

376
N° d'ordre : 352

373
41

50376
1973
41

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

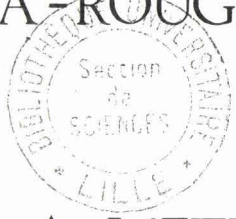
pour obtenir le titre de

DOCTEUR TROISIEME CYCLE
(MENTION CHIMIE STRUCTURALE)

par

Jean - Pierre HUVENNE

SPECTROMETRIE PAR TRANSFORMEE DE FOURIER EN INFRA-ROUGE LOINTAIN



CONTRIBUTION A L'ETUDE STRUCTURALE DES TETRACHLOROIODATES

Soutenu le 27 Janvier 1973, devant la COMMISSION D'EXAMEN

- | | |
|---------------|---------------|
| MM. J. HEUBEL | Président |
| M. DELHAYE | Examineur |
| P. LEGRAND | Examineur |
| G. FLEURY | Membre invité |

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit et
Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON,
CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM
DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme
LELONG, MM. LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE,
PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT de l'UNIVERSITE des SCIENCES et TECHNIQUES de LILLE

M. DEFRETIN René

Professeur de Biologie Marine,
Directeur de l'Institut de Biologie
Maritime et Régionale de Wimereux.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. BACCHUS Pierre	Astronomie
BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
BECART Maurice	Physique
BIAYS Pierre	Géographie
BLOCH Vincent	Psychophysiologie
BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
BONTE Antoine	Géologie Appliquée
BOUGHON Pierre	Mathématiques
BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
CELET Paul	Géologie
CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
CORSIN Pierre	Paléobotanique
DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
DEFRETIN René	Biologie Marine
DELATTRE Charles	Géologie Générale
DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
FAURE Robert	Mécanique
FOURET René	Physique
GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique
GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
GLACET Charles	Chimie Organique
GONTIER Gérard	Mécanique
GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
JOLY Robert	Biologie (Amiens)
Mme. LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
MM. LOMBARD Jacques	Sociologie
MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
POUZET Pierre	Informatique

Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
MM.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
	TRIDOT Gabriel	Chimie
	VAILLANT Jean	Mathématiques
	VIDAL Pierre	Automatique
	VIVIER Emile	Biologie Animale
	WERTHEIMER Raymond	Physique
	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

MM.	BOUISSET Simon	Physiologie Animale
	DELHAYE Michel	Chimie
	FLATRES Pierre	Géographie
	LEBRUN André	Electronique
	LINDER Robert	Botanique
	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
	PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
	PRUDHOMME Rémy	Droit et Sciences Economiques
	SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	BELLET Jean	Physique
	BILLARD Jean	Physique
	BOUARD Marcel	Botanique
	BOILLET Pierre	Physique
	DERCOURT Jean-Michel	Géologie
	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
	GRUSON Laurent	Mathématiques
	GUILBAULT Pierre	Biologie
	LACOSTE Louis	Biologie
	LANDAIS Jean	Chimie
	LEHMANN Daniel	Mathématiques
	LOUCHEUX Claude	Chimie
	MAES Serge	Physique
Mlle	MARQUET Simone	Mathématiques
MM.	MONTEL " "	Physique
	PANE Marius	I.E.E.A.
	PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

MM.	ADA Michel	Economie Politique
	ANDRE Charles	Sciences Economiques
	ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
	ANTOINE Philippe	Mathématiques
	AUBIN Thierry	Mathématiques
	BART André	Biologie
	BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
	BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques

MM.	BOILLY Bénéoni	Biologie
	BONNEMAN Jean-Louis	Biologie Végétale
	BONNOT Ernest	Biologie Végétale
	BOSCQ Denis	Mathématiques
	BRIDOUX Michel	Chimie
	BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
	CAPURON Alfred	Biologie Animale
	CARREZ Christian	I.E.E.A.
	CORDONNIER Vincent	Informatique
	CORTOIS Jean	Physique
	COULON Jean	I.E.E.A.
	DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
	DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
	DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
	DOUHKAN Jean-Claude	Physique
	DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
	DYMENT Arthur	Mathématiques
	ESCAIG Bertrand	Physique
	FONTAINE Jacques	Génie Electrique
	FRÖELICH Daniel	Sciences Appliquées
	GAMBLIN André	Géographie
	GOBLOT Rémi	Mathématiques
	GOSSELIN Gabriel	Sociologie
	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
	GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
	HERMAN Maurice	Physique
	JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Mlle	KOSMANN Yvette	Mathématiques
MM.	KREMBEL Jean	Chimie
	LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie
	LAURENT François	Automatique
	LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
Mlle	LEGRAND Denise	Mathématiques
Mlle	LEGRAND Solange	Mathématiques
Mme	LE...ANN Josiane	Mathématiques
MM.	LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
	LEROY Yves	Electronique
	LHENAFF René	Géographie
	LÖCQUENEUX Robert	Physique
	LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
Mme	MAILLET Monique	Sciences Economiques
MM.	MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
	MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
	MERIAUX Emile	Sciences de la Terre
	MESSELYN Jean	Physique
	MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
	PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
	PARSY Fernand	Mathématiques
	PECQUE Marcel	Chimie
	PERRÖT Michel	Chimie
	PERTUZON Emile	Biologie
	PONSOLLE Louis	Chimie
	POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
	RACZY Ladislas	Physique
Mlle.	RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
MM.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
	ROY Jean-Claude	Biologie
	SALMER Georges	Radio Electricité Electronique

MM. SEGUIER Guy
SIMON Michel
SLIWA Henri
SMET Pierre
SOMME Jean
Mlle SPIK Geneviève
MM. TOULOTTE Jean-Marc
TREANTON Jean-René
VANDORPE Bernard
VILETTE Michel
WATERLOT Michel
Me ZINN JUSTIN Nicole

Electronique
Psychologie
Chimie
Physique
Géographie
Chimie Biologie
Sciences Appliquées
Sciences Economiques et Sociales
Chimie Physique
Génie Mécanique
Géologie
Mathématiques

A Monsieur le Professeur HEUBEL

Hommage respectueux

A mes Parents,

témoignage de reconnaissance

A ma Femme,

témoignage d'affection

La forme traditionnelle de ces quelques lignes ne me permet pas d'exprimer pleinement la gratitude que je dois à Monsieur le Professeur HEUBEL. Je lui suis sincèrement reconnaissant de m'avoir permis de réaliser ce travail en m'accueillant dans son Laboratoire de Chimie Minérale de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE. Je suis heureux de l'occasion qui m'est donnée de le remercier pour la bienveillante attention et les nombreux encouragements qu'il m'a toujours prodigués et qui m'ont permis de surmonter les difficultés rencontrées.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur DELHAYE qui me fait l'honneur de juger cette thèse et qui m'a souvent manifesté de l'intérêt. Il m'a d'ailleurs permis de réaliser une part importante de ce travail en mettant à ma disposition l'appareillage de son Laboratoire de Spectroscopie Raman et en me faisant profiter de sa haute compétence.

Je suis sensible à l'attention que me porte Monsieur FLEURY, Professeur à l'Université du Droit et de la Santé de LILLE, qui a bien voulu se joindre aux Membres du Jury, en apportant au présent travail la caution de son autorité scientifique.

Monsieur LEGRAND, Docteur ès Sciences, m'a d'abord initié à la recherche et m'en a fait partager son goût profond par sa compétence et ses précieux enseignements. Je tiens à lui exprimer ma vive reconnaissance pour le soutien constant qu'il m'a manifesté. Qu'il me soit permis d'y joindre mes sentiments de déférente amitié.

Mes remerciements vont également à Madame REMY et Monsieur STRUYVE pour leur efficace collaboration lors de la mise au point des programmes et de l'exploitation des résultats au Centre Inter-Universitaire du Traitement de l'Information.

Je tiens aussi à remercier dans un hommage collectif tous mes Camarades du Laboratoire, Chercheurs et Techniciens, dont l'aide de tous les jours me fut précieuse. Je ne manquerai pas d'associer à cet hommage le Personnel du Laboratoire de Spectroscopie Raman.

Mademoiselle LHOYEZ a effectué l'impression de ce mémoire avec soin. Je l'en remercie vivement.

S O M M A I R E

	page
Introduction.....	1
Chapitre I : Mise en oeuvre de la technique interférométrique..	4
I . Techniques d'échantillonnage.....	5
II. Enregistrement de l'interférogramme.....	7
A. Stabilisation de la source.....	7
B. Transparence des matériaux utilisés.....	7
C. Choix de la séparatrice.....	8
D. Détermination des meilleures conditions expérimentales.....	11
III. Calcul du spectre.....	12
A. Transcodage et conservation des données.....	12
B. Transformée de Fourier.....	13
C. Calcul du rapport I/I_0	14
IV. Tests de fonctionnement.....	15
A. Vapeur d'eau.....	15
B. Chlorure de sodium.....	16
Chapitre II : Etude spectroscopique de l'ion ICl_4^-	18
I . Enregistrement des spectres.....	19
A. Spectroscopie Raman.....	19
B. Spectroscopie Infra-rouge.....	20
II. Attribution.....	23
III. Champ de forces de valence.....	26
IV. Discussion.....	31
Chapitre III : Le cristal de $CsICl_4$	34
I . Symétrie de la maille.....	36
A. Obtention de monocristaux.....	36
B. Mesure de la masse volumique à 25°C.....	37
C. Symétrie de la maille.....	38
D. Réseau cristallin.....	39
II. Vibrations du cristal de $CsICl_4$	39
A. Partie expérimentale.....	40
B. Résultats.....	40
C. Discussion.....	42
D. Modèle de la maille.....	47
E. Attribution.....	50

Chapitre IV : Synthèse et caractérisation de CsICl_4 - Extension à d'autres tétrachloroiodates.....	52
I . Le tétrachloroiodate de césium.....	53
A. Préparation.....	53
B. Caractérisation.....	53
C. Comportement de l'ion ICl_4^- en solution non aqueuse.....	56
II . Le tétrachloroiodate de nitrosyle.....	57
A. Préparation.....	57
B. Caractérisation du groupement tétrachloroiodate	58
1) Analyse thermogravimétrique.....	58
2) Spectroscopie Raman.....	60
III. Cas de l'aluminium.....	62
A. Réaction $\text{NOICl}_4 + \text{AlCl}_3$	62
B. Réaction $\text{AlCl}_3 + \text{I}_2 + \text{Cl}_2$	64
Conclusion.....	65
Bibliographie.....	68
Annexe théorique et technique	

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

Si les principes de l'interférométrie sont connus depuis le début du siècle par les travaux de MICHELSON (1891a, 1892a), l'utilisation de cette technique resta longtemps limitée à des domaines spectraux très restreints en raison de la mauvaise qualité des détecteurs de lumière et de la complexité des calculs. Ce n'est que vers 1950, avec l'apparition des ordinateurs que, dans des travaux de physique théorique (49a, 59a, 58a, 58b), furent mis en évidence les avantages de la spectrométrie par transformée de Fourier. L'application de cette méthode à la spectrochimie est donc très récente et rares sont encore les publications qui nous renseignent sur l'utilisation d'un tel spectromètre pour l'étude d'absorption en infra-rouge lointain. Il a donc fallu, entreprendre notre travail par une synthèse de données bibliographiques purement physiques concernant les principes théoriques de la technique. En outre, un effort particulier d'adaptation a été

nécessaire pour nous familiariser à la pratique de cette méthode, tout en rendant l'appareil opérationnel.

Le "Fourier Spec 2000 Coderg" est capable d'explorer, grâce à la série de séparatrices dont il est pourvu, un domaine spectral allant de 1 000 à 10 cm^{-1} ; cela nous permet de résoudre de nombreux problèmes et, principalement en Chimie Minérale, ceux posés par les modes internes déplacés vers les basses fréquences par la présence d'atomes lourds, ainsi que par les vibrations externes sur les échantillons solides. Les spectres de rotation pure des gaz, à haute résolution, constituent également un sujet d'un grand intérêt. Cependant, les préoccupations actuelles du laboratoire, surtout axées sur les composés minéraux solides, font que nous n'avons pas encore exploré cette voie.

Nous avons ainsi choisi l'étude des spectres d'absorption de l'ion tétrachloroiodate ICl_4^- dans le sel de césium. Pour ce groupement centrosymétrique, la règle de mutuelle exclusion rend encore plus nécessaire la mise en évidence des modes actifs en infra-rouge.

Les trois fréquences Raman ont été observées par STAMMREICH (60a). Par contre, PERSON et collaborateurs n'ont signalé qu'une seule raie sur les trois attendues en infra-rouge (61a). Nous avons pu confirmer ce résultat et mettre en évidence les deux autres modes actifs, ce qui nous a permis de proposer une attribution de tous les mouvements de l'ion ICl_4^- , d'améliorer la connaissance du champ de forces dans le cadre du C.F.V.G. et de comparer ces résultats à ceux déjà obtenus pour d'autres combinaisons AB_4 de même symétrie.

Ces résultats obtenus sur l'ion "isolé" ont été complétés par une étude du tétrachloroiodate de césium replacé dans son site cristallographique. La diffraction des rayons X par les méthodes de Laue et de

Weissenberg permet seulement dans ce cas de sélectionner un petit nombre de groupes d'espace possibles. L'indétermination qui subsiste est levée au moyen de la spectroscopie Raman par la mesure des taux de dépolarisation des raies sur monocristal et l'évolution des spectres en fonction de la température.

En ce qui concerne la chimie des combinaisons interhalogénées et en particulier celle des tétrachloroiodates, la littérature se réfère à des travaux souvent anciens et pour le moins confus. Dans ce travail, nous avons essayé de clarifier certaines propriétés en utilisant le sel de césium et d'étendre la série à de nouveaux cations.

Si nous rassemblons, sous forme annexe, en fin de mémoire, les bases théoriques de la spectrométrie par transformée de Fourier, le plan de l'exposé est le suivant :

- . Mise en oeuvre de la technique interférométrique (Chap.I).
- . Etude spectroscopique de l'ion ICl_4^- (Chap.II).
- . Le cristal de CsICl_4 (Chap.III).
- . Synthèse et caractérisation de CsICl_4 . Extension à d'autres tétrachloroiodates (Chap. IV).

Enfin, dans la conclusion, nous rassemblons nos résultats et envisageons la continuation de ce travail.

Chapitre I

MISE EN OEUVRE DE LA TECHNIQUE INTERFEROMETRIQUE

L'originalité de l'interférométrie par rapport aux autres techniques spectroscopiques mériterait que ce chapitre comporte, dans une première partie, une étude théorique (71a). Bien que celle-ci soit primordiale pour une bonne compréhension de ce que peut apporter, pour le chimiste, la spectrométrie par transformée de Fourier et sans vouloir en atténuer l'importance, nous avons préféré déplacer cette partie en fin de mémoire en raison de son caractère mathématique qui risquait de rompre l'homogénéité de l'exposé. Nous y adjoignons une description de l'appareil utilisé.

En ce qui concerne l'aspect purement expérimental, la mise en route de cette technique récente a fait apparaître quelques problèmes que nous nous sommes efforcés de résoudre. Afin d'en rendre compte dans ce chapitre, nous suivrons, étape par étape, le déroulement d'une manipulation, de la préparation de l'échantillon jusqu'à l'obtention du spectre en mettant en évidence les précautions à prendre et les limites de la méthode.

I. - TECHNIQUES D'ECHANTILLONNAGE . -

La gamme de fréquence étudiée, nécessite de trouver un support transparent dans cette zone. Mais, c'est surtout le problème du travail sous vide qui apporte la plus grande différence avec l'échantillonnage habituel de l'infra-rouge moyen.

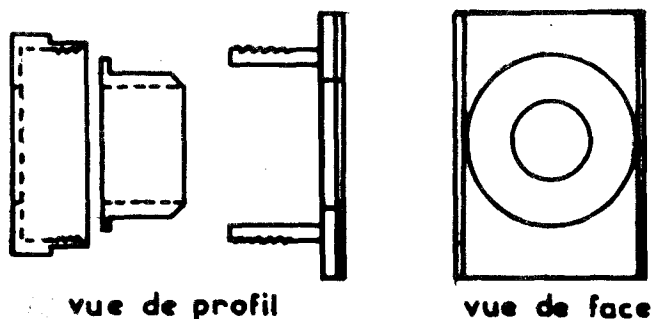
L'étude de la transparence du matériau avec lequel nous allons confectionner les faces de la cellule, montre que polyéthylène, téflon, silicium, peuvent convenir (68a). Nous avons jusqu'à présent utilisé le polyéthylène pur, haute densité, basse pression qui ne présente, dans l'infra-rouge lointain, qu'une seule raie à 72 cm^{-1} , ce qui est d'autant plus justifié que le même matériau est utilisé pour protéger le détecteur de Golay.

Pour les liquides, nous disposons de cellules moulées "Beckman" de trajet optique de 1 mm. Nous pouvons ainsi réaliser l'étude d'échantillons liquides ou de solutions en veillant dans ce cas à la transparence du solvant. Certaines publications récentes sur les spectres d'absorption de solvants organiques (64a), ont guidé notre choix.

Les solides peuvent être étudiés sous forme de pastilles ou de suspensions dans le nujol, support transparent dans cette gamme de fréquence. Le pastillage dans une poudre de polyéthylène élimine tous les ennuis consécutifs au vide, mais la difficulté pour homogénéiser suffisamment le mélange fait que nous avons abandonné cette méthode au profit des suspensions dans le nujol qui semblent permettre une meilleure répartition du produit.

Pourtant, cette technique d'échantillonnage a nécessité l'usinage d'une cellule étanche représentée par la figure 1, nécessaire pour

diminuer les effets du vide sur la suspension, ceux-ci se traduisant, avec les cellules classiques, par une séparation des phases liquide et solide en cours de manipulation.



**CELLULE POUR ECHANTILLON
SOLIDE
FIG. 17**

L'échantillon est ensuite placé dans le spectromètre où nous faisons le vide afin de diminuer au maximum l'absorption due aux composants de l'atmosphère. Le vide obtenu avec une pompe à palettes, après quelques minutes de stabilisation est suffisant pour les enregistrements à température ambiante.

Par contre, il nous est encore impossible, malgré l'adjonction d'une pompe à vapeur de mercure, d'obtenir dans l'enceinte trop volumineuse un vide suffisant ($< 10^{-2}$ torr) évitant le givrage, lors du refroidissement à très basse température de l'échantillon. L'installation d'une enceinte hermétique isolant celui-ci doit nous permettre de résoudre cette difficulté dans la mesure où le matériau utilisé est suffisamment transparent.

II. - ENREGISTREMENT DE L'INTERFEROGRAMME . -

A. Stabilisation de la source :

L'étude théorique de l'interférométrie montre que le calcul du spectre se fait à partir de toutes les données de l'interférogramme. Il faudra donc absolument éviter toute perturbation durant l'enregistrement. Il apparaît ici une différence fondamentale avec la spectrométrie dispersive où une légère modification des conditions expérimentales à un instant donné ne perturbe que la zone spectrale qui est analysée à cet instant précis. Dans la méthode par transformée de Fourier, c'est la totalité du spectre qui est affectée par une variation, quelle qu'elle soit la durée.

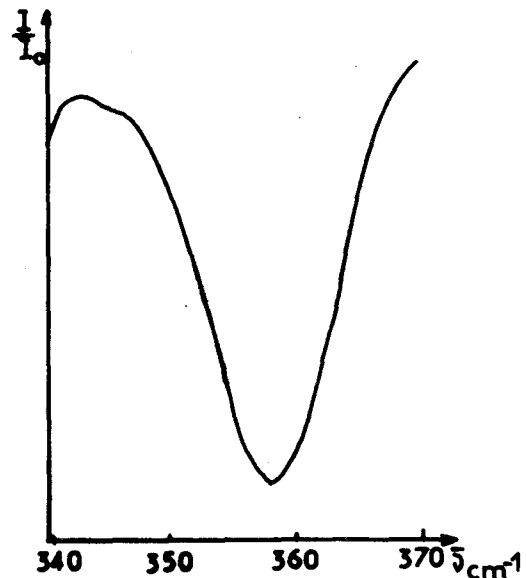
Un effort doit donc être apporté pour stabiliser efficacement l'émission de la source, ce qui nous a conduit à utiliser une lampe à arc stabilisé.

B. Transparence des matériaux utilisés :

De la source au détecteur, le rayonnement lumineux traverse outre l'échantillon, différentes fenêtres qui, si elles ne sont pas parfaitement adaptées, absorbent de l'énergie.

La membrane de TPX tendue entre les deux compartiments ne présente qu'une très faible bande d'absorption centrée sur 358 cm^{-1} (Fig.2) et ne semble pas devoir gêner nos travaux.

Par contre, la lentille de polyéthylène noir,



Absorption du TPX

FIG.2

qui précède le détecteur de Golay absorbe très fortement les radiations de nombre d'onde compris entre 270 et 330 cm^{-1} . Ce phénomène ne peut être attribué au polyéthylène lui-même, mais est certainement dû à un additif nécessaire à la préparation de la pastille.

Différents échantillons ont été testés sur un spectromètre PE 457 (Fig.3). La pastille la plus transparente dont nous disposons actuellement, est encore bien imparfaite pour des investigations précises dans la région de 300 cm^{-1} .

C. Choix de la séparatrice:

Une étude théorique des variations de l'énergie sortant de l'interféromètre en fonction de l'épaisseur de la séparatrice est faite en annexe. Les spectres de lampe obtenus avec les différentes épaisseurs dont nous disposons (3,5 μ - 6 μ - 12 μ - 25 μ - 50 μ) vérifient les résultats théoriques (Fig.4). Ils montrent combien est nécessaire le changement de séparatrices pour disposer constamment d'une énergie incidente suffisante, lors de l'étude d'un échantillon.

