

0376
1975
49

N° d'ordre : 322

50376
1975
49

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

André CHAPPUT

MAITRE ASSISTANT



ETUDE ROTATIONNELLE ET VIBRATIONNELLE DES SPECTRES DE DIFFUSION RAMAN A MOYENNE ET HAUTE RESOLUTION

Membres du Jury :	MM.	M. DELHAYE	Président
		M. LUCQUIN	} Examineurs
		G. FLEURY	
		P. BARCHEWITZ	
		G. MICHEL	
		R. GAUFRES	

Soutenue le 17 Avril 1975

UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

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

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, SAVART, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENTS HONORAIRES DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES
SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. LOMBARD.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BLAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléontologie
M. DECUYPER Marcel	Géométrie
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Michel	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M. LOMBARD Jacques	Sociologie

M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. POUZET Pierre	Analyse Numérique
M. FROUVOST Jean	Minéralogie
M. SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VAILLANT Jean	Analyse
M. ... Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MAES Serge	Physique Atomique et Moléculaire
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés d'Enseignement)

M. ADAM Michel	Sciences Economiques
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. EKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire

M. COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
M. COULON Jean	Electrotechnique
Mlle DACCHARI Monique	Géographie
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DRIEUX Baudouin	Informatique
M. DUEE Gérard	Géologie Appliquée
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FONTAINE Jacques-Marie	Electronique
M. FOURNET Bernard	Biochimie
M. FROELICH Daniel	Chimie Physique
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean Jacques	Sciences Economiques
M. GUIGOU Jean-Louis	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
Mlle KOSMANN Yvette	Géométrie
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M. NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PECQUE Marcel	Chimie Physique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. THERY Pierre	Electronique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TREANTON Jean-René	Sociologie

.../...

M. VANDORPE Bernard
M. VILLETTE Michel
M. WERNIER Georges
M. WATERLOT Michel
M. YVON Jean-Pierre
Mme ZINN JUSTIN Nicole

Chimie Minérale
Mécanique
Informatique
Géologie Générale
Analyse Numérique
Algèbre

A ceux qui me sont chers

*En témoignage d'affection
et de reconnaissance*

Monsieur le Professeur DELHAYE m'a accueilli dans son laboratoire et m'a initié à la Spectroscopie Raman, je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde et sincère reconnaissance.

J'ai bénéficié des travaux antérieurs de Monsieur le Professeur FLEURY, Maître de Conférences à l'Ecole Polytechnique, j'ai eu avec lui, lors de nos recherches en commun, de longues et fructueuses discussions. Il m'a fait profiter de son expérience par ses conseils et encouragements, pour tous ces apports, je tiens à lui exprimer ici mes très sincères remerciements et le témoignage de ma profonde reconnaissance.

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

Que Monsieur le Professeur BARCHEWITZ qui a bien voulu apporter au présent travail la caution de sa haute autorité scientifique veuille bien trouver ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Monsieur le Professeur GAUFRES et Monsieur le Professeur MICHEL ont accepté de se joindre aux membres du jury, c'est non seulement un honneur pour moi mais aussi un témoignage de confiance dont je leur suis reconnaissant.

Pendant la réalisation de cette thèse, j'ai bénéficié de l'aide amicale de tous les membres du laboratoire de Spectroscopie Raman et du laboratoire de Physique de l'U. E. R. de Pharmacie et pour les réalisations techniques, du concours de MM. R. DEMOL et M. PLOUVIER, je leur adresse mes sincères remerciements.

La réalisation de cet ouvrage n'aurait pu se faire sans la participation de Mesdames DESCAMPS et LEROY, je les en remercie.

INTRODUCTION

Ce travail est essentiellement consacré à l'effet Raman dans les gaz. Durant cette étude, l'évolution expérimentale aussi bien des sources lumineuses que des appareils analyseurs a considérablement progressé et nous avons dû nous adapter au fur et à mesure à ces techniques nouvelles. C'est pourquoi, après avoir mis au point une cuve à passages multiples éclairée par des lampes à mercure, nous avons dû abandonner ces montages et concevoir d'autres techniques associées tout d'abord à des sources lasers de faible puissance puis à des lasers plus performants.

Il est à remarquer que la qualité des spectres et leur vitesse d'enregistrement augmentent avec la puissance du laser si bien que le volume d'échantillon utile peut devenir très petit. C'est un avantage qui devient très intéressant lorsque l'on veut étudier des espèces isotopiques qui sont généralement onéreuses.

Nous avons tout d'abord travaillé avec un spectrographe à prismes type Huet devant lequel était placé la cuve éclairée par des lampes à mercure. Ensuite, nos montages intra et extracavité ont été disposés devant des spectromètres à réseaux double et triple conçus dans notre laboratoire.

Avec des lasers plus puissants, type C.R.L. 52 2W ou Spectra-Physics 4W, il n'était plus nécessaire de recourir pour l'étude en phase vapeur à moyenne résolution, à des techniques permettant d'augmenter l'intensité de la lumière diffusée et nous avons placé les échantillons à étudier dans des ampoules scellées sous vide disposées dans une enceinte chauffante. Ces échantillons étant récupérables, on pouvait en disposer à tout instant.

