d'obtenir un

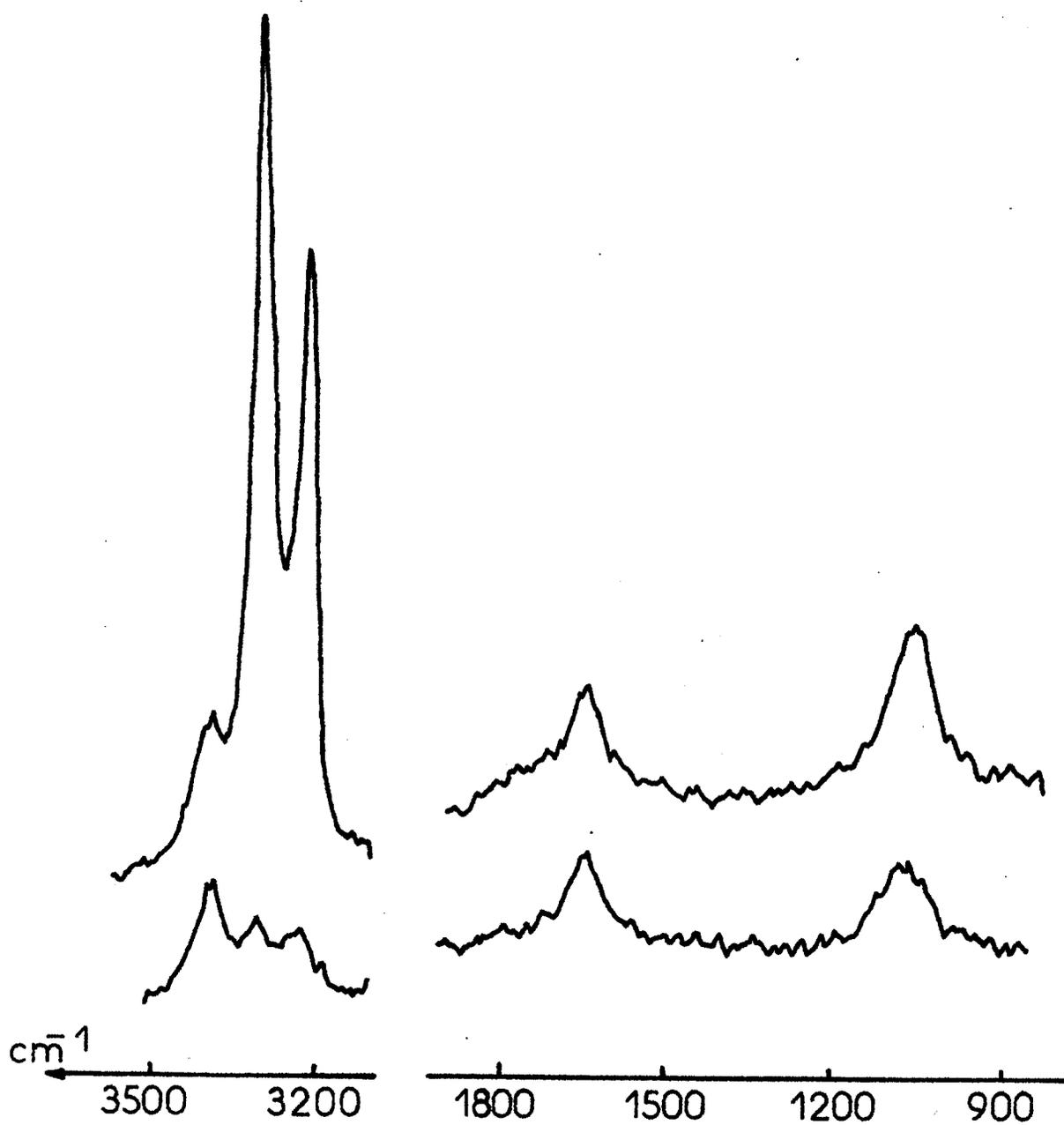


Fig:2-3-2 Spectre de l'ammoniac  
293°K polarisation  $E_{\perp}$  et  $E_{\parallel}$



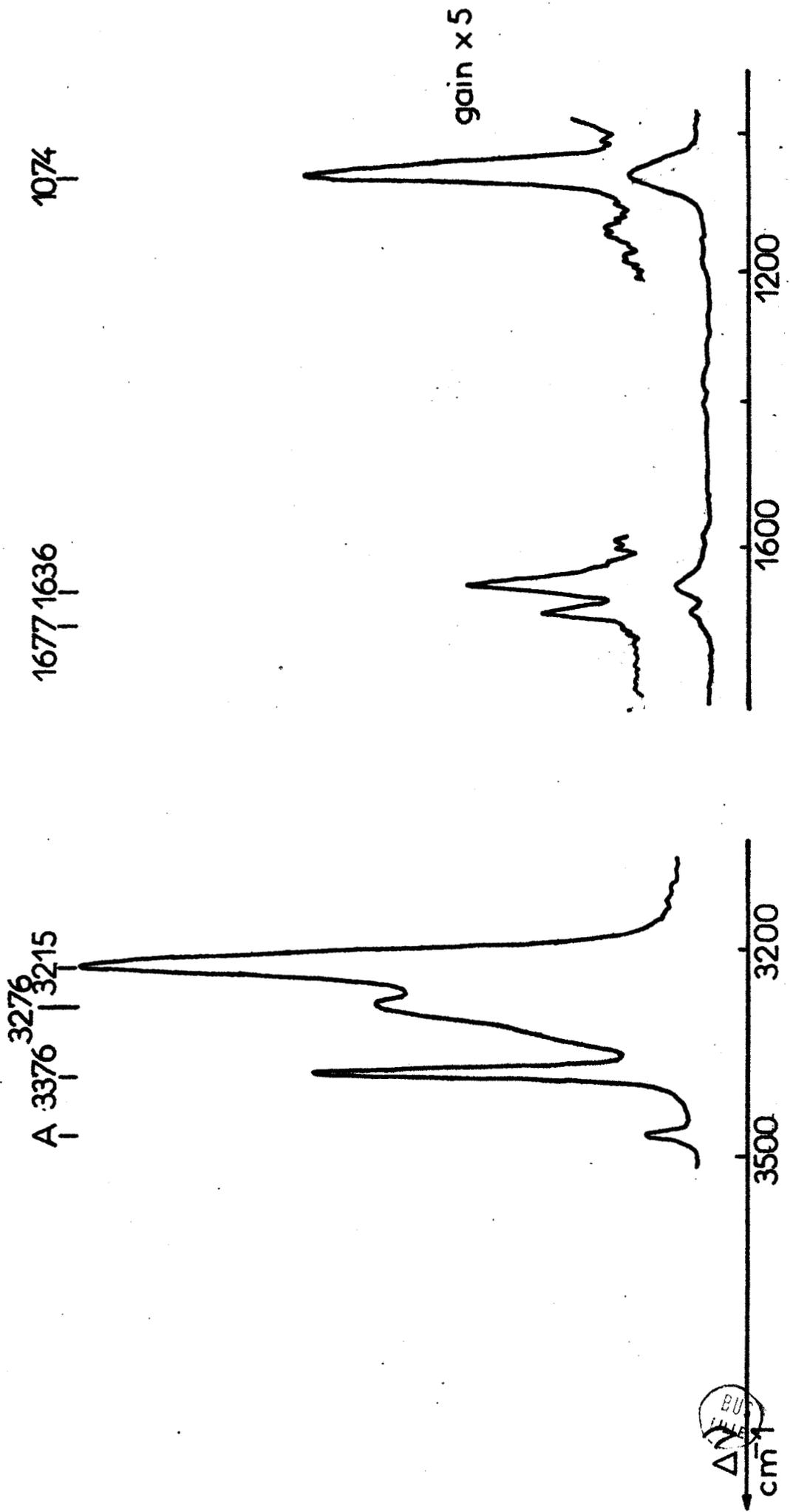


Fig: 2-3-3 Spectre de  $\text{NH}_3$  solide à  $188^\circ\text{K}$

spectre présentant le minimum de raies parasites dues au Laser qui peuvent masquer les raies cherchées.

Le spectre de l'ammoniac à 188°K présente dans la zone des vibrations internes, six raies (Fig. 2.3.3.).

A  $1\ 074\text{ cm}^{-1}$ , une raie d'intensité très faible correspond à la vibration  $\nu_2$ . La vibration  $\nu_4$ , d'espèce E, à l'état solide apparaît avec deux raies à  $1\ 636$  et  $1\ 677\text{ cm}^{-1}$  d'intensités extrêmement faibles.

Nous observons un massif de deux raies à  $3\ 214\text{ cm}^{-1}$  d'intensité très forte et vers  $3\ 276\text{ cm}^{-1}$  d'intensité moyenne qui correspondent respectivement aux vibrations  $\nu_1$  et  $2\nu_4$ .

Enfin une raie fine à  $3\ 376\text{ cm}^{-1}$  d'intensité forte représente la vibration  $\nu_3$ . Ces résultats présentent quelques différences par rapport aux travaux anciens de Sutherland (15), Reding et Hornig (16) et Flint, Small et Welsh (13).

En particulier Reding et Hornig ont observé à 190°K la vibration  $\nu_2$  à  $1\ 054\text{ cm}^{-1}$ , mais n'ont pas vu la  $\nu_4$ . Sutherland n'a pas donné de fréquence pour la  $\nu_2$ , mais a noté la  $\nu_4$  à  $1\ 585\text{ cm}^{-1}$ . Ces deux résultats nous paraissent erronés. Sans doute sont-ils dus à la présence de traces d'eau.

#### 2.3.4) Comparaison des fréquences infrarouge et Raman :

Nous avons résumé dans le tableau II.3.4, les fréquences observées en infrarouge et nos résultats, à l'état liquide, solide et gazeux.

A l'état liquide, si pour les vibrations de valence, l'écart est négligeable, pour les vibrations de déformation  $\nu_2$  et  $\nu_4$  nos résultats diffèrent d'environ  $20\text{ cm}^{-1}$  des fréquences infrarouges.

G A Z		L I Q U I D E 20°		S O L I D E			
Infrarouge	Raman	Infrarouge	Raman	Infrarouge	Raman		
Benedict Plyler (20)	Présent travail	Corset Guillermet Lascombe (21)	Présent travail	Reding Hornig (18)	Présent travail		
$\nu_2$ 950	{ 932 968	945	{ 930 961	1 032	1 055	1 060	1 074
$\nu_4$ 1 627		1 628	1 645	1 648	1 677	{ 1632 1676	
$\nu_1$ 3 337	3 333	(3 301)	{ 3 306 3 210	3 223	{ 3 215 3 276		
$\nu_3$ 3 445	3 450	3 382	3 386	3 378	3 376		

- . Tableau II.3.4. -

Fréquences Infrarouge et Raman de l'Ammoniac  $\text{NH}_3$  dans les  
trois états physiques en  $\text{cm}^{-1}$

Il faut dire que les raies Raman, faibles et assez larges, sont cependant plus proches des valeurs théoriques, que celles obtenues en infrarouge. (21 bis).

A l'état solide, l'accord est encore assez bon pour les vibrations  $\nu_1, \nu_3, \nu_4$ . Pour la  $\nu_2$  l'écart est de  $14 \text{ cm}^{-1}$  entre les résultats de Reding et Hornig et les nôtres.

## II. 4 - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE SPECTRE DE L'AMMONIAC . -

### 2.4.1) Influence de la température sur les vibrations de déformations

Nous avons étudié l'évolution des raies  $1055$  et  $1645 \text{ cm}^{-1}$  avec la température (Fig.2.4.1a et 2.4.1b). La vibration  $\nu_4$  à  $1645 \text{ cm}^{-1}$  semble peu perturbée. En effet si le milieu de cette raie glisse de  $1646$  à  $1638 \text{ cm}^{-1}$  entre  $298$  et  $193^\circ\text{K}$ , sa largeur à mi-hauteur voisine de  $57 \text{ cm}^{-1}$  ne nous permet pas d'avoir une précision supérieure à quelques  $\text{cm}^{-1}$  sur le pointé de sa fréquence. Lorsque la température diminue l'intensité de crête triple, mais l'intensité intégrée reste constante à la précision de nos mesures.

La vibration  $\nu_2$  semble nettement plus perturbée. Dans la plage de température étudiée, elle glisse de  $1055$  à  $1074 \text{ cm}^{-1}$ . Même en majorant à  $5 \text{ cm}^{-1}$  l'incertitude sur le pointé, la fréquence de cette vibration évolue normalement puisqu'à l'état gazeux elle est observée vers  $950 \text{ cm}^{-1}$ . Cette raie est également très large :  $81 \text{ cm}^{-1}$  à mi-hauteur. En refroidissant, sa hauteur augmente d'un tiers environ, mais son aire semble à peu près constante.

La modification des profils de ces deux raies montre que dans cette gamme de température, le temps de relaxation des molécules est fortement perturbé.

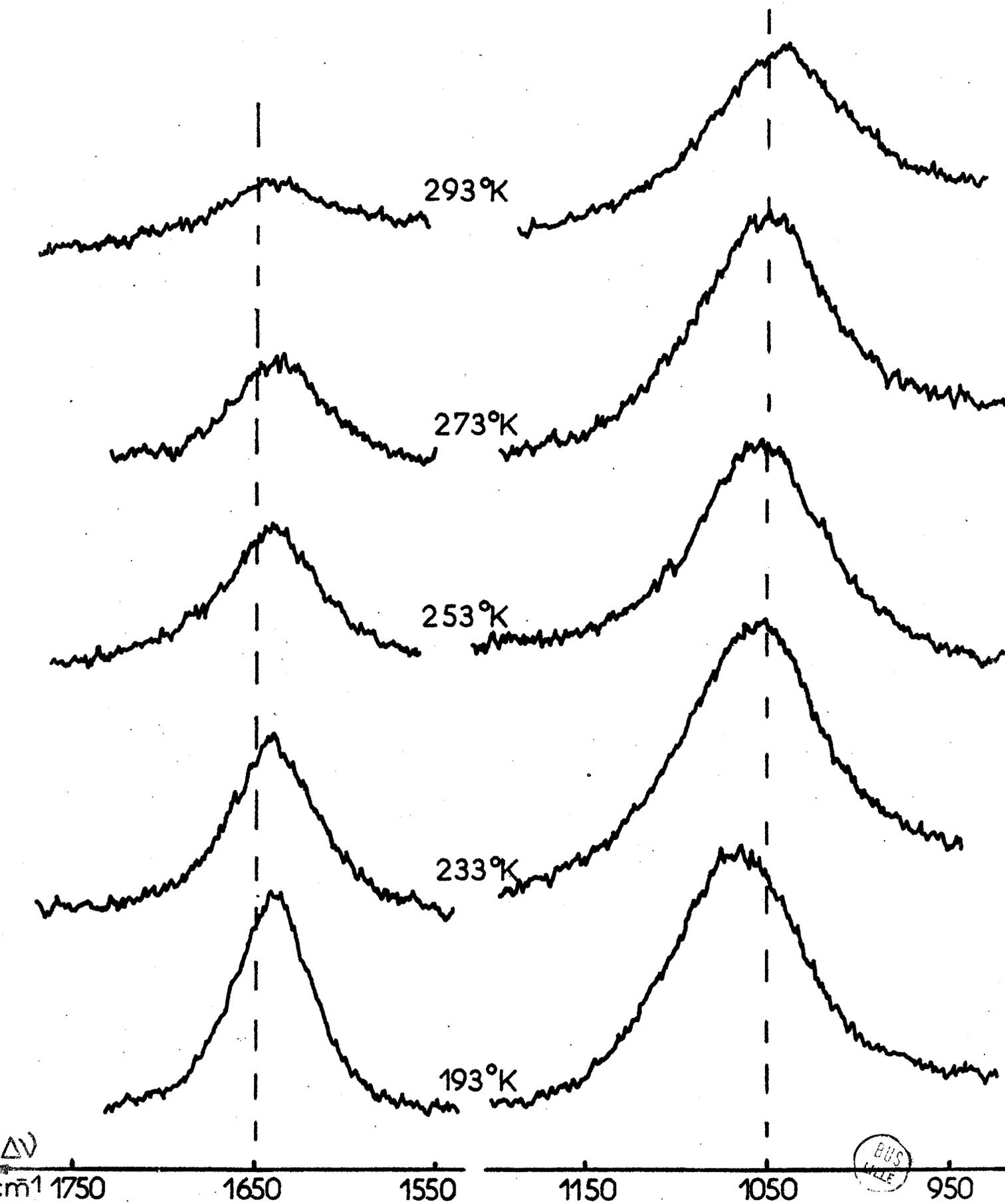


Fig:2-4-1 Evolution des vibrations  $\nu_2$  et  $\nu_4$  de NH<sub>3</sub> avec la température

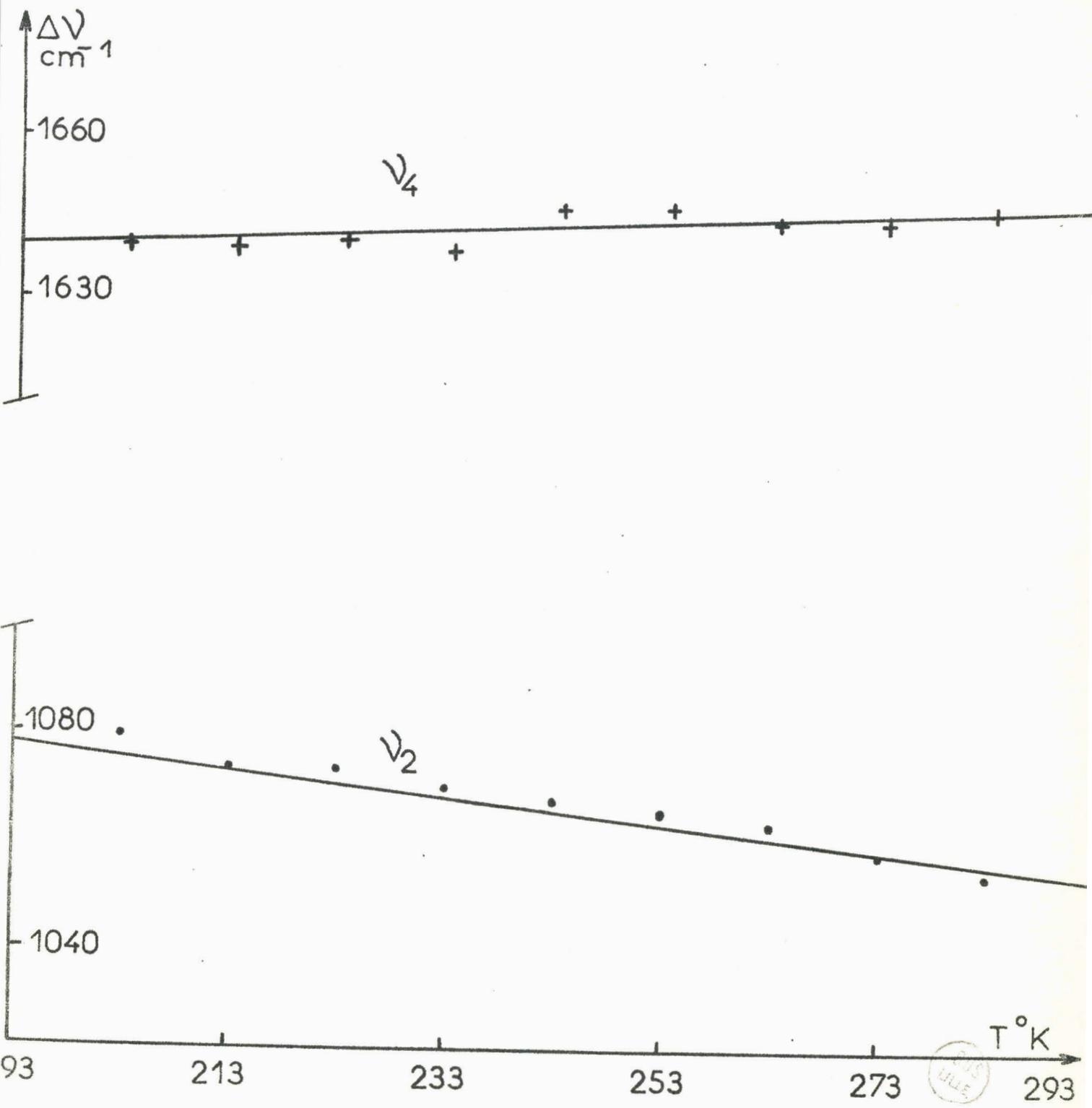


Fig:2-4.1a Evolution avec la température des vibrations  $\nu_2$  et  $\nu_4$  de  $\text{NH}_3$

2.4.2.) - Influence de la température sur les vibrations de valence.

2.4.2.1 - Evolution des spectres : (Fig.2.4.2.1):

Dans la zone des vibrations de valence, nous observons trois raies. Deux sont d'intensité forte totalement polarisées à  $3\ 218$  et  $3\ 303\text{ cm}^{-1}$ . La troisième faible, dépolarisée à  $3\ 386\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration  $\nu_3$ .

La fréquence de cette vibration semble diminuer un peu avec la température de  $3\ 391\text{ cm}^{-1}$  à  $298^\circ\text{K}$  jusqu'à  $3\ 382\text{ cm}^{-1}$  à  $193^\circ\text{K}$ .

L'incertitude sur ces pointés pour les températures supérieures à  $233^\circ\text{K}$  est de l'ordre de  $2\text{ cm}^{-1}$ , étant donné la faible intensité et la grande largeur de la raie. Lors de la solidification, la  $\nu_3$  est pointée à  $3\ 376\text{ cm}^{-1}$  et à  $80^\circ\text{K}$ , à  $3\ 374\text{ cm}^{-1}$ .