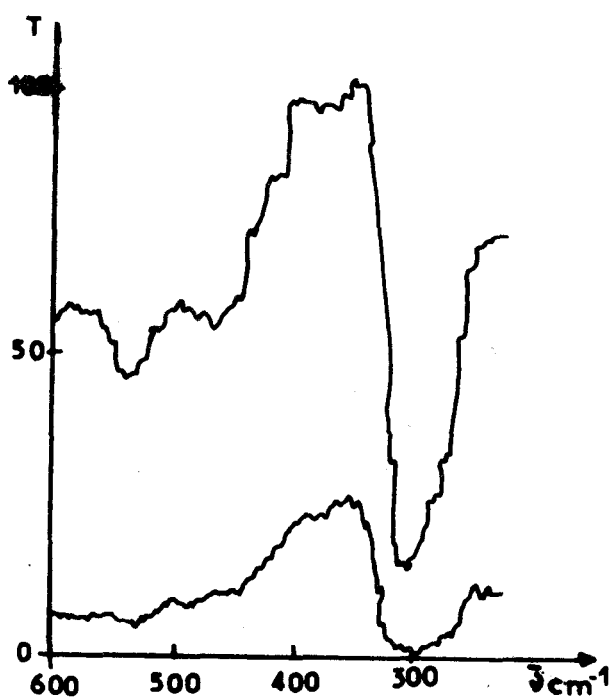
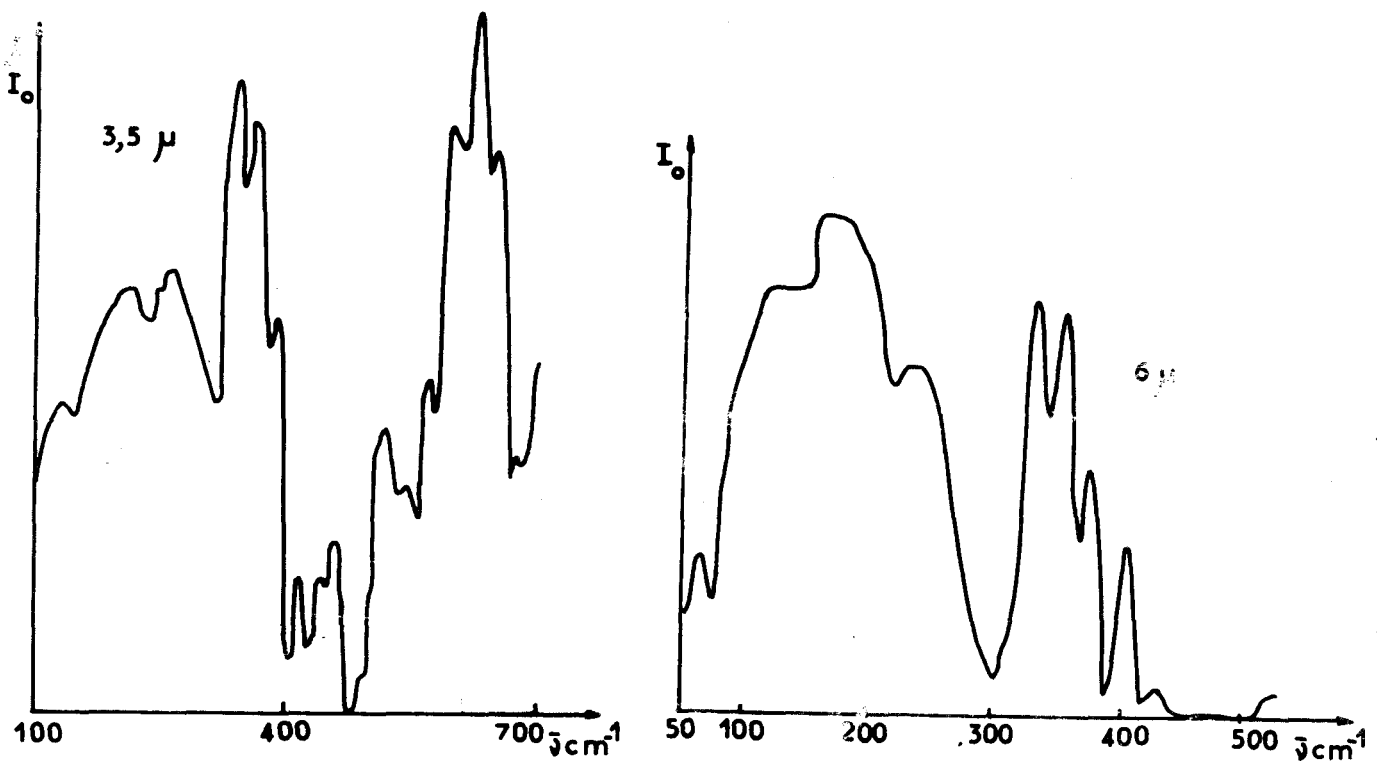
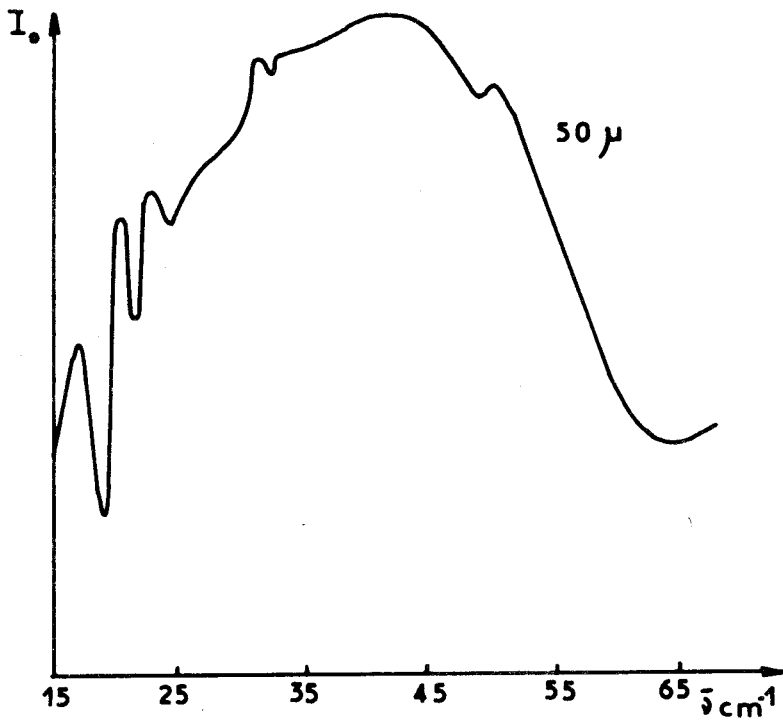
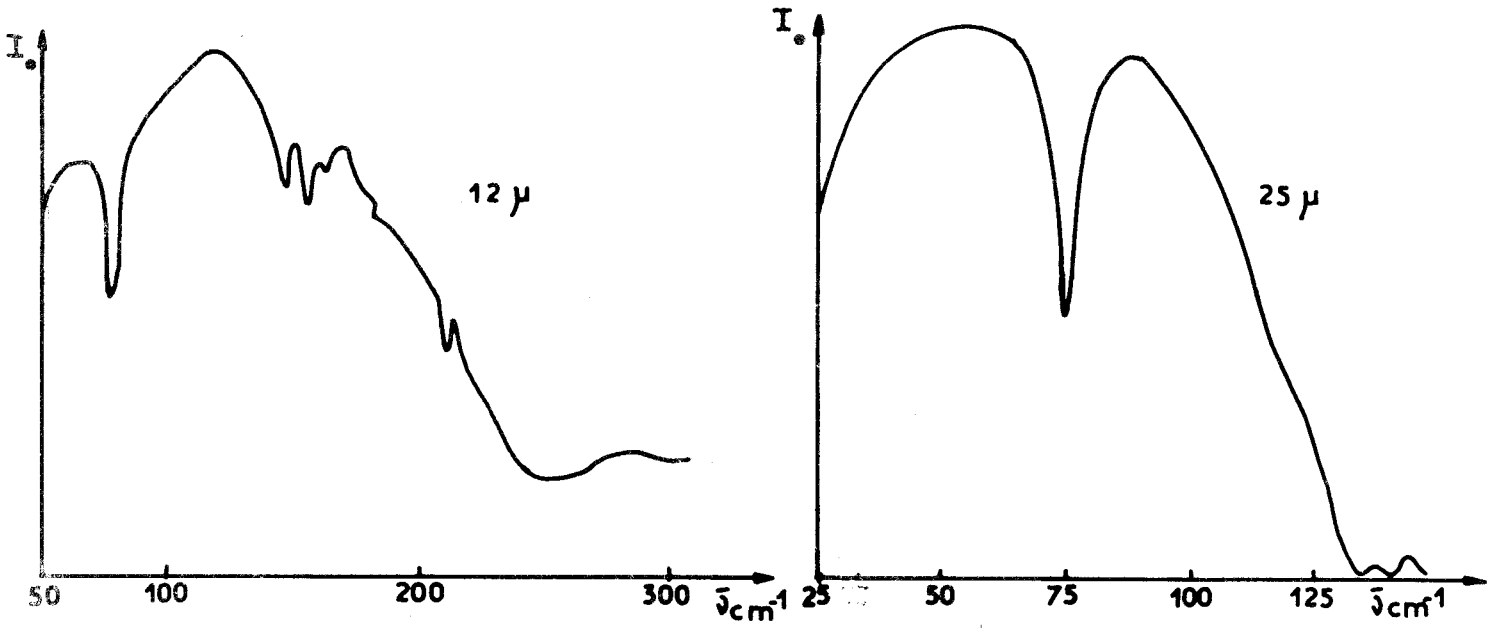


FIG:3
Spectres des pastilles de polyéthylène noir.

Bien que cette substitution soit d'un maniement très simple, elle nécessite toujours un nouveau réglage de la symétrie de l'interférogramme. Ceci se fait en modifiant la position du miroir fixe dans le but d'obtenir le signal maximum à la différence de marche nulle. La plus grande valeur possible correspond à une parfaite identité entre les deux bras de l'interférogramme. Cette manipulation est assez longue, aussi est-il préférable de grouper les essais sur une même séparatrice pour éviter des changements trop fréquents.





Spectres de lampe obtenus
avec différentes séparatrices

FIG. 4



D. Détermination des meilleures conditions expérimentales :

Avant d'enregistrer le spectre, ou plus exactement de perforer les valeurs de l'interférogramme sur bande, il faut procéder, comme sur chaque spectromètre, au réglage de la partie électronique de l'appareil.

Nous avons la possibilité de modifier différents facteurs tels que le gain, la constante de temps, la vitesse de déplacement du miroir, l'intervalle d'échantillonnage. Mais cette mise au point, tout à fait commune en spectrométrie dispersive, est rendue plus difficile puisque nous n'avons aucune visualisation du résultat.

Un seul élément est capable de nous indiquer si les conditions sont satisfaisantes ; il s'agit de l'interférogramme lui-même. Bien que celui-ci ne puisse nous renseigner sur la nature du spectre que nous recherchons, son enregistrement permet de comparer le bruit au signal. Les intensités relatives des rapports signal/bruit d'un enregistrement à un autre étant conservées dans les spectres correspondants, nous pouvons intuitivement savoir si le spectre sera convenable ou trop bruyant. C'est donc à partir de cet interférogramme que nous recherchons les conditions optimales.

Quant aux choix de la vitesse et de l'intervalle d'échantillonnage, nous sommes limités par la nature mécanique de la sortie des données expérimentales. Les impulsions fournies aux électroaimants de la perforatrice doivent être suffisamment espacées dans le temps afin que les manoeuvres de déplacement de papier qui y sont associées, puissent se réaliser. De ce fait, il est évident que parmi les dix vitesses possibles de déplacement du miroir, seules les cinq premières

(de 40μ à 800μ par minute) sont compatibles avec les intervalles d'échantillonnage permis par la règle de Moiré (5, 10 ou 20μ). Une seconde semble être le temps minimum de chaque information.

Un système de sortie de données plus élaboré (du type bande magnétique) permettrait des vitesses de déplacement plus rapides, bien qu'il faille toujours se soucier de la relation de cette vitesse avec la constante de temps afin que l'électronique soit capable de suivre les variations de l'interférogramme, celles-ci étant très abondantes près de la différence de marche nulle.

III. - CALCUL DU SPECTRE . -

Avant de pouvoir calculer la transformée de Fourier, il est nécessaire de rendre utilisable par l'ordinateur, les données inscrites sur la bande.

A. Transcodage et conservation des données :

A partir du code dans lequel travaille la perforatrice, un programme a été conçu au Centre de Calcul de l'Université pour transformer les informations dans le langage-machine utilisé sur l'ordinateur BULL M 40. La figure 5 permet de rétablir dans notre système de numération décimale, ces perforations exprimées dans le système binaire.

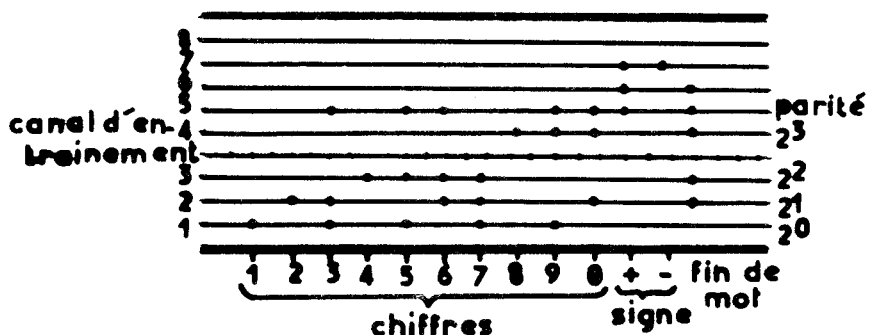


FIG. 5

Le transcodage des informations n'étant pas toujours immédiatement suivi de l'exploitation, il est nécessaire de mémoriser les données, soit par perforation de cartes, soit par enregistrement sur bandes magnétiques. Nous avons choisi la seconde solution, les risques de détérioration étant moindres pour une bande que pour une carte perforée. Les données ainsi mises en mémoire peuvent d'ailleurs servir de référence dans des exploitations futures.

B. Transformée de Fourier :

Le programme de calcul fourni par le constructeur est conçu dans le langage FORTRAN, mais l'ordinateur M 40, sur lequel sont réalisées les exploitations, étant pourvu d'un compilateur ALGOL beaucoup plus performant, il fut nécessaire d'établir préalablement une traduction. Celle-ci a d'ailleurs permis l'adaptation de certains points particuliers qui n'étaient pas tout à fait satisfaisants dans le programme général dont nous disposions. En particulier, la dimension des tableaux de données, limitant le nombre d'informations, n'était

pas en accord avec les possibilités de résolution de notre interféromètre. La limite actuellement fixée est de 5 000 points d'échantillonnage. Si l'intervalle est de 20μ , la résolution théorique est de l'ordre de $0,1 \text{ cm}^{-1}$, ce qui est amplement suffisant pour les recherches faites sur solides ou liquides.

Il faut aussi se soucier, lors d'une exploitation, du temps qui sera nécessaire au calcul. Celui-ci est à la fois fonction du nombre de valeurs fournies au calculateur et du nombre de points du spectre qu'il faut calculer.

La sortie des résultats se fait sur imprimante sous forme d'un tableau de mesures et d'une représentation point par point de la courbe $I = f(\bar{\nu})$. Une recherche préalable des échelles est assurée par un sous-programme. Le choix sur l'axe des abscisses dépend de la gamme spectrale demandée lors du calcul; celui sur l'axe des ordonnées se fait à partir des résultats obtenus, par cadrage entre les deux points extrêmes.

C. Calcul du rapport I/I_0 :

L'appareil nous donne la possibilité d'établir un spectre de référence et un spectre d'échantillon ; il semble, à première vue, intéressant de les comparer en calculant le rapport des intensités transmises dans chaque cas.

En effet, dans ce rapport, les bandes d'absorption présentes dans les deux spectres, donc non attribuables à l'échantillon, disparaissent. Nous retrouvons les avantages du double faisceau, mais l'exploitation de ce rapport doit se faire avec beaucoup de précautions.

En effet, d'une part, pour que le résultat soit valable, les conditions des deux enregistrements doivent être les mêmes, ce qui n'est pas toujours vérifié. D'autre part, en recherchant l'élimination d'une bande d'absorption due à l'appareillage, nous faisons le rapport de deux transmissions qui sont faibles et le quotient de ces deux quantités voisines de zéro est souvent aberrant, ou tout au moins très fluctuant dans la zone correspondante. Cet inconvénient fait perdre à la méthode quelque peu de sa fiabilité.

En effet, la présence de points parasites provoque, de la part de l'ordinateur, le choix d'une échelle d'ordonnée très grande et, de ce fait, un écrasement de tous les autres points sur une droite. Dans ce cas extrême, la courbe est inutilisable et même, si celle-ci reste exploitable, il ne faut accorder que peu de crédit aux résultats qu'elle donne.

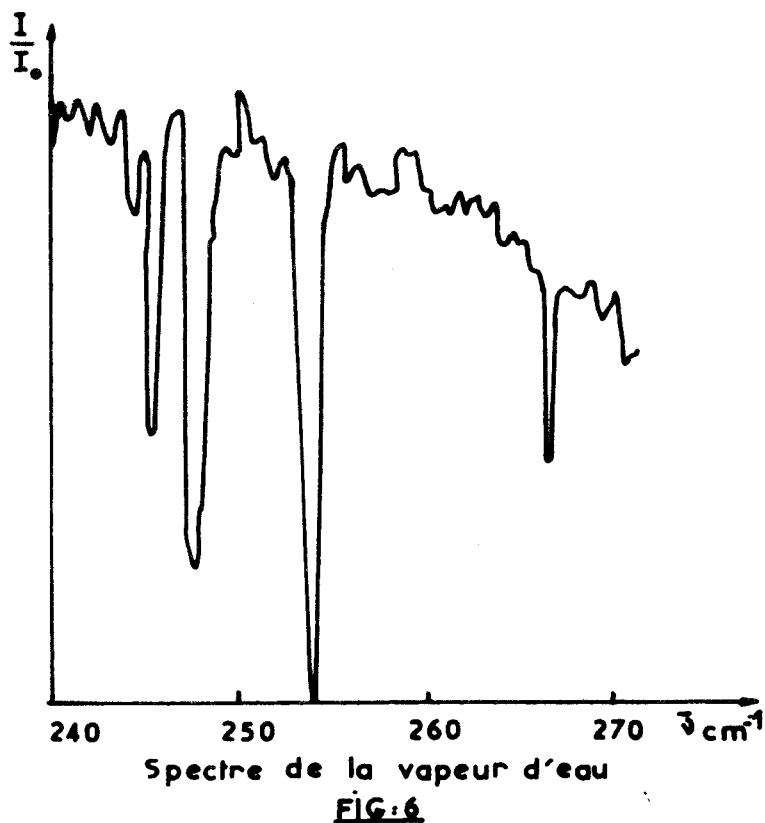
IV. - TEST DE FONCTIONNEMENT . -

Afin de s'assurer de l'état de marche de l'appareillage et de celui des différents programmes de calcul numérique, nous avons réalisé deux spectres déjà étudiés, ce qui permettait de nous appuyer sur de nombreuses références bibliographiques.

A. Vapeur d'eau :

Ne posant aucun problème d'échantillonnage, ce test nous a permis de juger notre appareillage dans une étude de transmission à haute résolution. Nous avons choisi une limite théorique de $0,2 \text{ cm}^{-1}$ entre 240 et 270 cm^{-1} avec la séparatrice de 6μ qui produit dans cette zone le maximum d'énergie.

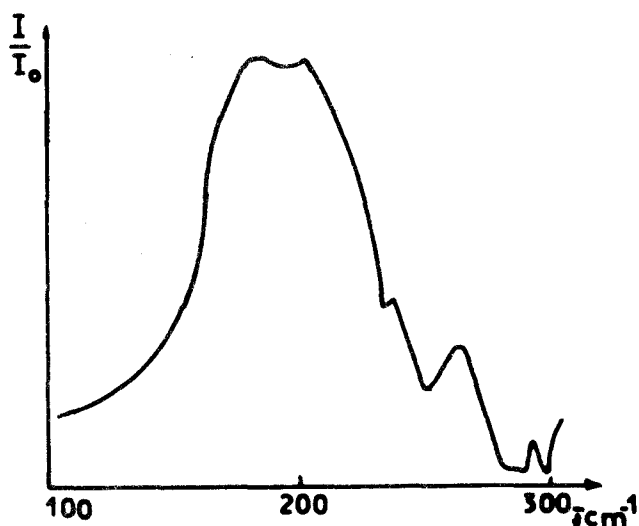
Le spectre reproduit à la figure 6 permet de pointer quatre raies intenses aux fréquences de 245,4 - 247,9 - 253,9 - 266,2 cm^{-1} , ce qui est en accord avec les fréquences observées par LEVY (70a). Ceci démontre un parfait étalonnage en fréquence du spectromètre.



B. Chlorure de sodium :

Nous avons voulu nous assurer de l'autre possibilité de travail avec l'appareil : les mesures de réflexion. Un monocristal de chlorure de sodium nous a servi d'échantillon et nous avons obtenu le spectre représenté par la figure 7. Dans ce cas, nous avons choisi une résolution moindre (2 cm^{-1}) puisque l'allure de la courbe ne nécessite pas un spectre particulièrement affiné. Une nouvelle

fois, la comparaison avec la littérature (70b) a confirmé le bon fonctionnement de notre interféromètre.



Spectre du chlorure de sodium
(par réflexion)
FIG:7

L'aspect satisfaisant de ces deux tests a permis de conclure cette période de mise en oeuvre et d'entreprendre l'étude en infrarouge lointain de l'ion tétrachloroiodate ICl_4^- .

-00000-



Chapitre II

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE L'ION ICl_4^-

L'ion ICl_4^- est généralement inclus dans le groupe des molécules planes carrées de type AB_4 qui possèdent la symétrie D_{4h} (38a). Pour tous ces groupements, la présence d'un centre d'inversion, confondu avec l'atome central A, entraîne l'exclusion mutuelle de l'activité en absorption ou en diffusion, des modes de vibration. Aux neuf degrés de liberté, nous attribuons les espèces A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} (actives en Raman), A_{2u} , 2 E_u (actives en infra-rouge), B_{2u} (inactive).

Si les spectres Raman furent rapidement publiés (60a) pour $A = Pt, Au$ ou I et $B = Cl$ ou Br , la présence d'atomes lourds a retardé l'étude en infra-rouge.

Ce sont d'abord les cas où $A = Pt, Pd, Au$, qui ont fait l'objet de mesures en absorption et de premiers essais d'élaboration de champs de forces (64b, 66a, 67a, 64c). Les résultats expérimentaux repris par certains auteurs (71b, 67b) ont abouti à la structure du champ de valence des ions PtX_4^{2-} , PdX_4^{2-} et AuX_4^- ($X = Cl, Br, I$).

En ce qui concerne l'ion ICl_4^- , l'étude infra-rouge faite par PERSON (61a), et limitée à un domaine supérieur à 170 cm^{-1} , ne met en évidence qu'une seule raie sur les trois attendues. De ce fait, les tentatives de détermination de champ de forces sur cet ion demeurent très approximatives.

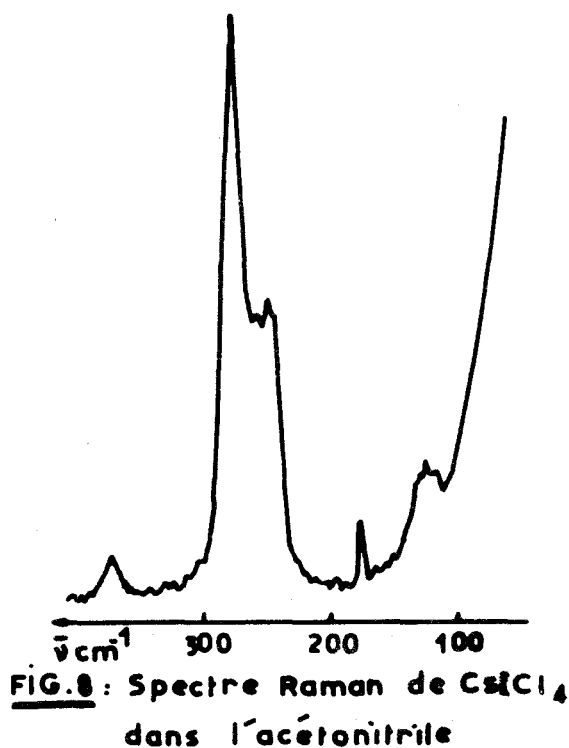
Dans ce chapitre, l'obtention des trois fréquences infra-rouge (72a) nous permet d'améliorer la connaissance des constantes d'interaction dans le CFVG et de comparer, aux autres complexes de même symétrie, le comportement de l'ion ICl_4^- .

I. - ENREGISTREMENT DES SPECTRES . -

La préparation du tétrachloroiodate de césium est détaillée dans le chapitre IV, où nous reportons également les caractéristiques chimiques qui nous permettent de juger du degré de pureté du solide obtenu. La recherche des vibrations internes a été faite dans un premier temps, sur des solutions, afin de bien différencier, malgré leur basse fréquence, ces modes de ceux dus au réseau cristallin.

A. Spectroscopie Raman :

Le solvant est, dans ce cas, l'acétonitrile qui ne présente aucune raie de diffusion en dessous de 300 cm^{-1} . L'enregistrement est fait sur un spectrophotomètre "CODERG PH.1", équipé d'un laser OIP, He-Ne 181 E. Nous avons confirmé les résultats de STAMMREICH et FORNERIS (60a) en mesurant trois nombres d'onde peu différents de ceux proposés par ces auteurs.



Nous avons préféré nos résultats ($\nu_1 = 284 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_2 = 256 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_4 = 127 \text{ cm}^{-1}$) pour la suite du calcul, en raison des meilleures performances de l'appareillage que nous avons utilisé.

B. Spectroscopie Infra-Rouge :

Il a fallu commencer cette étude par la recherche d'un solvant au moins partiellement transparent dans l'infrarouge lointain et où les concentrations en CsICl₄ peuvent dépasser 0,1 M. Le nitrobenzène semble, à notre avis, le plus favorable, mais l'existence de larges bandes d'absorption dans son spectre nécessite l'emploi d'autres solvants tels que nitrométhane et acétonitrile. Parallèlement, nous avons étudié CsICl₄ à l'état solide sous forme de suspensions dans le nujol.

Les fréquences que nous avons relevées sur les spectres obtenus (Fig.9 et 10) dans les différents cas d'échantillonnage sont reportées dans le tableau IIa.