Nous avons étudié successivement les spectres de rotation de petites molécules homo ou hétéronucléaires puis les spectres vibrationnels de molécules plus lourdes de type X-CO-Y telles que l'acétone, l'acétaldéhyde, le chlorure d'oxalyle et le formaldéhyde.

Nous avons développé une technique semi-longitudinale. Le gain apporté par cette méthode nous a laissé espérer qu'elle pouvait être transposée à l'étude des vapeurs et des solutions très diluées. Une extension de ce montage nous a permis également de simuler en laboratoire l'étude des gaz atmosphériques. Pourtant, malgré tous ces progrès, la lumière diffusée reste toujours peu intense et dans la plupart des cas, un spectromètre conventionnel à fentes ne permet d'atteindre que le contour des bandes de rotation-vibration. Cependant il est toujours plus avantageux de résoudre ces bandes car les valeurs des constantes moléculaires que l'on en tire sont plus précises.

Dans ce but, nous avons mis au point un interféromètre de Perot-Fabry, qui grâce à sa très grande luminosité et à son haut pouvoir de résolution, nous permettrait d'atteindre la structure de ces bandes en utilisant la méthode de Barret. Cette méthode est basée sur le principe du multiplex c'est-à-dire de la coïncidence entre les raies quasiment périodiques d'un phénomène de rotation et les fenêtres de transmission de l'étalon. Nous avons pu ainsi obtenir, avec une très grande précision, les constantes rotationnelles de gaz et de vapeurs de molécules comme CO_2 , N_2O , B_3 , N_3 , H_6 et $\text{C}_6\text{H}_3\text{D}_3$.

CHAPITRE I

RAPPELS DE LA THEORIE DE L'EFFET RAMAN DANS LES GAZ

I - 1 - ENERGIE ET SPECTRE DE ROTATION DANS L'HYPOTHESE DU ROTATEUR RIGIDE

Soit une molécule diatomique, en admettant que la distance internucléaire r_e reste constante et en négligeant la contribution des électrons dans le calcul du tenseur d'inertie du système, ce dernier se réduit au moment d'inertie $I = \mu r_e^2$.

μ étant la masse réduite du système.

L'énergie d'un tel système isolé serait :

$$E = \frac{1}{2} I (\vec{\omega})^2$$

$\vec{\omega}$ étant le vecteur vitesse angulaire de rotation.

Le moment cinétique des noyaux est :

$$\vec{J} = I \vec{\omega}$$

d'où
$$E = \frac{J^2}{2 I}$$

L'hamiltonien quantique est par suite :

$$\hat{H} = \frac{\hat{J}^2}{2 I}$$

Les valeurs propres de \hat{J}^2 sont bien connues, on en déduit celles de l'hamiltonien

$$E(J) = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2 I}$$

Il est important de remarquer que chaque niveau est $(2J+1)$ dégénéré, puisque, \hat{J}^2 étant fixé, la projection de \vec{J} sur une direction quelconque peut prendre $2J+1$ valeurs $M\hbar$ avec

$$-J \leq M \leq J$$

En absorption (ou émission) les fréquences possibles sont telles que :

$$\nu = \frac{E(J') - E(J'')}{h}$$

Les spectroscopistes utilisent habituellement le nombre d'onde $\bar{\nu}$.

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad \bar{\nu} \text{ est exprimé en cm}^{-1}$$

On a donc intérêt à introduire le terme rotationnel

$$F(J) = \frac{E}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 c I} J(J+1)$$

ou $F(J) = B J(J+1)$

$$\bar{B} = \frac{h}{8\pi^2 c I} \quad \text{étant la constante rotationnelle} \\ \text{(exprimée en cm}^{-1}\text{)}$$

D'après la condition de BOHR les fréquences possibles correspondent à :

$$\bar{\nu} \text{ cm}^{-1} = F(J') - F(J'')$$

Dans le cas de molécules polyatomiques les expressions du terme rotationnel sont plus compliquées et l'on doit envisager quatre cas suivant la nature de l'ellipsoïde d'inertie dont les moments d'inertie principaux sont désignés par I_A , I_B et I_C de telle façon que :

$$I_A < I_B < I_C$$

I - 1 - 1 - CAS DES MOLECULES LINEAIRES.

$$I_A = 0$$

$$I_B = I_C$$

Dans l'hypothèse simplificatrice où on ne tient pas compte de la contribution des électrons, on ne constate aucune différence avec une molécule diatomique en ce qui concerne l'absorption pour laquelle les règles de sélection imposent $\Delta J = + 1$.

En diffusion Raman, les règles de sélection imposent (comme pour la molécule diatomique).

$$\Delta J = 0 \text{ et } \underline{+ 2}$$

La règle $\Delta J = 0$, sans intérêt en rotation pure, est utile pour expliquer l'aspect du spectre de vibration (structure rotationnelle des bandes).