Pour les raies intenses, le glissement est également faible : de  $3\ 221$  à  $3\ 216\text{ cm}^{-1}$  et de  $3\ 307$  à  $3\ 300\text{ cm}^{-1}$  entre  $298$  et  $193^\circ\text{K}$  avec une incertitude de l'ordre du  $\text{cm}^{-1}$ , à  $190^\circ\text{K}$  nous les observons à  $3\ 276$  et  $3\ 214\text{ cm}^{-1}$  et à  $80^\circ\text{K}$  nous les avons relevés à  $3\ 210$  et  $3\ 270\text{ cm}^{-1}$ . Nous avons noté une légère variation de l'écart entre ces deux raies. Celui-ci, de  $86\text{ cm}^{-1}$  à  $293^\circ\text{K}$ , est minimum vers  $233^\circ\text{K}$  et vaut alors  $82\text{ cm}^{-1}$ , puis il augmente jusqu'à  $85\text{ cm}^{-1}$  avant la solidification où il diminue brusquement à  $62\text{ cm}^{-1}$ . La variation de cet écart doit perturber l'abaissement des fréquences avec la température.

2.4.2.2. - Variation de la largeur à mi-hauteur :

Plint, Small et Welsh (13) ont étudié en 1954, l'évolution de la largeur à mi-hauteur avec la température. Nous avons reporté leurs résultats et les nôtres sur la figure 2.4.2.2. Nos valeurs suivent des variations similaires ; elles sont cependant plus faibles. Ceci vient

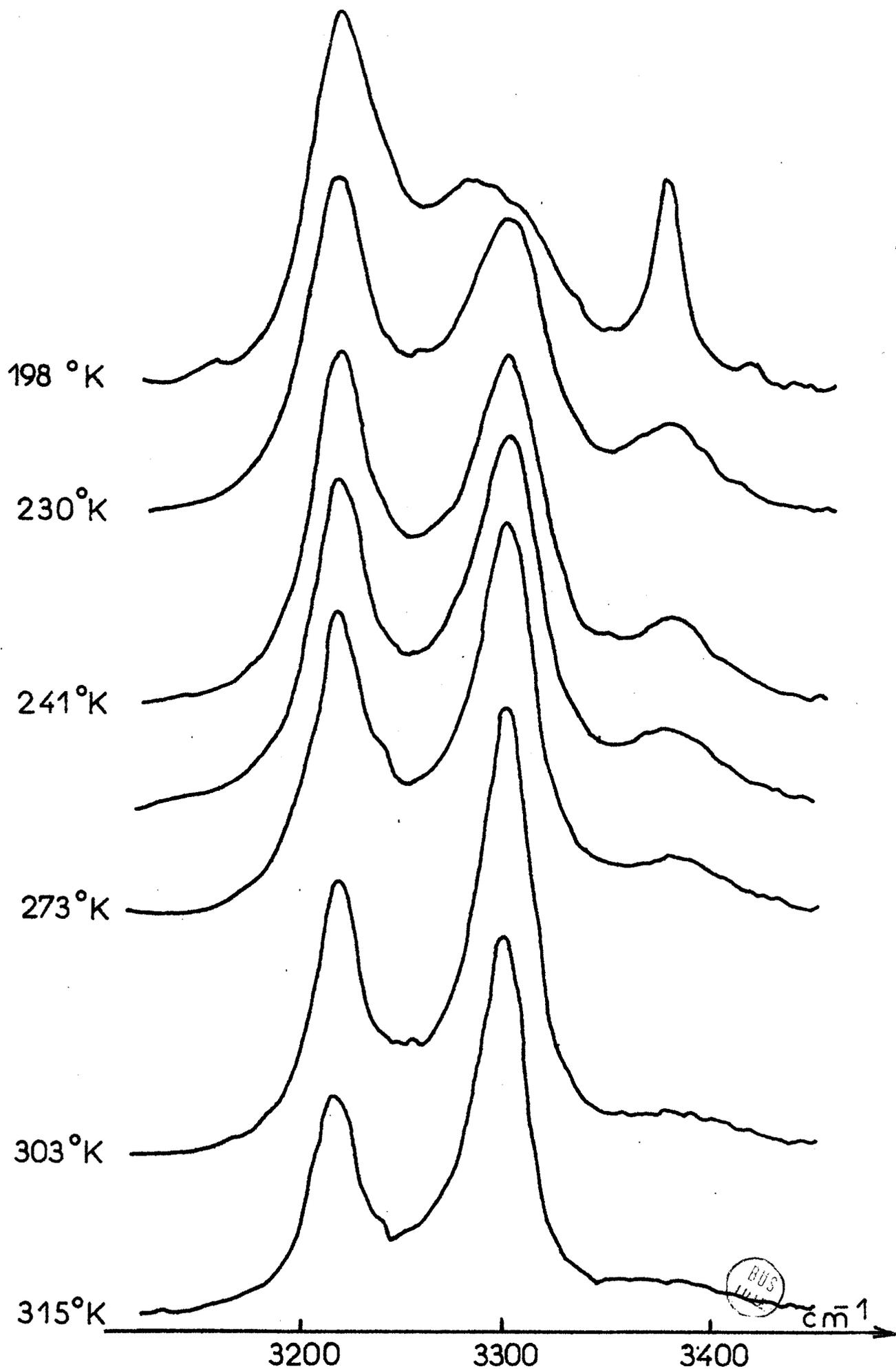


Fig:2-4-2-1 Spectre de l'ammoniac liquide à différentes températures

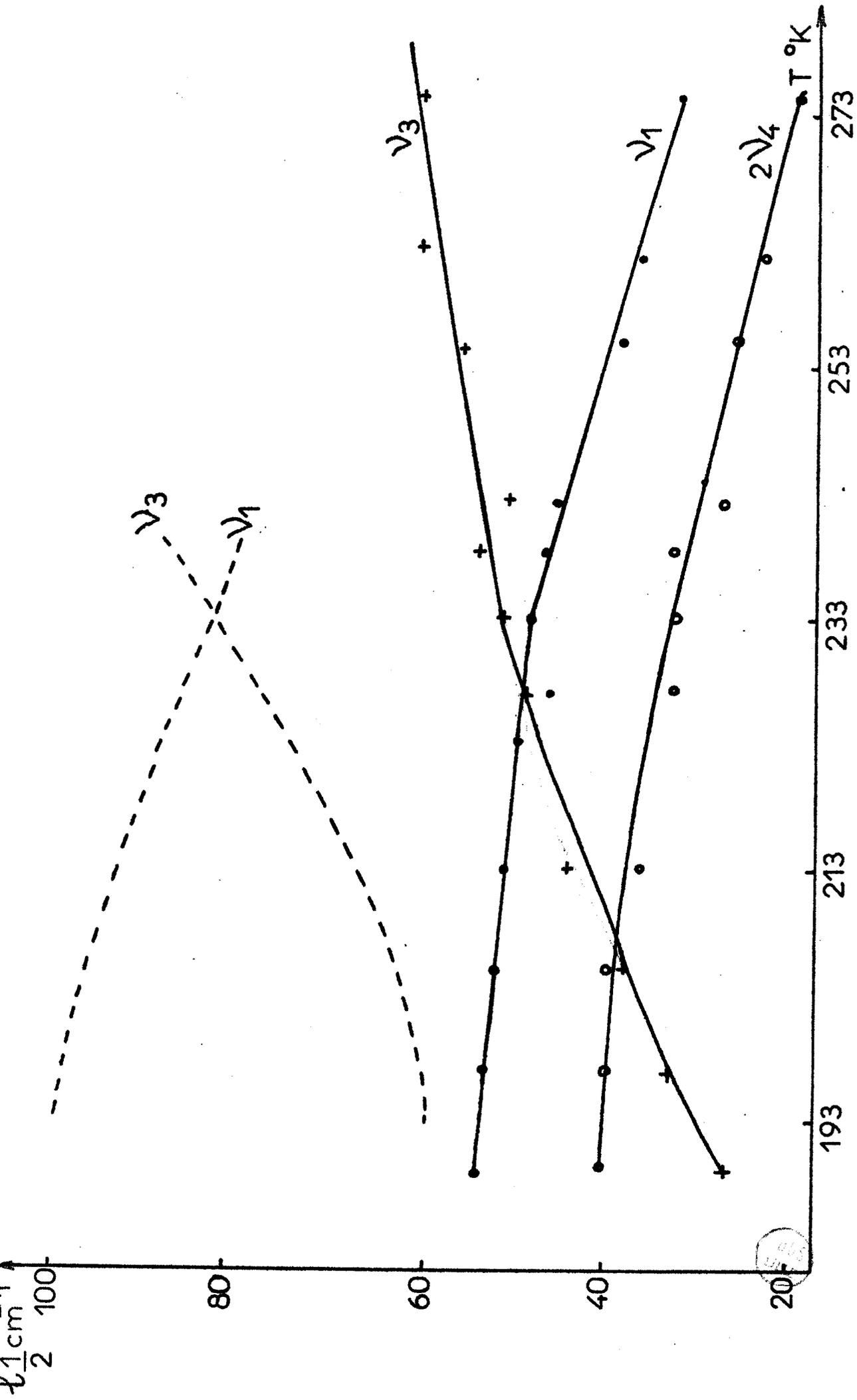


Fig:2-42-2 Variation de la largeur à mihauteur avec la température

--- valeur de Plint Small et Welsh

— nos valeurs

de la différence de la méthode d'obtention des données. Ces auteurs ont réalisé leurs mesures sur des clichés photographiques enregistrés au microdensitomètre.

La raie  $3\ 386\text{ cm}^{-1}$  diminue entre  $293^{\circ}\text{K}$  et  $193^{\circ}\text{K}$  de  $50\text{ cm}^{-1}$  ; de  $238$  à  $193^{\circ}\text{K}$ , Flint voyait une diminution de  $26\text{ cm}^{-1}$  ; pour nous elle est de  $24\text{ cm}^{-1}$  ; ces valeurs sont en très bon accord.

Lorsque la température diminue de  $315^{\circ}\text{K}$  à  $193^{\circ}\text{K}$ , la hauteur de la raie  $3\ 386\text{ cm}^{-1}$  augmente progressivement tandis que sa largeur à mi-hauteur diminue. La surface du pic reste à peu près constante jusqu'à la solidification ou d'autres phénomènes peuvent apparaître.

Les raies  $3\ 303$  et  $3\ 218\text{ cm}^{-1}$  dont les variations sont parallèles, augmentent de  $8\text{ cm}^{-1}$ , alors que Flint observait une augmentation de  $20\text{ cm}^{-1}$  dans la même plage de température.

Ces évolutions peuvent s'expliquer par l'influence de la densité sur le spectre Raman de l'ammoniac.

#### 2.4.2.3. - Evolution de la hauteur des raies .

Il est remarquable que les variations de largeur des raies  $3\ 303$  et  $3\ 218\text{ cm}^{-1}$  soient identiques, alors que l'intensité crête de ces raies varie de façon différente (Fig.2.4.2.3). La raie  $3\ 303\text{ cm}^{-1}$  diminue, tandis que la raie  $3\ 218\text{ cm}^{-1}$  augmente. Le rapport des intensités crêtes, varie de 1,35 à 0,89 . Pour une température de  $240^{\circ}\text{K}$ , nous voyons que ce rapport est égal à 1 et nous devons souligner, que c'est pour cette température, que l'écart entre les deux raies est minimum.

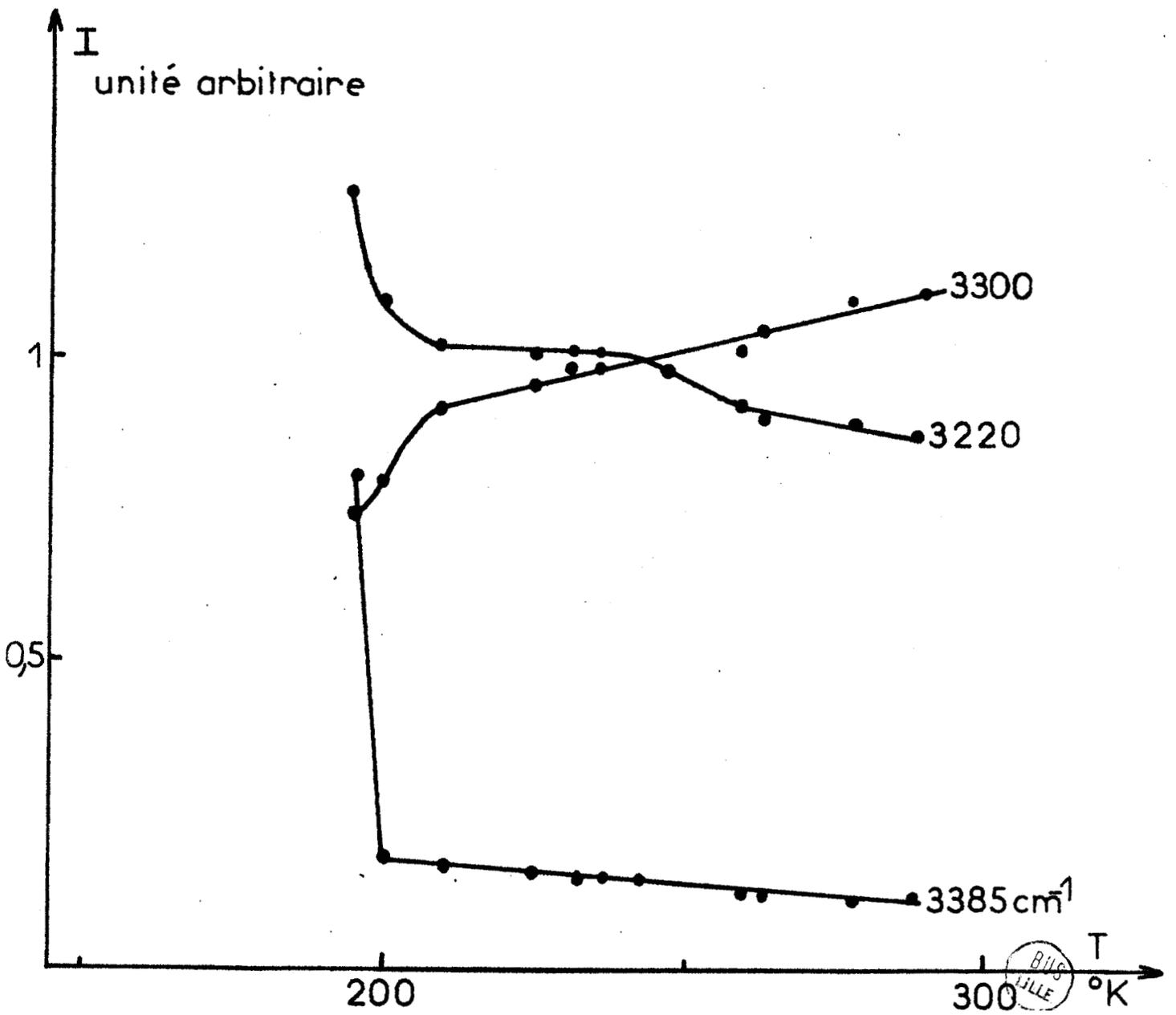


Fig24-2-3 Variation de la hauteur des raies avec la température

2.4.3 - Interprétation de la variation d'intensité des vibrations de valence :

Ainsi que les auteurs antérieurs, nous avons pensé que nous étions en présence d'une résonance de Fermi entre les vibrations  $2\nu_4$  et  $\nu_1$  de l'ammoniac. Pour qu'une telle résonance ait lieu, il faut que la fréquence d'une harmonique d'une vibration fondamentale soit voisine de celle d'une autre vibration fondamentale. En outre, l'harmonique et la fondamentale doivent être de même espèce.

Dans ce cas, au lieu d'observer une raie au voisinage de cette fréquence, on en observe deux de part et d'autre de la valeur considérée. Dans la majorité des cas, l'écart entre les deux raies est voisin de  $30 \text{ cm}^{-1}$ .

D'après la théorie de Placzek (22) on peut écrire :

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{\left[ (\sqrt{x - \Delta})^{\alpha_1} + \alpha_2 \sqrt{x + \Delta} \right]^2}{\left[ (\sqrt{x + \Delta})^{\alpha_1} + \alpha_2 \sqrt{x - \Delta} \right]^2}$$

soit en première approximation (23) :

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{x - \Delta}{x + \Delta}$$

$\frac{I_2}{I_1}$  est le rapport des intensités crêtes,

$x$  l'écart mesuré entre les deux raies ,

$\Delta$  l'écart entre les niveaux non perturbés.

En tirant  $\Delta$  de cette équation, nous voyons sur la figure 2.4.3., que  $\Delta$  est nul pour  $240^\circ\text{K}$ .

La vibration  $\nu_4$  d'espèce E est une vibration peu intense, il est normal de penser que son harmonique  $2\nu_4^0$  d'espèce  $A_1$  sera d'intensité

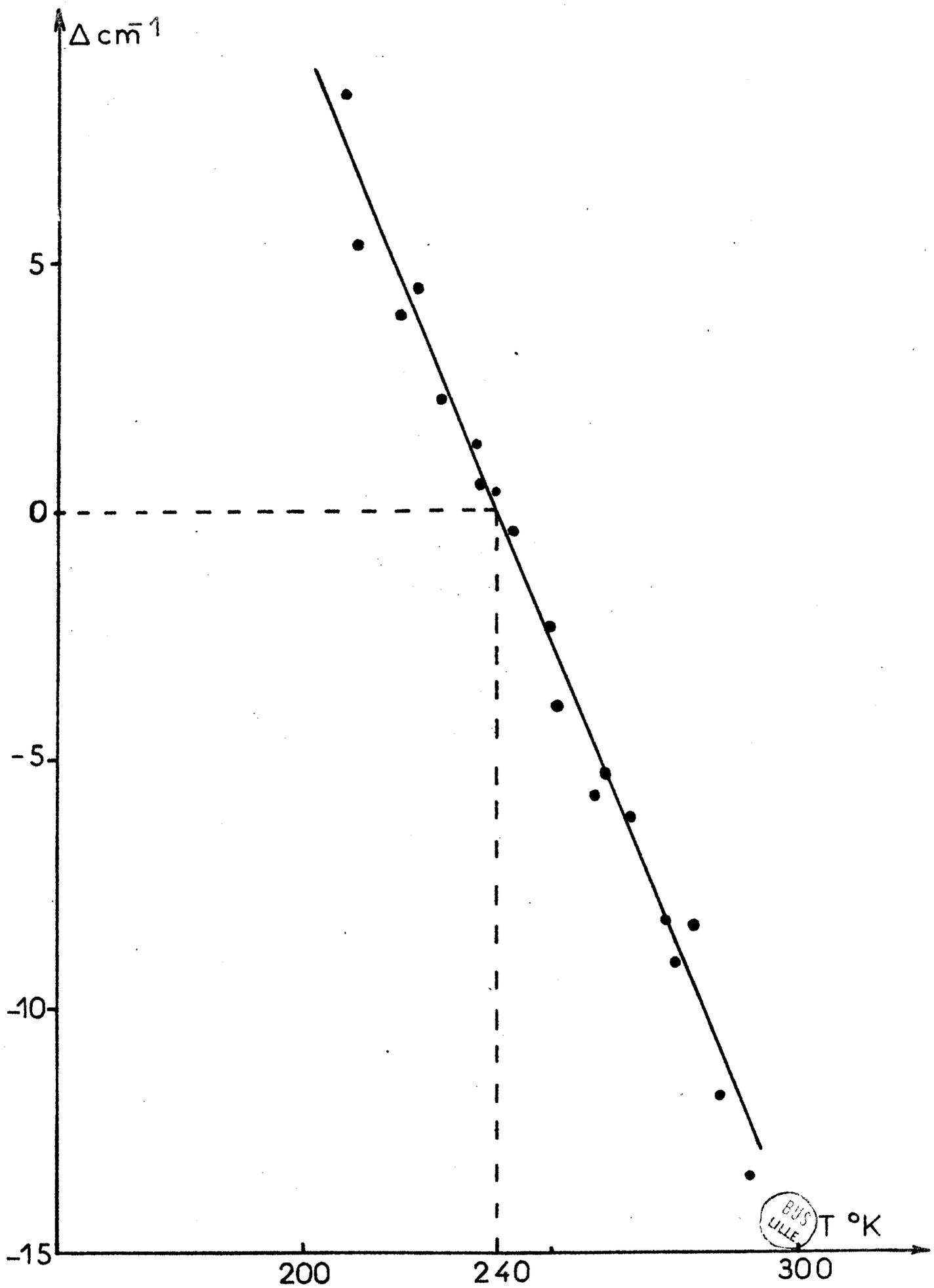


Fig:24-3 variation de  $\Delta$  avec la température

très faible par rapport à celle d'une vibration symétrique fondamentale.

L'harmonique de la vibration  $\nu_4$  d'espèce E a deux composantes théoriquement actives en Raman, en effet :

$$E \times E = A_1 + A_2 + E$$

Nous n'avons jamais pu mettre en évidence la composante d'espèce E correspondant à la vibration harmonique  $2\nu_4^2$  lors de nos mesures de taux de dépolarisation.

Lorsque l'on combine deux transitions, dont l'une a une intensité négligeable devant celle de l'autre, dans le cas d'une résonance exacte, les deux bandes perturbées sont déplacées en fréquence et elles possèdent des intensités égales (24).

Ainsi les vibrations  $2\nu_4^0$  et  $\nu_1$  sont bien en résonance de Fermi.

Cette valeur est compatible avec la valeur théorique de  $3\ 280\text{cm}^{-1}$  pour  $2\nu_4$ , compte tenu du fait que les vibreurs ne sont pas harmoniques.