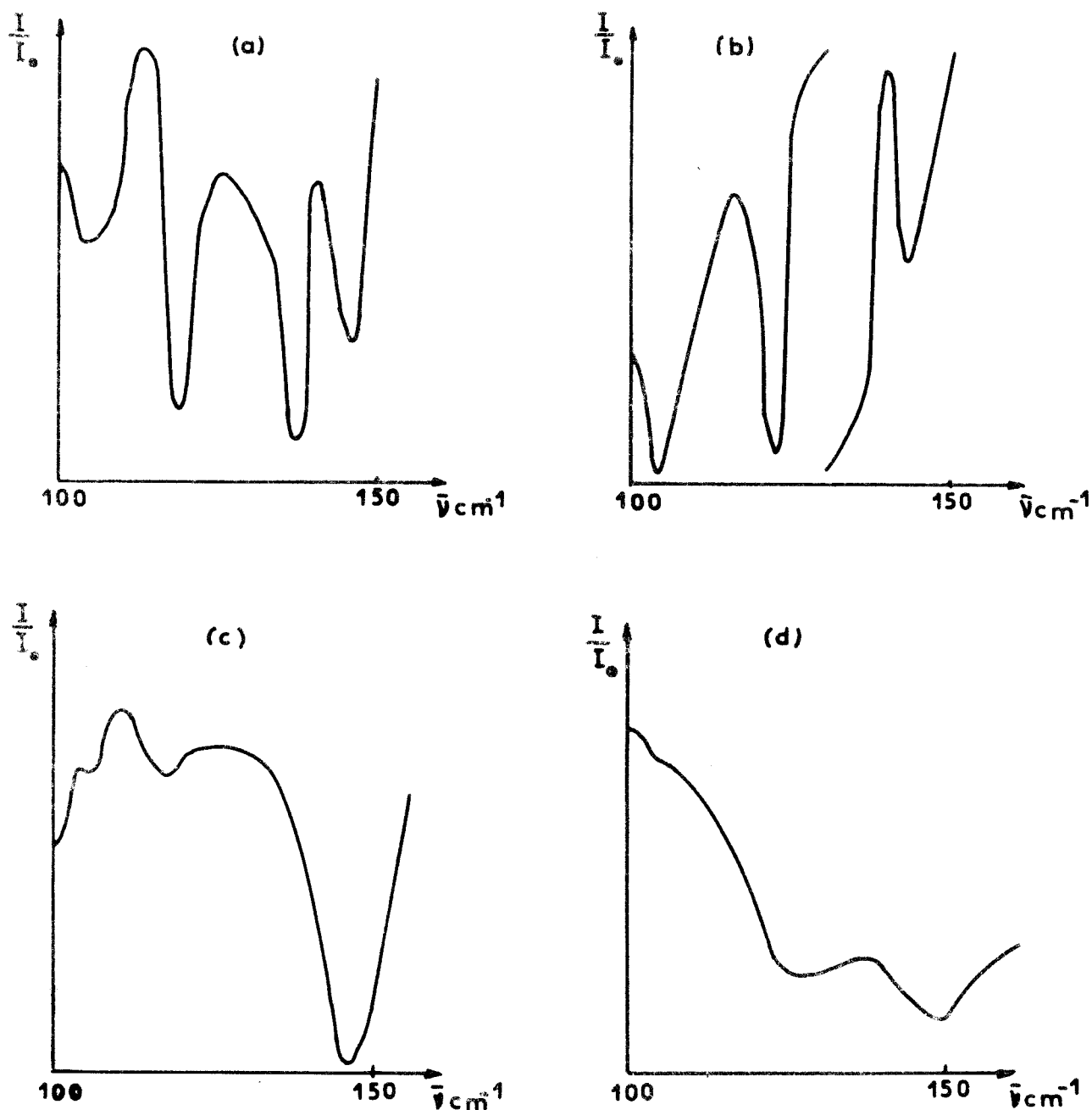


FIG. 9 :

Spectres d'absorption de ICl_4

en solution dans CH_3NO_2 (a)
 " CH_3CN (b)
 " $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (c)
 solide dans le nujol (d)
 (séparatrice: 12μ , rés: 2 cm^{-1})



L'aspect reproductible des mesures à travers les différentes techniques d'échantillonnage nous permet de sélectionner cinq raies à 104, 120, 146, 259 et 286 cm^{-1} . Comme le montrent les représentations des spectres (Fig.9 et 10), aux deux nombres d'onde extrêmes, correspondent des bandes diffuses de faible intensité.

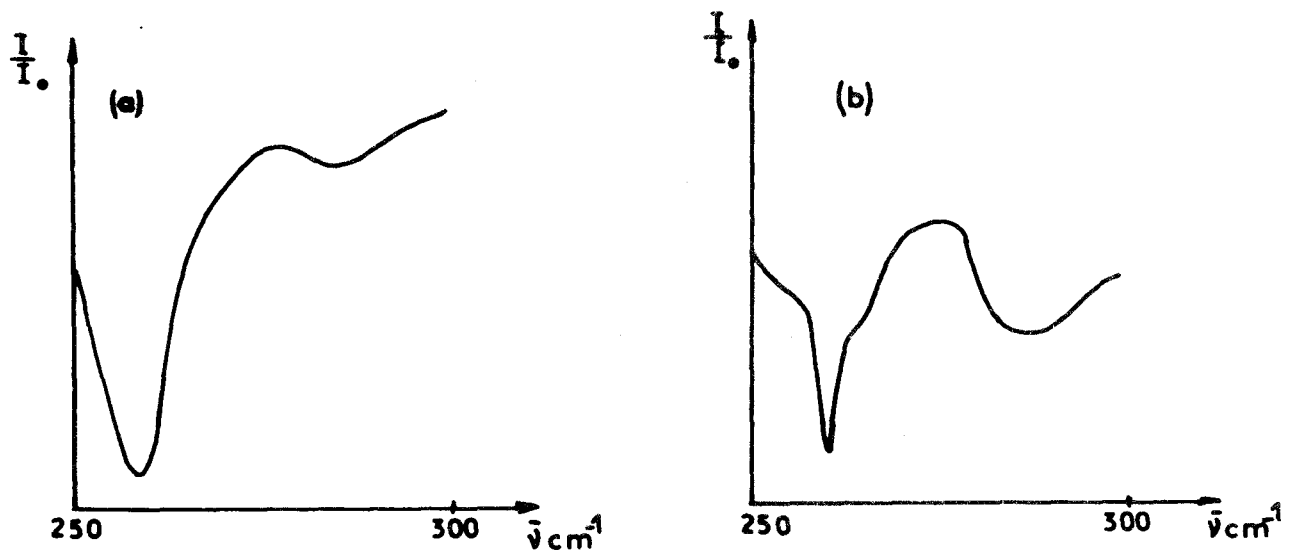


FIG.10 Spectres d'absorption de ICl_4^- en solution dans $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (a)
" " CH_3NO_2 (b)
(Séparatrice 6μ ; Rés.: 2cm^{-1})

SOLUTIONS			CsICl ₄ solide
CH ₃ NO ₂	CH ₃ CN	C ₆ H ₅ NO ₂	
-	-	-	50 F
104 m	104 F	106 ep	-
119 F	122 F	118 m	128 F
137 F	-	-	-
146 F	143 F	146 TF	148 F
-	-	223 m	-
260 F		259 F	258 F
286 f		286 m	-

T = très ; F = fort ; m = moyenne ; f = faible ; ep = épaulement

TABLEAU II.a - Nombres d'onde observés (cm⁻¹) en infra-rouge pour l'ion ICl₄⁻ dans le sel de césium

II . - ATTRIBUTION . -

Nos résultats expérimentaux font donc apparaître cinq raies au lieu de trois attendues. Si nous ne pouvons actuellement justifier l'absorption à 104 cm⁻¹, la coïncidence de la raie à 286 cm⁻¹ avec le mode A_{1g} (284 cm⁻¹) peut par contre laisser supposer une levée d'interdiction. Le fait que la règle de mutuelle exclusion ne soit plus respectée peut s'interpréter par une légère déformation du plan de la molécule. D'ailleurs, de nombreux travaux signalent l'apparition de raies interdites due à des modifications de la géométrie moléculaire en phase liquide. C'est le cas, par exemple, de certains halogénures de bore (71c).

Parmi les trois fréquences que nous retenons (120, 146, 259 cm^{-1}) nous attribuons à la valeur la plus élevée le mode de vibration de valence $\nu_6(E_u)$. Quant aux deux déformations, les résultats antérieurs (tableau II b) sur d'autres chlorures de même symétrie (64b, 66a, 67a) sont tous en accord avec l'inégalité :

$$\nu_7(E_u) > \nu_3(A_{2u})$$

L'attribution qui en résulte pour ICl_4^- est reportée dans ce même tableau.

K_2PtCl_4 (64b)	K_2PdCl_4 (66a)	KAuCl_4 (67a)	ICl_4^- nos résultats	Attributions	Mouvements*
321	336	356	259	$\nu_6(E_u)$	$\nu_d(\text{XCl})$
191	193	179	146	$\nu_7(E_u)$	$\delta_d(\text{ClXCl})$
168	(170)	151	120	$\nu_3(A_{2u})$	π

* Les notations sont celles utilisées par NAKAMOTO (70c).

TABLEAU II b - Attribution des nombres d'onde d'absorption (cm^{-1})
pour différents chlorures de type AB_4

Parmi les fréquences non reproductibles qui figurent dans le tableau IIa, il convient de signaler celle à 223 cm^{-1} observée pour la solution dans le nitrobenzène. L'étude du spectre de CsICl_2 montre que cette absorption est attribuable à une vibration infra-rouge de ICl_2^- (Fig.11).

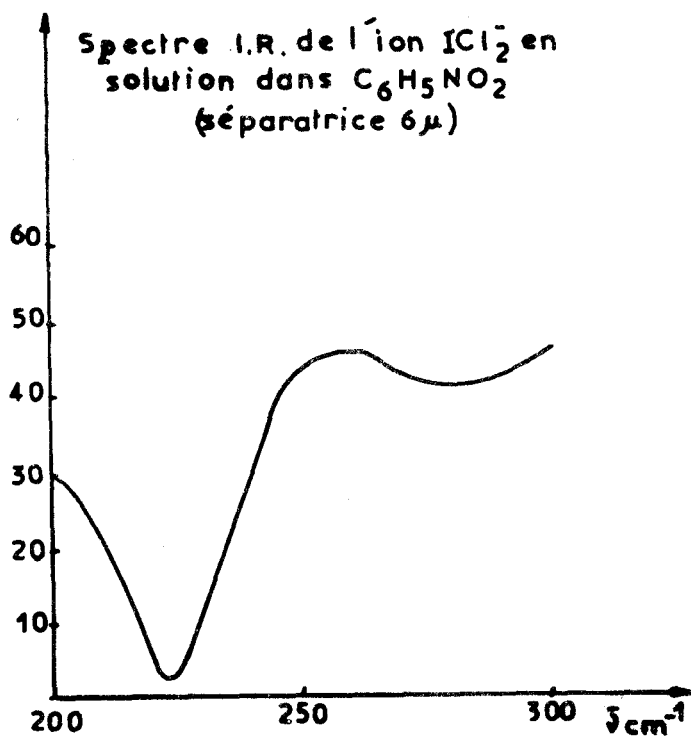
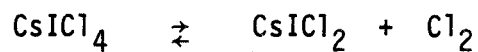


FIG. 11

PERSON et Coll. (61a) ont également enregistré cette raie, même dans des échantillons solides et expliquent la présence de dichloriodate par la réaction de dissociation :



L'étude de cet équilibre qui, à notre avis, a lieu uniquement en solution, sera envisagée dans le chapitre IV.

Enfin, nous attribuons à un mode de réseau, l'absorption observée à 50 cm^{-1} dans le spectre d'échantillon solide.

III. - CHAMP DE FORCES DE VALENCE . -

Si on considère une molécule à N atomes comme un système mécanique de N points pesants, reliés entre-eux par des forces, il est possible de caractériser ce système par deux fonctions essentielles : l'énergie cinétique et l'énergie potentielle.

Les matrices formées par les coefficients de chacune de ces fonctions vérifient l'équation séculaire de WILSON (55a).

$$|GF - EA| = 0$$

où :

- G est l'inverse de la matrice énergie cinétique,
- F la matrice énergie potentielle dont les éléments sont les constantes de force de la molécule,
- E la matrice unité,
- A une matrice diagonale qui contient les valeurs propres λ_i reliées aux nombres d'onde des vibrations normales suivant :

$$\lambda_i = 4\pi^2 C^2 \nu_i^2$$

La détermination des éléments de la matrice G est aisée, puisque cette matrice ne dépend que de la géométrie moléculaire, c'est-à-dire des distances entre atomes et des masses de ceux-ci. Les éléments λ_i peuvent être évalués à partir des mesures expérimentales de nombres d'onde. Il est donc possible d'obtenir mathématiquement les éléments de la matrice F en résolvant l'équation séculaire.

Dans le système des coordonnées de symétrie, cette entreprise est facilitée puisque F et G sont factorisables et dans ce cas, l'équation peut s'écrire :

$$|FG - E\Lambda| = \prod_i |G_{ii} F_{ii} - E\lambda_i| = 0$$

Pour les cinq modes indépendants, A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} , A_{2u} , B_{2u} , dénombrés dans l'hypothèse d'une symétrie D_{4h} , les sous-matrices G_{ii} et F_{ii} obtenues, après factorisation, sont de dimensions 1×1 et il suffit d'écrire :

$$F_{ii} = \frac{\lambda_i}{G_{ii}}$$

Quant aux deux coordonnées dépendantes d'espèce E_u , la factorisation fait apparaître des sous-matrices de dimensions 2×2 . Il faut dans ce cas calculer trois constantes F reliées aux éléments G , par l'équation du second degré :

$$G_{ii} F_{ii}^2 + 2 G_{12} F_{12} F_{ii} + G_{jj} F_{12}^2 - (\lambda_1 + \lambda_2) + \frac{G_{jj} \lambda_1 \lambda_2}{D} = 0$$

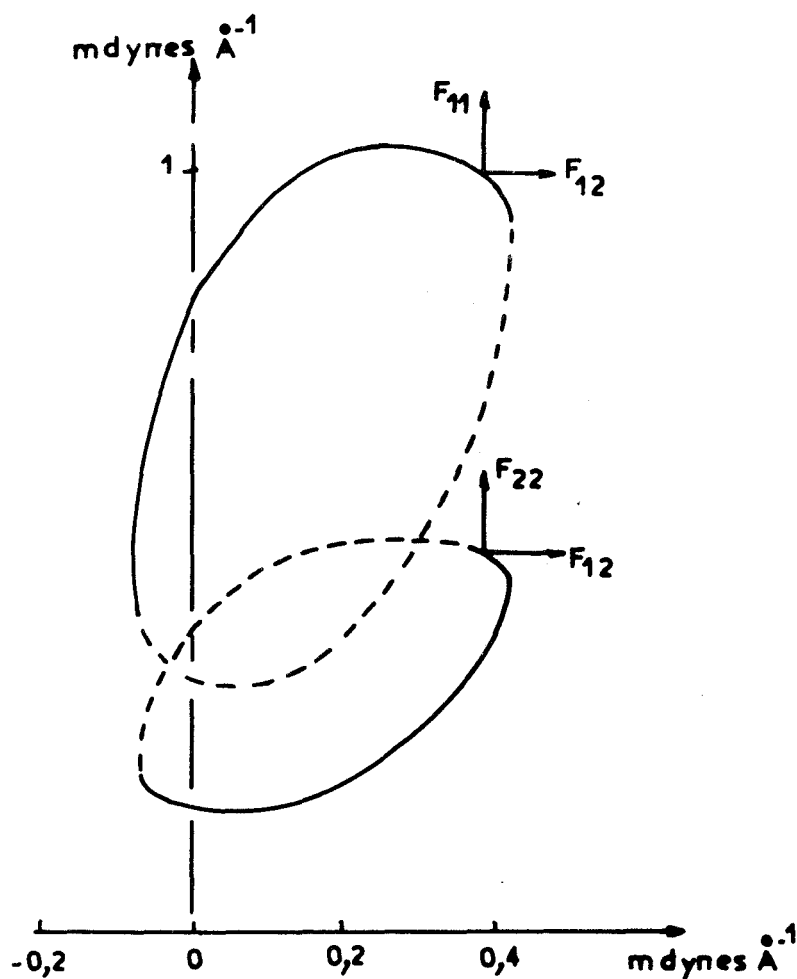
où D est le déterminant de G .

Cette expression mathématique déterminée dès 1949 par TORKINGTON (49b) et reprise récemment par SAWODNY (69a) est résolue graphiquement en traçant les courbes d'équation :

$$F_{ii} = f(F_{12})$$

Il existe une infinité de solutions puisqu'à chaque abscisse F_{12} nous pouvons associer deux valeurs F_{11} et F_{22} . Cela nécessite le choix d'un modèle particulier et le premier impératif est que le modèle vérifie le critère énergétique (69b) ; il faut, pour cela, que l'abscisse F_{12} soit comprise entre les valeurs extrêmes :

- . F_{12} minimum
- . F_{12} correspondant au minimum de F_{22} .



Solution de l'équation séculaire
pour les vibrations d'espèce E_u

FIG: 12

Parmi cet ensemble de valeurs possibles, nous choisirons tout particulièrement le modèle défini à partir de la valeur minimum de F_{22} . Celui-ci est très souvent utilisé dans la littérature sous des appellations différentes qui se révèlent à l'analyse toutes équivalentes (68b), (72e). Dans le système de coordonnées de symétrie, nous pouvons donc déterminer huit constantes : cinq associées aux modes indépendants et trois reliées aux modes d'espèce E_u .

Cependant, l'inactivité du mode B_{2u} ne permet pas d'obtenir ces huit constantes et diminue leur nombre à sept ; elles seront déduites des six fréquences mesurées.

Néanmoins, si le calcul est commode dans ce système de coordonnées, les résultats sont peu exploitables pour le chimiste, car les

coordonnées de symétrie ne représentent pas directement les vibrations et nous préférons transposer ces nombres dans le système des coordonnées internes, mieux adapté au modèle moléculaire. Les constantes f , dans ce système, sont déterminées à partir des relations établies par CYVIN et Coll. (69c).

$$\begin{aligned}
 F_{A_{1g}} &= f_r + f'_{rr} + 2 f_{rr} \\
 F_{B_{1g}} &= f_r + f'_{rr} - 2 f_{rr} \\
 F_{B_{2g}} &= r^2 (f_\alpha + f'_{\alpha\alpha} - 2 f_{\alpha\alpha}) \\
 F_{A_{2u}} &= f_\beta + f_{\beta\beta} \\
 F_{B_{2u}} &= f_\beta - f_{\beta\beta} \\
 E_u \left\{ \begin{aligned}
 F_{11} &= f_r - f'_{rr} \\
 F_{12} &= \sqrt{2}r (f_{r\alpha} - f'_{r\alpha}) \\
 F_{22} &= r^2 (f_\alpha - f'_{\alpha\alpha})
 \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

Le symbole "prime" utilisé pour certaines constantes correspond aux interactions entre liaisons, entre angles ou entre angle-liaisons diamétralement opposés.

Notons que ce calcul est facilité par le fait que, pour les groupements AB_4 de symétrie D_{4h} , il n'est pas nécessaire de connaître la distance interatomique qui disparaît par simplification lors du passage aux constantes f toutes exprimées en $\text{md}/\text{Å}$.

Ce changement du système de coordonnées transforme les sept constantes F définies à partir des six fréquences mesurées en dix

constantes f . Cela entraîne évidemment des indéterminations et dans les résultats reportés au tableau II.c, figurent des constantes dont nous ne pouvons chiffrer que la somme ou la différence. Ce résultat doit pourtant être considéré comme satisfaisant puisque, d'une part la détermination de fréquences supplémentaires par rapport aux travaux antérieurs (60a, 61a, 67b) permet d'améliorer sensiblement les valeurs proposées et que d'autre part, la mise en évidence de toutes les fréquences actives nous place à la limite des données que peut nous apporter l'expérience.

	STAMMREICH (60a)	PERSON (61a)	FADINI (67b)	Nos résultats	$PdCl_4^-$ (71b)	$PtCl_4^-$ (71b)
δ_{μ}	1,50	1,25	1,25	1,234	1,629	1,855
$\delta_{\mu\mu}$	0,08	0,08	0,08	0,079	0,106	0,089
$\delta'_{\mu\mu}$	0,08	0,33	0,31	0,293	0,141	0,252
$\delta_{\alpha} - \delta_{\alpha\alpha}$	0,34	-	$\sim 0,1$	0,124	0,239	0,248
$\delta_{\alpha} - \delta'_{\alpha\alpha}$	-	-	-	0,164	0,275	0,297
$\delta_{\beta} + \delta_{\beta\beta}$	-	-	-	0,036	0,128	0,169
$\delta_{\mu\alpha} - \delta'_{\mu\alpha}$	-	-	-	0,059	0,109	0,078

TABLEAU II.c - Constantes de force de valence pour trois ions de symétrie D_{4h} (en md/Å)

Bien que ces résultats obtenus dans le champ de forces de valence généralisé nous semblent les plus précis en raison du nombre minimum des approximations faites dans cette hypothèse, il nous a semblé nécessaire de compléter cette étude en calculant les constantes dans le champ de forces d'UREY-BRADLEY pour accroître les éléments de comparaison avec les autres ions de même symétrie.

Dans cette hypothèse, la matrice F est réduite à trois éléments que nous calculerons en résolvant le système de trois équations à

trois inconnues déduit de l'équation séculaire :

$$\frac{1}{m_{Cl}} (K + 2 F) = \lambda_{A_{1g}}$$

$$\frac{1}{m_{Cl}} (K - 0,2F) = \lambda_{B_{1g}}$$

$$\frac{4}{m_{Cl}} (H + 0,55 F) = \lambda_{B_{2g}}$$

où :

K est la constante de force d'élongation (stretching),

H celle de déformation (bending),

F la constante de répulsion.

Les résultats qui peuvent être obtenus à partir de la seule connaissance des nombres d'onde mesurés en diffusion Raman sont reportés dans le tableau II d.

	H	K	F
ICl_4^-	0,006	1,44	0,140
(67a) $\left\{ \begin{array}{l} PdCl_4^- \\ PtCl_4^- \\ AuCl_4^- \end{array} \right.$	0,097	1,62	0,194
	0,110	1,99	0,164
	0,072	2,22	0,146

TABLEAU II d - Constantes de force dans le champ d'UREY-BRADLEY -
(en md/Å)

IV . - DISCUSSION . -

Dans le tableau II c, nous comparons nos résultats sur ICl_4^- , dans le CFVG, à ceux obtenus récemment pour les deux ions de même symétrie $PtCl_4^-$ et $PdCl_4^-$ (71b), avec le même choix du modèle moléculaire. S'il est généralement constaté que, pour un même ligand, la valeur

de f_r croît avec le numéro atomique de l'atome central (67a, 71b), nous observons que celle obtenue pour l'iode n'est pas intermédiaire entre platine et palladium. La même remarque peut être faite sur la constante K du champ de forces d'UREY-BRADLEY reportée dans le tableau II d en regard des valeurs obtenues par HENDRA (67a) pour les ions tétrachloropalladate, -platinate, -aurate.

Ce résultat est justifié par la différence fondamentale entre la configuration électronique de l'iode et celles des autres métaux de transition. D'ailleurs, PERSON et Coll. (61a), signalent que la valeur de f_r dans l'ion ICl_4^- est en bon accord avec celles des autres composés interhalogénés ICl et ICl_2^- , ceci dans l'hypothèse de la structure proposée par CORNWELL et YAMASAKI (57a, 59b). Nous pouvons donc étendre à la liaison halogène-halogène en général cette particularité par rapport à la liaison halogène-métal.

En ce qui concerne les valeurs des constantes d'interaction entre liaisons nous remarquons que f'_{rr} est nettement supérieure à f_{rr} . L'examen des ellipses (Fig.12) montre que cette constatation reste valable quelque soit le modèle utilisé.

Par contre, nous trouvons un résultat inverse pour les constantes d'interaction entre angles voisins ou opposés. Leur différence $f_{\alpha\alpha} - f'_{\alpha\alpha}$, toujours positive, concorde avec celles obtenues pour les autres espèces planes de type AB_4 ($\sim 0,04$ md/Å) (71b).

Enfin, l'inactivité de l'espèce B_{2u} entraîne l'indétermination d'une constante de déformation hors-plan ; aussi, nous ne pouvons chiffrer que la somme $f_{\beta} + f_{\beta\beta}$. L'approximation $f_{\beta\beta} = 0$ déjà admise et justifiée (71b), nous permet d'écrire l'égalité : $F_{A_{2u}} = F_{B_{2u}}$ et de calculer

Le nombre d'onde du mode inactif soit :

$$\nu_5(B_{2u}) = 83 \text{ cm}^{-1}$$

En résumé, l'observation des fréquences et l'attribution de tous les modes de vibration nous ont permis d'améliorer la connaissance du champ de forces de l'ion ICl_4^- dans le tétrachloroiodate de césium. Les résultats font apparaître un comportement original de cette combinaison de type AB_4 , ce qui semble être dû à la nature particulière de la liaison halogène-halogène.

-oo0oo-

Chapitre III

LE CRISTAL DE CsICl_4

Si l'utilisation conjointe des deux techniques spectrométriques infra-rouge et Raman nous a permis d'obtenir une bonne connaissance du comportement de l'ion ICl_4^- en solution, où nous admettons qu'il est isolé, il nous a paru intéressant de poursuivre sur le sel de césium l'étude à l'état solide (72b) lorsque cette combinaison se présente sous son état physique habituel.