Entre deux bandes consécutives de rotation, on a une équidistance

$$\Delta \bar{\nu} = F (J + 2) - F (J) = 4 B$$

I - 1 - 2 - CAS DES TOUPIES SYMETRIQUES.

Deux moments d'inertie sont égaux, le troisième non nul, donc 2 cas possibles avec notre notation ($I_A < I_B < I_C$)

$$I^{\circ} - I_A \neq 0$$

$$I_B = I_C$$

toupie allongée (prolate)

$$2^\circ) - I_A = I_B \quad \text{toupie aplatie (oblate)}$$

$$I_C \neq 0$$

N'examinons que le cas de la toupie allongée. La projection du moment cinétique \vec{J} sur l'axe de symétrie de l'ellipsoïde d'inertie donc sur un axe lié à la molécule, évidemment mobile dans le référentiel lié à l'observateur, est quantifiée : ses seules valeurs possibles sont :

$$K\hbar$$

La projection de \vec{J} sur un axe lié à l'observateur est également quantifiée. Elle ne peut prendre que les valeurs :

$$M\hbar \quad (-J \leq M \leq J)$$

Les niveaux d'énergie s'écrivent :

$$E(J, K) = \frac{\hbar^2}{2 I_B} J(J+1) + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_B} \right) K^2$$

Ces niveaux sont :

- indépendants de M

- 2 (2 J + 1) fois dégénérés, les 2 valeurs K et -K donnant la même énergie, sauf pour K = 0 pour lequel la dégénérescence est 2 J + 1.

$$F(J, K) = \frac{E(J, K)}{hc} = B J(J+1) + (A - B) K^2$$

$A = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I_A}$ $B = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I_B}$

Les règles de sélection entre deux niveaux F(J', K') et F(J'', K'') imposent en absorption (ou émission),

$$K = 0 \rightarrow \Delta K = 0 \quad \Delta J = \pm 1$$

$$K \neq 0 \rightarrow \Delta K = 0 \quad \Delta J = 0, \pm 1$$

En Raman :

$$K = 0 \quad \Delta K = 0 \quad \Delta J = 0, \pm 2$$

$$K \neq 0 \quad \Delta K = 0 \quad \Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$$

Les branches correspondantes sont repérées suivant les valeurs croissantes de ΔJ par les lettres O ($\Delta J = -2$) P ($\Delta J = -1$) Q ($\Delta J = 0$) R ($\Delta J = +1$) S ($\Delta J = +2$).

Ces notations sont reportées sur la figure (1).

Là encore $\Delta J = 0$ n'a d'intérêt que lors de l'étude rotationnelle des bandes de vibration.

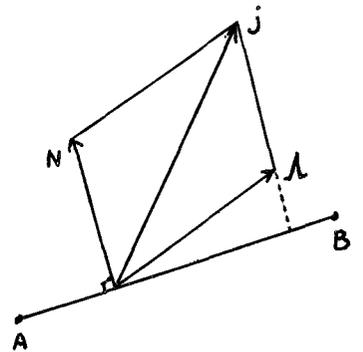
REMARQUES :

Jusqu'à maintenant, nous avons considéré la molécule diatomique comme un rotateur rigide réduit aux deux noyaux. Si on tient compte de la contribution des électrons au tenseur d'inertie de la molécule, cette dernière doit être considérée comme une toupie symétrique. Bien entendu, à cause de la faible masse des électrons comparée à celles des noyaux $I_B \gg I_A$.

Le moment cinétique \vec{J} de la molécule est la somme du

- moment cinétique \vec{N} des noyaux
- moment cinétique $\vec{\Lambda}$ des électrons.

N étant perpendiculaire à la liaison AB, la projection de \vec{J} sur cette liaison est égale à celle de $\vec{\Lambda}$.



Entre deux chocs moléculaires, la molécule tourne autour de l'axe support de \vec{J} (c'est un mouvement de nutation, la direction de \vec{J} restant constante entre deux chocs).

En langage quantique, si on néglige le spin électronique on a $\hat{J} = \hat{N} + \hat{\Lambda}$.
Les valeurs propres de \hat{J}^2 sont $\hbar^2 J(J+1)$,
celles de la projection de J sur AB ou de Λ sur AB étant $\hbar\Lambda$ ($\Lambda = 0, \pm 1, \dots$)