Nous pensons que la contribution de la vibration  $\nu_1$  aux températures supérieures est plus importante pour la raie  $3\ 303\text{cm}^{-1}$  et à plus basses températures dans la raie  $3\ 218\text{cm}^{-1}$ , étant donné l'inversion du signe de  $\Delta$ . Cette hypothèse demanderait à être vérifiée par les résultats de l'analyse rotationnelle et par les relations théoriques existant entre les constantes vibrationnelles. (24)

## 2.5. ) Influence de la pression :

Avec le montage que nous avons réalisé, nous avons enregistré le spectre de l'ammoniac à 40 et 80 bars.

La présence d'une bande très intense de fluorescence ne nous a permis

d'observer que deux raies moyennes vers  $3\ 221\ \text{cm}^{-1}$  et  $3\ 306\ \text{cm}^{-1}$ .

L'amélioration de notre montage et l'utilisation de fréquence laser plus faible, devraient nous permettre de suivre l'évolution de tous le spectre Raman de l'ammoniac entre 1 et 150 bars.

- . C O N C L U S I O N . -  
.....

Nous avons réalisé les spectres Raman de l'ammoniac gaz liquide et solide et nos résultats sont en bon accord avec ceux des travaux antérieurs.

En étudiant l'influence de la température sur les différentes parties du spectre, nous avons montré le glissement progressif des raies avec la température. Nous avons également prouvé l'existence d'une résonance de Fermi, entre les niveaux  $\nu_1$  et  $2\nu_4$ .

### Chapitre III

#### INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE SPECTRE RAMAN DE L' AMMONIAC TRIDEUTERIE

L'ammoniac trideutérié a été beaucoup moins étudié que son homologue hydrogéné. Son spectre Raman n'avait jamais été publié complètement dans aucun état physique. Son spectre infrarouge n'a été observé qu'en phase gaz et solide partiellement à l'état liquide.

Nous avons réalisé le spectre Raman du liquide et du solide et étudié son évolution entre  $293^{\circ}\text{K}$  et  $188^{\circ}\text{K}$ .

III.1. - RAPPEL DES RESULTATS ANTERIEURS . -  
.....

La molécule  $\text{ND}_3$  a la même géométrie et la même symétrie que  $\text{NH}_3$ . Elle possède donc quatre vibrations dont deux dégénérées, toutes actives en infrarouge et en Raman.

Le spectre infrarouge de l'ammoniac trideutérié a été réalisé à l'état gazeux par Benedict et Plyler (20), à l'état liquide par Corset, Guillermet et Lascombe (21), et à l'état solide par Reding et Hornig (18).

En spectroscopie Raman ces derniers ont étudié également  $\text{ND}_3$  cristallisé (16). Ceccaldi et Leicknam (14) ont obtenu le spectre des vibrations de valence à l'état liquide, ainsi que Dadiou et Kopper (25). Le tableau III.1 résume l'ensemble de ces travaux.

III.2 - SPECTRES DE L'AMMONIAC TRIDEUTERIE. -  
.....

3.2.1 ) L i q u i d e à l a t e m p é r a t u r e  
o r d i n a i r e :

Le spectre de  $\text{ND}_3$  liquide (Fig.3.2.1) présente comme celui de  $\text{NH}_3$ , cinq raies dont trois polarisées. Vers  $812 \text{ cm}^{-1}$ , nous observons une raie large polarisée d'intensité très faible, qui correspond à la vibration  $\nu_2$ . Cette valeur est plus élevée que celle relevée à l'état gazeux ( $747 \text{ cm}^{-1}$ ), mais voisine de celle proposée à l'état solide ( $815 \text{ cm}^{-1}$ ) par Reding et Hornig (16).

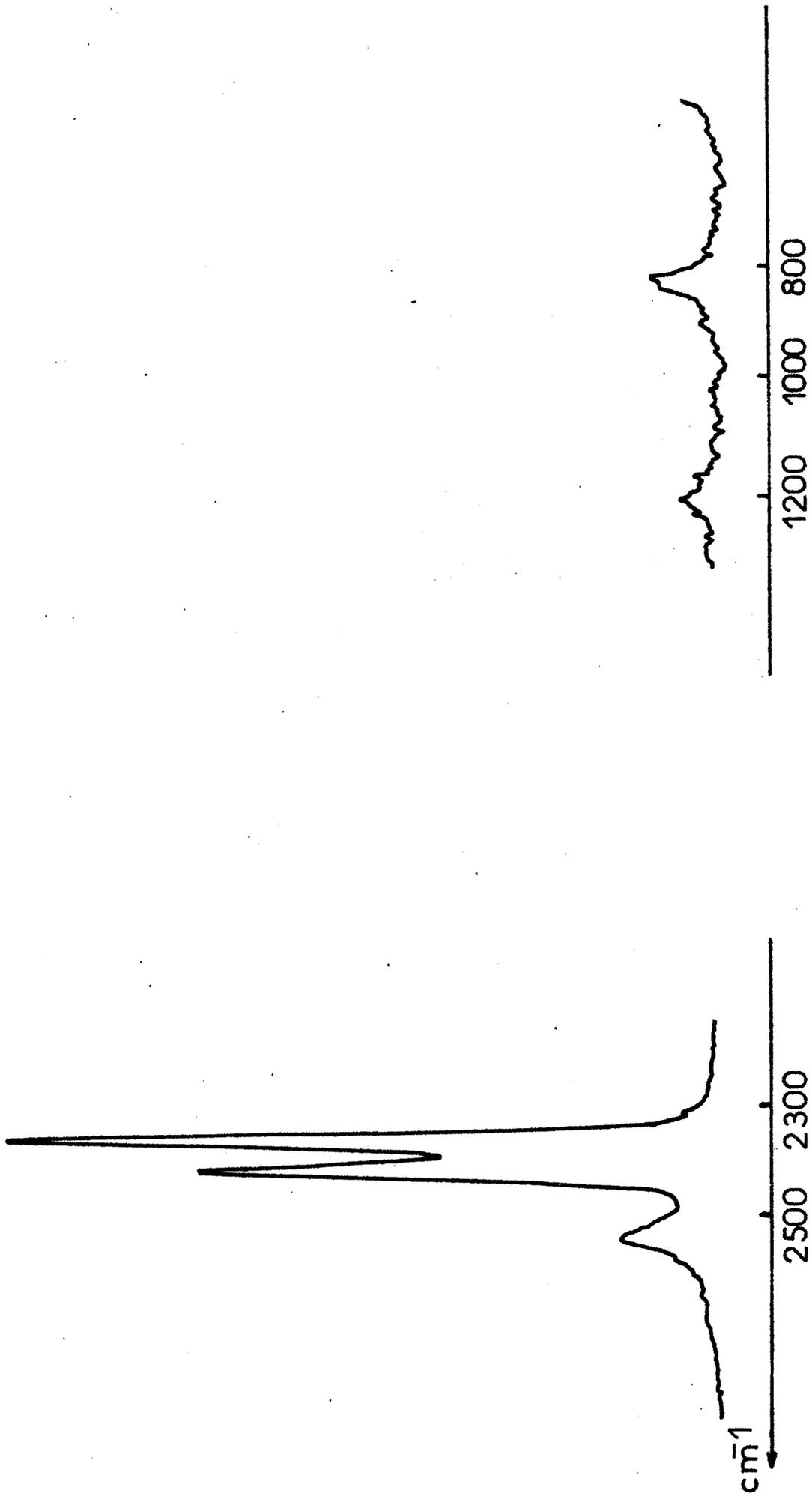
A  $1204 \text{ cm}^{-1}$  nous avons une raie dépolarisée d'intensité faible; elle représente la vibration  $\nu_4$ . Cette valeur est supérieure à celles observées en infrarouge, toutes voisines de  $1190 \text{ cm}^{-1}$ .

Nous avons également une raie dépolarisée d'intensité faible à  $2529 \text{ cm}^{-1}$ , attribuée à la vibration  $\nu_3$ . Ceccaldi et Leicknam

		I N F R A R O U G E				R A M A N			
	Gaz	Solide	Liquide	Liquide	Liquide	Liquide	Liquide	Solide	Solide
	Benedict Plyler(20)	Reding Hornig(18)	Corset(21)	Présent travail	Uccaldi Leicknam(14)	Dadiou (25)	Reding Hornig(16)	Présent travail	
$\nu_2$	747	815		812			810-817	825	
$\nu_4$	1 191	1 196	1 188	1 204				$\left. \begin{matrix} 1\ 186 \\ 1\ 215 \end{matrix} \right\}$	
$2\nu_4$		2 392	$\left. \begin{matrix} 2\ 340 \\ 2\ 380 \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} 2\ 358 \\ 2\ 410 \end{matrix} \right\}$	2 350	2 350		$\left. \begin{matrix} 2\ 352 \\ 2\ 390 \end{matrix} \right\}$	
$\nu_1$	2 420	2 318			2 404	2 399	2 330		
$\nu_3$	2 564	2 500	2 516	2 529	2 520	2 500	2 507	2 510	

- - Tableau III. 1 . - -

Fréquences de vibration Infrarouge et Raman de  $\text{ND}_3$  dans les trois états physiques



BUS  
LIFE

Fig:3-2-1 Spectre de ND<sub>3</sub> liquide 20°C

la notent à  $2\ 520\ \text{cm}^{-1}$  à l'état liquide ; Reding et Hornig (16), à  $2\ 507\ \text{cm}^{-1}$  à l'état solide. En infrarouge, les différents auteurs la relèvent à  $2\ 564\ \text{cm}^{-1}$  dans le gaz (20), à  $2\ 541\ \text{cm}^{-1}$  dissous dans  $\text{CCl}_4$  (17), à  $2\ 516\ \text{cm}^{-1}$  pour le liquide (21) et  $2\ 500\ \text{cm}^{-1}$  dans le solide (18);

Enfin nous avons deux raies polarisées vers  $2\ 358\ \text{cm}^{-1}$  et  $2\ 410\ \text{cm}^{-1}$  d'intensités forte et très forte. Comme pour les raies  $3\ 218\ \text{cm}^{-1}$  et  $3\ 303\ \text{cm}^{-1}$  de  $\text{NH}_3$ , elles sont attribuées aux vibrations  $2\nu_4$  et  $\nu_1$ . Ces raies ont été relevées à  $2\ 358\ \text{cm}^{-1}$  et  $2\ 399\ \text{cm}^{-1}$  par Dadieu (25), à  $2\ 350\ \text{cm}^{-1}$  et  $2\ 404\ \text{cm}^{-1}$  par Ceccaldi et Leicknam (14).

En infrarouge, une seule raie est observée : à  $2\ 420\ \text{cm}^{-1}$  dans le gaz (20), à  $2\ 404\ \text{cm}^{-1}$  pour la solution dans  $\text{CCl}_4$  par Corset (17, 21), qui pour l'état liquide a noté à  $2\ 340\ \text{cm}^{-1}$  et  $2\ 380\ \text{cm}^{-1}$  les harmoniques  $2\nu_4^{\bullet}$  et  $2\nu_4^2$ .

### 3.2.2.) - Spectre de l'ammoniac tridéutérié solide :

Le spectre de  $\text{ND}_3$  solide a été réalisé en infrarouge et en Raman par Reding et Hornig (16, 18). Toutefois, dans ce dernier cas, ils n'ont observé que les vibrations  $\nu_2$ ,  $\nu_1$  et  $\nu_3$  à  $-190^\circ\text{C}$ .

Nous avons réalisé le spectre Raman de  $\text{ND}_3$  cristallisé à  $-85^\circ\text{C}$  et nous avons observé comme pour son homologue hydrogéné six raies (Fig. 3.2.2). A  $824\ \text{cm}^{-1}$  une raie très faible correspond à la vibration  $\nu_2$ . Ainsi que pour  $\text{NH}_3$  nous avons observé un massif ayant deux maxima à  $1\ 186\ \text{cm}^{-1}$  et  $1\ 215\ \text{cm}^{-1}$  d'intensité extrêmement faible, qui représente la vibration  $\nu_4$ .

Les raies, fortes à  $2\ 332\ \text{cm}^{-1}$  et moyenne, à  $2\ 390\ \text{cm}^{-1}$ , sont attribuables aux vibrations  $\nu_1 + 2\nu_4$ , tandis que vers  $2\ 510\ \text{cm}^{-1}$ , une

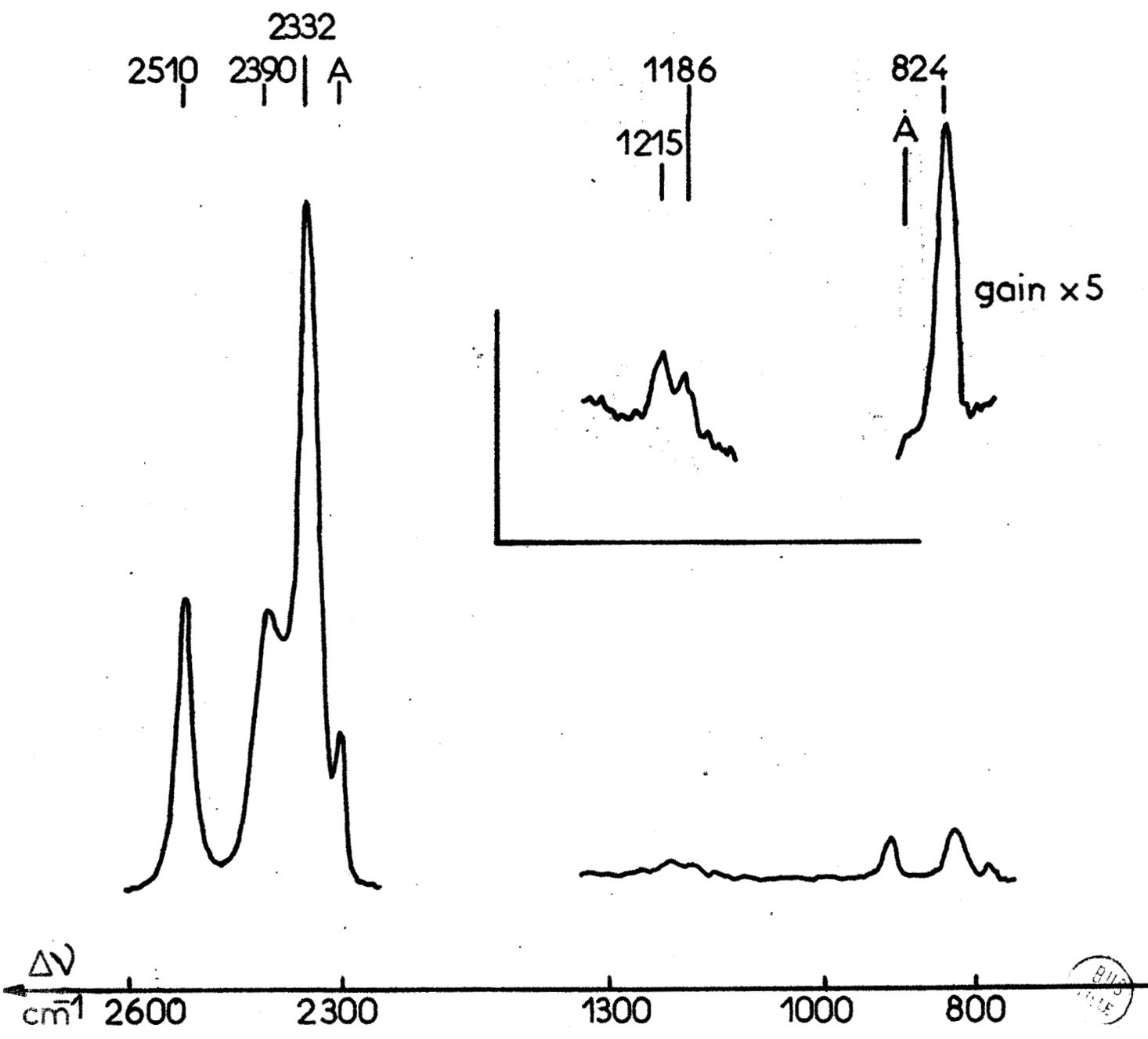


Fig:3-2-2 Spectre de  $\text{ND}_3$  solide à  $188^\circ\text{K}$

raie moyenne correspond à la vibration  $\nu_3$ .

Ces valeurs sont en accord avec celles de Reding et Hornig (16) en Raman, pour les vibrations  $\nu_1$  et  $\nu_3$  ; pour la vibration  $\nu_2$  l'écart est de  $10\text{cm}^{-1}$ .

Par rapport aux fréquences infrarouges (18) les différences sont plus grandes :  $9\text{cm}^{-1}$  pour la vibration  $\nu_2$ ,  $5\text{cm}^{-1}$  pour la  $\nu_4$ ,  $14\text{cm}^{-1}$  pour la  $\nu_1$  et  $10\text{cm}^{-1}$  pour la  $\nu_3$ .

### 3.2.3.) - Application de la règle de Teller - Redlich :

La règle du produit de Teller Redlich suppose l'identité de la fonction potentielle et de la géométrie des molécules, ainsi que l'harmonicité des vibrations. Cette relation peut s'écrire pour une espèce donnée de vibration :

$$\frac{\omega_1 \omega_2 \dots \omega_i}{\omega'_1 \omega'_2 \omega'_i} = \left( \frac{|G|}{|G'|} \right)^{1/2} = R$$

Dans cette expression  $\omega_i$  représente les fréquences de vibration et  $G$  la matrice reliée à l'énergie cinétique. Les exposants prime correspondent aux vibrations de la molécule deutériée.

Les coefficients de ces matrices sont (25 bis) :

. Pour les vibrations d'espèce  $A_1$  :

$$G_{11} = \mu_x + (1 + 2 \cos \alpha) \mu_N$$

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

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

• Pour les vibrations d'espèce E :

$$G_{11} = \mu_x + \mu_N (1 - \cos \alpha)$$

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

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

où :  $\mu$  représente les inverses des masses de l'azote ( $\mu_N$ ) de l'hydrogène ou du deutérium ( $\mu_x$ )

r la distance interatomique N-H ou N-D.

$\alpha$  l'angle  $\widehat{H\text{N}H}$  et  $\widehat{D\text{N}D}$

Pour chaque espèce on a :

$$\frac{|G|}{|G'|} = \frac{G_{11} G_{22} - (G_{12})^2}{G'_{11} G'_{22} - (G'_{12})^2}$$

Nous avons calculé le rapport R avec pour valeur de l'angle  $\alpha = 106^\circ 42'$  ; Corset a montré que une variation d'angle de  $3^\circ$  perturbait très peu ce rapport, si l'on prend le même angle pour les deux molécules (17).

NH <sub>3</sub> /ND <sub>3</sub>		
E	A <sub>1</sub>	
1,87	1,84	R théorique
1,82	1,78	R expérimental: liquide
1,856	1,79	R expérimental: solide

Nous avons pris comme valeurs pour le liquide les fréquences à 273°K et pour le solide à 190°K déterminées d'après les figures 5.2 et 5.3.

III. 3. - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES SPECTRES DE  $\text{ND}_3$  . -  
.....

3.3.1)- Influence de la température sur les vibrations de déformation de  $\text{ND}_3$  :

Nous avons étudié l'influence de la température sur les vibrations de déformation de  $\text{ND}_3$  (Fig. 3.3.1a).

Entre 293 et 193°K, la vibration  $\nu_4$  ne subit aucun glissement appréciable en fréquence autour de 1 204  $\text{cm}^{-1}$  (Fig.3.3.1b), alors que pour l'ammoniac la valeur passe de 1 645  $\text{cm}^{-1}$  à 1 638  $\text{cm}^{-1}$ . L'intensité crête de la raie triple également, tandis que sa largeur à mi-hauteur diminue faiblement.

Pour la vibration  $\nu_2$  le phénomène est semblable ici encore pour  $\text{NH}_3$  et  $\text{ND}_3$  (Fig. 3.3.1b). La fréquence de cette raie augmente régulièrement de 812  $\text{cm}^{-1}$  à 830  $\text{cm}^{-1}$ . La variation n'est que de 18  $\text{cm}^{-1}$  alors que pour  $\text{NH}_3$  elle est de 26  $\text{cm}^{-1}$ . L'intensité crête de la raie augmente également d'environ 70 %.

Ces deux raies faibles sont, comme dans le cas de  $\text{NH}_3$ , très larges : 54  $\text{cm}^{-1}$  pour la vibration  $\nu_2$  et 41  $\text{cm}^{-1}$  pour la  $\nu_4$  environ. La variation d'intensité de ces raies doit être attribuée en partie à l'augmentation de la densité avec la température.

3.3.2 ) - Influence de la température sur les vibrations de valence :

3.3.2.1. - Glissement des fréquences :

Comme pour les vibrations de déformation, l'évolution du spectre Raman des vibrations de valence de  $\text{ND}_3$  (Fig.3.3.21a) est proche de celle de l'ammoniac ordinaire.