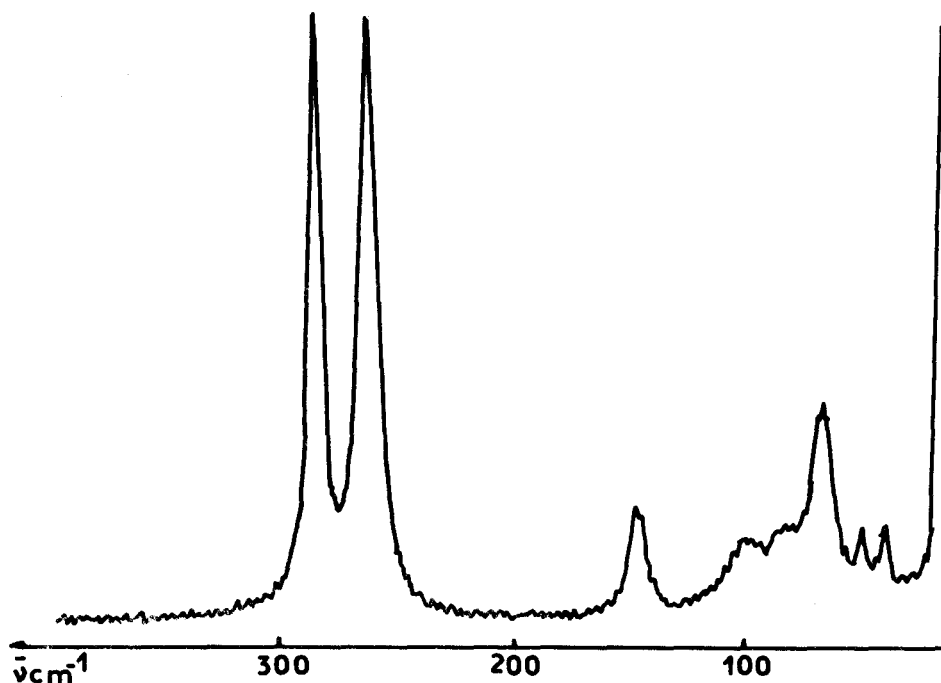


FIG. 13. Spectre Raman de CsICl_4 solide à température ambiante

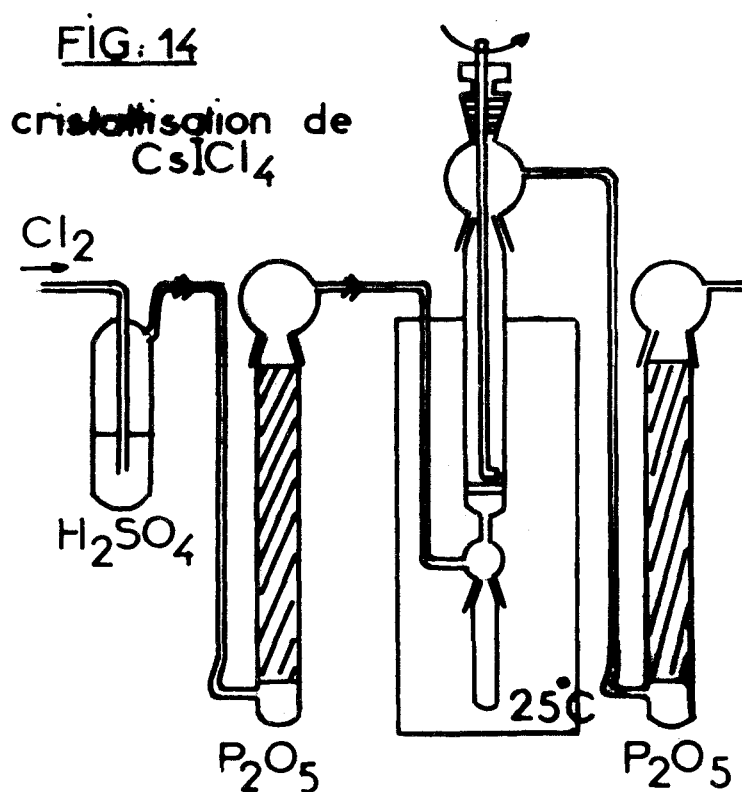
L'examen rapide du spectre de diffusion, enregistré sur une poudre polycristalline, fait apparaître des perturbations sur les trois modes internes déjà attribués, ainsi que plusieurs nouvelles bandes de très basse fréquence. Si, dans un premier temps, ces phénomènes peuvent être interprétés de façon globale comme des effets de l'environnement sur la molécule replacée dans son site, une explication plus précise peut être fournie si on est en présence de renseignements sur la structure du cristal. C'est dans ce but que nous avons entrepris l'étude radiocristallographique du tétrachloroiodate de césium.

I. - SYMETRIE DE LA MAILLE . -

La recherche du groupe d'espace est faite par diffraction X sur monocristaux.

A. - Obtention des Monocristaux :

Les monocristaux de CsICl_4 sont obtenus par évaporation isotherme d'une solution saturée dans le nitrométhane.



Nous utilisons le montage représenté à la figure 14. Un mélange de nitrométhane et de solide est agité de façon continue dans la partie supérieure du réacteur jusqu'à saturation à une température constante de 25°C . La solution est ensuite filtrée et laissée sous courant très lent de gaz vecteur. Après plusieurs jours

d'évaporation, nous pouvons recueillir dans la partie basse du réacteur des cristaux qui sont rapidement séparés de la solution mère et lavés au tétrachlorure de carbone.

Il convient de signaler qu'il est nécessaire de tester les cristaux obtenus après chaque précipitation. En effet, comme nous le verrons dans le chapitre IV, les cristallisations réalisées sous courant d'azote conduisent le plus souvent au dichloroiodate, ce qui nous a amené à utiliser le chlore comme gaz vecteur.

Nous nous assurons de l'obtention de tétrachloroiodate en enregistrant la courbe thermogravimétrique sur une quantité suffisante de petits cristaux, tandis qu'une autre fraction est broyée et introduite dans une aiguille de Lindeman pour réaliser le spectre DEBYE-SCHERRER.

Bien que le produit ne soit pas hygroscopique, il n'a pas été possible de conserver ces cristaux sans les protéger de l'air atmosphérique ; en effet, après une durée d'environ une semaine, un échantillon, initialement transparent, est devenu totalement opaque et les clichés de diffraction X, enregistrés dans ce cas, sont inexploitablement puisqu'ils sont totalement couverts de traces qui rappellent les spectres de poudre. Nous pensons donc à une destruction du réseau qui peut être retardée en immergeant le cristal dans une paraffine en tube de Lindeman. Le phénomène est alors suffisamment lent pour enregistrer des clichés corrects.

B. - Mesure de la Masse Volumique à 25°C :

Cette mesure est faite, en salle thermostatée, grâce à la méthode pycnométrique par immersion dans le tétrachlorure de carbone (72c).

Cela nécessite de tester préalablement l'insolubilité du tétrachloroiodate de césium dans CCl_4 . Nous trouvons une masse volumique de $3,49_4 \text{ g/cm}^3$, très voisine de celle mesurée à -10°C par DE CELIS (35a).

C. - Symétrie de la Maille :

Le cristal, placé sur une tête goniométrique, est, dans un premier temps, étudié par la méthode de Laüe. Cette technique permet de s'assurer immédiatement de l'aspect monocristallin de l'échantillon, d'orienter celui-ci et de dénombrer les éléments de symétrie. Les clichés, obtenus sur chambre plane Philips PW 1030/10 avec anticathode de cuivre, font apparaître, par transmission, deux symétries horizontale et verticale. Une rotation de 90° conserve ces résultats. Le groupe de Laüe est donc mmm puisque des rotations de 30° ou 45° font disparaître la symétrie verticale, ce qui permet d'exclure des groupes de symétrie supérieure. L'orientation est affinée par la méthode du cristal tournant sur chambre STOE. L'obtention de strates parfaitement rectilignes correspond à la coïncidence d'un axe cristallographique avec l'axe de rotation et permet la mesure du paramètre selon cet axe ($c = 10,40 \overset{\circ}{\text{Å}}$). C'est dans cette position que sont réalisés les clichés de Weissenberg pour les strates 0, 1, 2 et 3. Elles présentent toutes la symétrie $C_{2\ell}$. Le caractère centrosymétrique de la diffraction des rayons X ne nous permet pas de dire si les axes de symétrie des clichés sont réellement les traces de plans ou celles de plans fictifs associés à des axes d'ordre 2. Nous sommes donc en présence de trois hypothèses de groupe d'espace 222 , $mm2$ ou mmm .

Pourtant, à ce stade, nous pouvons déjà conclure que le cristal possède la symétrie du système orthorhombique.

D. - Réseau Cristallin :

L'indexation des taches sur les clichés de Weissenberg fait apparaître la condition de réflexion $h + k = 2n$ quand les indices h, k, l , sont quelconques. Nous sommes donc en présence d'une maille contenant un motif au centre de la face C.

En outre, les réflexions sur les plans d'indices $h0l$ n'ont lieu que si $l = 2n$, ce qui entraîne l'existence d'un plan de glissement (010) selon $c/2$. L'hypothèse du groupe D_2 peut donc être rejetée et les groupes d'espace possibles ne sont plus alors que $Cmc2_1$ (C_{2v}^{16}) et $Cmcm$ (D_{2h}^{17}).

Sur ces clichés, nous mesurons les deux paramètres a et b respectivement égaux à $5,97 \text{ \AA}$ et $12,53 \text{ \AA}$. Le volume de la maille est sensiblement 778 \AA^3 et le nombre de motifs calculé, compte tenu de la densité, est $z = 4$.

Les techniques de diffraction X nous ont donc permis d'approcher la structure de $CsICl_4$ en laissant pourtant, une indétermination sur la nature du groupe d'espace. Néanmoins, nous essaierons, d'une part, d'exploiter les renseignements obtenus pour expliquer les spectres de diffusion et d'autre part, de tirer parti des informations qu'ils apportent pour améliorer encore la connaissance du cristal de tétrachloroiodate de césium.

II . - VIBRATIONS DU CRISTAL DE $CsICl_4$. -

L'étude des spectres de vibration a été réalisée par la technique de diffusion Raman. L'observation des effets de température sur les nombres d'onde et la mesure du taux de dépolarisation des raies sur

monocristal sont, en effet, nécessaires pour aboutir à l'attribution complète de tous les modes internes et externes. En infra-rouge, l'adaptation de ces techniques sur notre interféromètre étant actuellement en cours, nous ne disposons pas, pour l'instant, de résultats satisfaisants.

A. - Partie Expérimentale :

Nous enregistrons tout d'abord les spectres d'échantillons polycristallins introduits dans des tubes de verre de 6 mm. L'appareil est un spectromètre Raman laser "CODERG" type T.800, équipé d'un laser CRL 52, à krypton ionisé de longueur d'onde 6471 \AA et d'une puissance de 300 mW au niveau de l'échantillon. Il est possible de faire cette étude entre 77°K et la température ambiante, grâce à la platine cryostat à circulation d'azote liquide.

L'étude en lumière polarisée a été réalisée sur monocristal. Celui-ci est préalablement repéré par rapport à ses éléments de symétrie par clichés de Laüe. Sur le faisceau laser incident, une lame demi-onde permet de tourner le plan de polarisation. Sur le faisceau diffusé, avant la fente d'entrée du monochromateur, on interpose un jeu de deux films polaroïd commutables et dont les plans de polarisation sont perpendiculaires entre eux. Enfin une lame quart d'onde éclaire le système dispersif en lumière circulaire (70d). L'état de polarisation ainsi défini permet d'attribuer à chaque raie un mode de vibration.

B. - Résultats :

Nous avons mis en évidence huit raies à température ordinaire (Fig.13) et quinze à la température de l'azote liquide (Fig.15).

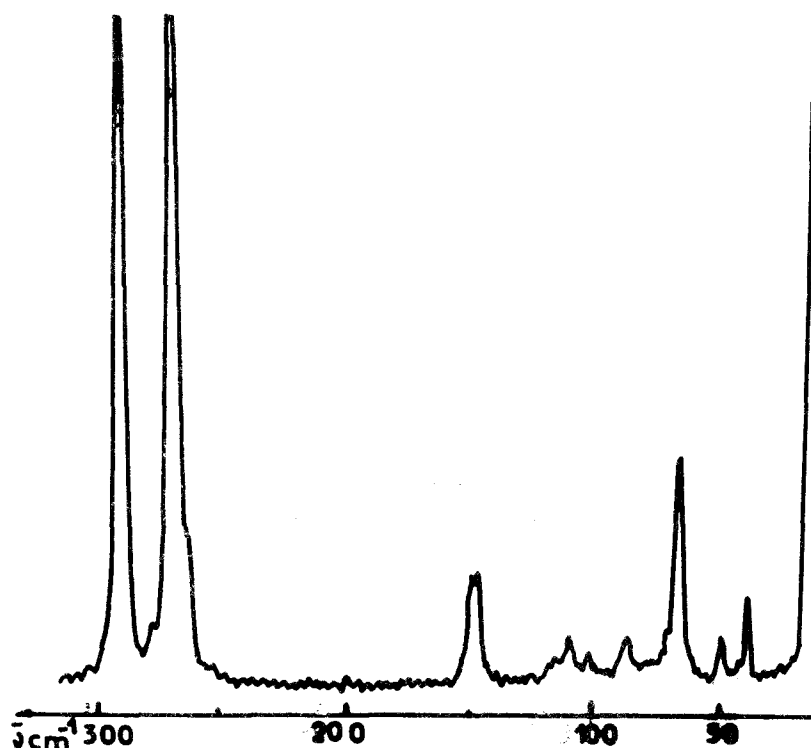


FIG. 15 : Spectre Raman de CsICl₄ solide à 80°K

Les nombres d'onde mesurés à différentes températures sont reportés dans le tableau IIIa.

L'analyse de ce tableau fait apparaître un éclatement des raies internes à très basse température ainsi que neuf fréquences dues à des modes externes. A partir de la symétrie de l'ion ICl_4^- (D_{4h}) et en envisageant successivement chaque hypothèse de groupe d'espace, il est possible de dénombrer les modes attendus, afin de choisir un groupe et d'attribuer les quinze raies observées.

300°K	273°K	226°K	163°K	123°K	80°K
270	279	283	286	286	{ 286 284
260	260	260	261	{ 262 260	262 260
143	144	145	145	{ 147 145	147 145
96	98	101	105	{ 115 108	115 109
-	-	-	-	100	100
81	81	82	{ 84 74	85 75	86 76
64	65	65	66	66	66
47	47	47	48	49	49
36	37	{ 40 36	41 39	42 40	43 41

TABLEAU III.a - Nombre d'onde de CsICl₄ à différentes températures -

C. - Discussion :

Nous avons retenu la méthode d'HALFORD (46a) qui permet d'établir la corrélation entre le spectre du cristal et le spectre de l'ion ICl_4^- déjà étudié.

Le premier problème que nous nous proposons de résoudre est le choix entre les groupes d'espace C_{2v}^{16} et D_{2h}^{17} . Pour cela, nous dénombrons les vibrations dans chaque groupe facteur isomorphe de ces groupes spatiaux. Nous ne cherchons ici qu'à connaître le nombre de raies, aussi nous ne tiendrons pas compte, pour l'instant, des orientations possibles

des éléments de symétrie communs aux groupes moléculaire et de site, ou aux groupes facteur et de site, ces orientations n'affectant que les espèces des raies et pas leur nombre.

Supposons d'abord que le groupe d'espace soit C_{2v}^{16} , (hypothèse X). Dans cette maille, il existe deux sites de multiplicité 4 et de symétrie C_2 ou C_s (65a). Nous placerons successivement dans chaque position les quatre atomes d'iode, le césium occupant le site laissé libre (hypothèses X_1 et X_2).

Le tableau III.b entraîne 18 modes internes, 12 externes dus à ICl_4^- et 6 dus au césium, soit 36 raies toutes actives en Raman. Il en est de même pour l'hypothèse X_2 (tableau III.c).

Ces hypothèses paraissent peu probables puisqu'elles prévoient, en outre, l'observation en diffusion de fréquences interdites dans cette technique pour la molécule isolée, ce qui est contraire aux résultats expérimentaux.

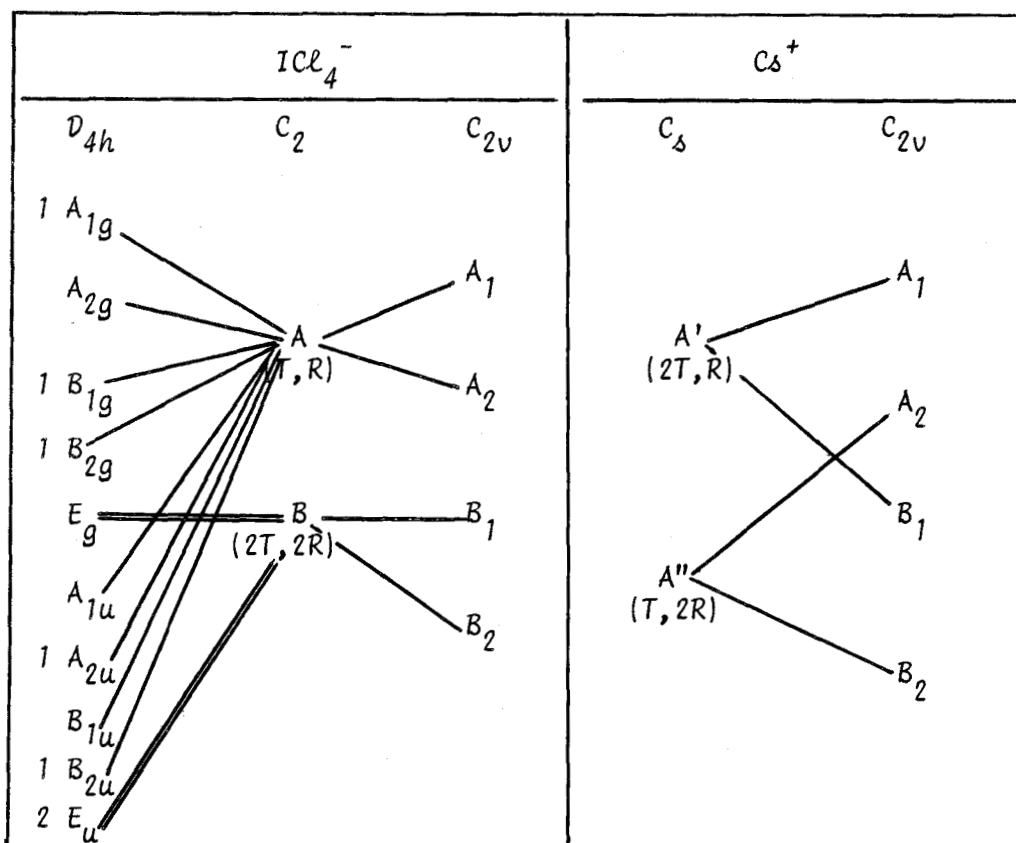


TABLEAU III.b - Hypothèse X_1

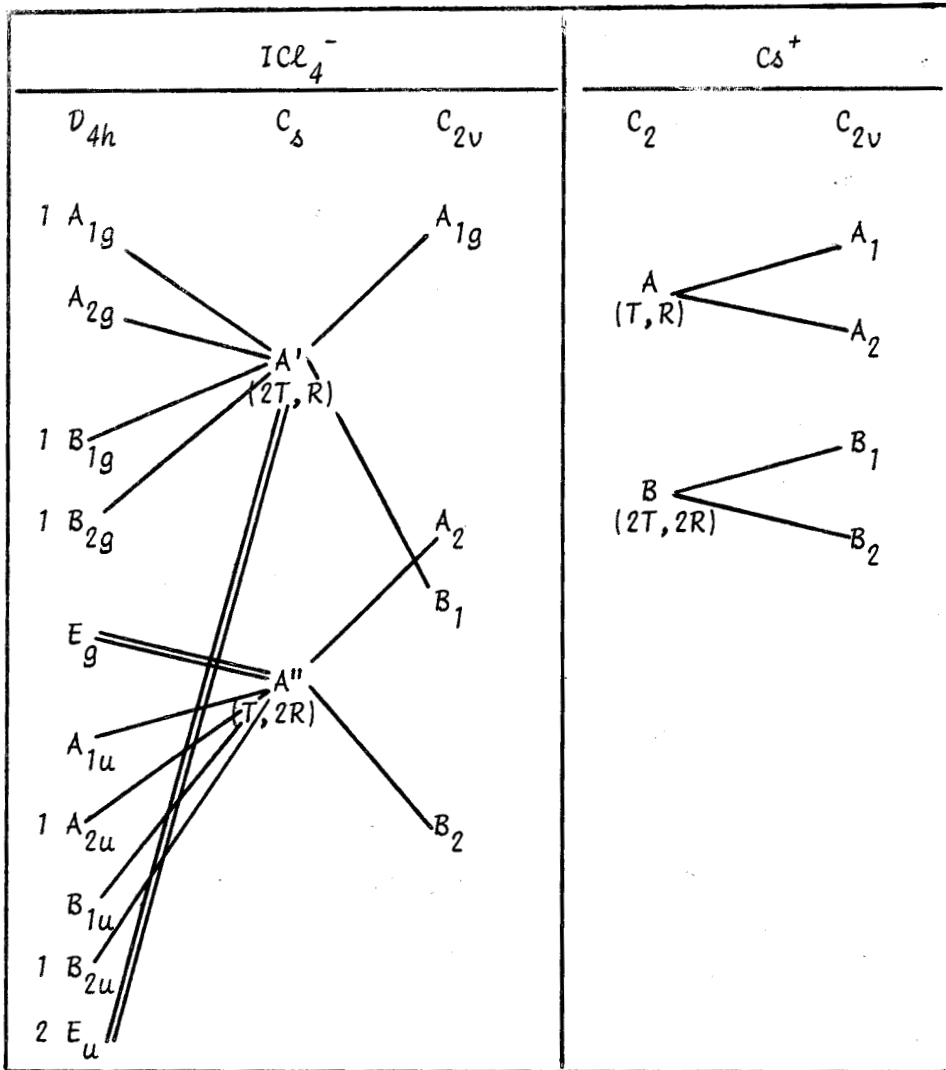


TABLEAU III.c - Hypothèse X_2

Dans le cas D_{2h}^{17} , nous sommes en présence de trois sites à quatre positions : un de symétrie C_{2v} et deux sites C_{2h} . Plaçons l'iode en C_{2h} et le césium en C_{2v} (hypothèse Y_1) (tableau III.d).



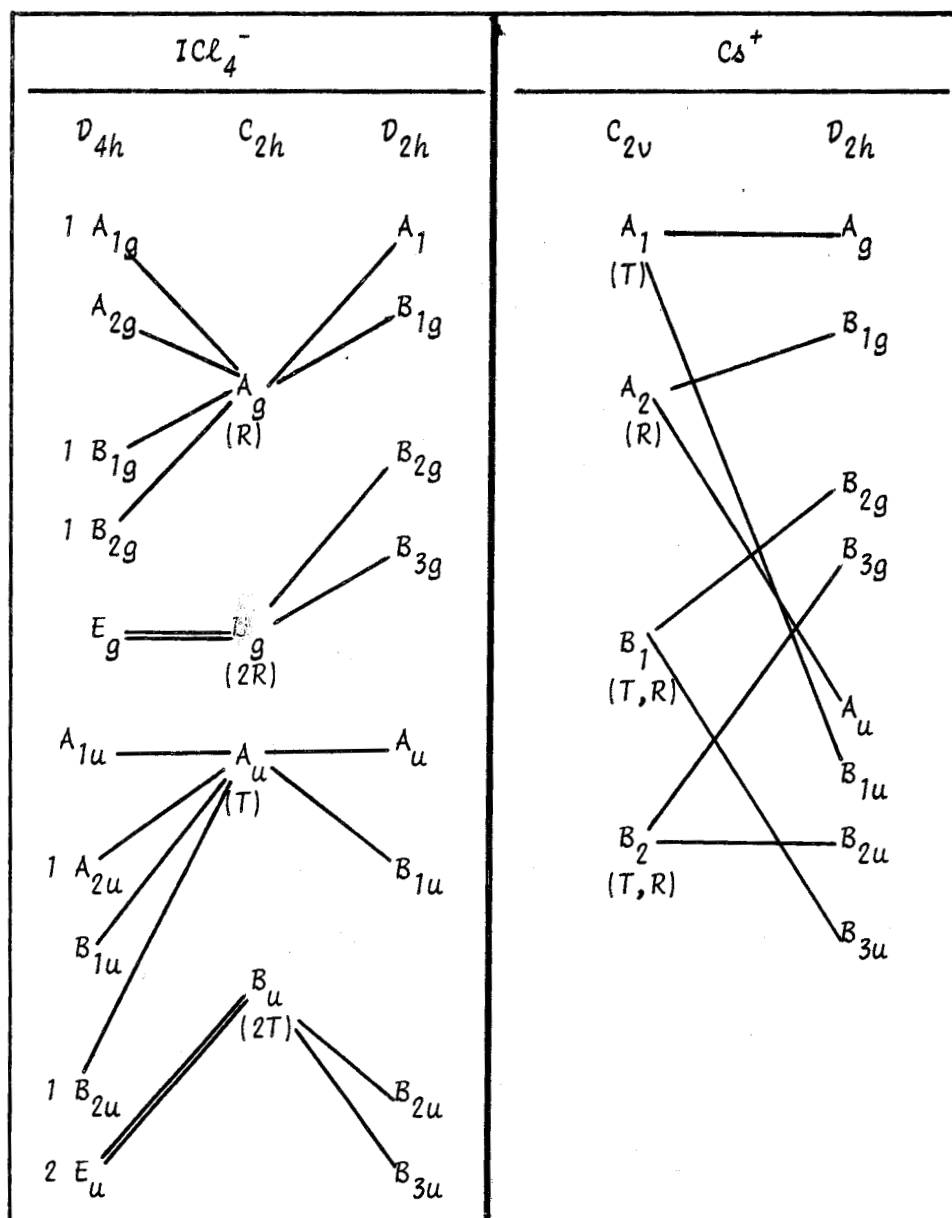


TABLEAU III.d - Hypothèse Y_1



Les modes n'étant pas tous actifs en Raman dans le groupe centrosymétrique D_{2h} , nous obtenons alors un total de quinze raies comprenant six internes et neuf externes. Ce dénombrement nous paraît cette fois, en accord avec l'expérience. Nous pouvons aussi concevoir le cas Y_2 où l'iode est en C_{2h} et le césium dans l'autre

site de même symétrie. Cela fait disparaître les trois translations des ions Cs^+ et réduit à douze le nombre de raies. Enfin, si nous inversons les sites (I en C_{2v} et Cs en C_{2h}) (hypothèse Y_3), ce sont vingt et une raies qui apparaissent (tableau III.e).