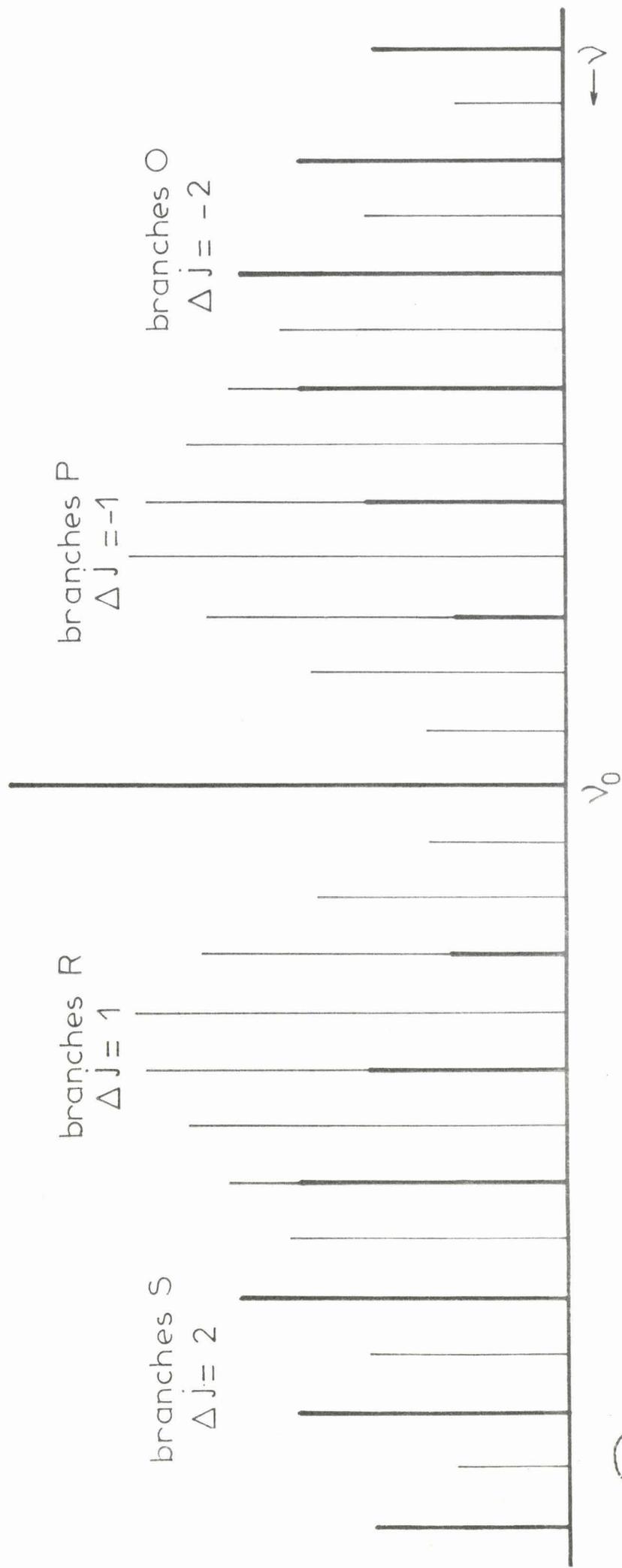


Fig:1 Spectre de rotation pure d'une loupie symétrique



On voit que le nombre quantique Λ remplace le nombre K introduit dans le cas de toupies symétriques. Les termes spectraux sont donc :

$$F(J, \Lambda) = B J (J + 1) + (A - B) \Lambda^2.$$

Les niveaux sont classés suivant les valeurs de Λ .

La notation universelle étant la suivante :

Λ	état
0	ϵ
1	η
2	Δ
3	ϕ

Cette théorie s'étend sans modification au cas des molécules polyatomiques linéaires (1).

Les lettres $\epsilon, \eta, \Delta, \phi$, correspondant aux symboles s, p, d, f , utilisés pour les atomes.

Les règles de sélection pour la toupie symétrique sont en diffusion Raman:

$$\begin{array}{lll} \Lambda = 0 & \Delta\Lambda = 0 & \Delta J = 0, \pm 2 \\ \Lambda \neq 0 & \Delta\Lambda = 0 & \Delta J = 0, \pm 1, \pm 2. \end{array}$$

I - 1 - 3 - CAS DES TOUPLES SPHERIQUES $I_A = I_B = I_C$.

On obtient les règles de sélection à partir des expressions des toupies symétriques, elles imposent l'absence de spectre d'absorption et de diffusion Raman.

I - 1 - 4 - CAS DES TOUPIES ASYMETRIQUES $I_A \neq I_B \neq I_C$

L'énergie de rotation ne peut être calculée de façon directe, on doit utiliser des tables donnant les valeurs d'une fonction $F \frac{J}{\tau} (\chi)$ (2) dans laquelle τ est un nombre entier prenant les valeurs :

$$- J < \tau < J$$

La valeur $-J$ correspondant au niveau d'énergie le plus profond, χ étant un paramètre d'asymétrie donné par :

$$\chi = \frac{2 B - A - C}{A - C}$$

L'importance du paramètre χ provient du fait qu'il apparaît "naturellement" à partir du choix de Ray (3) de diagonalisation de $\|\vec{J}_B\|$ (c'est-à-dire du moment angulaire par rapport à l'axe intermédiaire d'inertie). χ permet également d'exprimer de façon très simple la relation entre les énergies positives et négatives d'un rotateur :

$$F \frac{J}{\tau} (\chi) = - F \frac{J}{-\tau} (-\chi)$$

L'énergie de rotation a pour expression :

$$E (J) = \frac{A + C}{2} J (J + 1) + \frac{A - C}{2} F \frac{J}{\tau} (\chi)$$

Chaque niveau E_J étant $2 J + 1$ fois dégénéré.