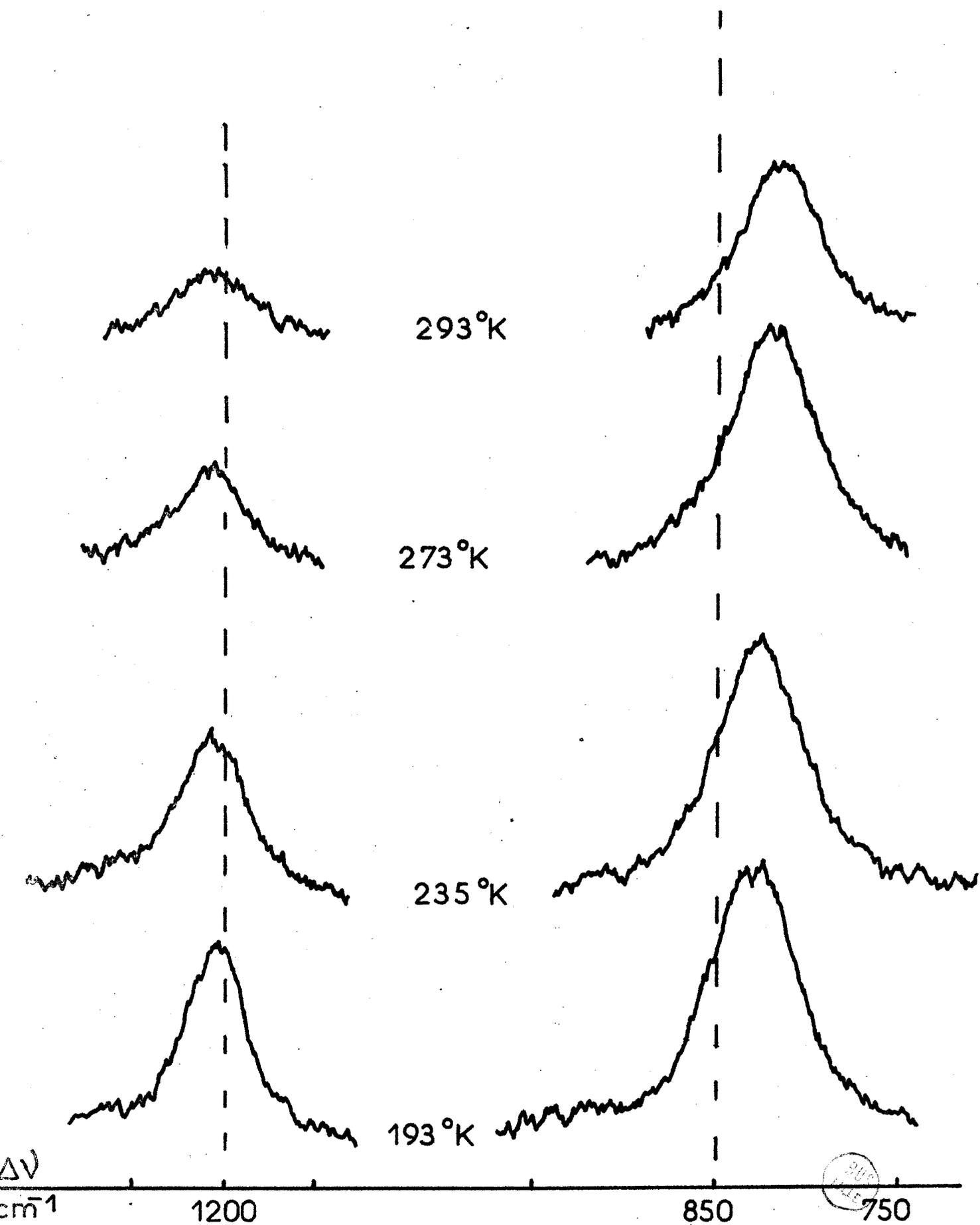


Fig:334a Spectres des vibrations  $\nu_2$  et  $\nu_4$  de ND<sub>3</sub> à différentes températures

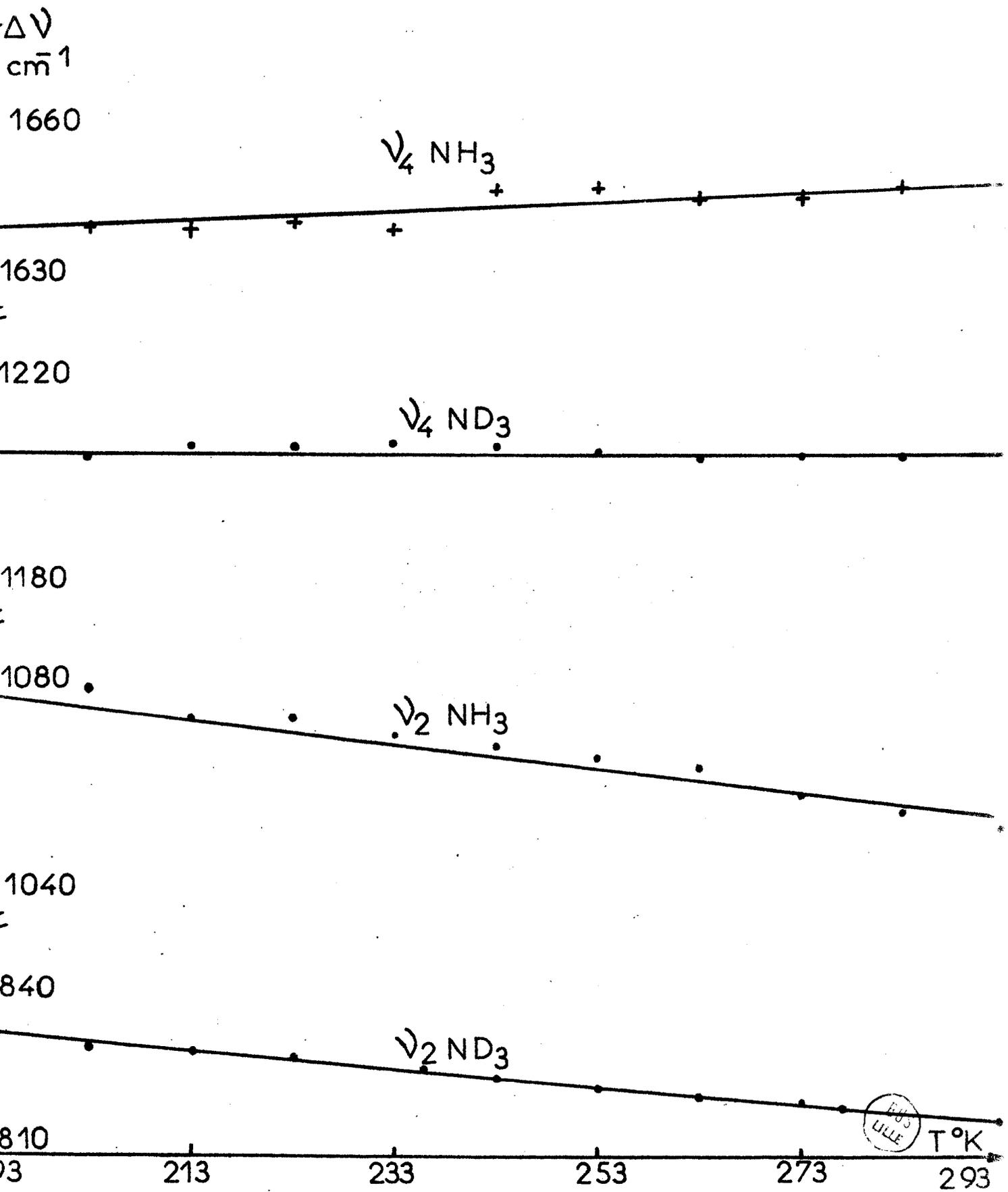


Fig:3-3-1b Evolution avec la température des vibrations  $\nu_2$  et  $\nu_4$  de  $\text{ND}_3$  et de  $\text{NH}_3$

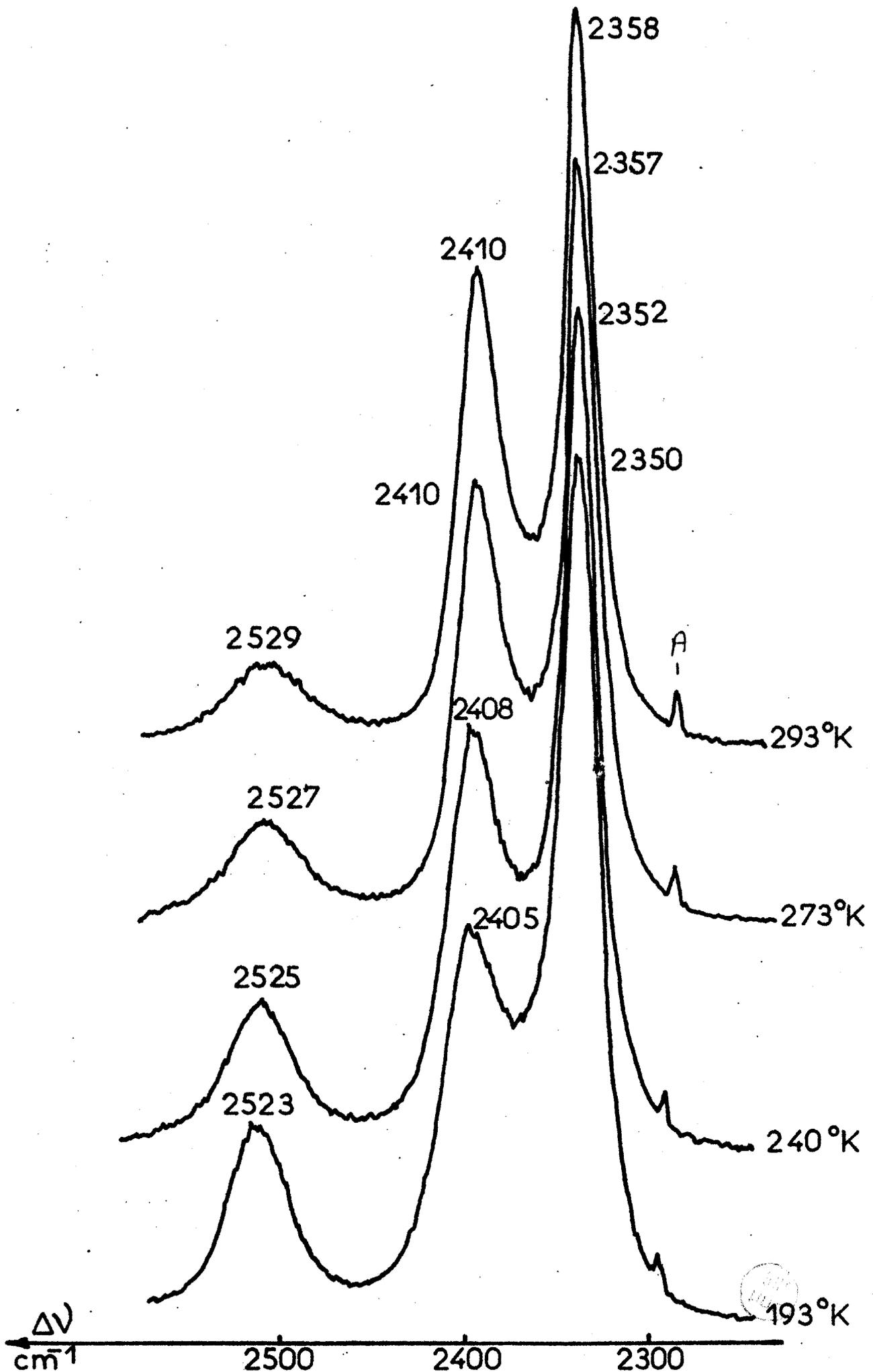


Fig:3-3-2la Evolution des vibrations de valence de ND<sub>3</sub> avec la température

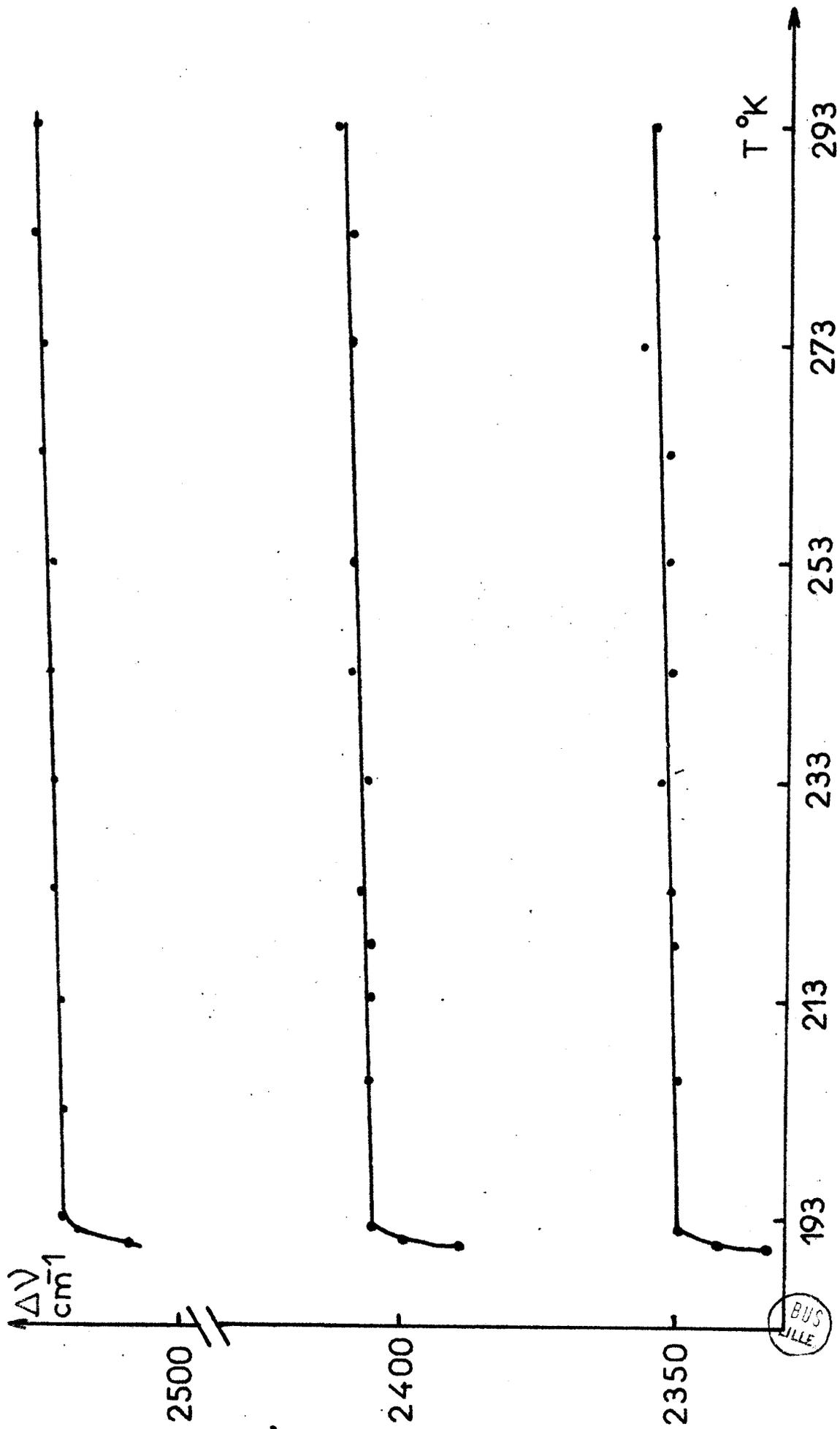


Fig3321b Glissement en fréquence des vibrations de valence de  $\text{ND}_3$  avec la température

La raie  $2\ 358\ \text{cm}^{-1}$  glisse régulièrement jusque  $3\ 250\ \text{cm}^{-1}$  à  $193^\circ\text{K}$  et s'abaisse à  $3\ 232\ \text{cm}^{-1}$ , lors de la solidification (Fig. 3.3.2.1b). Celle observée à  $2\ 410\ \text{cm}^{-1}$  est pointée à  $2\ 405\ \text{cm}^{-1}$  dans le liquide et  $2\ 390\ \text{cm}^{-1}$  pour le solide. Enfin la raie faible dépolarisée à  $2\ 529\ \text{cm}^{-1}$  glisse à  $2\ 521\ \text{cm}^{-1}$  à  $193^\circ\text{K}$  et  $2\ 510\ \text{cm}^{-1}$  à l'état solide.

### 3.3.2.2. - Variation de la largeur à mi-hauteur :

Nous avons relevé l'évolution des largeurs à mi-hauteur (Fig. 3.3.2.2.) pour ces trois raies. Pour les fréquences  $2\ 358\ \text{cm}^{-1}$  et  $2\ 410\ \text{cm}^{-1}$ , elle augmente de  $13\ \text{cm}^{-1}$  environ, passant de 20 à  $32\ \text{cm}^{-1}$  et de 28 à  $42\ \text{cm}^{-1}$ , tandis que pour la raie  $2\ 529\ \text{cm}^{-1}$ , elle diminue de 54 à  $37\ \text{cm}^{-1}$ .

### 3.3.2.3. - Variation des hauteurs de raie :

L'intensité de crête de ces trois raies varie de la même façon que pour  $\text{NH}_3$  (Fig. 3.3.2.3). Celle de la vibration  $\nu_3$  augmente régulièrement et double entre  $293^\circ\text{K}$  et  $193^\circ\text{K}$ . Lors de la solidification elle sextuple. Les raies  $2\ 358\ \text{cm}^{-1}$  et  $2\ 410\ \text{cm}^{-1}$  voient leur hauteur varier en sens contraire. A la différence de  $\text{NH}_3$  si l'intensité de la seconde tend à se rapprocher de la première, elles ne s'égalent pas dans la plage de température étudiée. Par extrapolation des courbes obtenues elles auraient la même valeur vers  $413^\circ\text{K}$ . Ce balancement des intensités de crête, alors que les largeurs à mi-hauteur varient parallèlement, est caractéristique, comme nous l'avons montré pour  $\text{NH}_3$ , d'un couplage de résonance de Fermi qui aurait lieu ici encore entre les vibrations  $\nu_1$  et  $2\nu_4$ .

Ainsi que nous l'avons fait pour  $\text{NH}_3$ , il est probable que la

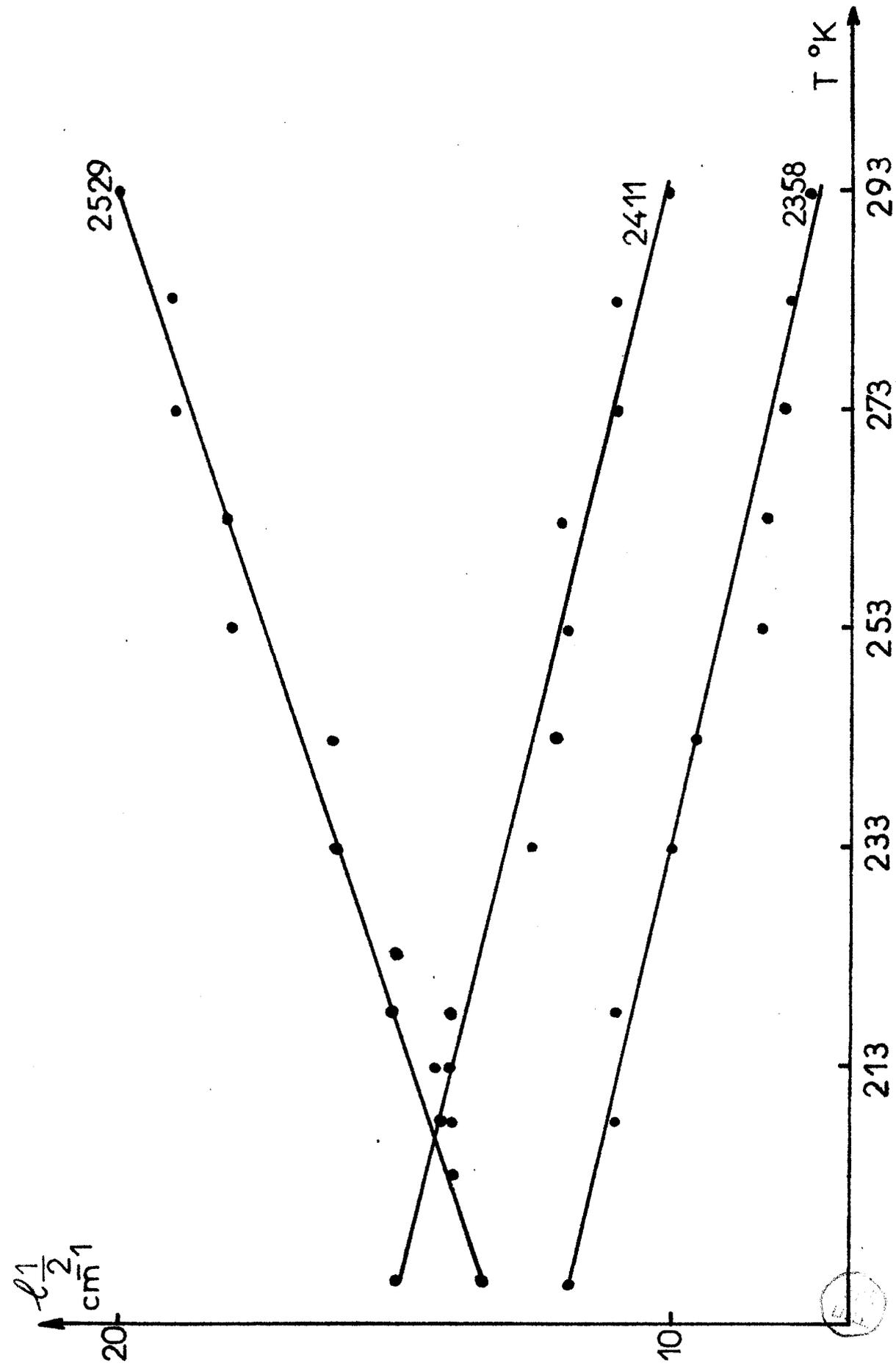


Fig.3322 Vibrations de valence de ND<sub>3</sub>  
 évolution de la largeur à mihauteur en fonction  
 de la température