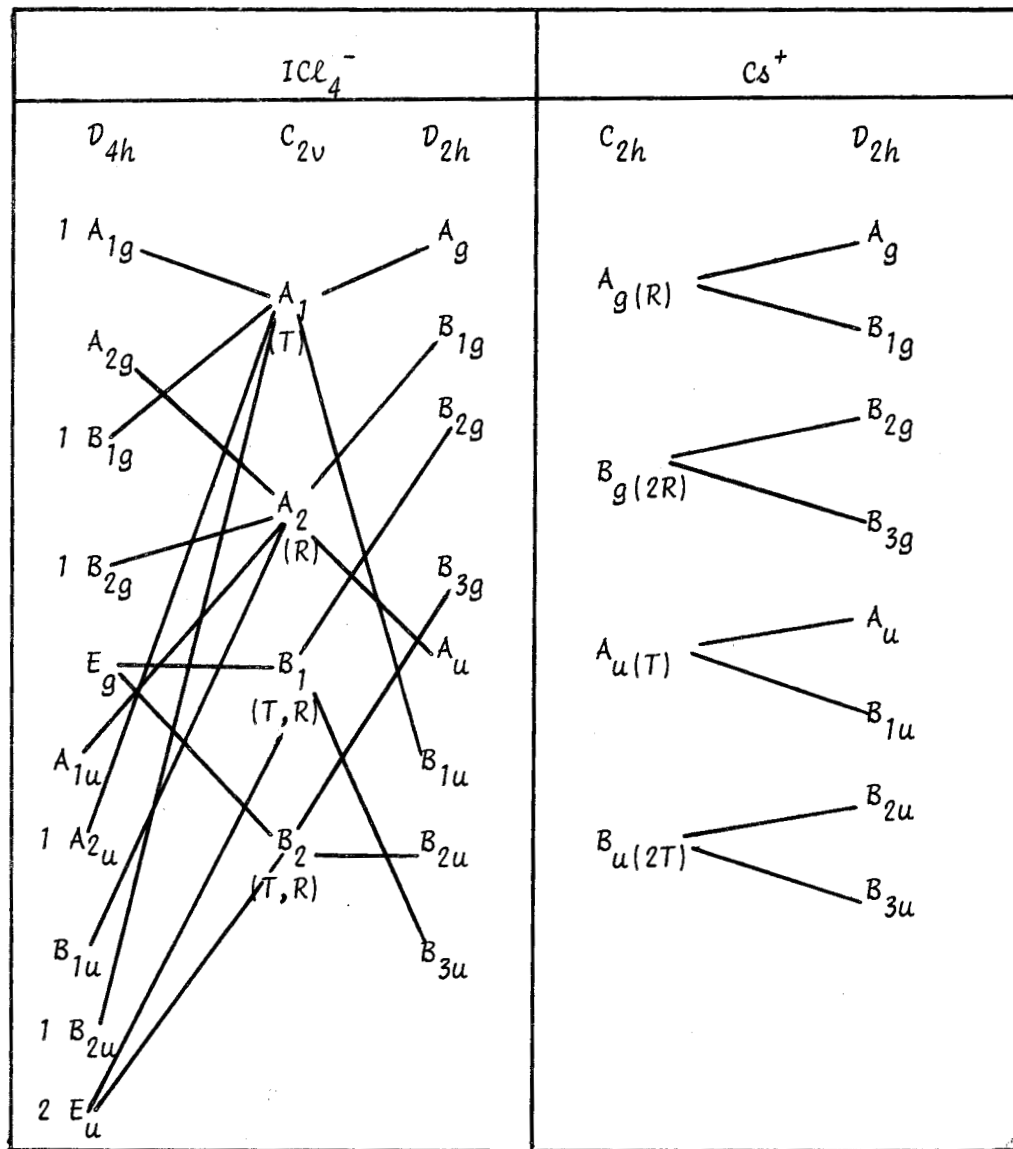


TABLEAU III.e - Hypothèse Y_3

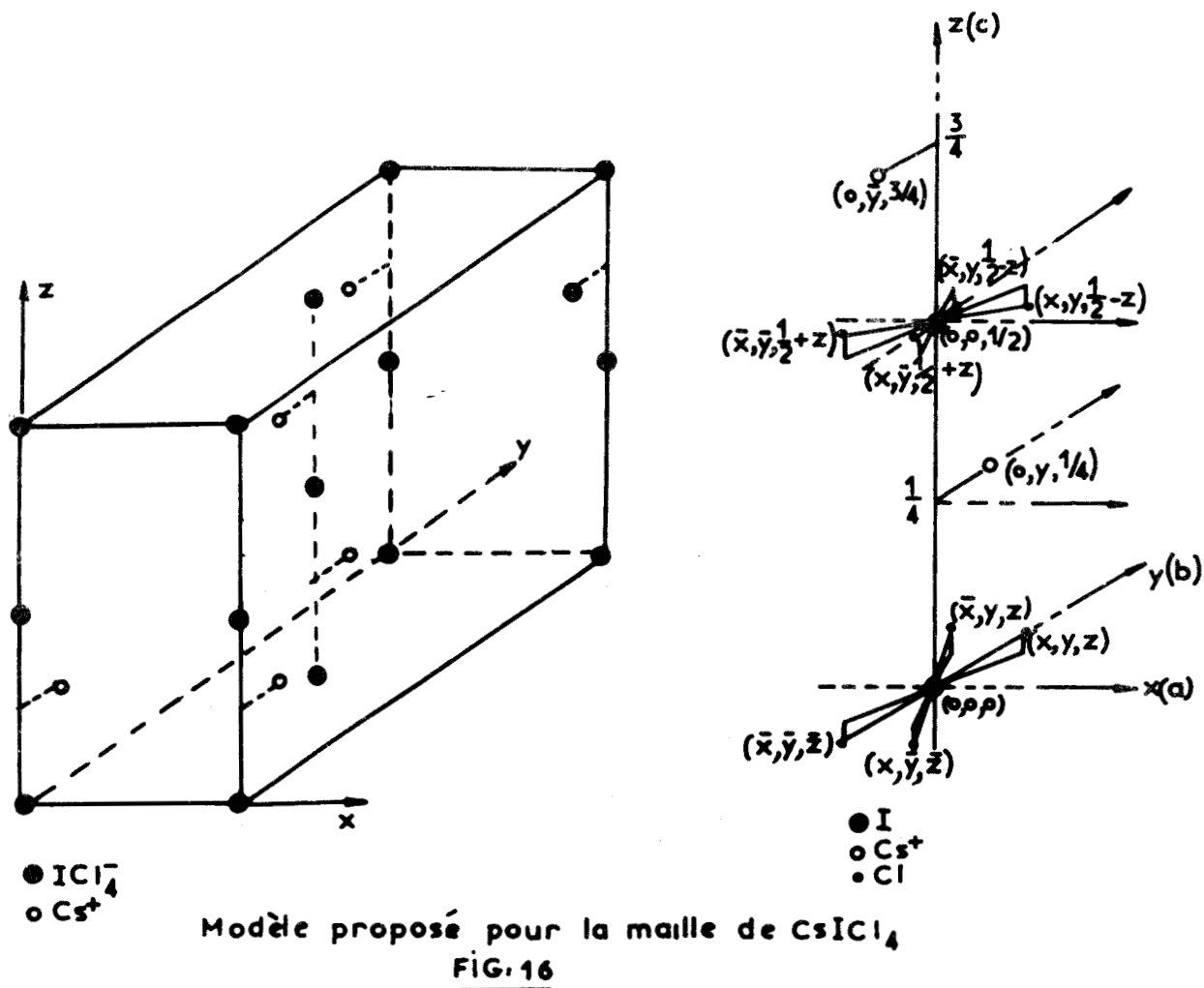
En récapitulant ces résultats, nous constatons que X_1 et X_2 entraînent un total de 36 raies Raman, tandis que Y_1 , Y_2 , Y_3 limitent respectivement ce nombre à 15, 12 et 21. Si nous ne pouvons être certains

d'avoir mis en évidence tous les modes, il est néanmoins peu vraisemblable que l'appareil très performant utilisé ne permette d'observer que 15 raies lorsque 36 sont attendues. Nous éliminons donc la possibilité C_{2v}^{16} pour retenir la symétrie D_{2h}^{17} . En ce qui concerne les sites des atomes I et Cs, nous écartons le cas Y_2 puisque nous observons un nombre de raies supérieur. Enfin, pour trancher l'indétermination qui subsiste entre Y_1 et Y_3 , nous examinons les tables de corrélation sachant que les raies des modes internes se dédoublent sur le spectre enregistré à basse température. Cet éclatement en deux composantes Raman n'existe que si l'iode est dans un site C_{2h} . Nous retiendrons donc l'arrangement Y_1 , d'autant plus que cette possibilité entraîne quinze raies, ce qui s'accorde parfaitement avec l'expérience.

D. - Modèle de la Maille :

Si, à ce stade, nous connaissons pour ICl_4^- les trois groupes nécessaires à la corrélation (D_{4h} , C_{2h} , D_{2h}), il reste néanmoins à préciser la nature des sites de I et de Cl qui repose sur des considérations géométriques. Les atomes de chlore étant placés en position générale dans les sites h de multiplicité 16, seul pour l'iode, le site a conserve la symétrie D_{4h} du groupement ICl_4^- . Nous en déduisons finalement un modèle de la maille (Fig.16).

Afin d'assigner les quinze nombres d'onde, il nous faut maintenant identifier les éléments de symétrie du groupe moléculaire ou du groupe facteur conservés dans le site, puisque neuf corrélations sont encore possibles. Les parties intéressant les espèces actives en Raman sont reportées dans le tableau III.f.



La polarisation sur monocristal à température ambiante, permet d'attribuer aux raies ν_1 et ν_4 , l'espèce A_g et à ν_2 , l'espèce B_{1g} . Ce résultat supplémentaire n'est compatible qu'avec la corrélation 9 où l'axe C_2 de C_{2h} est à la fois C''_2 de D_{4h} et $C_{2(x)}$ de D_{2h} ; ceci est d'ailleurs en accord avec la représentation donnée à la figure 16. Ce schéma fait aussi apparaître que l'axe C_2 du site C_{2V} du césium est l'axe y du groupe D_{2h} .

D_{4h} (C_2)	C_{2h}	D_{2h} (z)	D_{4h} (C'_2)	C_{2h}	D_{2h} (z)	D_{4h} (C''_2)	C_{2h}	D_{2h} (z)
<p>(1)</p>			<p>(2)</p>			<p>(3)</p>		
D_{4h} (C_2)	C_{2h}	D_{2h} (y)	D_{4h} (C'_2)	C_{2h}	D_{2h} (y)	D_{4h} (C''_2)	C_{2h}	D_{2h} (y)
<p>(4)</p>			<p>(5)</p>			<p>(6)</p>		
D_{4h} (C_2)	C_{2h}	D_{2h} (x)	D_{4h} (C'_2)	C_{2h}	D_{2h} (x)	D_{4h} (C''_2)	C_{2h}	D_{2h} (x)
<p>(7)</p>			<p>(8)</p>			<p>(9)</p>		

TABLEAU III.6 - Corrélations possibles entre les groupes D_{4h} , C_{2h} , D_{2h} -

E. - Attribution :

Le dénombrement complet des espèces peut être alors réalisé grâce aux corrélations du tableau III.g.

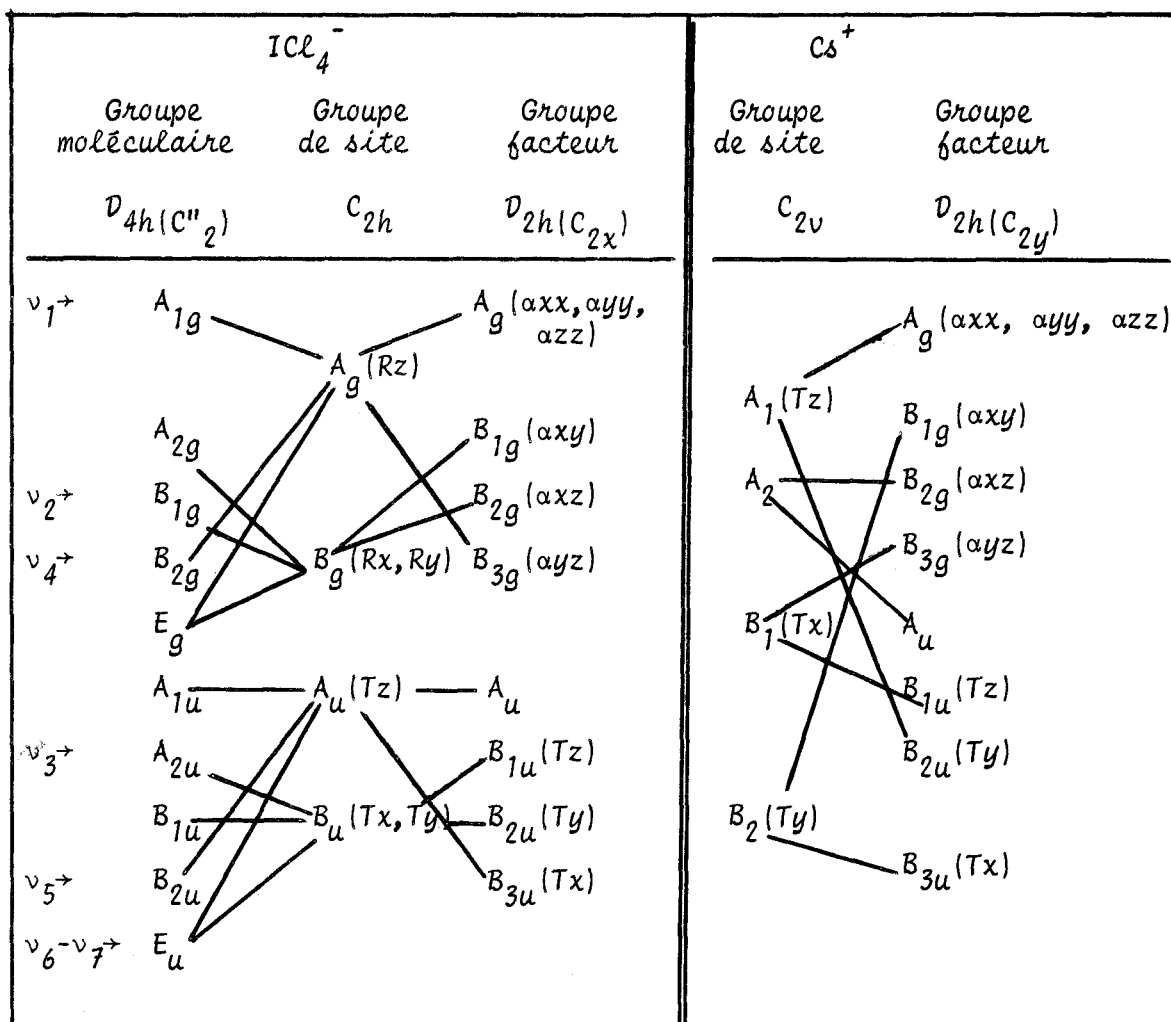


TABLEAU III.g - Corrélations pour le cristal $CsICl_4$ -

Le dédoublement et le glissement important avec la température de trois bandes de basse fréquence permettent de les attribuer aux trois librations de ICl_4^- . La mesure des taux de dépolarisation nous apporte de plus, les renseignements nécessaires pour distinguer ces trois modes. Les trois autres fréquences, moins affectées par le



refroidissement, sont celles des modes de translation des ions Cs^+ , différenciés également par mesure sur monocristal.

Le tableau III.h reproduit l'attribution complète que nous proposons pour le cristal de CsICl_4 .

Vibration	Espèce	Nombres d'onde	
		à 300°K	à 80°K
ν_1	$\left\{ \begin{array}{l} A_g \\ B_{3g} \end{array} \right.$	270	$\left\{ \begin{array}{l} 286 \\ 284 \end{array} \right.$
ν_2	$\left\{ \begin{array}{l} B_{1g} \\ B_{2g} \end{array} \right.$	260	$\left\{ \begin{array}{l} 262 \\ 260 \end{array} \right.$
ν_4	$\left\{ \begin{array}{l} A_g \\ B_{3g} \end{array} \right.$	143	$\left\{ \begin{array}{l} 147 \\ 145 \end{array} \right.$
Rx	$\left\{ \begin{array}{l} B_{2g} \\ B_{1g} \end{array} \right.$	96	$\left\{ \begin{array}{l} 115 \\ 109 \end{array} \right.$
Tx	B_{3g}		100
Ry	$\left\{ \begin{array}{l} B_{1g} \\ B_{2g} \end{array} \right.$	81	$\left\{ \begin{array}{l} 86 \\ 76 \end{array} \right.$
Tz	A_g	64	66
Ty	B_{1g}	47	49
Rz	$\left\{ \begin{array}{l} A_g \\ B_{3g} \end{array} \right.$	36	$\left\{ \begin{array}{l} 41 \\ 43 \end{array} \right.$

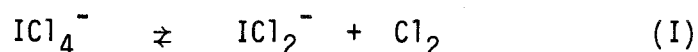
TABLEAU III.h - Vibrations dans le cristal de CsICl_4



Chapitre IV

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE CsICl_4
 EXTENSION A D'AUTRES TETRACHLOROIODATES

Dans le but de conserver l'homogénéité de l'exposé purement spectroscopique dans les chapitres II et III, nous avons reporté, dans cette partie, la discussion sur le comportement chimique du tétrachloroiodate de césium. Pour ce composé qui a fait en général l'objet de travaux anciens, nous avons dû adapter une technique de préparation et mettre au point la caractérisation analytique de ce sel. De plus, nous nous sommes souvent heurtés à des difficultés inhérentes à l'existence de l'équilibre:



D'autre part, depuis que FILHOL a posé les principes de la préparation des tétrachloroiodates (1839a), la série de ces sels s'est progressivement enrichie de termes nouveaux (1892b), (02a), (35a).

Pourtant, à notre connaissance, les combinaisons de cations complexes (excepté NH_4^+) ne semblent pas avoir été signalées, ni celles de

métaux du groupe IIIB. Disposant d'une référence spectroscopique solide permettant d'identifier à coup sûr le groupement ICl_4^- , nous avons tenté de synthétiser le sel de nitrosyle (72d) et envisagé le cas du sel d'aluminium.

I. - LE TETRACHLOROIODATE DE CESIUM . -

A. Préparation :

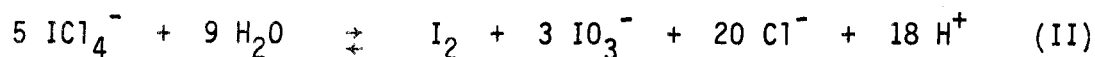
CsICl_4 est obtenu par action directe des éléments chlore et iode sur une solution aqueuse de chlorure de césium (1892b). Dans un réacteur tubulaire, plusieurs fois décrit en particulier dans (67c), chlorure de césium et iode sont introduits en quantités stoechiométriques dans une solution aqueuse [1:3] d'acide chlorhydrique. Le passage d'un courant de chlore produit rapidement un jaunissement et une dissolution totale. En maintenant la température à 70°C , on empêche la précipitation de composés insuffisamment chlorés. Lorsque la solution est saturée en chlore, le refroidissement à température ambiante entraîne la précipitation du tétrachloroiodate. Le solide est lavé au tétrachlorure de carbone et séché, à 45°C , pendant 24 heures.

B. Caractérisation :

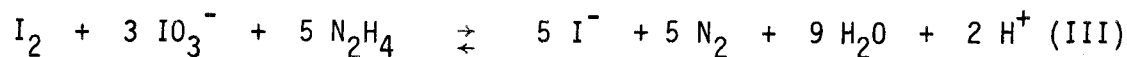
Le degré de pureté est mesuré à la fois par analyse et par thermogravimétrie.

La technique analytique employée consiste à hydrolyser le tétrachloroiodate en présence d'un réducteur, le sulfate d'hydrazine, afin de produire les ions halogénures par les deux réactions consécutives :

- hydrolyse de ICl_4^- (32a) :



- réduction de l'iode des degrés 0 ou 5 en iodure :



Les ions I^- et Cl^- sont dosés par potentiométrie de précipitation des halogénures d'argent.

Les résultats obtenus pour une prise d'essai de 1 g sont reportés dans le tableau IV.a.

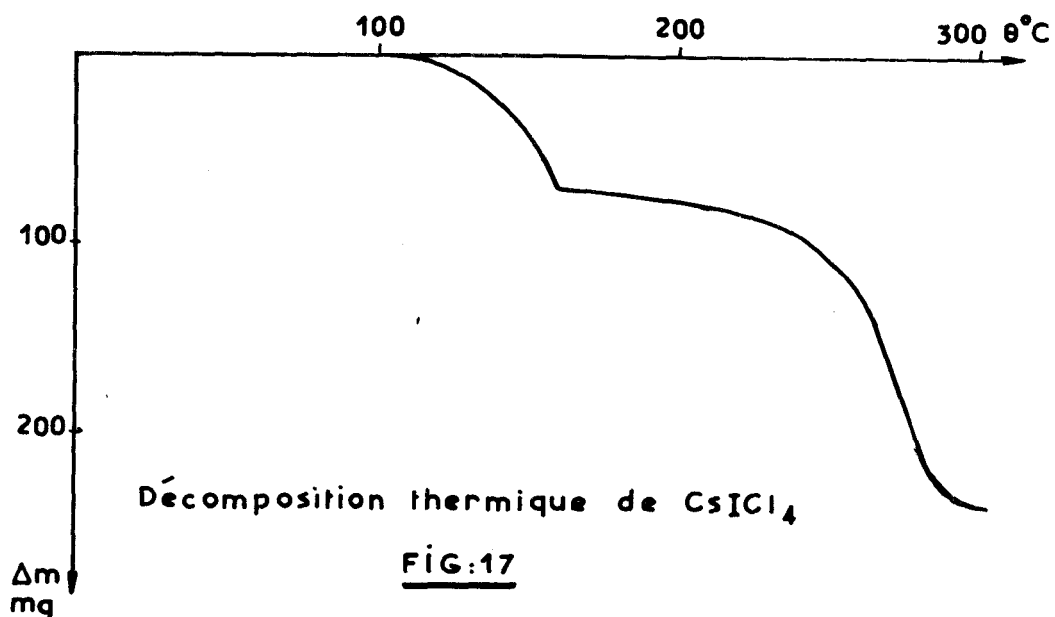
	$\text{I} \times 10^{-3} \text{ mole}$	$\text{Cl} \times 10^{-3} \text{ mole}$
<i>Théor.</i>	2,487	9,948
<i>Essai 1</i>	2,46	9,94
<i>Essai 2</i>	2,46	9,95

TABLEAU IV.a - Dosage de CsICl_4

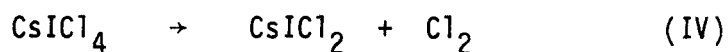
Le passage par l'état I^0 marqué par l'apparition de vapeurs violettes justifie le léger défaut d'iode rarement supérieur à 1 %.