On peut ainsi comparer les valeurs des niveaux d'énergie de cette toupie asymétrique à celles des deux cas limites.

$$-I_B = I_C \text{ cas de la toupie allongée } \chi = -1$$

$$-I_A = I_B \text{ cas de la toupie aplatie } \chi = +1$$

Donc en faisant varier I_B depuis $I_B = I_C$ jusqu'à $I_B = I_A$, on obtient une variation continue de la valeur du niveau d'énergie.

Dans le premier cas, le terme spectral est donné par $F(J, K) = B J(J + 1) + (A - B) K^2$.

dans le second cas par :

$$F(J, K) = B J(J + 1) + (C - B) K^2$$

Lorsqu'on peut considérer ce rotateur asymétrique comme quasi symétrique, c'est-à-dire $|\chi| \neq 1$ (4) le nombre quantique K possède encore une signification physique mais pour des écarts plus importants, il ne signifie plus rien. Il n'existe dans ce cas aucun nombre quantique permettant de repérer les $2J + 1$ niveaux d'énergie dont la dégénérescence a été levée.

τ joue le rôle d'un pseudo nombre quantique permettant sur des abaques simples (5) de chiffrer J_τ et donc F_{τ}^J par interpolation dans le cas où une valeur approchée de l'énergie suffit.

REGLES DE SELECTION

Elles ont été établies par Placzek and Teller (6)

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$$

Cependant, on doit considérer en plus des variations, les interdictions de transitions imposées par la symétrie de la molécule.

Pour cela on doit écrire que la fonction totale de la molécule est un produit des fonctions d'onde de rotation, vibration, électronique et de spin nucléaire.

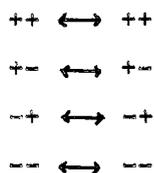
$$\Psi_T = \Psi_R \Psi_U \Psi_e \Psi_s$$

Un niveau d'énergie de rotation sera dit positif ou négatif suivant que Ψ_T reste invariant ou change par inversion de toutes ses particules (électrons et noyaux) par rapport à l'origine.

Si ψ_v et ψ_e sont invariants pour toutes les opérations de symétrie de la molécule, le signe de ψ_T ne dépend que de celui de ψ_R , c'est-à-dire positif si J est pair, négatif pour J impair.

Par exemple, si la molécule ne possède aucune symétrie, les axes de l'ellipsoïde de polarisabilité ne coïncident pas avec ceux de l'ellipsoïde des moments, les transitions entre n'importe quel type de symétrie (++, +-, -+, --) peuvent se produire.

Dans les cas de symétrie C_{2v} , D_2 , ou D_{2h} , les axes des ellipsoïdes coïncident et seules les transitions entre niveaux de même symétrie sont permises.



Le tableau I regroupe toutes les règles de sélection signalées dans ce paragraphe.

type de rotateur	moment d'inertie	niveaux d'énergie	dégénérescence	règles de sélection	écart entre raies
linéaire	$I_C = I_B \quad I_A = 0$	$B J [J+1]$	$2 J + 1$	$\Delta J = 0, \pm 2$	$4B$
symétrique	$I_B = I_C \quad I_A \neq 0$	$B J [J+1] + [A - B] K^2$	$[2 J + 1]^2$	$K = 0 \quad \Delta K = 0 \quad \Delta J = 0, \pm 2$	$4B$
	$I_A = I_B \quad I_C \neq 0$	$B J [J+1] + [C - B] K^2$		$K \neq 0 \quad \Delta K = 0 \quad \Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$	
sphérique	$I_A = I_B = I_C$	$B J [J+1]$	$[2 J + 1]^2$	$\Delta J = 0$	
asymétrique	$I_A \neq I_B \neq I_C$	$\frac{A+C}{2} J [J+1] + \frac{A-C}{2} F_C^J \chi$	$2 J + 1$	$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ $++ \leftrightarrow ++ \quad +- \leftrightarrow +- $ $-+ \leftrightarrow -+ \quad -- \leftrightarrow -- $	
faiblement asymétrique	$I_B \neq I_C \neq I_A$ $I_A \neq I_B \neq I_C$	$\frac{B+C}{2} J [J+1] + \left[A - \frac{B+C}{2} \right] K^2$	$[2 J + 1]^2$	$\Delta J = 0 \quad \Delta K = 1$	$2 \left[\frac{A - B + C}{2} \right]$
				$\Delta J = 0 \quad \Delta K = 2$	$4 \left[\frac{A - B + C}{2} \right]$
				$\Delta J = 1 \quad \Delta K = 0$	$2 \frac{B+C}{2}$
				$\Delta J = 2 \quad \Delta K = 0$	$4 \frac{B+C}{2}$

I - 2 -

INTERACTION VIBRATION-ROTATION

Nous ne développerons pas ici la théorie permettant d'accéder aux termes d'énergie; nous nous bornerons à donner les résultats ainsi que les règles de sélection intervenant en Spectroscopie Raman. Nous ne discuterons que le cas des toupies symétriques.