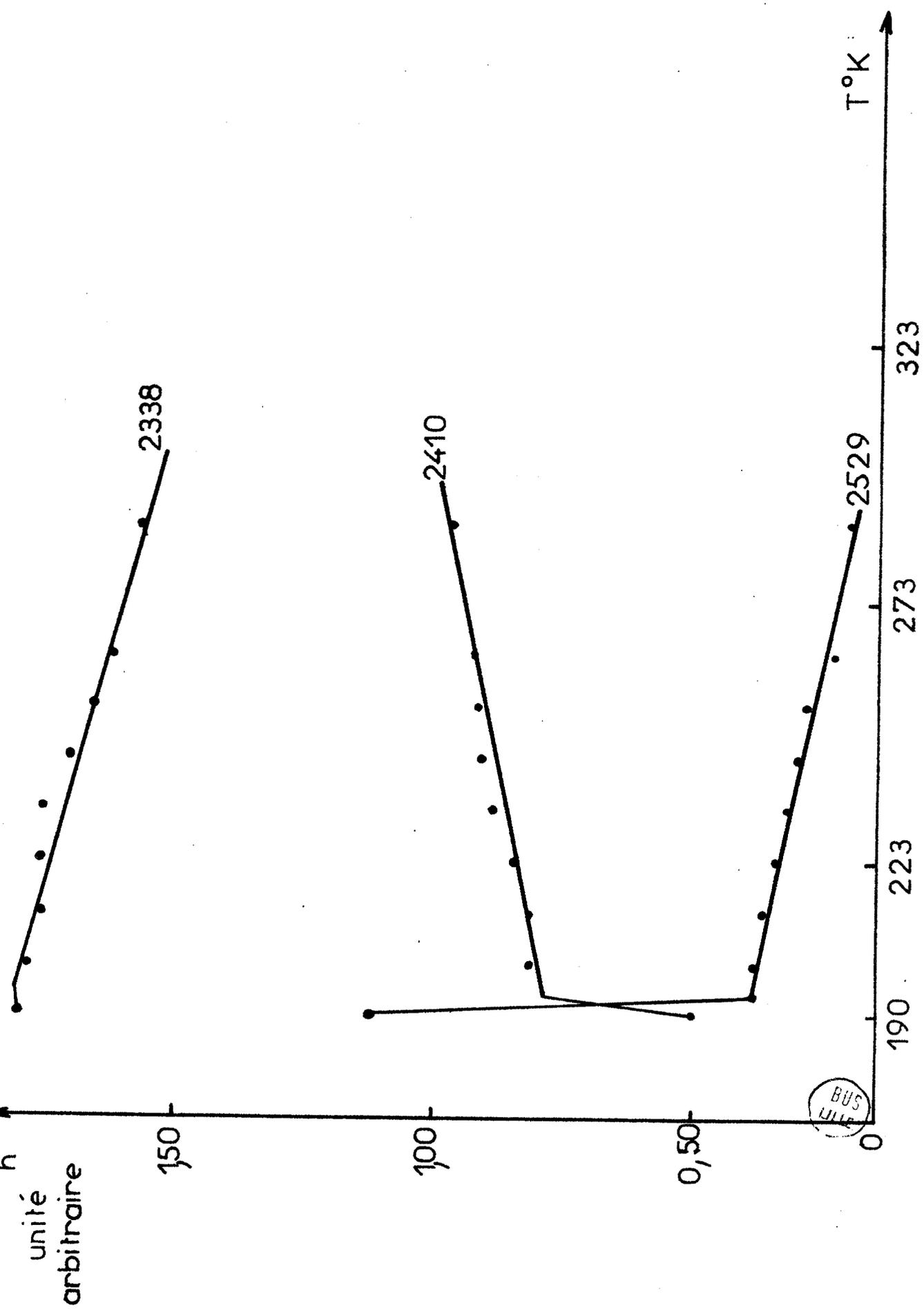


Fig:3323 Variation de la hauteur de raie des fréquences des vibrations de valence de ND<sub>3</sub> avec la température

BUS  
MUR

contribution de la vibration  $\nu_1$  est plus grande dans la raie  $2\ 358\text{ cm}^{-1}$  puisque cette dernière est la plus intense. Il serait intéressant de connaître le spectre Raman de  $\text{ND}_3$  gazeux pour pouvoir confirmer éventuellement cette hypothèse.

Pour la vibration  $\nu_3$  nous voyons que la hauteur augmente quand la demi-largeur diminue. L'intensité de la raie varie donc très peu à l'état liquide. L'affinement de la raie semble dû d'une part à l'augmentation de la densité et d'autre part à la diminution du temps de relaxation.

- . C O N C L U S I O N . -  
.....

Nous avons étudié l'évolution avec la température de l'ensemble du spectre Raman de l'ammoniac trideutérié entre 293 et 190°K.

Cette évolution montre que la vibration de déformation symétrique est fortement perturbée.

Par contre, la vibration anti-symétrique ne semble pas perturbée. Pour les vibrations de valence, nous avons montré qu'il existe une résonance de Fermi entre les vibrations  $2\nu_4$  et  $\nu_1$  et que, d'autre part, la vibration  $\nu_3$  anti-symétrique s'affine fortement avec la température.

Chapitre IV

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES SPECTRES RAMAN  
DES MONO ET DIDEUTEROAMMONIACS

Ayant étudié l'influence de la température sur les ammoniacs ordinaire et trideutérié, l'observation du spectre des composés intermédiaires devait nous fournir des renseignements sur l'influence de la température sur les vibrations N-H et N-D de  $\text{NHD}_2$  et  $\text{NH}_2\text{D}$ .

IV.1. - RAPPELS ET COMPOSITIONS DES MELANGES . -  
.....

4.1.1 - Rappel des travaux antérieurs :

Les composés ~~de~~  $\text{NH}_2\text{D}$  et  $\text{NHD}_2$ , n'existant pas à l'état libre mais en solution dans  $\text{NH}_3$  et  $\text{ND}_3$ , ont été peu étudiés en spectroscopie Raman. Seuls les travaux récents de Ceccaldi et Leicknam (14) ont abordé leur étude à l'état liquide.

Leurs spectres infrarouges ont été réalisés à l'état solide par Reding et Hornig (26), à l'état liquide par Corset, Guillermet et Lascombe (21) et à l'état gazeux, par Morgan (27) et Burgest (28).

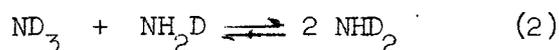
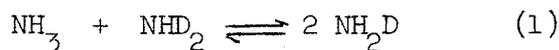
4.1.2. - Classement des vibrations :

Lorsque l'on passe des composés  $\text{NH}_3$  et  $\text{ND}_3$  aux composés mixtes  $\text{NH}_2\text{D}$  et  $\text{NHD}_2$ , la symétrie de la molécule s'abaisse et passe du groupe de symétrie  $\text{C}_{3v}$  au groupe  $\text{C}_s$ . Ainsi aux vibrations  $\text{A}_1$  correspondent des vibrations  $\text{A}'$ ; celles d'espèce E éclatent en deux composantes d'espèce  $\text{A}'$  et  $\text{A}''$  (tableau IV.1.2). On obtient ainsi six vibrations, dont quatre polarisées, actives en infrarouge et en Raman.

4.1.3. - Composition des échantillons :

Comme les composés ne sont pas isolables nous avons étudié quatre mélanges réalisés à partir de 13, 35, 70 et 90 % de  $\text{ND}_3$  dans  $\text{NH}_3$ .

La composition de ces échantillons est déterminée par les équations de Kemball et Stockmeyer (29) qui ont étudié les équilibres :



AX <sub>3</sub> (C <sub>3v</sub> )			AX <sub>2</sub> Y (C <sub>s</sub> )	
vibrations	types	modes	types	modes
	A <sub>1</sub> P	ν <sub>1</sub>	A' P	ν' <sub>1</sub>
	E	ν <sub>3</sub>	A' P	ν' <sub>3</sub>
	d p		A d p	ν'' <sub>3</sub>
	A <sub>1</sub> P	ν <sub>2</sub>	A' P	ν' <sub>2</sub>
	E	ν <sub>4</sub>	A' P	ν' <sub>4</sub>
	d p		A'' d p	ν'' <sub>4</sub>

Tableau IV 2-1 vibrations et modes de vibrations des molécules pyramidales AX<sub>3</sub> et AX<sub>2</sub>Y

Ces auteurs ont trouvé comme constante d'équilibre à 25°C :

$$K_1 = 2,94 \text{ et } K_2 = 2,90.$$

A partir de ces travaux, Corset (21) a réalisé des courbes, donnant le pourcentage des différentes espèces moléculaires en fonction du taux de deutérium (Fig.4.1.3), à partir des équations suivantes, donnant les rapports de concentration de chaque espèce à la concentration totale en ammoniac en fonction du taux  $t$  de deutérium :

$$t = \frac{(D)}{(D) + (H)} \quad (A_m) = (NH_3) + (NH_2D) + (ND_2H) + (ND_3)$$

$$\frac{(NH_3)}{(A_m)} = (1 - t)^3$$

$$\frac{(NH_2D)}{(A_m)} = 3 t (1 - t)^2$$

$$\frac{(NHD_2)}{(A_m)} = 3 t^2 (1 - t)$$

$$\frac{(ND_3)}{(A_m)} = t^3$$

Ces rapports donnent pour les équilibres (1) et (2) des constantes  $K_1$  et  $K_2$  égales à 3.

D'après ces courbes, nous avons déterminé la composition des mélanges étudiés (tableau IV.1.3).

#### IV. 2 . - SPECTRES OBTENUS ET ATTRIBUTION .-

En superposant les spectres obtenus (Fig.4.2a, b, c, et d) il est possible d'attribuer les différentes raies aux espèces en présence, puisque l'intensité d'une raie non perturbée est proportionnelle à la concentration de l'espèce moléculaire correspondante. Nous avons reporté dans le tableau 4.2.a, l'ensemble des fréquences observées et leur indexation aux différentes molécules.

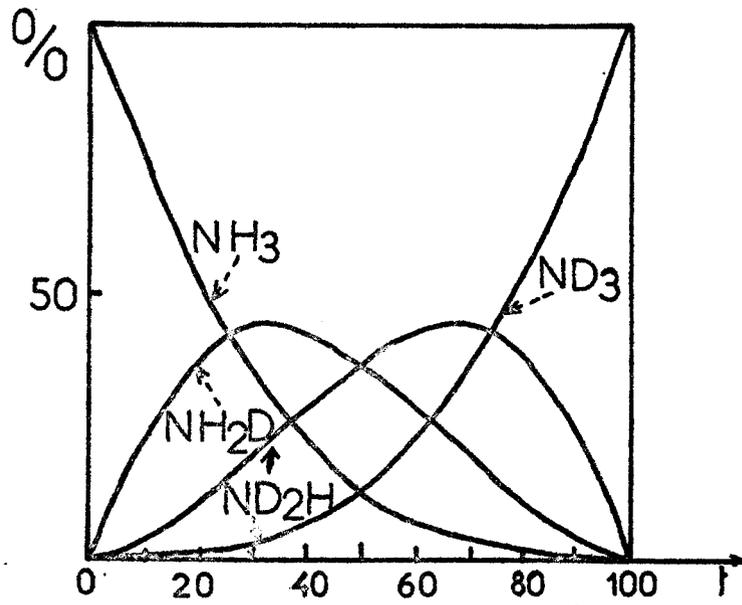


Fig:4-1-3 Pourcentage des différentes espèces moléculaires en fonction du taux en deutérium

1: % ND <sub>3</sub>	0	13	35	70	90	98
% NH <sub>3</sub>	100	56	24	6	1	
% NH <sub>2</sub> D		35	45	21	3	
% NHD <sub>2</sub>		8	23	45	24	5
% ND <sub>3</sub>		1	8	28	66	94