L'analyse thermogravimétrique est réalisée avec une thermobalance classique. Le thermogramme, reporté à la figure 17, fait apparaître deux pertes relativement proches l'une de l'autre en température, que

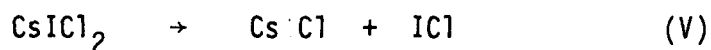
l'on s'opère aisément en utilisant un programme de chauffe de 50°/h.



Les mesures des variations de masse montrent qu'entre 105°C et 160°C a lieu la décomposition :



complétée entre 160°C et 290°C par :



Ce schéma est en accord avec celui proposé par CAGLIOTI et CENTOLA (33a) bien que les températures que nous trouvons soient supérieures à celles notées par ces auteurs qui n'opèrent pas comme nous en régime dynamique.

C. Comportement de l'ion ICl_4^- en solution non aqueuse :

Un caractère chimique de CsICl_4 qui s'est avéré essentiel au cours de notre étude est la facilité de dissociation de l'ion tétrachloroiodate en dichloroiodate et chlore.

BUCKLES et MILES (54a) ont mesuré les constantes de dissociation égales à $1,43 \times 10^{-4}$ dans l'acétonitrile et $1,85 \times 10^{-4}$ dans le 1,2 dichloroéthane. La dissociation est complète dans l'acide trichloroacétique qui provoque même la rupture de ICl_2^- en ICl et Cl^- . Nos mesures spectrométriques, faites sur des solutions dans le nitrobenzène, font également apparaître cette dissociation qui semble pourtant limitée à de faibles concentrations en ICl_2^- . PERSON et coll. (61a) invoquent l'existence de cet équilibre à l'état solide. Nous pensons plutôt que cette réaction est limitée au cas de solutions. En effet, nous avons vérifié que CsICl_4 , obtenu à mieux que 99 %, n'évolue pas au cours du temps. Par contre, il arrive que certains échantillons solides contiennent initialement des quantités non négligeables de CsICl_2 , phénomène que nous expliquons simplement par une chloruration incomplète lors de la synthèse.

Cet équilibre est apparu plus gênant au cours des essais de cristallisation. L'évaporation de solutions saturées de tétrachloroiodate sous courant d'azote conduit le plus souvent à la précipitation de cristaux de CsICl_2 . La disparition, sous forme solide, d'un des constituants de l'équilibre le déplace alors de manière très importante. Cet incident peut justifier les résultats obtenus par OBOZHENKO, SHUGAM et FAKEEV (69d) qui proposent pour CsICl_4 une maille identique, au point de vue symétrie et paramètres, à celle de CsICl_2 (20a). Divers tests opérés sur les cristaux (spectres Debye-Scherrer et thermogravimétrie) nous ont permis de constater cet inconvénient ; nous nous en affranchissons en évaporant

sous courant de chlorure après en avoir saturé le nitrométhane utilisé.

II. - LE TETRACHLOROIODATE DE NITROSYLE . -

Pour préparer ce composé, nous avons d'abord repris le schéma général de préparation des autres tétrachloroiodates. Cependant, le chlorure de nitrosyle étant hydrolysable et le sel obtenu instable à température ambiante, il est nécessaire de modifier assez sensiblement le mode opératoire.

A. - Préparation :

La réaction est faite dans le même réacteur que précédemment, Une jaquette thermostatée, reliée à un cryostat, permet d'y maintenir une température voisine de -50°C. NOCl et Cl₂ sont successivement condensés sur l'iode en défaut par rapport aux proportions stoechiométriques prévues par la réaction :



Le mélange est maintenu sous agitation pendant plusieurs heures. Un précipité jaune apparaît au fur et à mesure que l'iode est consommé. Après filtration, le solide est lavé plusieurs fois au fréon I₂ dont les dernières traces sont éliminées vers -35°C par un balayage d'azote sec. Le composé obtenu correspond sensiblement à la formulation NOICl₄, comme le montrent les résultats analytiques portant sur les ions halogénures obtenus après hydrolyse du sel en milieu réducteur et sur l'azote dosé par la méthode Dewarda (tableau IV.b).

Notons que le réducteur utilisé ici est une liqueur arsénieuse; l'hydrazine qui produit une réaction plus rapide, ne permet pas le dosage de l'azote.

	I	Cl	N	Bilan masse (g)
<i>Théor.</i>	1	4	1	299
<i>Essai 1</i>	0,99	3,96	0,96	295,1
<i>Essai 2</i>	0,99	3,97	1,01	297,1

TABLEAU IV.b - Analyse de NOICl_4 -

Il convient également de signaler que des essais ont été conduits parallèlement dans le tétrachlorure de carbone, solvant de l'iode, afin de travailler en milieu homogène. Si les résultats conduisent bien à des rapports $\text{I/Cl/N} = 1/4/1$, nous trouvons toujours le bilan pondéral par défaut. Ce dernier qui s'interprète par la présence de tétrachlorure de carbone résiduel, est d'ailleurs variable, ce qui n'est guère compatible avec la formation d'un solvate.

Si les résultats du tableau IV.b sont en accord avec la formulation NOICl_4 , il est nécessaire de caractériser le groupement ICl_4^- , afin d'éliminer l'hypothèse d'un composé d'addition de ICl_3 soit : $\text{ICl}_3, \text{NOCl}$.

B. - Caractérisation du groupement tétrachloroiodate :

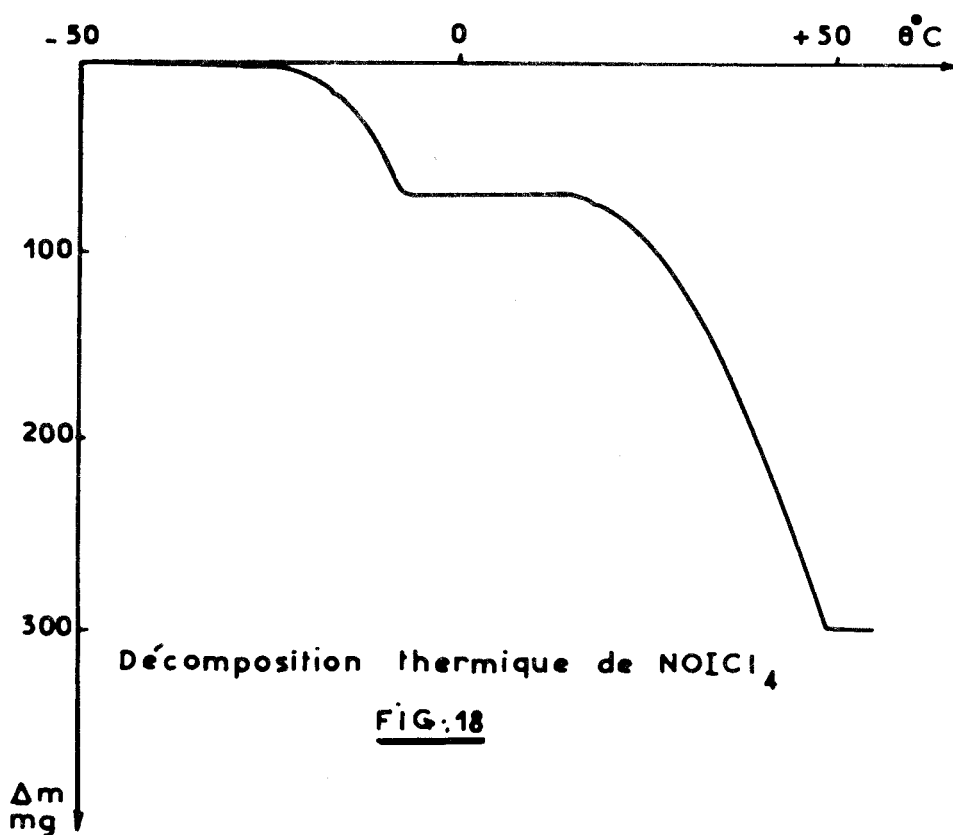
Deux techniques ont été employées :

- . L'A.T.G. afin de connaître, en plus du mode de décomposition, le domaine d'existence de ce composé.
- . La spectrométrie Raman à basse température.

1°) Analyse Thermogravimétrique -

Sur une ~~thermo~~balance classique, nous avons substitué au four une jaquette à circulation de liquide dont l'ouverture a un diamètre très

légèrement supérieur à celui de la hampe. L'autre extrémité, munie d'un rodage RIN 4, permet l'introduction de l'échantillon et le balayage par de l'azote sec. Ce courant de gaz est particulièrement nécessaire pendant le refroidissement de la cloche, afin d'éviter l'entrée d'air humide qui provoque le dépôt de givre sur les parties internes. On laisse le fluide se réchauffer de -50°C à 0°C puis on impose une température de $+50^{\circ}\text{C}$, ce qui donne une programmation globale approximativement linéaire de $120^{\circ}/\text{h}$.



Le thermogramme (Fig.18) fait apparaître une perte de masse qui a lieu en deux étapes :

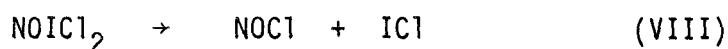
. La première qui débute vers -25°C correspond sensiblement au départ

d'une mole de chlore et peut s'écrire globalement :



D'ailleurs, les résultats analytiques au palier (-8, +15°C) sont compatibles avec la formulation NOICl_2 .

La seconde perte se termine vers 50°C, sans laisser de résidu et peut s'interpréter par un départ simultané de ICl et de NOCl suivant :



Ce mode de décomposition, conforme à celui d'autres tétrachloroiodates plus stables, apparaît comme un argument plus favorable à la structure NOICl_4 qu'à celle d'une association $\text{ICl}_3, \text{NOCl}$.

2°) Spectroscopie Raman

Le tétrachloroiodate est synthétisé directement dans un tube de verre de 6 mm de diamètre. Le tube scellé est maintenu pendant l'enregistrement des spectres à des températures égales ou inférieures à -40°C grâce à la platine cryostat. L'appareil utilisé est le spectromètre Raman Laser "CODERG PH.1".

L'examen du spectre (Fig.19) fait apparaître les trois raies internes attendues pour le groupement ICl_4^- . Dans le tableau IV.c, sont reportés les nombres d'onde correspondants en regard de ceux obtenus par STAMMREICH et FORNERIS pour une solution aqueuse de sel de potassium (60a) et de nos propres résultats sur le sel de césium en solution dans l'acétonitrile (72a).

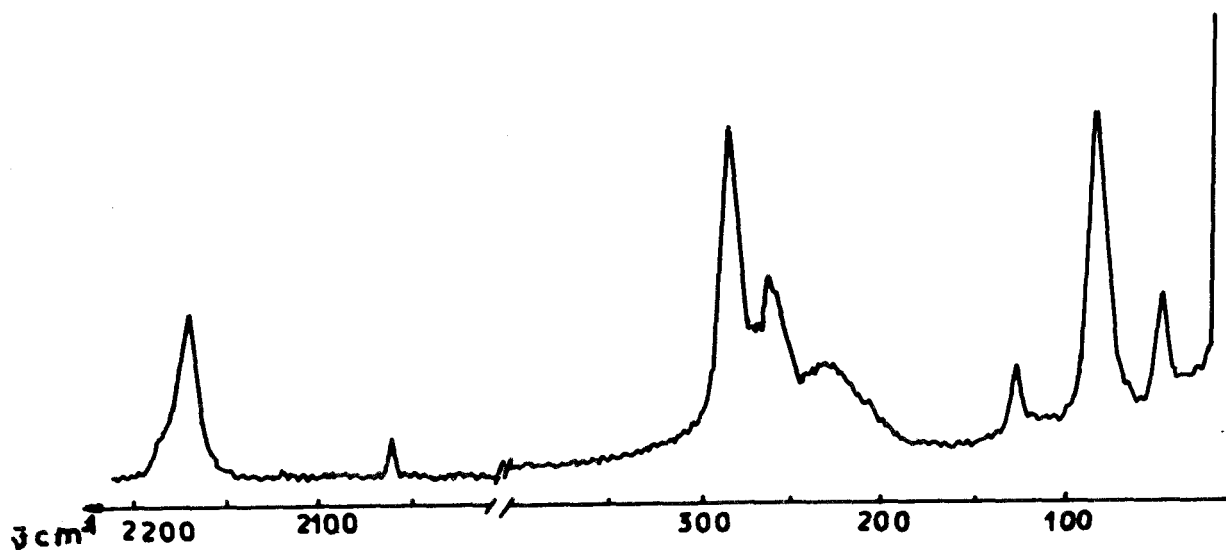


FIG. 19 : Spectre Raman de NOICl_4 à 230°K

ICl_4^-	Sel de potassium (60a)	Sel de césium	Sel de nitrosyle
$\nu_4 (\text{B}_{2g})$	128	127	127,5
$\nu_2 (\text{B}_{1g})$	261	256	265
$\nu_1 (\text{A}_{1g})$	288	284	284

TABLEAU IV.c - Modes de vibration de ICl_4^- dans trois combinaisons -

Nous enregistrons en outre sur le spectre, une raie à 2171 cm^{-1} , non mentionnée dans le tableau, qui peut être attribuée à la vibration du groupement NO^+ à l'état solide.

Par contre, nous ne retrouvons aucune raie pouvant correspondre aux vibrations de ICl_3 (ou plus exactement du dimère à l'état solide) (70e) et NOCl (60b).



Le spectre de vibration de notre composé confirme donc la présence de l'ion ICl_4^- et la concordance des résultats obtenus par analyse, thermogravimétrie et spectroscopie, nous permet de conclure à l'existence du tétrachloroiodate de nitrosyle.

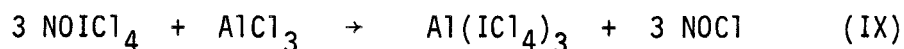
Si la synthèse et la caractérisation de ce composé nous ont permis d'enrichir d'un terme la série des tétrachloroiodates, cette préparation nous est apparue d'autant plus intéressante que le cation NO^+ peut être facilement remplacé par un autre cation métallique. C'est ainsi que nous avons d'abord tenté de réaliser une combinaison avec l'aluminium.

III. - CAS DE L'ALUMINIUM . -

A. Réaction $\text{NOICl}_4 + \text{AlCl}_3$:

Cette réaction est faite dans l'anhydride sulfureux liquide, excellent solvant de AlCl_3 (70f).

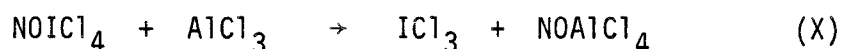
Le tétrachloroiodate de nitrosyle, obtenu selon la méthode décrite précédemment, est maintenu à -40°C dans un réacteur. Après avoir réalisé un test analytique de pureté, on condense le dioxyde de soufre sur NOICl_4 ; AlCl_3 est ensuite introduit en léger excès par rapport aux proportions stoechiométriques prévues par la réaction :



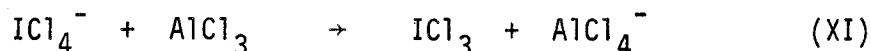
Le mélange est agité ; on observe rapidement un changement d'aspect du précipité. Après plusieurs heures, la phase liquide est séparée par filtration ; le solide résiduel est lavé à plusieurs reprises avec SO_2 liquide. Etant donnée la difficulté d'éliminer les dernières traces de ce solvant à la température de -40°C , un lavage final au fréon 12 est nécessaire. Un lent courant d'azote sec permet alors de sécher le

solide, le réacteur étant maintenu à -35°C .

L'analyse est réalisée sur tous les constituants présents : I, Cl et N par les méthodes déjà décrites, Al par gravimétrie sous forme d'oxinate $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO})_3$. Les résultats font apparaître un rapport Cl/I légèrement supérieur à 3, tandis que l'aluminium et l'azote sont en quantités négligeables dans le solide. Ce dernier est donc le trichlorure d'iode contenant de petites quantités de chloroaluminate, lequel, soluble dans SO_2 , ne peut s'être formé que suivant la réaction :



Alors que nous espérons réaliser un échange d'ions pour former le tétrachloroiodate d'aluminium, c'est en fait une réaction acide-base de Lewis que l'on obtient :



où l'acide AlCl_3 apparaît plus fort que ICl_3 .

La formation de ICl_4^- selon :



est aussi une réaction acide-base, la stabilité du complexe étant liée à la "force" de la base.

Les chlorures alcalins, donateurs de Cl^- , forment en général des tétrachloroiodates stables et bien connus ; les sels de métaux du groupe IIIB sont difficiles à synthétiser en raison du caractère acide de leur chlorure.

En tenant compte de cette interprétation, nous devons admettre que nous étions dans des conditions particulièrement défavorables puisque NOCl , se fixant sur AlCl_3 , rend impossible l'action de

ICl_3 . Nous avons donc repris cette étude par la méthode classique qui consiste à mettre en présence les éléments chlore et iode sur le chlorure métallique.

B. Réaction $\text{AlCl}_3 + \text{I}_2 + \text{Cl}_2$:

Sur un mélange stoechiométrique d'iode et de chlorure d'aluminium, le chlore est condensé à -50°C en quantité suffisante pour permettre l'agitation.

Après filtration, le réacteur est réchauffé jusqu'à -35°C afin d'éliminer par évaporation l'excès de chlore. Dans ces conditions, nous atteignons le tétrachloroiodate d'aluminium avec une pureté de l'ordre de 93 % ; ce résultat analytique se doit d'être confirmé ultérieurement par une caractérisation spectroscopique du groupement ICl_4^- .

Les nombreux essais réalisés n'ont jamais amélioré ce pourcentage. L'intervention d'un solvant (Fréon 12) conduit à des résultats encore plus défavorables.

Ces derniers, d'ailleurs peu reproductibles d'une manipulation à l'autre, sont incompatibles avec l'hypothèse d'une réaction équilibrée, mais seraient plutôt en faveur de la formation d'un composé très labile. Nous pensons finalement que le tétrachloroiodate d'aluminium existe, mais son extrême instabilité rend sa préparation difficile et les essais de purification envisagés ne font que favoriser sa dégradation.

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

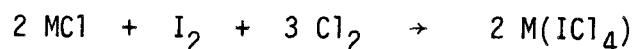
L'infra-rouge lointain est resté fort longtemps une zone spectrale difficilement accessible. Pourtant, de nombreux sujets d'intérêt pour la chimie minérale existent dans cette gamme de longueur d'onde. L'application à ce domaine de la spectrométrie par transformée de Fourier est désormais un moyen d'investigation tout à fait approprié. Après avoir acquis dans un premier temps une certaine expérience de la technique interférométrique, tant au point de vue théorique que pratique, nous avons entrepris l'étude en absorption de l'ion ICl_4^- . Les fréquences des trois modes de vibration actifs en infra-rouge ont été mises en évidence pour la première fois. Leur connaissance, complétée par la vérification des trois fréquences Raman, a permis de proposer une attribution complète de tous les mouvements de ce groupement. La résolution de l'équation séculaire de WILSON, pour ce cas particulier, aboutit à la structure du champ de forces de valence généralisé et la comparaison des constantes

avec celles obtenues pour d'autres groupements AB_4 de même symétrie (PtX_4^- , PdX_4^- , AuX_4^-) fait apparaître un comportement original de la combinaison ICl_4^- . Cependant, la concordance des résultats avec ceux obtenus sur ICl et ICl_2^- justifie cette particularité de la liaison halogène-halogène par rapport à la liaison halogène-métal.

La diffraction des rayons X, limitée aux méthodes de Laue et de Weissenberg, montre que le tétrachloroiodate de césium cristallise dans le système orthorhombique ($a = 5,97 \text{ \AA}$, $b = 12,53 \text{ \AA}$, $c = 10,40 \text{ \AA}$, $Z = 4$).

L'indétermination qui subsiste entre les deux possibilités C_{2v}^{16} et D_{2h}^{17} est levée par spectroscopie Raman, puisque la structure fine du spectre n'est compatible qu'avec le groupe facteur D_{2h} . D'autre part, l'éclatement en deux composantes des raies préalablement attribuées aux modes internes nous a fait retenir, pour l'iode, les sites C_{2h} . L'observation des effets de température sur les nombres d'onde et les mesures des taux de dépolarisation des raies nous ont permis d'identifier les modes de libration des ions ICl_4^- ainsi que ceux de translation des ions Cs^+ que seuls les sites C_{2v} rendent actifs. Nous avons donc pu, par l'utilisation conjointe des techniques R.X. et Raman, assigner la totalité des 15 modes et proposer un modèle de la maille de $CsICl_4$.

Disposant d'une référence spectroscopique solide pour identifier le groupement ICl_4^- , nous avons tenté d'étendre à de nouvelles combinaisons le schéma général de préparation des tétrachloroiodates :



Nous avons ainsi synthétisé pour la première fois à notre connaissance, le tétrachloroiodate de nitrosyle. Ce composé, instable à température ambiante, est caractérisé par analyse, A.T.G. et spectroscopie Raman. D'autre part, NOICl_4 nous a paru être un intermédiaire intéressant pour obtenir d'autres tétrachloroiodates par substitution de NO^+ par un cation métallique. Pourtant la réaction avec AlCl_3 , seul exemple abordé pour l'instant, semble gênée par l'acidité de ce chlorure. Nous avons préféré l'action directe $\text{AlCl}_3 + \text{I}_2$ dans le chlore liquide dont le résultat conduit très certainement au tétrachloroiodate d'aluminium qui reste pourtant très difficile à isoler et à caractériser en raison de son extrême instabilité.

Enfin, cette étude structurale du sel de césium nous a apporté une connaissance déjà précise de cette combinaison que nous comptons encore améliorer par la mise en évidence des modes de réseau actifs en infra-rouge. D'autre part, la synthèse et la caractérisation de nouvelles combinaisons constituent un début d'extension de ce travail spectrochimique dans la série des tétrachloroiodates.

- . B I B L I O G R A P H I E . -

1839.

1839a. P.FILHOL. J.Pharm.25, 431.

1891.

1891a. A.MICHELSON. Phil.Mag.31, 356.

1892.

1892a. A.MICHELSON. Phil.Mag.34, 280.

1892b. H.L.WELLS, H.L.WHEELER et S.L.PENFIELD. Z.Anorg.allgem.Chem.
2, 257.

1902.

02a. R.F.WEINLAND et F.SCHLEGEMILICH. Z.Anorg.allgem.Chem.2,134.

1920.

20a. R.W.G.WYCKOFF. J.Amer.Chem.Soc. 42, 1100.

1932.

32a. H.W.CREMER et D.R.DUNCAN. J.Chem.Soc. 2031.

1933.

33a. V.CAGLIOTI et G.CENTOLA. Gazz.Chem.Ital. 63, 907.

1935.

35a. M.G. DE CELIS. An.Soc.Esp.Fis.Chim..33, 203.

1938.

38a. R.C.MOONEY. Z.Krist. 98, 377.

1946.

46a. R.S.HALFORD. J.Chem.Phys. 14,8.

1949.

49a. P.FELGETT. J.Opt.Soc.Amer. 39, 437.

49b. P.TORKINGTON. J.Chem.Phys. 17, 357.

1954.

54a. R.E.BUCKLES et J.F.MILES. J.Amer.Chem.Soc. 76, 3716.

1955.

55a. E.B.WILSON Jr., J.C.DECIUS et P.C.CROSS. "Molecular Vibrations"
McGraw-Hill

1957.

57a. C.D.CORNWELL et R.S.YAMASAKI. J.Chem.Phys. 27, 1060.

1958.

58a. P.FELGETT. J.Phys. 19, 8, 187.

58b. P.JACQUINOT. J.Phys. 19, 8, 39.

1959.

59a. P.FELGETT. Thèse Cambridge.

59b. C.D.CORNWELL et R.S.YAMASAKI. J.Chem.Phys. 30, 1265.

1960.

60a. H.STAMMREICH et R.FORNERIS. Spectrochim. Acta. 16, 363.

60b. L.LANDAU. J.Mol.Spectry. 4, 276.

1961.

61a. W.B.PERSON, G.R.ANDERSON, J.N.FORDEMWALT, H.STAMMREICH
et R.FORNERIS. J.Chem.Phys. 35, 908.

1964.

64a. H.R.WYSS, R.D.WEEDER, Hs.H.GUNTARD. Spectrochim.Acta. 20, 573.

64b. H.POULET, P.DELORME et J.P.MATHIEU. Spectrochim.Acta. 20, 1855.