I-2-1 - EXPRESSION DE L'ENERGIE ROVIBRATIONNELLE (7)

Dans l'approximation de BORN-OPPENHEIMER, une molécule qui est le siège de mouvements de rotation et de vibration possède une énergie égale à la somme des énergies de chacun des mouvements. Le terme spectral correspondant est alors :

$$T = \frac{E}{h c} = G (v_1, v_2 \dots v_i \dots) + F (J, K) \quad (1)$$

Energie d'ordre zéro.

L'hamiltonien d'ordre zéro $H^{(0)}$ est la somme de l'énergie de rotation de la molécule supposée indéformable et de l'énergie de vibration harmonique :

$$H^0 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{M_{\alpha}^2}{I_{\alpha\alpha}^e} + \frac{1}{2} \sum_{S\sigma} (p_{S\sigma}^2 + \lambda_S Q_{S\sigma}^2) \quad (2)$$

M_{α} ($\alpha = x, y, z$) est la composante du moment angulaire de rotation M dans un référentiel mobile lié à la molécule et dont l'origine coïncide avec le centre de gravité.

$I_{\alpha\alpha}^e$ est le moment d'inertie de la molécule rigide à l'équilibre, c'est-à-dire lorsque la vibration ne déforme ni les longueurs ni les angles de liaison.

$Q_{S\sigma}$ est la S^{e} coordonnée normale de vibration non dégénérée $\sigma = 1$ ou dégénérée (d'ordre deux $\sigma = 2$, ou trois $\sigma = 3$).

$P_{s\sigma}$ est le moment conjugué associé à la coordonnée normale $Q_{s\sigma}$ par la relation classique :

$$P_{s\sigma} = \frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_{s\sigma}} = \dot{Q}_{s\sigma}$$

Dans le cas d'une molécule type toupie symétrique, on obtient pour expression de l'énergie :

$$E^{(0)} = hc \left[\sum_s \bar{v}_s \left(v_s + \frac{ds}{2} \right) + B_e J (J + 1) + (A_e - B_e) K^2 \right] \quad (3)$$

En fait, au cours de la rotation, la vibration a lieu si bien que les moments d'inertie $I_{\alpha\alpha}$ dépendent de l'état de vibration de la molécule, c'est-à-dire des coordonnées normales. Un calcul de perturbation est nécessaire pour calculer l'énergie.

Energie d'ordre un :

On l'effectue en écrivant que l'hamiltonien de rotation H_r peut s'exprimer en fonction de M déjà cité et de m_α (moment angulaire interne ou moment angulaire de vibration). m_α n'étant fonction que de la vibration.

$$H_r = \frac{1}{2} \sum_\alpha \frac{(M\alpha - m\alpha)^2}{I_{\alpha\alpha}^e} \quad (4)$$

avec $m_\alpha = \sum_{s\sigma, s'\sigma'} \zeta_{s\sigma, s'\sigma'}^\alpha Q_{s'\sigma'} P_{s\sigma}$

Les coefficients $\zeta_{s\sigma, s'\sigma'}^\alpha$, appelés constantes de Coriolis sont définis par :

$$\zeta_{s'\sigma', s\sigma}^\alpha = \sum_i (l_{i, s'\sigma'}^\beta l_{i, s\sigma}^\gamma - l_{i, s\sigma}^\beta l_{i, s'\sigma'}^\gamma)$$

Les $l_{i, s\sigma}^\alpha$ sont définis à partir de l'expression :

$$q_{i\alpha} = \sum_{s\sigma} l_{i, s\sigma}^\alpha Q_{s\sigma}$$

donnant les coordonnées pondérées $q_{i\alpha}$ à partir des coordonnées normales $Q_{s, \sigma}$.

L'hamiltonien s'écrit : $H = H^{(0)} + H^{(1)}$

$H^{(0)}$ étant défini par l'équation (2). En considérant m_α comme petit devant M_α (hypothèse de Mecke) on écrira l'hamiltonien de perturbation d'ordre un

$$H^{(1)} = - \sum_{\alpha} \frac{M_{\alpha} m_{\alpha}}{I_{\alpha\alpha}^e} \quad (6)$$

On peut exprimer le moment interne m_α en fonction des coordonnées normales sans dimension $q_{s\sigma} = \left(\frac{k_s}{v_s}\right)^{-1/4} Q_{s\sigma}$

et de leurs moments conjugués $P_{s\sigma} = \left(\frac{k_s}{k_l^2}\right)^{-1/4} P_{s\sigma}$

$$\text{On obtient } m_\alpha = \sum_{s\sigma, s'\sigma'} \zeta_{s\sigma, s'\sigma'}^\alpha (q_{s\sigma} p_{s'\sigma'} - q_{s'\sigma'} p_{s\sigma}) \quad (7)$$

- Si l'oscillateur est non dégénéré ($\sigma = \sigma'$) il n'existe pas de moment angulaire interne $m_\alpha = 0$. C'est le cas des molécules toupies asymétriques.