BUS  
LILLE

Tableau: IV-1-3 Composition des mélanges étudiés

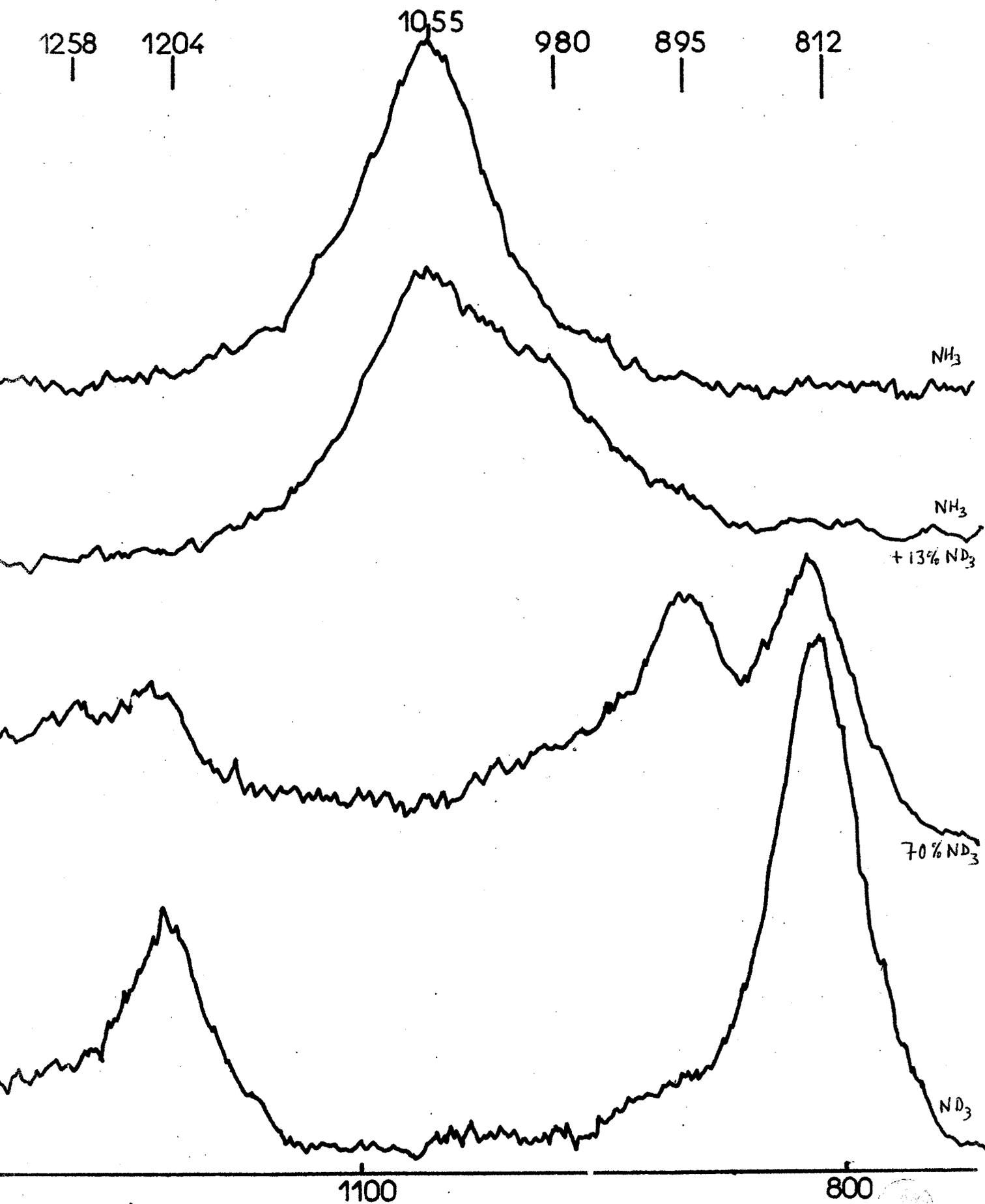


Fig:4-2a Spectres des mélanges  
zone des vibrations de déformations

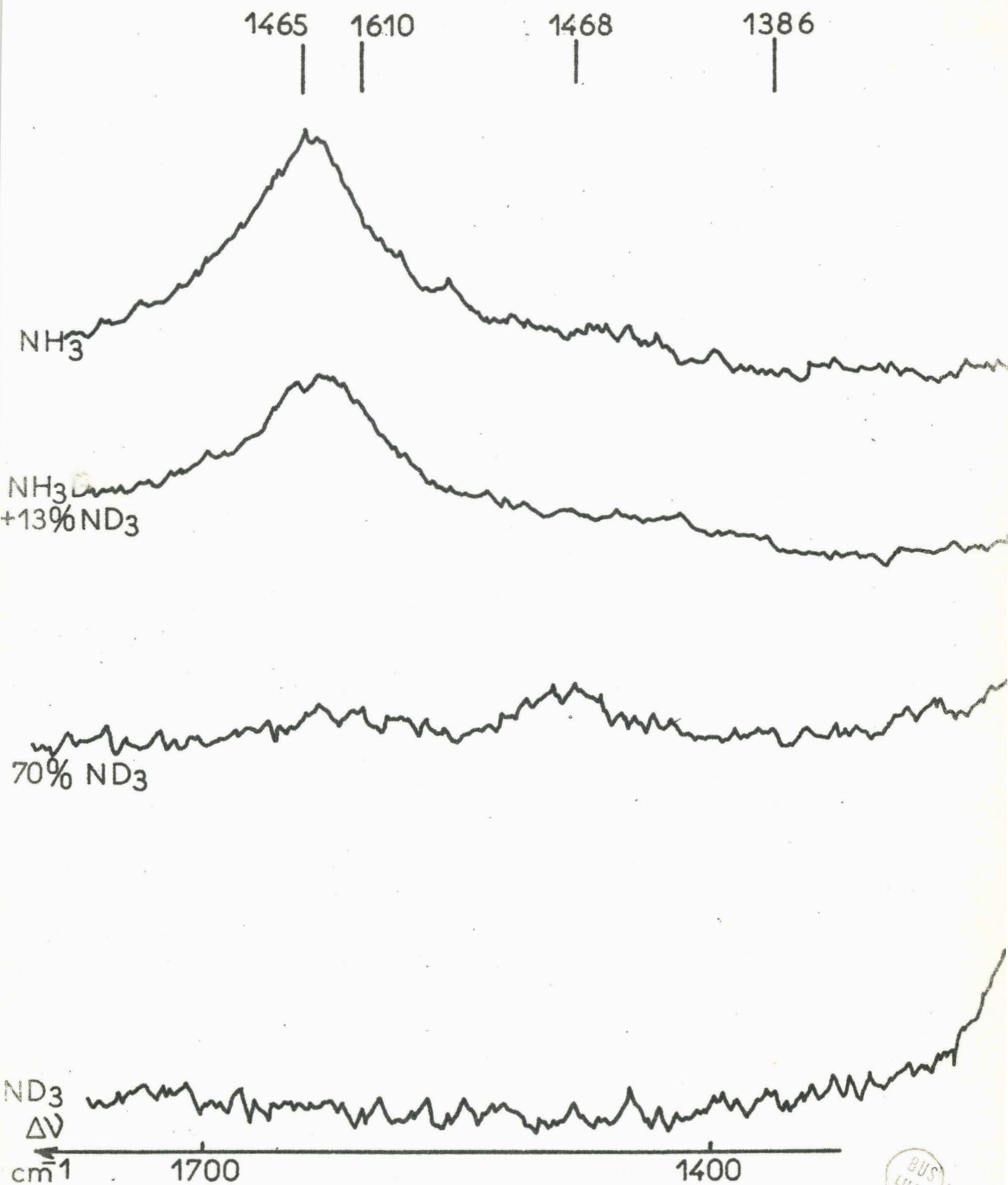


Fig: 4-2b      Spectres des mélanges  
zone des vibrations de déformations

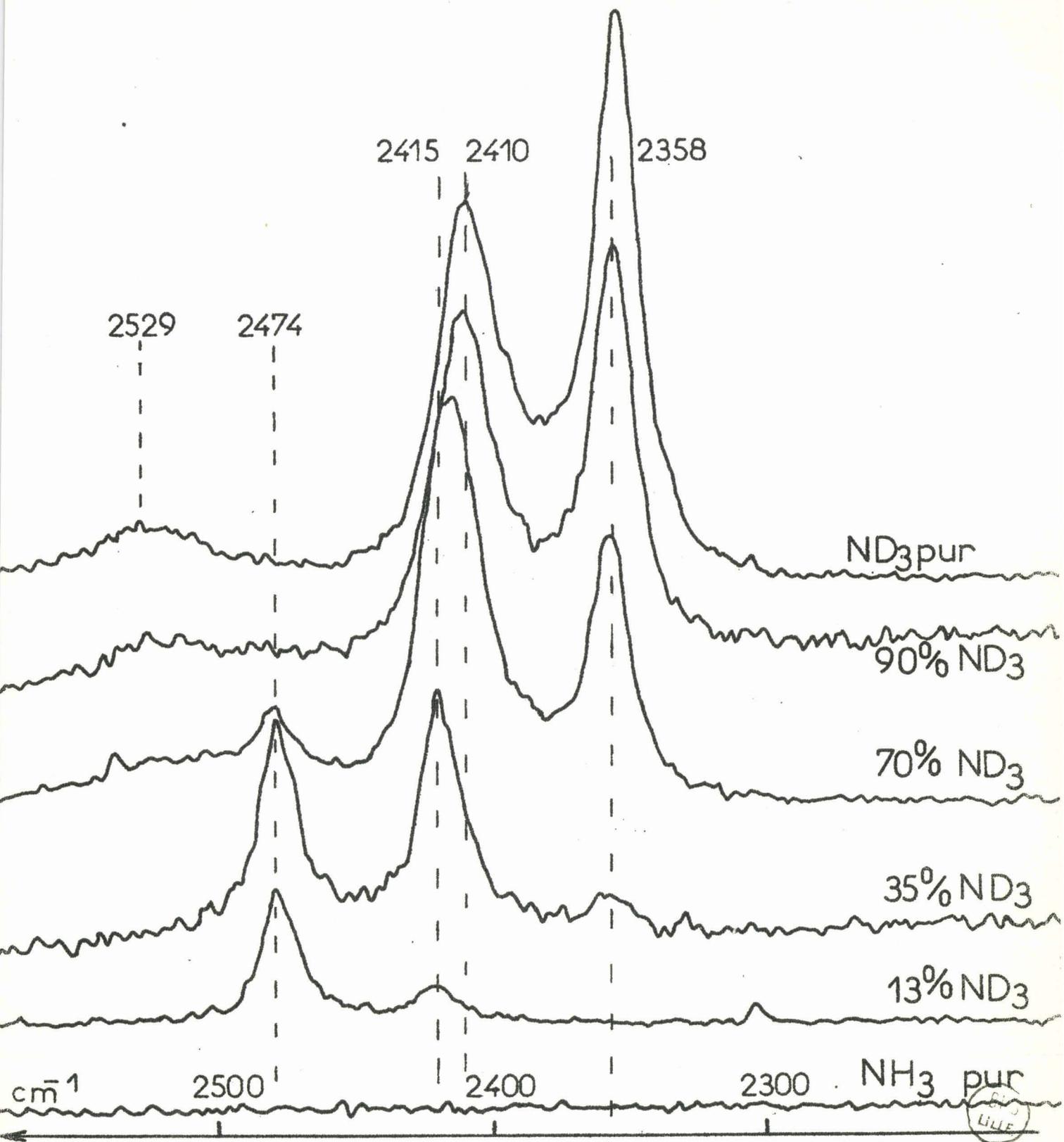


Fig:4-2c

Spectres des mélanges  
 zone des vibrations de valence N-D

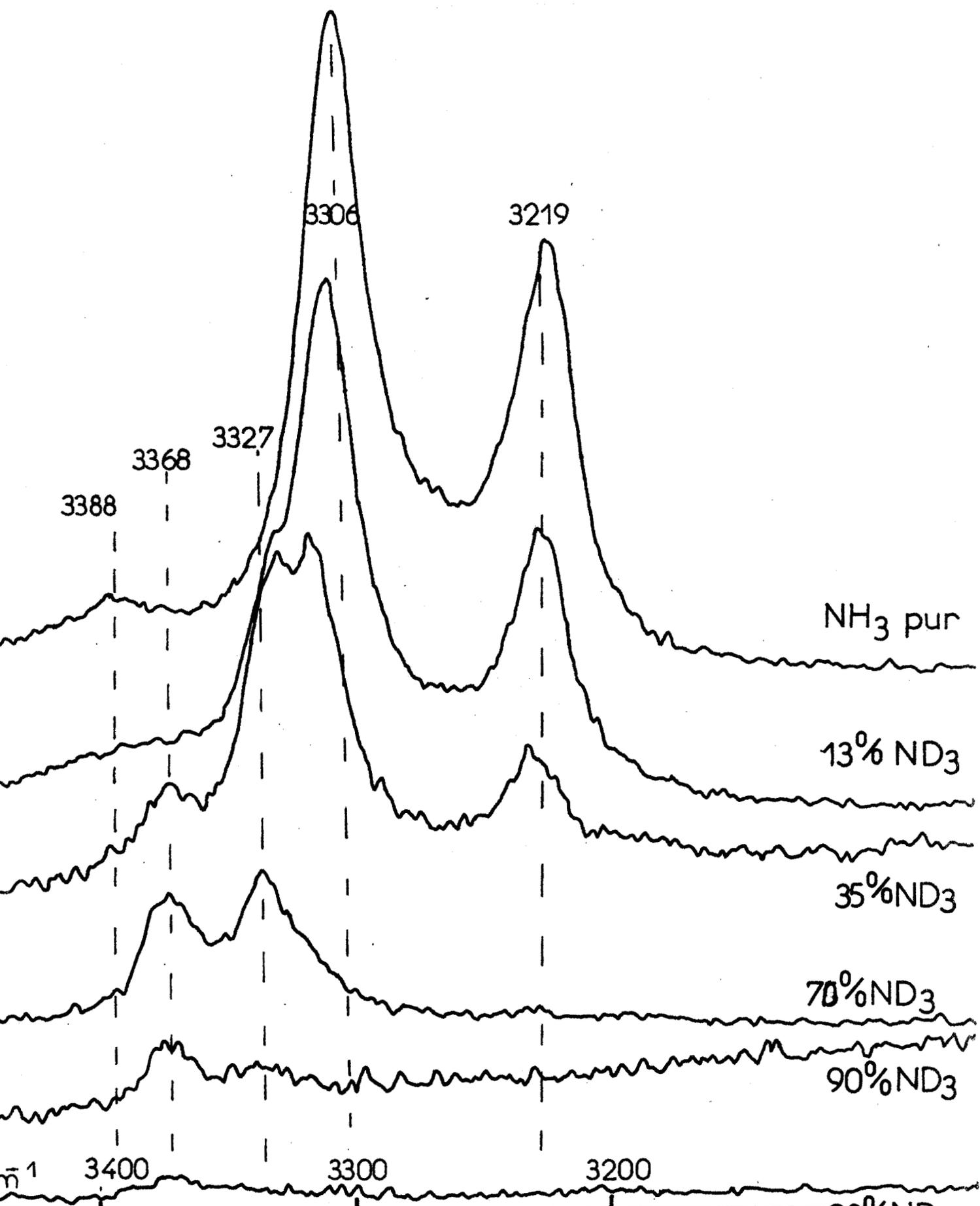


Fig: 4-2 d Spectres des mélanges.  
 zone des vibrations de valence N-H



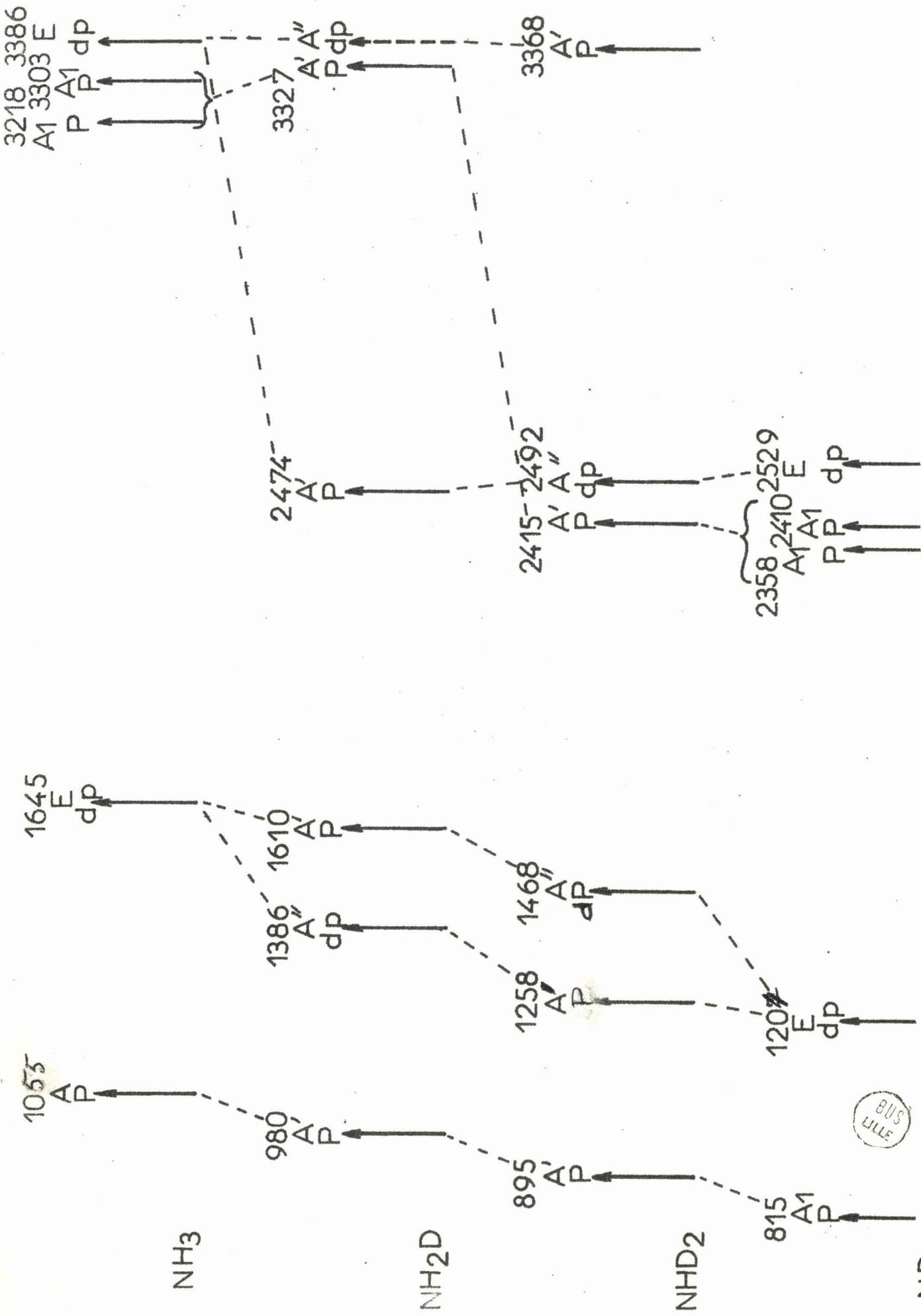


Tableau: IV 2a Attribution des fréquences observées aux différentes molécules isotopiques



4.2.1) - Vibrations de déformation :

La fréquence de la vibration  $\nu_2$  passe de  $1\ 065\text{ cm}^{-1}$  pour l'ammoniac, à  $980\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{NH}_2\text{D}$ ,  $895\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{NHD}_2$  et  $812\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{ND}_3$ .

En infrarouge, Corset les a relevées à  $978\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{NH}_2\text{D}$  et  $890\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{NHD}_2$  (21).

La vibration  $\nu_4$  d'espèce E de l'ammoniac à  $1\ 645\text{ cm}^{-1}$  éclate en deux vibrations d'espèces A' et A'' que nous avons observées à  $1\ 610\text{ cm}^{-1}$  et  $1\ 386\text{ cm}^{-1}$  respectivement pour  $\text{NH}_2\text{D}$  et pour  $\text{NHD}_2$  à  $1\ 258\text{ cm}^{-1}$  et  $1\ 468\text{ cm}^{-1}$ . Rappelons que la vibration  $\nu_4$  de  $\text{ND}_3$  a été relevée à  $1\ 204\text{ cm}^{-1}$ .

En infrarouge, les fréquences trouvées sont  $1\ 392\text{ cm}^{-1}$  et  $1\ 599\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{NH}_2\text{D}$  et  $1\ 241\text{ cm}^{-1}$  et  $1\ 462\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{ND}_2\text{H}$  (21).

4.2.2.) - Vibrations de valence :

Dans la zone des vibrations de valence N-D et N-H nous nous attendions au dédoublement des vibrations  $\nu_3$  par suite de l'abaissement de symétrie et à la disparition des résonances de Fermi existant dans  $\text{NH}_3$  et  $\text{ND}_3$  entre les vibreurs  $\nu_1$  et  $2\nu_4$ . Les raies obtenues sont en effet de faible intensité, comparativement à l'intensité anormalement forte observée pour les vibrations  $\nu_1$  et  $2\nu_4$  de  $\text{NH}_3$  et  $\text{ND}_3$ .

La vibration  $\nu'_1$ , correspondant dans  $\text{NH}_3$  à la  $\nu_1$  perturbée par les liaisons hydrogènes et la résonance de Fermi, est relevée pour  $\text{NH}_2\text{D}$  à  $3\ 327\text{ cm}^{-1}$ . Pour  $\text{NHD}_2$ , elle est facilement observable à  $2\ 415\text{ cm}^{-1}$ .

La vibration de valence antisymétrique  $\nu_3$  donne pour  $\text{NHD}_2$  une vibration symétrique  $\nu'_3$  à  $3\ 368\text{ cm}^{-1}$  et une vibration

antisymétrique  $\nu''_3$  difficilement observable au voisinage de la vibration  $\nu_3$  de l'ammoniac deutérié.

Etant donné la très faible intensité observée pour la vibration  $\nu''_3$  de  $\text{NHD}_2$  dans la zone des vibrateurs N-D et la largeur des raies voisines ( $\nu_3$  de  $\text{NH}_3$  et  $\nu'_3$  de  $\text{NHD}_2$ ) nous n'avons pu mettre en évidence la fréquence que nous attendions vers  $3\ 380\ \text{cm}^{-1}$  pour la vibration  $\nu''_3$  de  $\text{NH}_2\text{D}$ . La vibration  $\nu'_3$  de cette molécule se trouve à  $2\ 474\ \text{cm}^{-1}$ .

Nous avons résumé notre attribution dans le tableau IV.2.2.

#### 4.2.3.) - Remarques sur l'attribution antérieure

La nôtre diffère nettement de celle proposée par Ceccaldi et Leicknam (14) qui ont supposé l'existence d'une résonance de Fermi entre la vibration  $\nu'_3$  et la combinaison  $\nu'_1 + \nu'_2$  pour les fréquences  $3\ 368\ \text{cm}^{-1}$  et  $3\ 327\ \text{cm}^{-1}$  attribuées à  $\text{NHD}_2$ . Ces auteurs considèrent en effet que la raie faible qu'ils observent à  $3\ 312\ \text{cm}^{-1}$  représente la vibration  $\nu'_1$  de  $\text{NH}_2\text{D}$ . Mais ils n'ont pas tenu compte de la présence de la vibration  $\nu_1$  de  $\text{NH}_3$  dans le massif qu'ils observent. En déduisant graphiquement l'intensité de cette raie à partir des spectres que nous avons obtenus (Fig.4.2.3.a) nous avons constaté que le pic dont le maximum se trouve vers  $3\ 312\ \text{cm}^{-1}$  correspond à la superposition partielle des raies  $3\ 306\ \text{cm}^{-1}$  de  $\text{NH}_3$  et  $3\ 327\ \text{cm}^{-1}$  de  $\text{NH}_2\text{D}$ .

De plus la combinaison  $\nu'_1 + \nu'_2$  de  $\text{NHD}_2$  doit être inférieure à la somme des deux fréquences, soit à  $3\ 310\ \text{cm}^{-1}$  d'après nos mesures, à  $3\ 294\ \text{cm}^{-1}$  d'après celles de Corset (21) pour l'état liquide ou à  $3\ 293\ \text{cm}^{-1}$  d'après celles de Reding et Hornig à l'état solide (26).

$\text{NH}_3$	$\text{NH}_2\text{D}$	$\text{NHD}_2$	$\text{ND}_3$	Espèce	Attribution
1 055			812	$A_1$	$\nu_2$
	980	895		$A'$	$\nu'_2$
1 645			1 204	E	$\nu_4$
	1 <b>680</b>	1 258		$A'$	$\nu'_4$
	1 <b>386</b>	1 468		$A''$	$\nu''_4$
3 218 3 303			2 358 2 410	$A_1$	$\nu_1 + 2\nu_4$
	3 327	2 414		$A_1$	$\nu'_1$
3 386			2 529	E	$\nu_3$
	3360-3385	2492-2520		$A''$	$\nu''_3$
	2 474	3 368		$A'$	$\nu'_3$



- . Tableau IV.2.2 - Fréquences observées en  $\text{cm}^{-1}$   
et attributions.

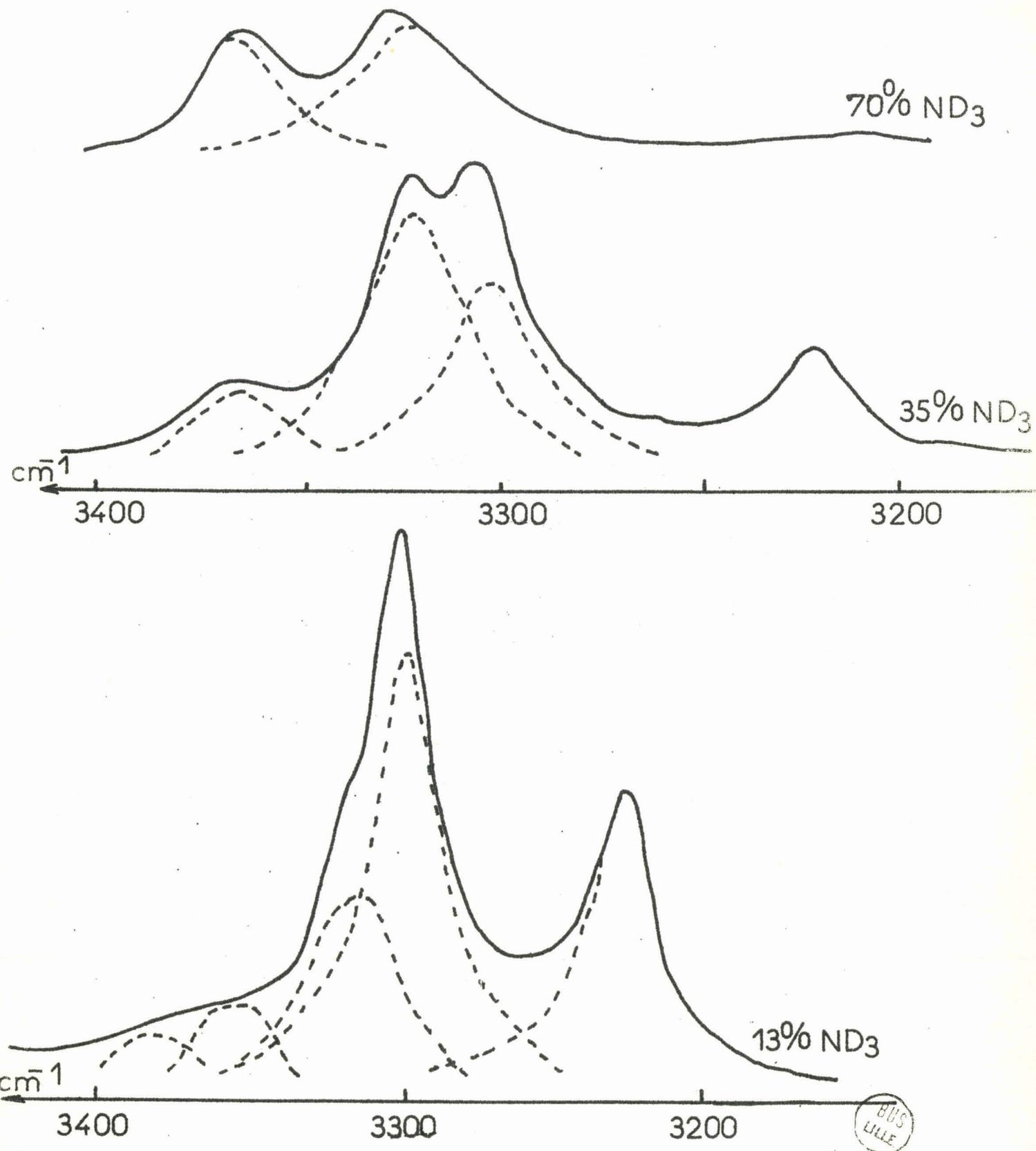


Fig:4-2-3a Décomposition du massif 3300 - 3400  
pour les différents mélanges

Ces valeurs se trouvent toutes en dehors de la zone  $3\ 327 - 3\ 368\ \text{cm}^{-1}$ .  
Il n'y a donc pas de résonance de Fermi à envisager.

Les tableaux 4.2.3.a et 4.2.3.b résument pour  $\text{NH}_2\text{D}$  et  $\text{NHD}_2$  ces attributions.

4.2.4.) - Application de la règle  
Teller-Redlich :

L'application de la règle de Teller-Redlich peut se faire entre les mono et di-deutéroammoniacs. Pour les espèces  $A''$  nous obtenons un résultat en bon accord avec le calcul théorique, à partir des deux angles de liaisons possibles en prenant  $3\ 380\ \text{cm}^{-1}$  pour la  $\nu_3$  de  $\text{NH}_2\text{D}$ . Ceci renforce notre prévision sur sa position.

Pour les vibrations d'espèce  $A'$ , le chiffre obtenu est plus éloigné de la valeur théorique. Cependant l'écart s'explique par la précision sur les pointés qui est de l'ordre de  $3\ \text{cm}^{-1}$ .

$\text{NH}_2\text{D}/\text{NHD}_2$	
Valeurs théoriques de R	Valeurs expérimentales
$A''$ si $\alpha = \widehat{\text{HNH}} = \widehat{\text{DND}}$ $= 106^\circ 42'$	1,293
$A''$ si $\alpha = 109^\circ 42'$	1,271
$A'$ si $\alpha = \widehat{\text{HNH}} = \widehat{\text{DND}}$	1,448
$A'$ si $\alpha = 109^\circ 42'$	1,446

1,28 ± 0,01

1,42 ± 0,03

	I.R.			R A M A N		
	Solide	Gaz	Liquide	Liquide 20°	Liquide	Solide
	(26) Reding Hornig	(27) Morgan	(21) Corset		(14) Ceccaldi	
$\nu'_2$	905	808-817	890	895		901
$\nu''_4$	1 255	1 177	1 240	1 258		1 263
$\nu''_4$	1 476	1 464	1 462	1 468		1 478
$\nu'_1$	2 389	2 479	2 404	2 414	2 412	2 392
$\nu''_3$	2 500	2 557	2 516	2 492 ?	2 492	
$\nu'_3$	3 338	3 402	3 340	3 368	3 327 } 3 365 }	3 335



- . Tableau IV.2.3b - :

Comparaison des fréquences I.R. et Raman de  $\text{NHD}_2$

	I. R.			R A M A N		
	Solide	Gaz	Liquide	Liquide 20°	Liquide	Solide
	(26) Reding Hornig	Morgan (27)	Corset (21)		Ceccaldi (14)	
$\nu'_2$	993	874-894	978	980		1 000
$\nu''_4$	1 393	1 380	1 392	1 386		1 396
$\nu'_4$	1 609	1 608	1 599	1 610		1 606
$\nu'_3$	2 444	2 505	2 452	2 474	2 471	2 450
$\nu'_1$	3 307	3 366	3 315	3 327	3 312	3 306
$\nu'_3$	3 378	3 411	3 382	( $\approx$ 3 380 ?)		3 368

BUS  
LILLE

- . Tableau IV.2.3a - :

Comparaison des fréquences I.R. et Raman de  $\text{NH}_2\text{D}$

IV. 3. - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES VIBRATIONS DE VALENCE  
.....2.....2.. -

Nous avons étudié l'évolution des vibrations  $\nu'_1$  et  $\nu'_3$  de  $\text{NH}_2\text{D}$  et  $\text{NHD}_2$  (Fig.4.3.a et 4.3.b) dans les mélanges contenant 35 et 70 % de deutérium. En effet, les fréquences  $\nu'_3$  sont attribuables aux vibreurs N-H et N-D.