64c. A.SABATINI, L.SACCONI et V.SCHETTINO. Inorg.Chem. 3, 1775.

1965.

65a. International Tables of X Ray Crystallography Vol.1
Kynoch. Press; Birmingham

1966.

66a. J.HIRAISHI et T.SHIMANOUCI. Spectrochim.Acta. 22, 1483.

1967.

67a. P.J.HENDRA. J.Chem.Soc. A. 1292.

67b. A.FADINI et A.MULLER. Mol.Phys. 12, 145.

67c. Y.AUGER, M.WARTEL, S.NOEL et J.HEUBEL. Comptes Rendus, 265C, 997.

1968.

68a. R.C.MILWARD. Molecular Spectroscopy. Edité par H.Hepple.
The Institute of Petroleum p.81.

68b. C.J.PEACOCK et A.MULLER. J.Mol.Spectry. 26, 454.

1969.

- 69a. W.SAWODNY. J.Mol.Spectry. 30, 56.
- 69b. A.ALIX et L.BERNARD. Comptes Rendus 270, 151.
- 69c. S.J.CYVIN, B.N.CYVIN, I.ELVEBREDD, G.HAGEN et J.BRUNVOLL.
Z.Naturforsch 24a, 645.
- 69d. Y.V. SZHENKO, E.A. HUGAM et P.A.FAKEEV. Redk.Shchelochn.
Elem. 38.

1970.

- 70a. F.LEVY. Thèse 3° Cycle, Paris.
- 70b. J.N.PENDL. "Far Infrared Properties of Solids" . Edité par
S.S.Mitra et S.Nudelman. Plenum Press. p.387.
- 70c. K.NAKAMOTO. "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination
Compounds" . John Wiley and Sons. New-York.
- 70d. F.WALLART. Thèse, Lille.
- 70e. R.FORNERIS, J.HIRAISHI, F.A.MILLER et M.UEHARA. Spectrochim.
Acta. 26A, 58.
- 70f. P.BARBIER. Thèse 3° Cycle, Lille.

1971.

- 71a. J.P.HUVENNE, P.LEGRAND et J.HEUBEL. Communication à la Section
locale de Lille de la S.C.F. Séance du 1er octobre.
- 71b. M.TRANQUILLE et M.T.FOREL. J.Chim.Phys. 68, 471.
- 71c. C.CERF. Bull.Soc.Chim. 2, 415.

1972.

- 72a. J.P.HUVENNE et P.LEGRAND. Can.J.Spectry. 17, 105.
- 72b. J.P.HUVENNE, P.LEGRAND et F.WALLART. Comptes Rendus 275C, 83.
- 72c. G.PALAVIT. Thèse 3° Cycle Lille.
- 72d. J.P.HUVENNE et P.LEGRAND. Comptes Rendus 274C, 2073.
- 72e. C.CERF. Thèse Lille .

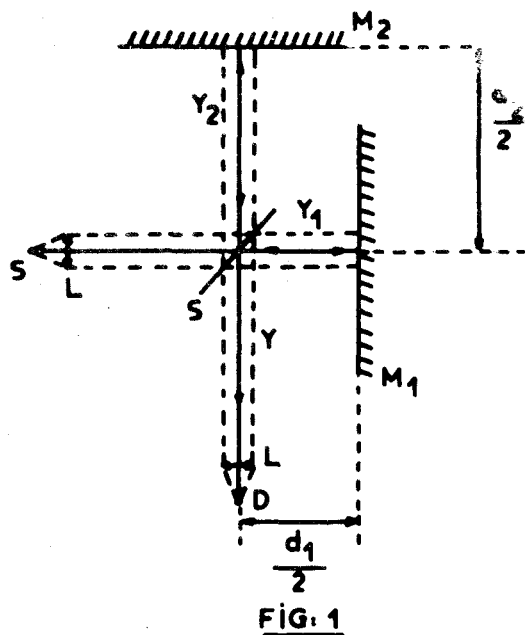
Cette annexe rassemble dans une première partie les principes théoriques de la spectrométrie par Transformée de Fourier. Nous décrivons ensuite l'appareil utilisé: le Fourier Spec. 2000 Coderg.

I. - THEORIE de l'INTERFEROMETRE . -

A. - L'INTERFEROMETRE de MICHELSON :

1. - Source Monochromatique . -

Comme le montre la figure 1, le faisceau parallèle émis par une source monochromatique de nombre d'onde $\bar{\nu}$ est divisé par une séparatrice, supposée non absorbante et infiniment mince, en deux faisceaux qui vont se réfléchir respectivement sur les miroirs M_1 et M_2 . De retour sur la séparatrice, chaque vibration sinusoïdale a pour équation :



$$y_1 = a \cos 2\pi\bar{\nu} (ct - d_1)$$

$$y_2 = a \cos 2\pi\bar{\nu} (ct - d_2)$$

La vibration résultant de l'interférence des deux faisceaux pourra s'écrire :

$$Y = y_1 + y_2 = 2 a \cos \pi \bar{\nu} (d_2 - d_1) \cdot \cos 2 \pi \bar{\nu} \left[ct - \frac{d_2 + d_1}{2} \right]$$

et son amplitude, indépendante du temps : $A = 2 a \cos \pi \bar{\nu} x$, où x est la différence de marche entre les deux faisceaux : $x = d_2 - d_1$.

Le flux de la radiation reçue par le détecteur est mesuré par le carré de l'amplitude : $F(x) = 4 a^2 \cos^2 \pi \bar{\nu} x$ et la constante $4 a^2$ définit la brillance $B(\bar{\nu})$ de la source :

$$F(x) = B(\bar{\nu}) \cos^2 \pi \bar{\nu} x$$

2. - Source Polychromatique . -

Si nous isolons de ce rayonnement, un élément spectral de nombre d'onde moyen $\bar{\nu}$ et de largeur $d\bar{\nu}$, sa contribution au flux sera :

$$dF(x) = B(\bar{\nu}) \cos^2 \pi \bar{\nu} x d\bar{\nu}$$

L'interférogramme complet d'une source polychromatique s'obtiendra en intégrant sur tous les nombres d'onde :

$$\begin{aligned} F(x) &= \int_0^{\infty} B(\bar{\nu}) \cos^2 \pi \bar{\nu} x d\bar{\nu} \\ &= \frac{1}{2} \int_0^{\infty} B(\bar{\nu}) (1 + \cos 2\pi \bar{\nu} x) d\bar{\nu} \\ &= \frac{1}{2} \int_0^{\infty} B(\bar{\nu}) d\bar{\nu} + \frac{1}{2} \int_0^{\infty} B(\bar{\nu}) \cos 2\pi \bar{\nu} x d\bar{\nu} \end{aligned}$$

Le premier terme de cette somme est indépendant de la différence de marche x entre les deux faisceaux, il représente la valeur moyenne de l'interférogramme et est égal à la moitié de la valeur maximum $F(0)$ obtenue pour une différence de marche nulle :

$$F(0) = \int_0^{\infty} B(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$$

L'étude du second terme :

$$\int_0^{\infty} B(\bar{\nu}) \cos 2\pi\bar{\nu} x d\bar{\nu} = 2 \left[F(x) - \frac{1}{2} F(0) \right]$$

montre que, à la constante $F(0)$ près, l'interférogramme mesuré $F(x)$ est la transformée de Fourier du spectre.

En effet, les fonctions $B(\bar{\nu})$ et $F(x)$ sont des fonctions paires, et pour toute fonction paire, la formule intégrale de Fourier :

$$\phi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{2\pi i t x} dt$$

se simplifie à :

$$\phi(x) = 2 \int_0^{\infty} f(t) \cos 2\pi t x dt$$

La formule de réciprocité de Fourier permet de déduire de la précédente que :

$$f(t) = 2 \int_0^{\infty} \phi(x) \cos 2\pi t x dx$$

Le spectre peut donc être calculé d'après l'équation :

$$B(\bar{\nu}) = \int_0^{\infty} 2 \left[F(x) - \frac{1}{2} F(0) \right] \cos 2\pi \bar{\nu} x dx$$

ou :

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[F(x) - \frac{1}{2} F(0) \right] \cos 2\pi \bar{\nu} x dx$$

B. - LIMITATION dans l'ESPACE . -

1. - Fonction d'appareil théorique . -

Dans un but de simplification d'écriture, nous conviendrons de remplacer l'expression $\left[F(x) - \frac{1}{2} F(0) \right]$ par $F(x)$ et utiliserons à

présent la formule précédente sous la forme :

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) \cos 2 \pi \bar{\nu} x dx$$

Pour des raisons physiques inhérentes à l'appareil, la différence de marche ne pourra avoir un domaine de variation infini, mais sera limitée à la région $\{-L, +L\}$

soit : $-L \leq x \leq +L$

Le spectre $B(\bar{\nu})$ ne sera pas exactement reconstitué, mais nous n'obtiendrons qu'une valeur approchée $B'(\bar{\nu})$ soit :

$$\begin{aligned} B'(\bar{\nu}) &= \int_{-L}^{+L} F(x) \cos 2 \pi \bar{\nu} x dx \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) D(x) \cos 2 \pi \bar{\nu} x dx \end{aligned}$$

$$D(x) = 1 \text{ pour } -L \leq x \leq +L$$

$$D(x) = 0 \text{ pour } x > +L, x < -L$$

Le spectre calculé $B'(\bar{\nu})$ apparaît ainsi comme la transformée de Fourier du produit des deux fonctions $F(x)$ et $D(x)$. Or, la transformée de Fourier d'un produit de deux fonctions est le produit de convolution des transformées de Fourier de chaque fonction.

$$B'(\bar{\nu}) = T F [F(x)] * T F [D(x)]$$

Par définition, le produit de convolution de deux fonctions $f(x)$ et $g(x)$ est :

$$h(x) = f(x) * g(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y) g(x - y) dy$$

En remarquant que la transformée de Fourier de $F(x)$ est le spectre réel, $B(\bar{\nu})$, et en calculant celle de la fonction $D(x)$ précédemment définie soit :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} D(x) \cos 2 \pi \bar{\nu} x dx = 2 L \cdot \frac{\sin 2 \pi \bar{\nu} L}{2 \pi \bar{\nu} L} = f(\bar{\nu})$$

nous pouvons déduire :

$$B'(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\bar{\nu}') \cdot f(\bar{\nu} - \bar{\nu}') d\bar{\nu}'$$

La perturbation apportée par la fonction $f(\bar{\nu})$, appelée fonction d'appareil théorique, est mise en évidence, en étudiant l'image obtenue d'une raie monochromatique de nombre d'onde $\bar{\nu}_0$ (Fig.2a).

Calculer $B'(\bar{\nu})$ dans ce cas revient à intégrer une fonction nulle en tout point, sauf pour $\bar{\nu} = \bar{\nu}_0$.

L'expression :

$$B'(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\bar{\nu}') \cdot f(\bar{\nu} - \bar{\nu}') d\bar{\nu}'$$

avec $B(\bar{\nu}') = 0$ pour

$\bar{\nu}' \neq \bar{\nu}_0$ devient :

$$B'(\bar{\nu}) = B(\bar{\nu}_0) \cdot f(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)$$

Nous obtenons ainsi une

courbe présentant un maximum centré sur $\bar{\nu} = \bar{\nu}_0$, mais accompagné de maximas secondaires importants (Fig.2b).

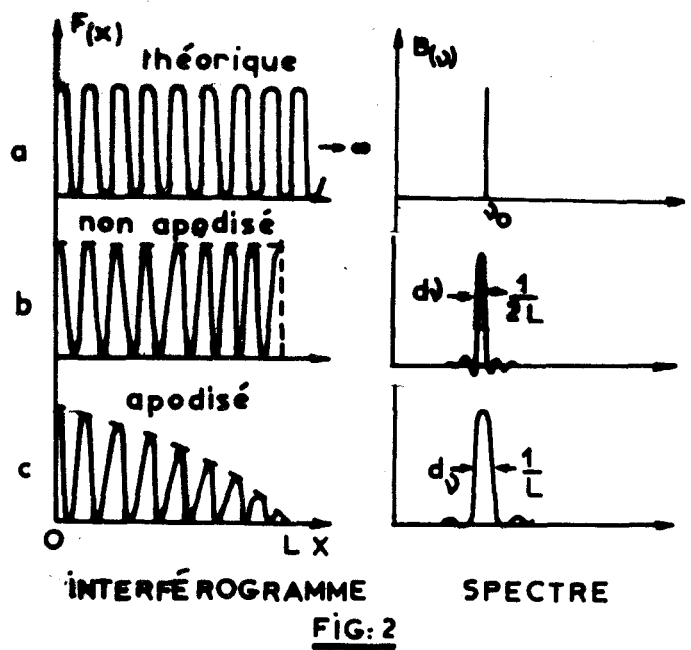


FIG: 2

2. - Apodisation . -

Si le spectre est composé de nombreuses raies, les oscillations situées de part et d'autre de chaque fréquence étudiée peuvent engendrer des erreurs d'interprétation. Il est donc nécessaire de les atténuer. Pour cela, on multiplie l'interférogramme par une fonction $A(x)$ appelée fonction d'apodisation, et on calcule le spectre $B''(\bar{\nu})$ soit :

$$B''(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) A(x) \cos 2 \pi \bar{\nu} x dx$$

très voisin du spectre réel $B(\bar{\nu})$.

L'introduction de cette fonction revient à remplacer la fonction créneau $D(x)$ par une fonction dont le profil est mieux adapté aux problèmes de spectroscopie.

Plusieurs formes d'apodisation ont été proposées : nous retiendrons la fonction triangle :

$$\begin{cases} A(x) = \frac{L - |x|}{L} & \text{pour } -L \leq x \leq +L \\ A(x) = 0 & \text{pour } x > L \text{ et } x < -L \end{cases}$$

Cela permet en pratique d'abaisser la valeur du rapport des intensités du premier pic secondaire et du pic principal de $1/5$ à $1/25$ (Fig.2c).

3. - Limite de résolution . -

Sachant que la transformée de Fourier d'une fonction est d'autant plus étroite que la fonction est large, nous trouvons

immédiatement que la limite de résolution va varier en sens inverse de la différence de marche maximum L .

Mais la détermination de cette limite qui repose sur l'étude de la largeur des raies à mi-hauteur, devra se faire dans chaque cas particulier. Sans apodisation, la mesure de la bande passante nous permet de dire que la limite de résolution théorique sera :

$$d\bar{\nu} = \frac{1}{2L}$$

Le pouvoir de résolution R défini par la relation :

$$R = \frac{\bar{\nu}}{d\bar{\nu}}$$

est alors : $R = 2L\bar{\nu}$.

L'apodisation triangulaire, multipliant les informations contenues dans l'interférogramme par un coefficient qui varie de 1 à 0 diminue fortement l'influence des données expérimentales voisines de la différence de marche maximum L . Cela se traduit par un élargissement de la raie et une réduction de la limite de résolution théorique qui devient $d\bar{\nu} = \frac{1}{L}$.

Le pouvoir de résolution s'écrit dans ces conditions : $R = L\bar{\nu}$.

Nous noterons immédiatement que la résolution est proportionnelle à la différence de marche, tandis que la limite de résolution théorique est indépendante de la fréquence étudiée. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce point très important.

C. - METHODE de CALCUL . -

1. - Principe de l'échantillonnage . -

L'émission de la source ainsi que la transparence des matériaux utilisés font que le spectre est toujours limité.

D'après le théorème de l'échantillonnage, toutes les informations concernant une fonction à spectre limité sont contenues dans une infinité dénombrable de valeurs discrètes de cette fonction et on peut trouver des formules d'interpollation qui, à partir de ces données, permettent de reconstituer toute la fonction. Ce fait, très important, permet de faire la transformée de Fourier de l'interférogramme à partir de valeurs discrètes de $F(x)$ et d'utiliser pour cela, les calculateurs à grande vitesse.

Il suffira donc, pour calculer le spectre, de traiter un certain nombre N de valeurs équidistantes relevées sur l'interférogramme et de remplacer le calcul de l'intégrale :

$$B''(\bar{\nu}) = \int_{-L}^{+L} F(x) A(x) \cos 2 \pi \bar{\nu} x dx$$

par celui de la somme :

$$B''(\bar{\nu}) = 2\Delta x \sum_{n=0}^N F(n.\Delta x) A(n.\Delta x) \cos (2\pi\bar{\nu}.n.\Delta x)$$

où Δx est l'intervalle d'échantillonnage soit :

$$\Delta x = \frac{L}{N}$$

2. - Choix du pas . -

Il est également possible de calculer le spectre $B''(\bar{\nu})$ en évaluant l'intégrale :

$$B''(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) A(x) R(x) \cos 2 \pi \bar{\nu} x dx$$

où la fonction $R(x)$ est une distribution de Dirac à support périodique de pas Δx .

Or, la transformée de Fourier d'une telle fonction est une autre distribution de Dirac à support périodique de pas $1/\Delta x$. Cela signifie que le spectre calculé va se répéter identiquement à lui-même suivant la période $1/\Delta x$. Pour éviter qu'il n'y ait enchevêtrement entre les différentes images, il faut que cette fréquence de répétition soit supérieure ou égale au double de la zone spectrale étudiée ($\Delta \bar{\nu}$). La fonction $B(\bar{\nu})$ étant considérée comme une fonction paire, il faudra envisager, à chaque répétition le spectre et son opposé bien que celui-ci soit l'image de nombres d'onde négatifs, qui n'ont aucun sens dans la réalité physique ; nous avons alors :

$$\frac{1}{\Delta x} \geq 2\Delta \bar{\nu}$$

$$\Delta x \leq \frac{1}{2\Delta \bar{\nu}}$$

En majorant la valeur de l'intervalle spectral par le nombre d'onde maximum calculé dans le spectre, nous avons : $\Delta \bar{\nu} = \bar{\nu}_{max} - \bar{\nu}_0 < \bar{\nu}_{max}$. Nous obtenons ainsi une condition plus stricte :

$$\Delta x < \frac{1}{2\bar{\nu}_{max}}$$

3. - Nombre de points nécessaires . -

Les différentes relations établies nous permettent maintenant de préciser le nombre de points d'échantillonnage N nécessaires pour étudier un domaine spectral donné $\Delta \bar{\nu}$. Si nous ne faisons pas d'autres approximations que celle due à l'appareil, la dimension d'un élément spectral sera la limite de résolution théorique $d\bar{\nu}$, le nombre de ces éléments sera :

$$M = \frac{\Delta \bar{\nu}}{d\bar{\nu}}$$

Sans apodisation un élément spectral mesure :

$$d\bar{\nu} = \frac{1}{2L}$$

$$d\bar{\nu} = \frac{1}{2 N \cdot \Delta x}$$

La condition imposée dans le choix du pas peut s'écrire à la limite :

$$\Delta\bar{\nu} = \frac{1}{2\Delta x}$$

ce qui entraîne : $M = \frac{1}{2\Delta x} \cdot 2 N \cdot \Delta x$

d'où $M = N$.

Il faut donc prendre autant de points sur l'interférogramme qu'il y a d'éléments spectraux.

Si nous apodisons, la relation : $d\bar{\nu} = \frac{1}{L}$ entraîne $N = 2 M$. Le nombre de points nécessaires est alors double, cependant le calcul est fait dans un cas limite et en général :

$$\Delta\bar{\nu} \leq \frac{1}{2\Delta x}$$

Aussi, le nombre N de points prélevés devra être supérieur au double du nombre d'éléments spectraux à étudier ; dans la pratique, il variera entre 2 et 4 fois ce nombre.

4. - Calcul . -

Ayant choisi un pas pour l'étude des fréquences (en général, ce sera la limite de résolution théorique $d\bar{\nu}$) et un intervalle d'échantillonnage Δx , nous calculerons les valeurs des différents points du spectre $B(i d\bar{\nu})$ avec i variant de 0 à M en faisant la somme :

$$B(i d\bar{\nu}) = 2 \sum_{n=0}^N F(n\Delta x) \cdot A(n\Delta x) \cdot \cos 2\pi (i d\bar{\nu}) (n\Delta x) \cdot \Delta x$$

Pour le calcul en temps différé, l'ordinateur dispose, pour calculer un point $B(i d\bar{\nu})$, de toutes les informations de l'interférogramme

et effectue complètement la somme précédemment notée avant de calculer le point suivant $B [(\dot{i} + 1)d\bar{v}]$.

Le calcul en temps réel suppose une méthode différente, l'ordinateur ne disposant pas de toutes les informations de l'interférogramme, calcule tous les points $B(\dot{i} d\bar{v})$ avec \dot{i} variant de 0 à M pour la différence de marche atteinte $(n.\Delta x)$. Le calcul sera effectué à nouveau intégralement après réception de l'information suivante correspondant à la différence de marche $[(n + 1)\Delta x]$. Cela se traduit par une amélioration de la résolution au fur et à mesure du déroulement de la manipulation.

Cela peut se symboliser sur un tableau (Fig.3) où le travail en temps différé consiste en un calcul en lignes et le temps réel en un calcul en colonnes.

D. - AVANTAGES . -
.....

1. - Avantage de Fellgett . -

Dans les méthodes spectroscopiques usuelles, l'étude d'un domaine spectral consiste en un balayage par un système dispersif (prisme ou réseau) des différents éléments du spectre, ceux-ci étant reçus successivement par le détecteur. Il y a donc une mauvaise utilisation dans le temps de l'énergie émise par source.

Dans la méthode par transformation de Fourier, tous les éléments spectraux transmis par l'échantillon sont reçus simultanément par le détecteur. Le rayonnement de basse fréquence, donc peu énergétique, est beaucoup mieux utilisé, ceci permet d'augmenter le rapport signal/bruit, puisque, en infrarouge lointain, le bruit est en grande partie un bruit d'obscurité dû au détecteur et de ce fait indépendant de l'intensité.

	0	Δx	$2\Delta x$	$(N-1)\Delta x$	$N\Delta x = L$	x
0	$F[0] \quad A[0]$	$F[\Delta x] \quad A[\Delta x]$	$F[2\Delta x] \quad A[2\Delta x]$	$F[(N-1)\Delta x] \quad A[(N-1)\Delta x]$	$F[L] \quad A[L]$	$B[0]$
$d\bar{v}$	$F[0] \quad A[0]$	$F[\Delta x] \quad A[\Delta x]$ $\cos(2\pi\Delta x \cdot d\bar{v})$	$F[2\Delta x] \quad A[2\Delta x]$ $\cos(2\pi \cdot 2\Delta x \cdot d\bar{v})$	$F[(N-1)\Delta x] \quad A[(N-1)\Delta x]$ $\cos(2\pi \cdot (N-1)\Delta x \cdot d\bar{v})$	$F[L] \quad A[L]$ $\cos(2\pi \cdot L \cdot d\bar{v})$	$B[d\bar{v}]$
$2d\bar{v}$	$F[0] \quad A[0]$	$F[\Delta x] \quad A[\Delta x]$ $\cos(2\pi \cdot \Delta x \cdot 2d\bar{v})$	$F[2\Delta x] \quad A[2\Delta x]$ $\cos(2\pi \cdot 2\Delta x \cdot 2d\bar{v})$	$F[(N-1)\Delta x] \quad A[(N-1)\Delta x]$ $\cos(2\pi \cdot (N-1)\Delta x \cdot 2d\bar{v})$	$F[L] \quad A[L]$ $\cos(2\pi \cdot L \cdot 2d\bar{v})$	$B[2d\bar{v}]$
$(M-1)d\bar{v}$	$F[0] \quad A[0]$	$F[\Delta x] \quad A[\Delta x]$ $\cos(2\pi \cdot \Delta x \cdot (M-1)d\bar{v})$	$F[2\Delta x] \quad A[2\Delta x]$ $\cos(2\pi \cdot 2\Delta x \cdot (M-1)d\bar{v})$	$F[(N-1)\Delta x] \quad A[(N-1)\Delta x]$ $\cos(2\pi(N-1)\Delta x \cdot (M-1)d\bar{v})$	$F[L] \quad A[L]$ $\cos(2\pi \cdot L \cdot (M-1)d\bar{v})$	$B[(M-1)d\bar{v}]$
$Md\bar{v} = \bar{v}_{max}$	$F[0] \quad A[0]$	$F[\Delta x] \quad A[\Delta x]$ $\cos(2\pi \cdot \Delta x \cdot \bar{v}_{max})$	$F[2\Delta x] \quad A[2\Delta x]$ $\cos(2\pi \cdot 2\Delta x \cdot \bar{v}_{max})$	$F[(N-1)\Delta x] \quad A[(N-1)\Delta x]$ $\cos(2\pi \cdot (N-1) \cdot \Delta x \cdot \bar{v}_{max})$	$F[L] \quad A[L]$ $\cos(2\pi \cdot L \cdot \bar{v}_{max})$	$B[\bar{v}_{max}]$

FIG. 3



Un rapide calcul nous permet de fixer avec plus de précision le gain qu'apporte la "spectroscopie Multiplex".