- les toupies symétriques possèdent des vibrations normales dégénérées. Par exemple, pour une vibration doublement dégénérée (par rapport à l'axe z).

$$\zeta_{s\sigma, s'\sigma'}^x = \zeta_{s\sigma, s'\sigma'}^y = 0$$

$$\zeta_{s\sigma, s'\sigma'}^z \neq 0$$

$$\text{et } H^{(1)} = - \frac{M_{\alpha} m_{\alpha}}{I_{\alpha\alpha}^e} = - \frac{M_{\alpha}}{I_{\alpha\alpha}^e} \sum_s \zeta_{s_1, s_2}^z (q_{s_1} p_{s_2} - q_{s_2} p_{s_1}) \quad (8)$$

ce qui permet de calculer l'énergie d'ordre un qui a pour expression :

$$E_{V-R} = hc \left[\sum_s \bar{\nu}_s \left(v_s + \frac{d_s}{2} \right) + B_e j(j+1) + (A_e - B_e) k^2 - 2A_e \left(\sum_s \zeta_{s_1, s_2}^z 1_s \right) K \right] \quad (9)$$

ν_s : fréquence de vibration du niveau

v_s : nombre quantique de vibration du niveau

d_s : dégénérescence.

- Dans le cas où le niveau v_s n'est pas dégénéré ($l_s = 0$), l'interaction rotation vibration n'existe pas.

- Dans celui où le niveau v_s est dégénéré, à chaque valeur de l correspondent deux fonctions d'état $\psi_{v_s, \pm |l|}$, les deux valeurs $\pm |l|$ correspondent aux deux orientations possibles du moment angulaire interne m_z qui est parallèle ou anti-parallèle à l'axe z .

Energie d'ordre 2.

Elle est obtenue en gardant la quantité $\frac{1}{2} \sum \frac{m_\alpha^2}{I_\alpha \alpha}$ dans le développement de l'équation (4).

Dans la fonction potentielle de vibration, on doit tenir compte des termes en $q_{s\sigma}$ de degré supérieur à 2 qui définissent l'anharmonicité des vibrations.

Un calcul de perturbation à l'ordre deux permet de déterminer l'énergie correspondante d'expression :

$$\begin{aligned} \frac{E_{V-R}}{hc} = & \sum_s \bar{v}_s \left(v_s + \frac{ds}{2} \right) + \sum_{s,s'} \chi_{ss'} \left(v_s + \frac{ds}{2} \right) \left(v_{s'} + \frac{ds'}{2} \right) + \sum_{l_s} \sum_{l_{s'}} \chi_{l_s, l_{s'}} l_s l_{s'} \\ & + B_v \left(j(j+1) - K^2 \right) + A_v K^2 - 2 A_e \left(\sum_{s_1, s_2} \zeta_{s_1, s_2}^{s_1} l_{s_1} \right)^K - D_j j^2 (j+1)^2 - D_k K^4 \\ & - D_{jk} j (j+1) K^2 \end{aligned} \quad (10)$$

$$\text{avec } B_v = B_e - \sum_s \alpha_s^x \left(v_s + \frac{ds}{2} \right)$$

$$A_v = A_e - \sum_s \alpha_s^y \left(v_s + \frac{ds}{2} \right)$$

Dans cette expression :

- D_J, D_K, D_{JK} sont les constantes de distorsion centrifuge exprimées en cm^{-1} .

- $\alpha^A, \chi_{ss'}$ les constantes rotationnelles d'anharmonicité exprimées en cm^{-1} .

PROPRIETES DES CONSTANTES DE CARIOLIS.

Le coefficient de Coriolis ζ_i correspondant à la vibration dégénérée ν_i n'est pas un nombre entier.

$$0 \leq \zeta_i \leq 1$$

Mc. DOWELL (8) donne une expression de ζ_i qui apparait comme une fonction du potentiel de vibration, des masses des noyaux et de la structure géométrique de la molécule. TELLER (9) montre, par la règle de la somme que dans l'approximation harmonique, $\sum_i \zeta_i^{(\Gamma)}$ pour des vibrations fondamentales, appartenant à la même espèce de symétrie Γ , est indépendante des constantes de potentiel et peut être exprimée comme une fonction simple des moments d'inertie. Cette propriété développée en particulier par BOYD et LONGUET-HIGGINS (10) permet de calculer pour des toupies symétriques, la valeur du coefficient de Coriolis d'une vibration, dans le cas où cette vibration est seule de son type de symétrie.

MEAL et POLO (11) ont décrit les méthodes de calcul des ζ_i . On peut les calculer à partir des matrices permettant de résoudre l'équation déterminante.