La vibration  $\nu'_3$  de  $\text{NHD}_2$  glisse de  $3\ 365\ \text{cm}^{-1}$  à  $3\ 358\ \text{cm}^{-1}$  entre  $293^\circ\text{K}$  et  $193^\circ\text{K}$  (Fig.4.3.c). Après solidification, sa fréquence n'est plus que  $3\ 333\ \text{cm}^{-1}$ . On voit alors apparaître à l'état solide une raie faible vers  $3\ 365\ \text{cm}^{-1}$  qui doit correspondre à la vibration  $\nu''_3$  de  $\text{NH}_2\text{D}$ , cette dernière étant noyée dans le pied de la précédente à l'état liquide.

La vibration  $\nu'_1$  de  $\text{NHD}_2$  glisse, elle aussi, de  $7\ \text{cm}^{-1}$  à l'état liquide. A l'état solide, elle apparaît à  $3\ 304\ \text{cm}^{-1}$ .

Les vibrations  $\nu'_3$  de  $\text{NH}_2\text{D}$  à  $2\ 474\ \text{cm}^{-1}$  et  $\nu'_1$  de  $\text{NHD}_2$  à  $2\ 414\ \text{cm}^{-1}$  s'abaissent également de  $8\ \text{cm}^{-1}$  entre  $293$  et  $193^\circ\text{K}$ . Lors de la solidification elles passent à  $2\ 449\ \text{cm}^{-1}$  et  $2\ 395\ \text{cm}^{-1}$ .

Ces fréquences de vibrations sont indépendantes ; leur évolution avec la température est normale et régulière.

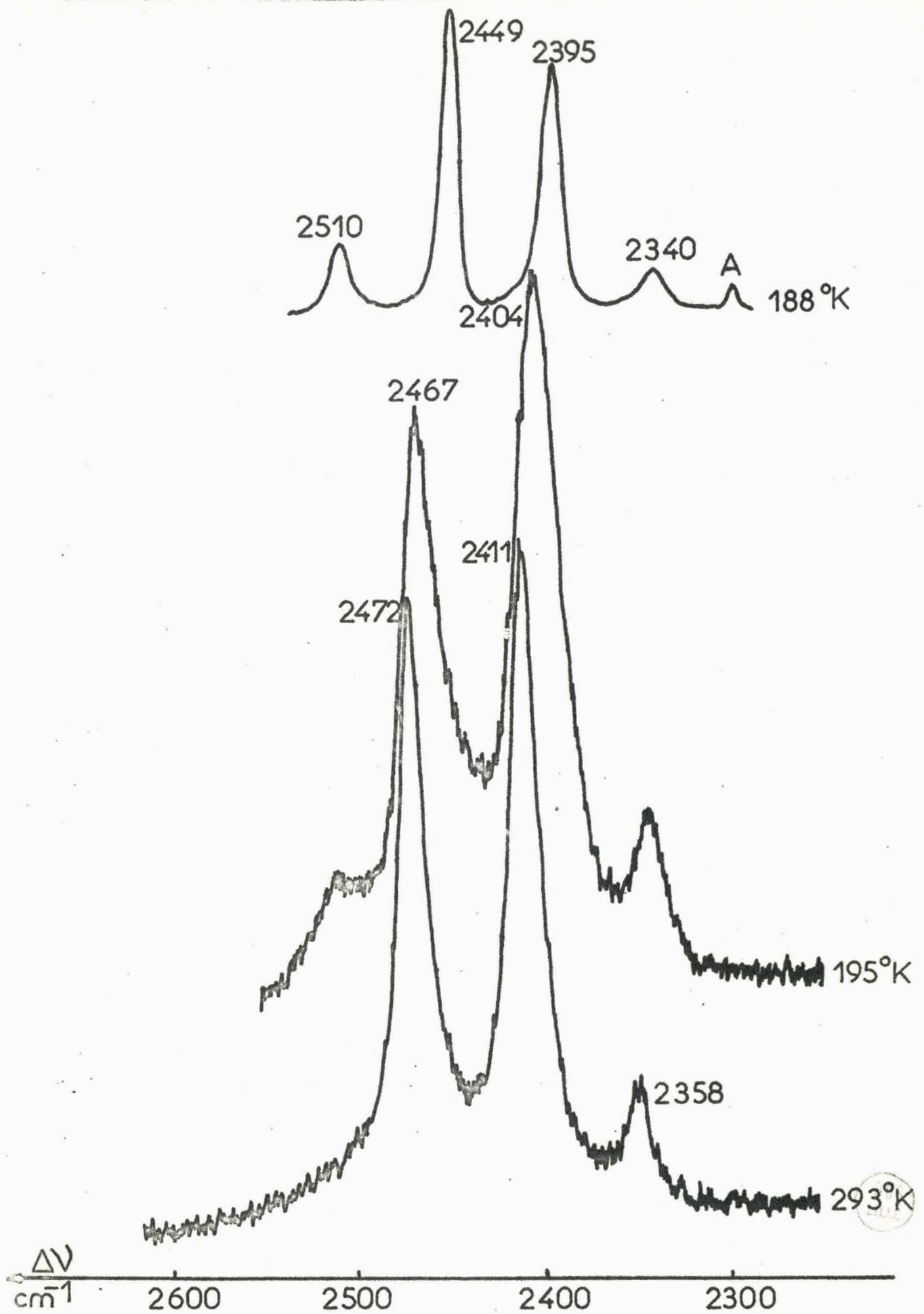


Fig:4-3a Evolution des  $\nu_1'$  de NHD<sub>2</sub> et  $\nu_3'$  NH<sub>2</sub>D en fonction de la température

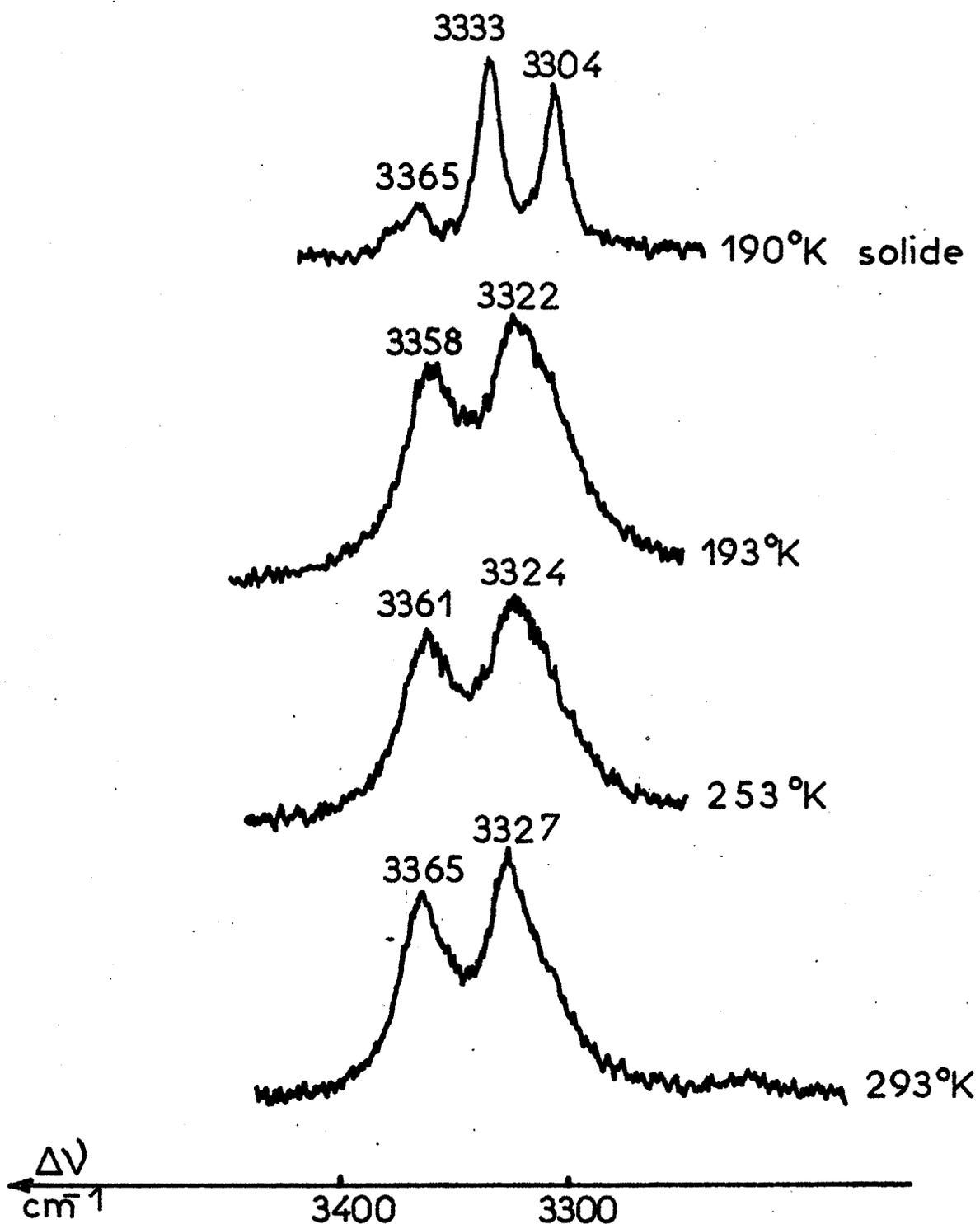
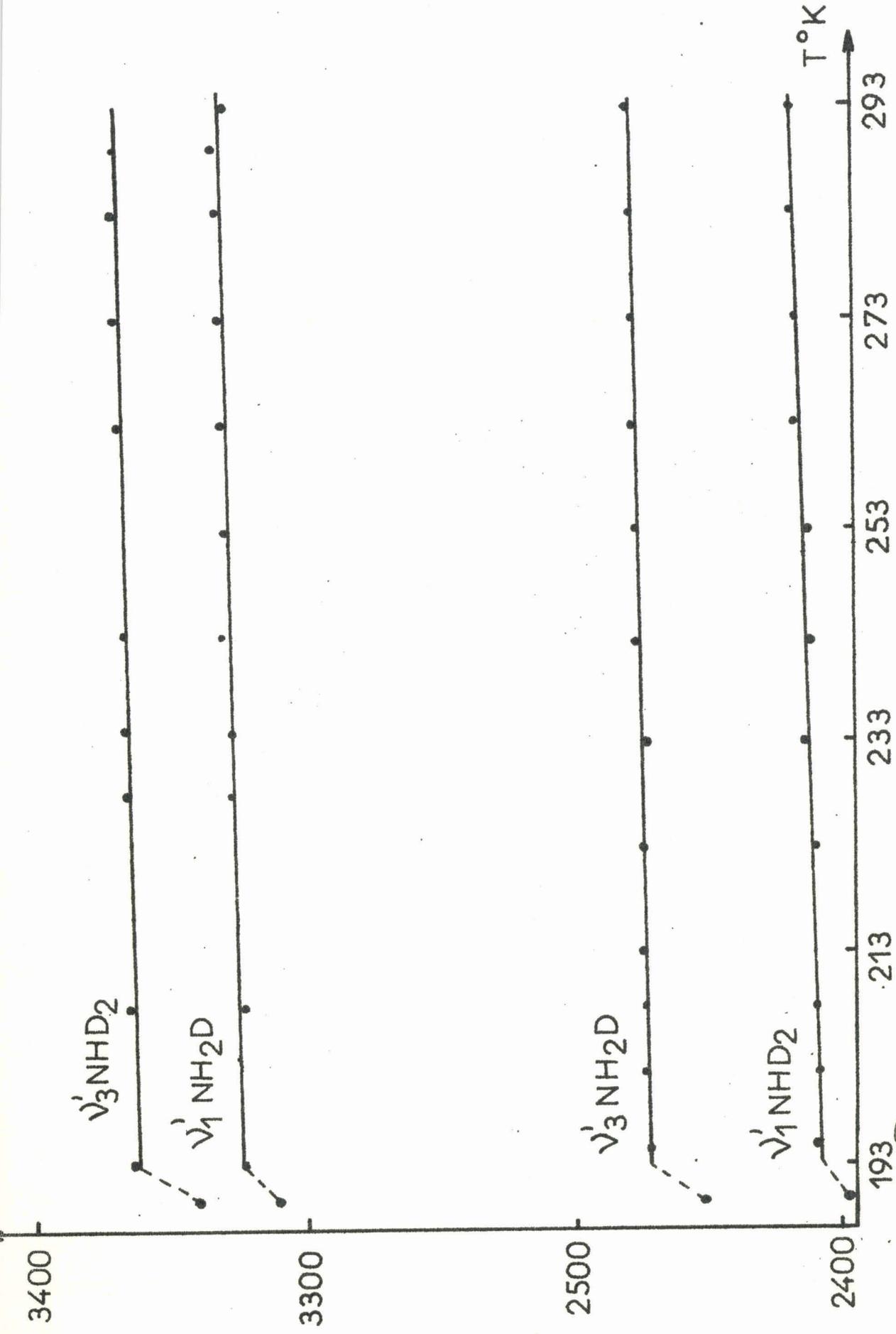


Fig:4-3b Evolution des  $\nu_1'$  de  $\text{NH}_2\text{D}$  et  $\nu_3'$  de  $\text{NHD}_2$  avec la température



BUS  
LILLE

Fig:4-3 Evolution des vibrations de valence  $\text{NH}$  et  $\text{ND}$  avec la température

- . C O N C L U S I O N . -  
.....

Nous avons réalisé les spectres Raman des mono et dideutéroammoniac liquides et nous avons étudié l'évolution de ces spectres dans les zones des vibrations de valence N-H et N-D entre 193 et 273°K.

Les fréquences observées diminuent toutes régulièrement jusqu'à 193°K et s'abaissent brusquement lors de la solidification.

Chapitre V

EVOLUTION DES FREQUENCES DES VIBRATIONS DE VALENCE  
DES AMMONIACS ORDINAIRE ET TRIDEUTERIE EN FONCTION  
DE CELLES DES AMMONIACS MIXTES DANS DIFFERENTS  
ETATS PHYSIQUES

Dans les chapitres précédents nous avons étudié l'influence de la température sur les fréquences de vibrations des ammoniacs. Nous proposons ici une interprétation des variations observées pour les vibrations de valence de  $\text{NH}_3$  et  $\text{ND}_3$  en fonction de l'évolution des vibrations N-H de  $\text{NHD}_2$  et N-D de  $\text{NDH}_2$ .

V.1 . - HYPOTHESE . -  
.....

Nous avons admis que les vibrations de valence  $\nu_1$  et  $\nu_3$  de  $\text{NH}_3$  et  $\text{ND}_3$  étaient "indépendantes" en phase gaz et qu'il en était de même dans tous les états physiques pour la vibration de valence  $\nu'_3$  de  $\text{NHD}_2$  et  $\text{NH}_2\text{D}$ , représentant respectivement les vibreurs N-H et N-D.

Par "indépendante" on entend ici conventionnellement que la fréquence est caractéristique d'un vibreur qui ne subit pas l'influence du reste de la molécule. Cette approximation, grossière pour un calcul de fréquences, permet de schématiser l'évolution du système dans différents états.

Nous nous proposons de porter sur un diagramme les fréquences des vibrations  $\nu_1$  et  $\nu_3$  en ordonnée et en abscisse celles de la vibration  $\nu'_3$ . Les points représentant les valeurs observées, ou parfois extrapolées, à différentes températures, pour les différents états physiques que nous avons étudiés (solide, liquide, solutions, gaz), s'aligneront ainsi sur des courbes qui nous permettront de mettre en évidence l'évolution de ces fréquences.

Dans cette hypothèse, si pour tous les états, les vibrations  $\nu_1$  et  $\nu_3$  de  $\text{NH}_3$  et  $\text{ND}_3$  étaient "indépendantes", la courbe donnant l'évolution de leurs fréquences en fonction de la fréquence de la vibration  $\nu'_3$  correspondante devrait être une droite de pente unité.

5.1.1. - D i f f é r e n t e s c o u r b e s c o n s t i t u e

Nous avons donc construit les courbes (Fig.5.2 et 5.3), en mettant en abscisses les valeurs des fréquences des vibrations  $\nu'_3$

dans différents états et à différentes températures et en ordonnée les valeurs correspondantes pour les fréquences observées de  $\text{NH}_3$  ou  $\text{ND}_3$  dans les mêmes conditions. Ces courbes A, B, C, sont indiquées en traits gras pleins, tandis que les droites de pente unité, passant par les fréquences obtenues à l'état gazeux, sont indiquées en traits fins.

Nous avons construit également, en pointillés, les courbes représentant l'évolution du double de la valeur observée pour la fréquence de la vibration  $\nu_4$  :  $[(\nu_4) \times 2]$ . Les courbes ". - - . - - " sont déduites des précédentes par une translation de  $36 \text{ cm}^{-1}$  ; cette valeur étant l'écart entre le double de la fréquence  $\nu_4$  et la position de la vibration  $2\nu_4$  pour  $\text{NH}_3$  gazeux. Enfin dans le cas de l'ammoniac ordinaire une dernière courbe ". - . - " a été tracée, à partir de la fréquence de la vibration  $\nu_1$  du gaz, parallèlement à la courbe expérimentale A des variations de la fréquence de vibration  $\nu_3$ .

## 5.2. )- Cas de l'ammoniac trideutérieré :

(Fig.5.2) :

### 5.2.1. - La vibration $\nu_3$ :

Les différentes valeurs que nous avons obtenues pour  $\text{ND}_3$  liquide ou solide se trouvent toutes à moins de  $4 \text{ cm}^{-1}$  de la droite de pente unité, confondue ici avec la courbe A.

Les résultats obtenus en Raman à l'état solide (16) et en infrarouge pour  $\text{ND}_3$ , liquide (21) ou solide à  $-190^\circ\text{C}$  (18) ou dissous dans  $\text{CCl}_4$  (17), s'écartent au plus de  $6 \text{ cm}^{-1}$ . Dans ce cas notre hypothèse est parfaitement vérifiée.

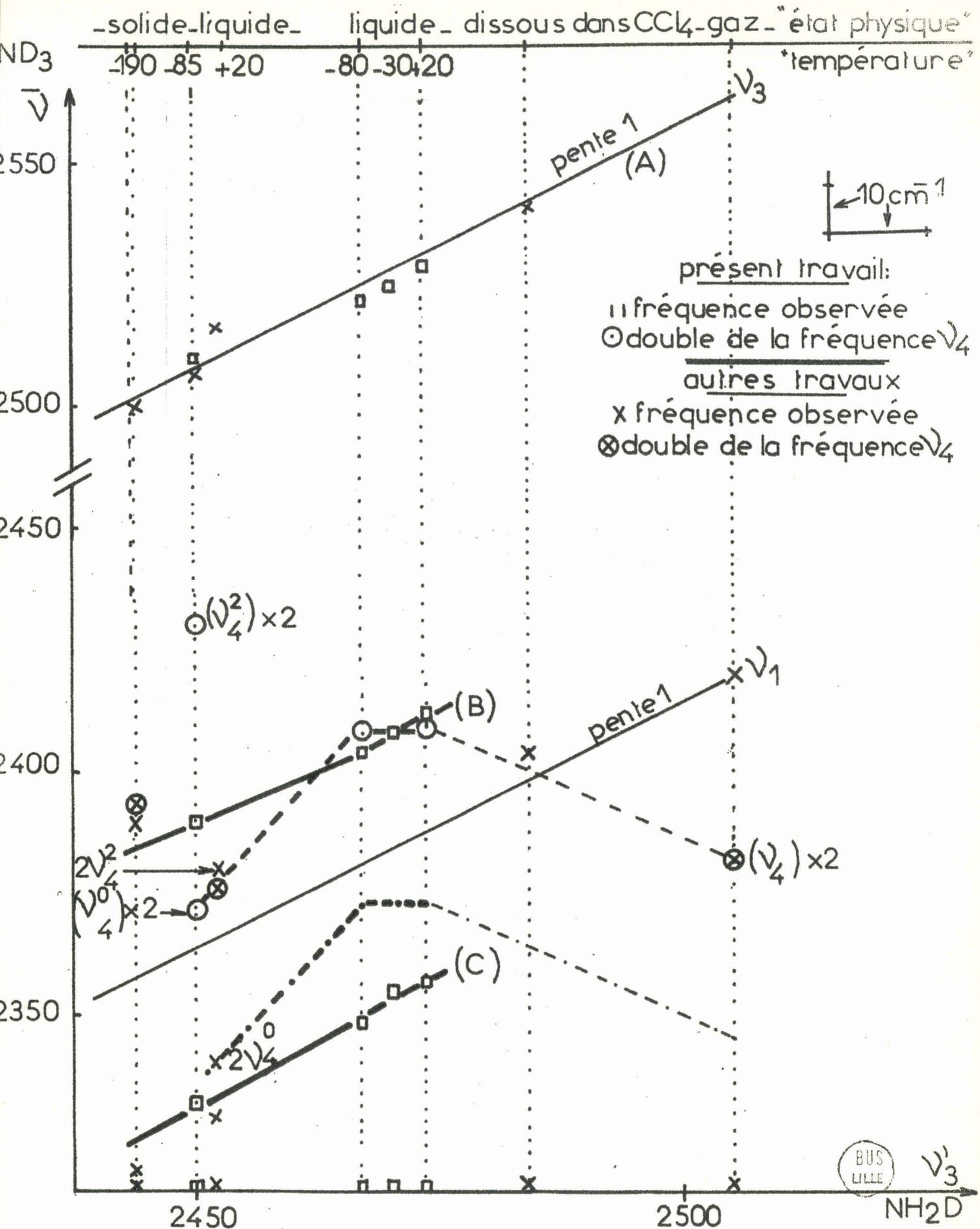


Fig:5-3 Evolution des fréquences des vibrations de valence de ND<sub>3</sub> en fonction de la  $\nu_3$  de NH<sub>2</sub>D dans différents états.