Soient M nombre d'éléments compris dans le spectre que l'on désire étudier et T le temps de cette étude.

Avec un spectromètre dispersif, chaque élément est observé pendant le temps T/M et le rapport signal/bruit est proportionnel à $(\frac{T}{M})^{1/2}$. La méthode multiplex permet, par contre, d'explorer chaque élément pendant le temps total T et le rapport signal/bruit est, cette fois, proportionnel à $T^{1/2}$.

Le gain de la méthode soit : $G = \sqrt{M}$ montre que l'avantage de Fellgett sera particulièrement important quand on étudiera des zones spectrales étendues à haute résolution.

2. - Avantage de Jacquinot . -

Contrairement au précédent, cet avantage n'est pas spécifique à la méthode par transformation de Fourier, mais est également valable pour les interféromètres à réflexions multiples du type FABRY-PEROT et pour les spectromètres interférentiels à sélection par amplitude de modulation (SISAM).

La propriété commune à ces trois méthodes concerne l'étendue du faisceau transmis, qu'il est possible d'atteindre sans nuire à la résolution.

On montre que, pour obtenir un pouvoir de résolution donné, les étendues de faisceau u_I dans le cas des interféromètres et u_D pour les spectromètres dispersifs, sont dans le rapport :

$$\frac{u_I}{u_D} = \frac{2 \pi}{B}$$

où B est la hauteur angulaire des fentes imposées par la résolution

dans un système dispersif, Si on considère que la valeur de β est comprise entre 1/100 et 1/10, on voit que le gain de luminosité se chiffre par plusieurs dizaines d'unités.

L'avantage de Jacquinot bien qu'indépendant de R prendra toute sa valeur dans le cas des études à très haute résolution. En effet pour l'étude à basse résolution on a, généralement, assez de lumière et c'est dans l'autre cas que le gain de luminosité apporté par la méthode sera extrêmement précieux.

3. - Limite de résolution . -

Nous avons vu précédemment que l'existence d'une fonction d'appareil théorique due à la limitation dans l'espace de la différence de marche fixait une limite à la résolution.

Rappelons que celle-ci est : $d\bar{\nu} = \frac{1}{L}$ si nous apodisons l'interférogramme par une fonction triangulaire.

Un nouvel intérêt de la méthode par transformation de Fourier résidera dans le fait que cette limite de résolution est indépendante de la fréquence, donc constante sur tout le domaine spectral. Cela représente une très nette amélioration par rapport à la spectroscopie usuelle, où le système dispersif n'est, en général, très performant que sur une partie du domaine étudié. Il faut, en dehors de cette zone, se contenter de résolutions moindres.

L'interférométrie apparaît donc comme une méthode très performante pour la séparation des raies sur un domaine qui peut être étendu. Pourtant, il faut considérer que si la résolution théorique est

d'abord limitée par les caractéristiques de l'appareil, de par la différence de marche maximum choisie par le constructeur, elle l'est aussi par son effet sur le rapport signal/bruit dans le spectre.

Roland a établi une formule reliant le rapport signal/bruit dans le spectre au rapport signal/bruit dans l'interférogramme.

$$\left(\frac{S}{b}\right)_{\text{spectre}} = \frac{M^{1/2}}{m} \left(\frac{S}{b}\right)_{\text{interf.}}$$

où :

- M est le nombre d'éléments spectraux,
- m , le nombre d'éléments spectraux d'ordonnée non nulle,
- S , le signal maximum de l'interférogramme

En spectrométrie d'absorption, m est très voisin de M , comme :

$$M = \frac{\Delta\bar{\nu}}{d\bar{\nu}}$$

On obtient :

$$\left(\frac{S}{b}\right)_{\text{spectre}} = \left(\frac{d\bar{\nu}}{\Delta\bar{\nu}}\right)^{1/2} \left(\frac{S}{b}\right)_{\text{interf.}}$$

ce qui montre que le rapport signal/bruit dans le spectre varie dans le même sens que la limite de résolution théorique.

4. - Exploitation des résultats . -

Après avoir étudié les trois gros avantages de la spectroscopie par transformation de Fourier, il faut voir maintenant son inconvénient majeur, qui existe quand on ne dispose pas de l'installation d'interférométrie complète.

L'absence du calculateur couplé à l'interféromètre ne permet pas le travail en temps réel et nécessite un délai d'exploitation des résultats, afin d'obtenir le spectre. Cela rend impossible un test préalable sur la valeur de l'échantillon. Rien ne permet de savoir, pendant l'expérience, si les conditions idéales sont réunies pour l'étude que l'on désire réaliser ; enfin, on ne peut contrôler une possible destruction de l'échantillon en cours de manipulation.

Tout ceci disparaît quand l'ordinateur est branché directement sur l'interféromètre. Un délai très court suffit pour visualiser sur oscilloscope un spectre grossier qui nous renseigne sur la validité de l'expérience. Un enregistreur permet de mémoriser le spectre quand celui-ci est suffisamment résolu.

II. - DESCRIPTION de l' APPAREIL . -
.....

Puisque la faible énergie des rayonnements dans l'infra-rouge lointain rendait difficile l'étude de cette zone par les spectromètres habituels, il s'est avéré nécessaire de construire un appareil capable de travailler à haute résolution sur une gamme de fréquences la plus étendue possible avec un rapport signal/bruit élevé.

L'appareil dont nous disposons (Fourier Spec 2000 "CODERG") répond à ces conditions puisque :

- son domaine spectral s'étend de 10 à 1 000 cm^{-1} ,
- sa limite de résolution est de 0,05 cm^{-1} .

De plus, pour supprimer le spectre d'absorption de la vapeur d'eau, l'appareil travaille sous vide. Il peut établir l'interférogramme de la référence, puis de l'échantillon en transmission ou en réflexion par commande de l'extérieur, c'est-à-dire sans rompre les conditions expérimentales. Enfin la disposition des différents organes laisse un espace suffisamment grand pour l'échantillon, afin de permettre l'utilisation de porte-échantillon multiple, de cryostat ou de cuve à gaz.

Notre spectromètre se compose de deux ensembles : l'un renfermant la partie optique, l'autre réservé à l'électronique.

A. - DESCRIPTION de la PARTIE OPTIQUE . - (Fig.4)

Ce premier élément se divise lui-même en deux compartiments : dans l'un se trouvent la source et l'interféromètre de Michelson, dans l'autre l'échantillon et le détecteur. Ces deux platines sont séparées par une fenêtre de TPX, matériau transparent en infrarouge lointain, ce qui permet de faire le vide indépendamment dans chacune d'elles.

1°) - Platine Interféromètre . -

Une lampe à vapeur de mercure haute pression (3 atm) est utilisée comme source, son enveloppe en Quartz a été bosselée au chalumeau pour éviter les interférences dans l'infrarouge lointain.

L'étude de l'émission de cette lampe révèle deux phénomènes importants : les rayonnements de longueur d'onde inférieure à 70μ sont surtout dus à l'enveloppe de Quartz. Ce n'est qu'au-delà de 70μ que l'émission du plasma du mercure devient prépondérante. Un circuit d'eau assure le refroidissement. Le faisceau lumineux peut être diaphragmé par un iris entre 15 mm et 2 mm. Celui-ci est ensuite modulé à 12,5 Hz, par un chopper à trois pales, ce qui permet sa détection par le détecteur pneumatique de Golay.

Un miroir parabolique P.1 réfléchit la lumière sur la séparatrice qui divise le faisceau en rayonnement transmis et rayonnement réfléchi ; les séparatrices utilisées sont des feuilles de téréphtalate de polyéthylène vendues sous le nom de Mylar, Melinex ou Terphane. Elles sont prétendues dans un cadre et appliquées à l'aide de trois cavaliers sur un support plan poli-optiquement, solidaire de la platine.

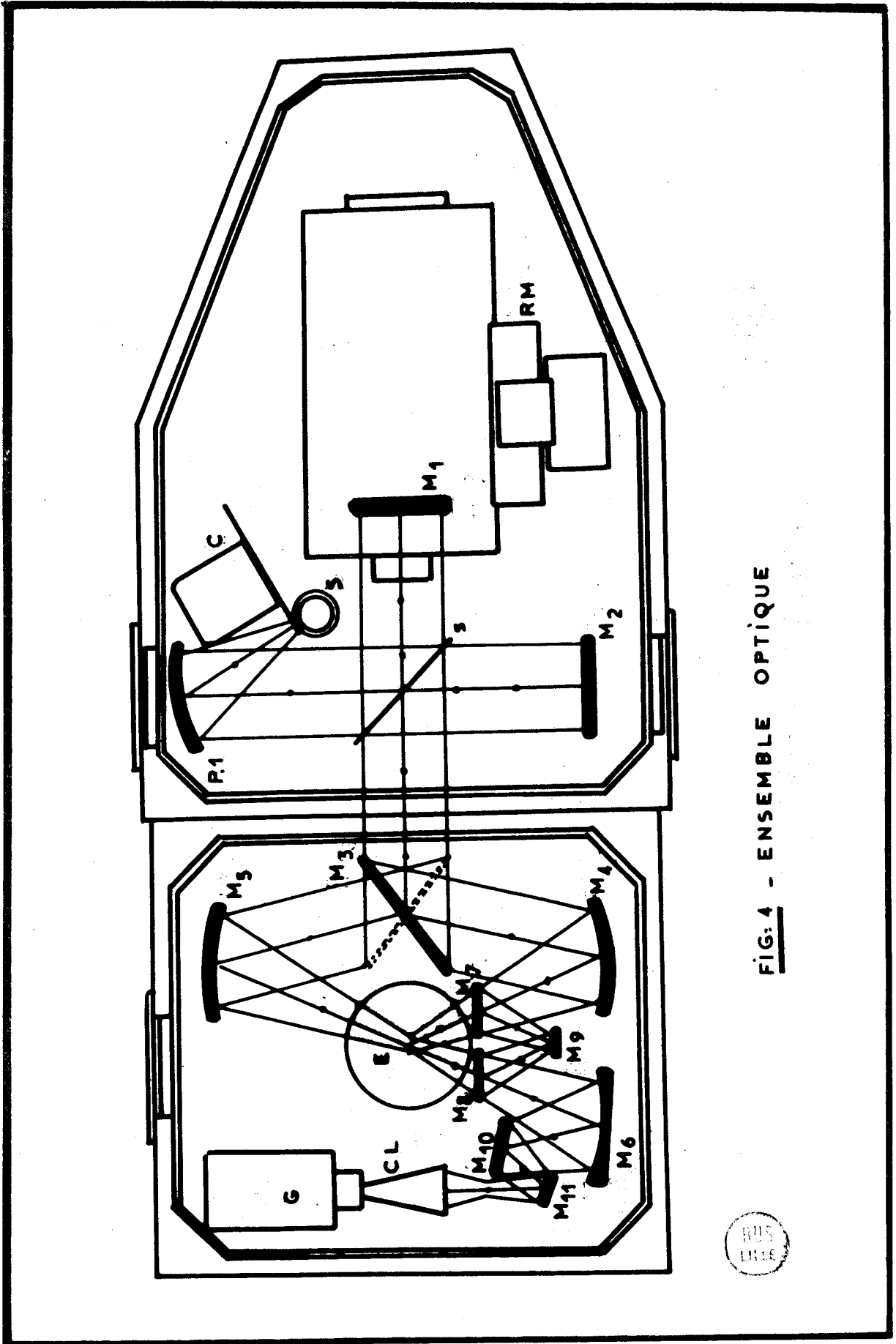


FIG: 4 - ENSEMBLE OPTIQUE



L'énergie lumineuse sortant de l'interféromètre dépend du choix de la séparatrice dont l'efficacité est définie par le produit de la transmission et de la réflexion $E = T.R.$

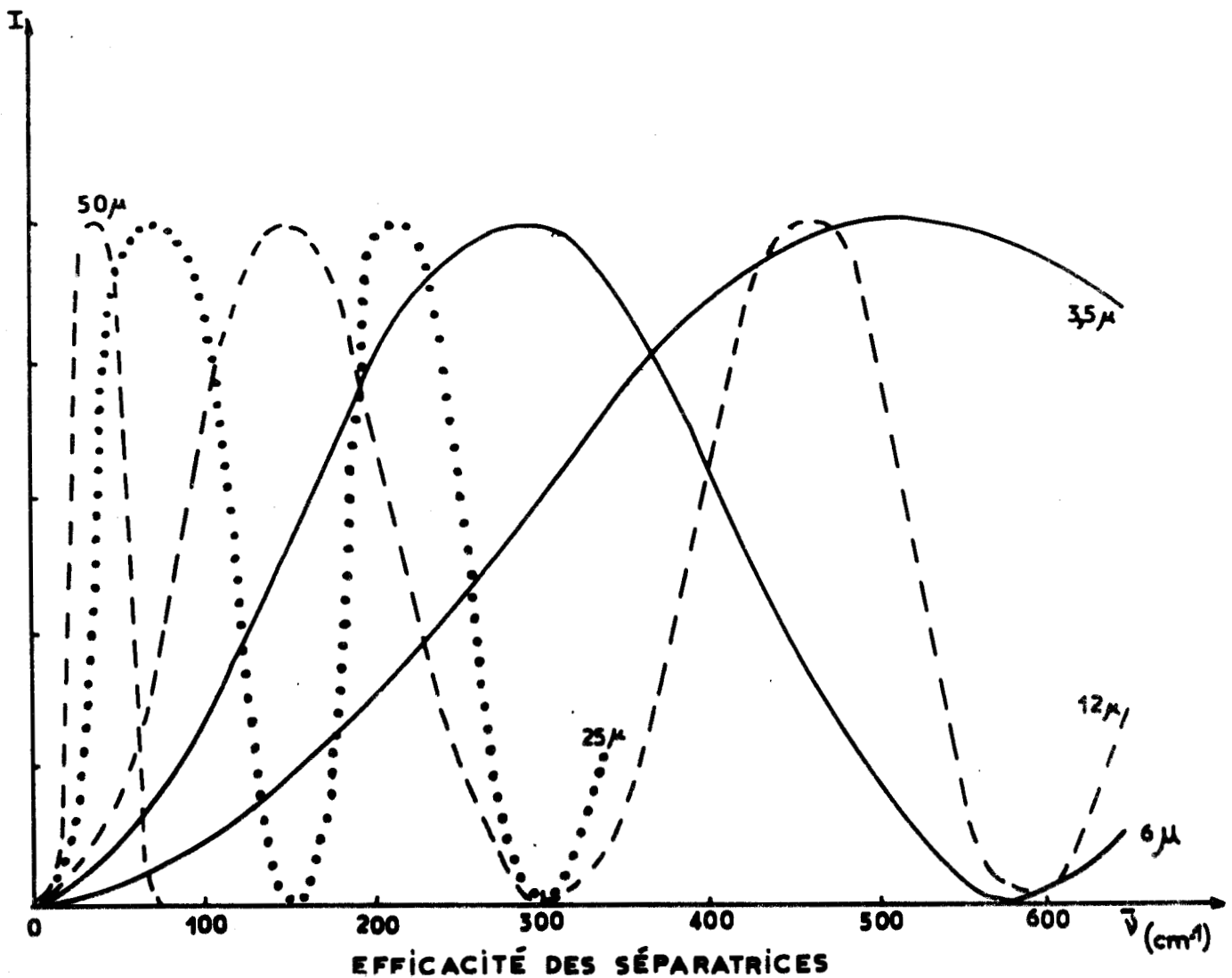
Théoriquement quand transmission et réflexion sont égales, l'efficacité passe par un maximum (0,25). En pratique, T et R n'atteignent jamais la valeur 0,5 puisque des réflexions multiples sur la séparatrice produisent de nouvelles interférences entre les différents faisceaux ; on constate que l'efficacité effective varie avec le nombre d'onde $\bar{\nu}$ du faisceau selon la relation $E \sim \sin^2 (2\pi\bar{\nu}d')$ où d' est l'épaisseur apparente du film qui se mesure par $d' = d \sqrt{n^2 - \frac{1}{2}}$ quand la séparatrice d'épaisseur réelle d et d'indice de réfraction n forme avec le faisceau incident un angle de 45° . De cette relation entre efficacité et fréquence, nous déduisons des courbes qui représentent la variation de l'énergie transmise en fonction de la fréquence (Fig.5). L'étude de ce graphique fait apparaître que l'exploration d'une zone spectrale étendue nécessitera plusieurs changements de séparatrices pour se placer dans les conditions optimales.

Deux miroirs plans M_1 et M_2 renvoient faisceaux transmis et réfléchi. Tous les miroirs utilisés ont été aluminés et traités spécialement pour travailler en infrarouge lointain. Un système de deux butées micrométriques perpendiculaires et de ressorts agissant sur les supports des miroirs permet l'orientation de ceux-ci avec une très grande précision (de l'ordre de la seconde d'angle).

L'un des miroirs est mobile, il peut se déplacer parallèlement à lui-même le long d'une glissière de 10 cm. Un moteur commuté de l'extérieur permet dix vitesses de déplacement allant de 40 mm à 40μ

de différence de marche par minute. Un micromètre permet de suivre la position du miroir. Un système d'échantillonnage appelé règle de Moiré se compose d'une règle graduée tous les 10μ (20μ de différence de marche) et d'un capteur d'impulsion constitué de 4 cellules photo-électriques décalées en phase d'un quart de période (90°). Ceci permet de diviser l'intervalle entre deux graduations par deux ou quatre et d'obtenir ainsi une impulsion pour l'échantillonnage tous les 20, 10 ou 5μ de différence de marche.

Au-delà de la séparatrice, les deux faisceaux interfèrent et pénètrent dans le deuxième compartiment.

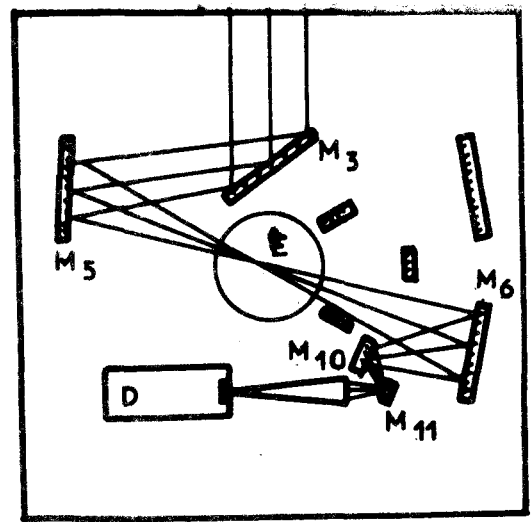


2°) - Platine d'Echantillon . -

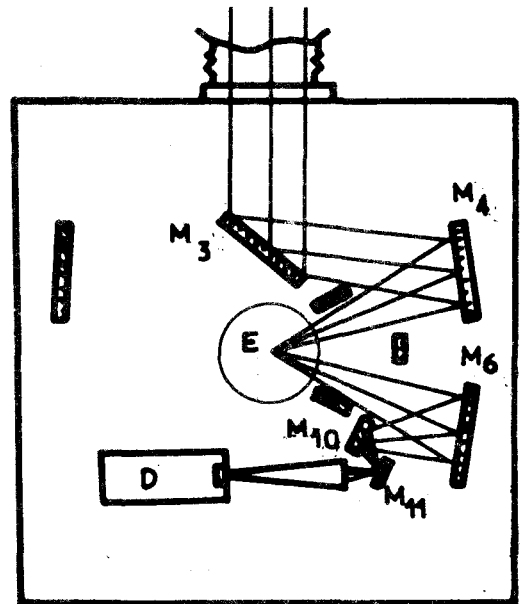
Les trois miroirs M_3 , M_7 , M_8 de cette platine sont montés sur moteur miniature, ce qui leur permet de prendre deux positions selon le sens de rotation. Les moteurs sont constamment alimentés, ceci assure l'immobilisation des miroirs par butée. Ils sont commutés de l'extérieur et on peut obtenir, sans ouvrir l'appareil, le spectre de référence, ou celui de l'échantillon par réflexion ou par transmission, comme le montre la figure 6.

M_4 , M_5 sont des miroirs sphériques qui focalisent la lumière sur l'échantillon situé au centre de la platine dans un espace disponible de 82 mm de diamètre.

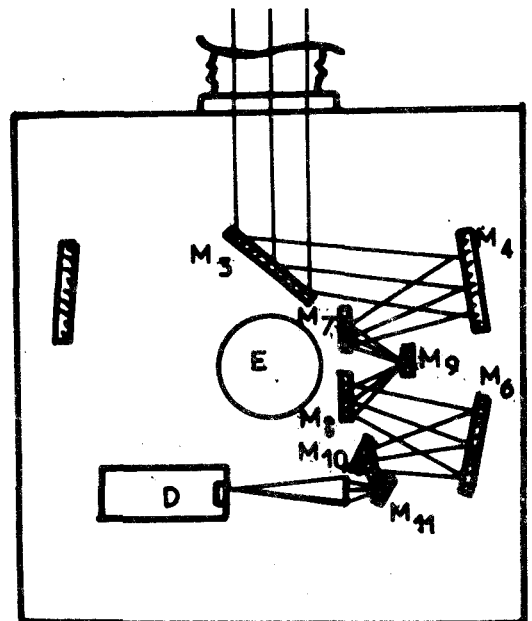
Enfin M_6 , miroir sphérique, focalise le faisceau sur le détecteur et deux réflexions par les miroirs plans M_{10} et M_{11} , servent à supprimer la



Transmission



Réflexion



Référence 100%
FIG. 6. Différentes possibilités d'utilisation de la platine échantillon

lumière parasite de nombre d'onde supérieur à $\bar{\nu}_{max} = 2/\Delta x$. D'autres filtres peuvent être utilisés.

Un cône de lumière muni d'une lentille en polyéthylène noir condense la lumière sur la fenêtre en diamant du détecteur. La transparence du polyéthylène limite l'utilisation de notre appareil à un nombre d'onde maximum de 600 cm^{-1} . Mais l'utilisation d'autre matériau pourrait permettre de travailler de façon effective jusqu'à $1\ 000 \text{ cm}^{-1}$. Le détecteur pneumatique de Golay possède une sensibilité supérieure à 10^5 V/W et un angle d'admission de 60° . Il permet le travail sous vide et à température ambiante.

B. - DESCRIPTION de la PARTIE ELECTRONIQUE . -
.....

L'électronique est montée sur un rack 18 unités et se compose de quatre tiroirs facilement démontables.

1°) - Tiroir alimentation . -

Trois interrupteurs permettent :

- . La mise sous tension de l'appareil.
- . L'alimentation de la lampe à mercure.
- . La commande de moteur du "chopper".

2°) - Tiroir amplificateur : -

. Le démodulateur est synchronisé en fréquence et en phase avec le signal. Le réglage de l'angle de phase pouvant se faire dans l'interféromètre.

. Le gain peut être ajusté à la valeur désirée, soit par bords (de 1 à 1 000), soit finement par un potentiomètre 10 tours.

Une lumière rouge s'allume quand un gain trop important provoque une saturation.

. Une tension d'opposition peut être appliquée à la tension de sortie pour obtenir la valeur désirée.

. Ce tiroir permet encore par deux autres commandes de choisir la constante de temps et le chemin parcouru par le faisceau, selon la position des miroirs (zéro, transmission, réflexion, 100%).

3°) - Tiroir voltmètre . -

Un voltmètre digital convertit le signal sortant de l'amplificateur et affiche la valeur de la tension. Cet ordre de conversion est donné :

. Par le voltmètre lui-même en position interne.

. Par le système de Moiré en externe. Dans ce cas, un sélecteur permet de choisir l'intervalle d'échantillonnage (5, 10, 20 μ).

4°) - Tiroir perforatrice . -

La valeur affichée par le voltmètre est transformée par cet ensemble, selon le code "IBM odd Parity BCD" et perforée sur une bande de papier "8 canaux".

Cette annexe théorique s'inspire essentiellement des ouvrages ou publications suivants :

J.CONNES. Thèse Paris (1960).

R.C.MILWARD. "A complete system for interferometric Fourier spectroscopy in the Far-Infrared".
Far-Infrared Properties of solids. S.S.Mitra,
S.Nudelman.
Plenum Press. London, New-York (1970) p.1.

J.LEVY. Thèse 3° Cycle, Paris (1970).

A.FINCH, P.N.GATES, K.RADCLIFFE, F.N.DICKSON, F.F.BENTLEY.
Chemical applications for Far-Infrared spectroscopy.
Academic Press. London, New-York (1970).

P.JACQUINOT. Revue Universelle des Mines, Metallurgie, Mécanique
(1959), p.237.