5.2.2. - Les vibrations  $\nu_1$  et  $2\nu_4$

Les valeurs expérimentales des fréquences que nous avons relevées sont alignées sur les deux droites B et C de part et d'autre de la droite théorique de pente unité, tandis que la fréquence obtenue pour  $\text{NO}_2$  dissous dans  $\text{CCl}_4$  est à  $6 \text{ cm}^{-1}$  de cette droite.

La courbe en pointillé, représentant le double de la valeur de la fréquence  $\nu_4$  pour le gaz et le liquide, est prolongée pour l'état solide jusqu'à la valeur du double de la composante  $\nu_4^0$  de la vibration  $\nu_4$  ; cette composante est en effet d'espèce  $A_1$ .

On voit immédiatement que la courbe ".- ." obtenue par translation de la précédente se rapproche de la droite théorique à l'état liquide et se trouve encore à  $28 \text{ cm}^{-1}$  pour le solide. Cette courbe translatée passe par la valeur attribuée à la composante  $2\nu_4^0$  (17) en infrarouge à l'état liquide. Ce rapprochement explique l'apparition dans le liquide et le solide de la résonance de Fermi entre les vibrations  $\nu_1$  et  $2\nu_4$  que nous avons déjà mis en évidence par l'évolution des intensités de crête des raies observées. Cette résonance éloigne les fréquences observées de part et d'autre de la valeur moyenne des fréquences qu'auraient les oscillateurs non couplés. Il est remarquable que les pentes des courbes B et C sont également proches de l'unité.

Nous avons déjà dit que la fréquence du gaz dissous se trouvait au voisinage de la droite théorique ; les autres valeurs expérimentales à l'état solide se situent à moins de  $6 \text{ cm}^{-1}$  de nos droites.

En l'absence de cette résonance de Fermi qui explique l'apparition de deux raies, nous devrions observer la fréquence  $\nu_1$  au voisinage de notre droite théorique. L'environnement moléculaire ne semble donc pas avoir plus d'influence sur les vibrations  $\nu_1$  et  $\nu_3$  de  $\text{ND}_3$  que sur la vibration  $\nu'_3$  de  $\text{NH}_2\text{D}$ .

5.3) - Cas de l'ammoniac ordinaire :  
(Fig.5.3)

5.3.1. - La vibration  $\nu_3$  :

La courbe expérimentale A est ici distincte de la droite théorique. Cet écart peut être attribué à l'apparition, dans le liquide et le solide, de liaisons hydrogène qui abaisseraient la fréquence de la vibration  $\nu_3$  de  $\text{NH}_3$ .

Les valeurs observées en infrarouge pour le gaz isolé (20) ou dissous dans  $\text{CCl}_4$  (17), sont à  $7 \text{ cm}^{-1}$  de part et d'autre de cette courbe A. La valeur obtenue antérieurement pour le solide en Raman (16) se situe également à son voisinage.

La fréquence relevée en infrarouge pour le liquide est à  $15 \text{ cm}^{-1}$  de cette courbe et au voisinage de la droite théorique. Cet écart est important et nous ne l'expliquons pas.

5.3.2. - Les vibrations  $\nu_1$  et  $2\nu_4$  :

Nous considérons que la fréquence de la vibration  $\nu_1$  est abaissée de la même façon que celle de la  $\nu_3$  et que le glissement, entre la valeur  $2\nu_4$  observée et le double de la fréquence  $\nu_4$  dans le gaz, reste le même pour le liquide et le solide :  $36 \text{ cm}^{-1}$ .

Nous voyons que ces deux courbes hypothétiques pour la  $\nu_1$  (--- • --- •) et la  $2\nu_4$  (--- • --- •) se rapprochent

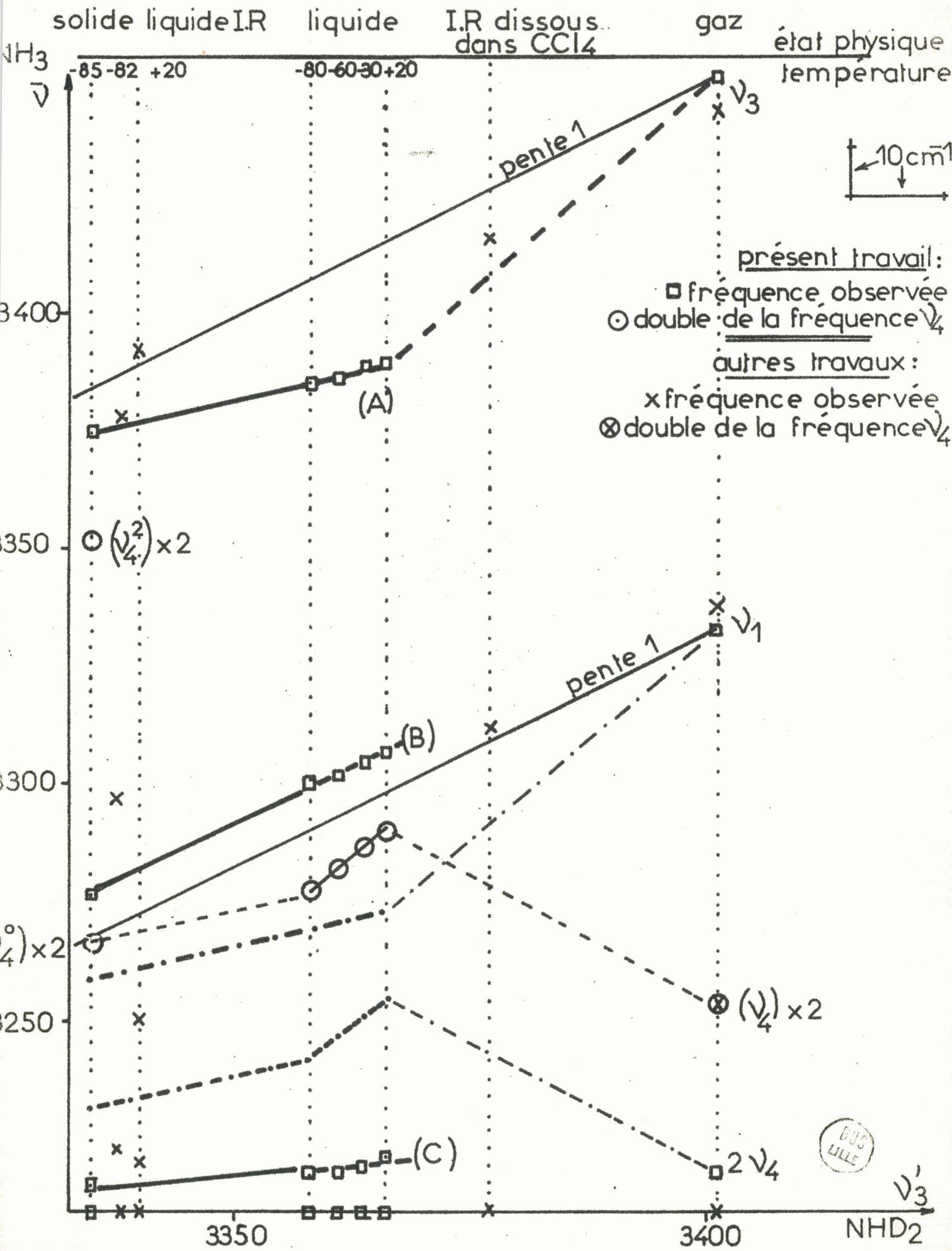


Fig: 5-2 Evolution des fréquences  $\nu_1$  et  $\nu_3$  de NH<sub>3</sub> en

dans le liquide à moins de  $20 \text{ cm}^{-1}$ . Dans le solide, elles sont distantes de  $28 \text{ cm}^{-1}$  l'une de l'autre.

Ce rapprochement permet l'existence de la résonance de Fermi entre les niveaux  $2\nu_4$  et  $\nu_1$  à l'état liquide et solide.

Les fréquences obtenues en infrarouge pour le gaz pur (20) ou dissous dans  $\text{CCl}_4$  (17) sont à moins de  $5 \text{ cm}^{-1}$  de notre droite théorique. A l'état liquide les deux raies observées à  $3250 \text{ cm}^{-1}$  et  $3220 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations  $2\nu_4^2$  et  $2\nu_4^0$  (17). Leurs valeurs sont inférieures d'une dizaine de  $\text{cm}^{-1}$  aux courbes dessinées représentant les vibrations  $\nu_1$  et  $2\nu_4$  non couplées. Enfin à l'état solide une raie pointée à  $3223 \text{ cm}^{-1}$  (16) et assignée à la vibration  $\nu_1$  s'écarte de  $8 \text{ cm}^{-1}$  de la courbe C, tandis que celle attribuée à la vibration  $2\nu_4$  est supérieure de  $17 \text{ cm}^{-1}$  à la courbe B.

Nous avons donc pour  $\text{NH}_3$  mis en évidence l'influence des liaisons hydrogène qui abaissent les fréquences des vibrations de valence et expliquent l'existence de la résonance de Fermi entre les vibrations  $2\nu_4$  et  $\nu_1$ .

- . C O N C L U S I O N . -

.....

Il semble bien que notre hypothèse initiale soit valable pour l'ammoniac trideutéérié et concorde avec la mise en évidence d'une résonance de Fermi entre les vibrations  $\nu_1$  et  $2\nu_4$ .

Pour l'ammoniac ordinaire, il apparaît que les liaisons hydrogène modifient les fréquences des vibrations de valence dans le liquide et le solide. La résonance de Fermi que l'on observe s'explique facilement par cette hypothèse.

On peut ainsi déterminer les fréquences qu'auraient ces vibrations en l'absence de résonance. Nous avons reporté dans le tableau V l'ensemble des valeurs que nous attribuons aux fréquences de vibration des ammoniacs ordinaire et trideutéérié.

	NH <sub>3</sub>			ND <sub>3</sub>	
	gaz	liquide 20°	solide	liquide 20°	solide
$\nu_1$	3 333	(a) $\left\{ \begin{array}{l} 3306 \\ 3 272 \\ 3210 \end{array} \right.$	(a) $\left\{ \begin{array}{l} 3276 \\ 3258 \\ 3215 \end{array} \right.$	(a) $\left\{ \begin{array}{l} 2410 \\ 2388 \\ 2358 \end{array} \right.$	(a) $\left\{ \begin{array}{l} 2390 \\ 2364 \\ 2332 \end{array} \right.$
$\nu_2$	(b) $\left\{ \begin{array}{l} 961 \\ 945 \\ 930 \end{array} \right.$	1055	1074	812	825
$\nu_3$	3450	3386	3375	2529	2510
$\nu_4$		1645	(c) $\left\{ \begin{array}{l} 1676 \\ 1654 \\ 1632 \end{array} \right.$	1204	(c) $\left\{ \begin{array}{l} 1215 \\ 1200 \\ 1186 \end{array} \right.$

Dédoublement : (a) résonance de Fermi  
 (b) Inversion de la molécule  
 (c) Levée de dégénérescence



- . Tableau V . -

Fréquences Raman de vibration de NH<sub>3</sub> et ND<sub>3</sub> (cm<sup>-1</sup>)

- . C O N C L U S I O N . -

.....

Nous avons réalisé les spectres Raman des différents ammoniacs à l'état liquide et étudié leur évolution avec la température.

Nous avons montré pour les ammoniacs ordinaire et trideutéérié que les fréquences des vibrations de déformation symétrique diminuaient régulièrement quand la température augmentait, tandis que celles des vibrations de déformation antisymétrique variaient peu.

Les fréquences des vibrations de valences antisymétriques s'abaissent avec la température.

Pour les vibrations de valences symétriques, l'abaissement est plus faible pour les ammoniacs ordinaire et trideutéérié, que pour les composés mixtes.

La résonance de Fermi entre les vibrations  $\nu_1$  et  $2\nu_4$ , que nous avons mis en évidence à l'état liquide et solide, explique la forte intensité observée de deux raies, de part et d'autre des valeurs attendues pour la vibration  $\nu_1$ , dans les spectres des ammoniacs ordinaire *et* trideutéérié.

Cette résonance, dans le cas de l'ammoniac ordinaire, est rendue possible par la présence des liaisons hydrogène, qui abaissent les

fréquences des vibrations de valence

Enfin les spectres montrent un affinement des raies correspondant aux vibrations  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  et  $\nu_4$  et un élargissement de celles attribuées aux vibrations  $\nu_1 + 2\nu_4$  avec l'abaissement de la température.

Nous poursuivrons ce travail en étudiant l'influence de la pression et l'effet de solvant sur le spectre Raman de l'ammoniac.

- (1) F.WALLART Thèse Lille 1970.
- (2) R.W.ENGSTROM J.Opt.Soc.Amer. 37, 1947, p.420.
- (3) R.FACON, J.WROBEL Bull.Soc.Chim.Fr. 9, 1968, p.13.
- (4) R.FACON D.E.S. Lille 1968.
- (5) M.L.DUBOIS Thèse 3° Cycle, Lille 1969.
- (6) L.M.LEWIS, W.V.HOUSTON Phys.Rev. 44, 1933, 903.
- (7) E.AMALDI, C.PLACZEK Z.Physik 81, 1933, 259.
- (8) C.CUMMING, H.L.WELSH J.Chem.Phys. 21, 1953, 1119.
- (9) P.DAURE Ann.Phys. 12, 1929, 375.  
P.DAURE, A.KASTLER, H.BERRY C.R.Acad.Sci.Paris, 202, 1936, 569.
- (10) S.BHAGAVANTAM Ind.J.Phys. 5, 1930, 35.
- (11) DADIEU, KOHLRAUCH Naturwiss. 18, 1930, 154.
- (12) S.KINUMACHI, K.AIDA Sci.Rep.Res.Inst.Tokohu Univ. 6, 1954, 186.
- (12bis) A.CHAPPUT C.R.Acad.Sc.Fr. (à paraître).
- (13) C.A.PLINT, R.M.B.SMALL, H.L.WELSH Cand.J.Phys. 32, 1954, 653.
- (14) G.SEILLIER, C.CECCALDI, J.P.LEICKNAM Méthodes Phys. d'analyse GAMS. 4,  
C.CECCALDI, J.P.LEICKNAM 1968, 4, 388.  
Rapport. C.E.A. R 3586, 1968.
- (15) G.B.B.M.SUTHERLAND Phys.Rev. 56, 1939, 836.
- (16) F.P.REDING, D.F.HORNIG J.Chem.Phys. 22, 1954, 1926.
- (17) J.CORSET Thèse Bordeaux 1967.
- (18) F.P.REDING, D.F.HORNIG J.Chem.Phys. 19, 1951, 594.
- (19) G.C.PIMENTEL, M.O.FJLANIN, M.VANTHIEL J.Chem.Phys. 36, 1962, 500.
- (20) W.S.BENEDICT, E.K.PLYLER. Canad.J.Phys. 35, 1957, 1235.
- (21) J.CORSET, J.GUILLERMET, J.LASCOMBE Bull.Soc.Chim.Fr. 1966, 1231.
- (21bis) J. CORSET Communication privée.
- (22) C.PLACZEK Handbuch der Radiologie 4.2. 2.1934  
p.205.
- (23) I.I.KONDILENKO, G.A.VOROLIEVA, I.F.KLASSIEN Optics and Spectroscopy(URSS), 27,  
1969, 3, 420.
- (24) G.AMAT 9° European Congress of Molecular  
Spectroscopy, Madrid sept.1967.
- (25) DADIEU, KOPPER Anz.Akad.Wissenschaft.Wien.Math.  
Naturwiss, 72, 1935, 127.
- (25bis) K.NAKAMOTO Infrared Spectra of Inorganic and  
Coordination Compounds. p.265.  
J.Wiley & sons New York. London;1963
- (26) F.P.REDING, D.F.HORNIG J.Chem.Phys. 23, 1955, 1053.
- (27) H.W.MORGAN, P.A.STAATS, J.H.GOLDSTEIN Phys.Prog.Report (unclassified)1957  
ORNL-IR-DWG 21383.
- (28) J.S.BURGEST Phys.Rev. 76, 1949, 1267.
- (29) KIMBALL, STOCKMEYER S.A.M.Report, 1942, 100XR 1637  
d'après Pascal "Nouveau traité de Chimie  
Minérale" tome 1, p.879, Masson et Cie  
(Paris 1956).

- . S O M M A I R E . -  
.....

	page
<u>INTRODUCTION</u> .....	1
<u>Chapitre I.</u>	
L'APPAREILLAGE	
Introduction.....	2
I.1. Etude des sources excitatrices.....	3
1.1.1. Choix du Laser	
1.1.2. Le Laser He-Ne	
1.1.3. Les Lasers à Argon et Krypton	
I.2. Les platines de transfert.....	6
1.2.1. Platines pour l'étude à température ordinaire et à température variable.	
1.2.2. Platine pour l'étude à pression variable.	
I.3. Le spectromètre.....	9
I.4. Préparation des échantillons.....	11
1.4.1. Choix des cellules.	
1.4.2. Préparation des ammoniacs liquides	
Conclusion.....	13
 <u>Chapitre II.</u>	
INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE SPECTRE RAMAN DE L'AMMONIAC ORDINAIRE.	
Introduction.....	14
II.1. Rappel théorique.....	15
II.2. Mise au point des résultats antérieurs.....	16
II.3. Spectres de l'ammoniac	
2.3.1. Spectre de l'ammoniac gaz.	
2.3.2. Spectre de l'ammoniac liquide.	
2.3.3. Spectre de l'ammoniac solide.	
2.3.4. Comparaison des fréquences infrarouges et Raman.	
II.4. Influence de la température sur le spectre Raman de l'ammoniac.....	19
2.4.1. Influence de la température sur les vibrations de déformation.	
2.4.2. Influence de la température sur les vibrations de valence :	
2.4.2.1 - glissement en fréquence	
2.4.2.2 - variation de la largeur à mi-hauteur.	
2.4.2.3 - évolution des hauteurs de raie	
2.4.3. Interprétation de la variation d'intensité des vibrations de valence.	

II.5. Influence de la pression.....	23
Conclusion.....	25

Chapitre II .

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE SPECTRE  
RAMAN DE L'AMMONIAC TRIDEUTERIE.

Introduction.....	26
III.1. Rappel des résultats antérieurs.....	27
III.2. Spectres de l'ammoniac trideutéié.....	27
3.2.1. Liquide à température ordinaire	
3.2.2. Spectre de ND <sub>3</sub> solide.	
3.2.3. Application de la règle de Teller-Redlich.	
III.3. Influence de la température sur le spectre Raman de l'ammoniac trideutéié.....	31
3.3.1. Influence de la température sur les vibra- tions de déformation de ND <sub>3</sub> .	
3.3.2. Influence de la température sur les vibra- tions de valence de ND <sub>3</sub> .	
3.3.2.1 - glissement en fréquence.	
3.3.2.2.- variation de la largeur à mi-hauteur.	
3.3.2.3 - variation de la hauteur de raie	
Conclusion.....	34

Chapitre IV.

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE SPECTRE  
RAMAN DES MONO ET DI DEUTEROAMMONIAC.

Introduction.....	35
IV.1. Rappel et composition des mélanges.....	36
4.1.1. Rappel des travaux antérieurs.	
4.1.2. Classement des vibrations.?	
4.1.3. Composition des échantillons.	
IV.2. Attribution des spectres obtenus.....	37
4.2.1. Vibration de déformation.	
4.2.2. Vibration de valence.	
4.2.3. Remarque sur l'attribution antérieure.	
4.2.4. Application de la règle de Teller-Redlich.	
IV.3. Influence de la température sur les vibrations de valen- ce de NH <sub>2</sub> D et NHD <sub>2</sub> .....	41
Conclusion.....	42

Chapitre V.

EVOLUTION DES FREQUENCES DES VIBRATIONS DE  
VALENCE DES AMMONIACS ORDINAIRE ET TRIDEU-  
TERIE EN FONCTION DE CELLES DES AMMONIACS  
MIXTES DANS DIFFERENTS ETATS PHYSIQUES.

Introduction.....	43
V.1. Hypothèse	
5.1.2. Différentes courbes construites.....	44
V.2. Cas de l'ammoniac trideutéérié.....	45
5.2.1. La vibration $\nu_3$	
5.2.2. Les vibrations $\nu_1$ et $2\nu_4$	
V.3. Cas de l'ammoniac ordinaire.....	47
5.3.1. La vibration $\nu_3$	
5.3.2. Les vibrations $\nu_1$ et $2\nu_4$ .	
Conclusion.....	49
<u>CONCLUSION</u> .....	50
BIBLIOGRAPHIE.....	52