Si nous reprenons les notations en usage dans notre groupe pour le calcul à priori des fréquences de vibrations d'une molécule quelconque (12) le schéma de calcul est le suivant :

On définit tout d'abord les matrices C^g ($g = x, y, z$) telles que :

$$\begin{aligned} (C^x)_{ij} &= \sum_{a=1}^n \left[\left[(B_{SM})_{i,3a-1} \quad (B_{SM})_{j,3a} \right] - \left[(B_{SM})_{j,3a} \quad (B_{SM})_{i,3a-1} \right] \right] \\ (C^y)_{ij} &= \sum_{a=1}^n \left[\left[(B_{SM})_{i,3a} \quad (B_{SM})_{j,3a-2} \right] - \left[(B_{SM})_{i,3a-2} \quad (B_{SM})_{j,3a} \right] \right] \\ (C^z)_{ij} &= \sum_{a=1}^n \left[\left[(B_{SM})_{i,3a-2} \quad (B_{SM})_{j,3a-1} \right] - \left[(B_{SM})_{i,3a-1} \quad (B_{SM})_{j,3a-2} \right] \right] \end{aligned}$$

dans ces expressions n représente le nombre d'atomes.

La matrice des constantes de Coriolis ζ^g ($g = x, y, z$) est telle que

$$\zeta^g = L_s^{-1} C^g \tilde{L}_s^{-1} \quad (11)$$

où L_s^{-1} matrice inverse de L_s s'obtient par : $L_s^{-1} = \Lambda^{-1} \tilde{L}_s F_s$

- Pour une toupie symétrique, l'axe z est choisi parallèle à l'axe de symétrie le plus élevé, en comparant les constantes de Coriolis des bandes perpendiculaires aux valeurs diagonales de la matrice ζ^z , on peut ajuster par raffinement certaines valeurs de F_s .

Les éléments du Jacobien correspondant sont calculés par :

$$J_{ih} = \frac{\delta (\zeta^z)_{ii}}{\delta k_h} = 2 \sum_{j \neq i} (\zeta^z)_{ij} \frac{(\tilde{L}_s Z_s^h L_s)_{ij}}{\lambda_i - \lambda_j}$$

Dans les autres cas, les constantes de Coriolis sont calculées par l'équation (11) mais on ne peut faire de raffinement.

I.2.2. - REGLES DE SELECTION ROVIBRATIONNELLES.

La molécule passe d'un état rovibrationnel initial d'énergie E_{v-r} défini par une fonction d'état rovibrationnel ψ_{V-R} à un état final d'énergie $E_{v'-r'}$ défini par la fonction rovibrationnelle $\psi_{V'-R'}$.

Ces deux états dépendent de l'ensemble des nombres quantiques vibrationnels et rotationnels de chaque état.

a) - En absorption Infrarouge.

La transition $V', R' \leftarrow V, R$ n'est possible que si :

$$\langle V'-R' | \mu_A | V-R \rangle = \sum_{\alpha} \langle V' | \mu_{\alpha} | V \rangle \langle R' | \phi_{A\alpha} | R \rangle \neq 0 \quad (12)$$

μ_A : composantes du moment dipolaire μ sur les axes fixes G_A (XYZ).

$\phi_{A\alpha}$: cosinus directeurs que font les axes du trièdre fixe et les axes G_{α} ($\alpha = x, y, z$) du trièdre mobile tels que :

$$\mu_A = \sum_{\alpha} \phi_{A\alpha} \mu_{\alpha}$$

D'après l'hypothèse de BORN-HOPPENHEIMER, la fonction d'état rovibrationnelle d'ordre zéro ψ_{V-R} est donnée par :

$$\psi_{V-R} = \psi_V \cdot \psi_R$$

La transition $V' - R' \leftarrow V - R$ ne sera possible que si :

$$\int \psi_{V'}^* \mu_\alpha \psi_V d\mathbf{L}_V \cdot \int \psi_{R'}^* \phi_{A\alpha} \psi_R d\mathbf{L}_R \neq 0$$

où $d\mathbf{L}_V$ et $d\mathbf{L}_R$ sont respectivement les éléments de volume de configuration dans l'espace des vibrations et de la rotation.

I°) - EXPRESSIONS

Les résultats des calculs sont les suivants :

1. la transition vibrationnelle est interdite si :

$$\langle v' | \mu_\alpha | v \rangle = 0 \quad (\alpha = x, y, z)$$

2. la transition donne lieu à une bande parallèle si :

$$\langle v' | \mu_z | v \rangle \neq 0 \quad \text{et} \quad \langle v' | \mu_x | v \rangle = \langle v' | \mu_y | v \rangle = 0$$

3. la transition donne lieu à une bande perpendiculaire si :

$$\begin{aligned} \langle v' | \mu_x | v \rangle &= \langle v' | \mu_y | v \rangle \neq 0 \\ \langle v' | \mu_z | v \rangle &= 0. \end{aligned}$$

soit pour une bande parallèle :

	$\Delta j = \underline{\pm 1}$		$\Delta j = 0, \underline{\pm 1}$
$K = 0$	$\Delta k = 0$	$K \neq 0$	$\Delta k = 0$
	$\Delta M = 0, \underline{\pm 1}$		$\Delta M = 0, \underline{\pm 1}$

et pour une bande perpendiculaire

$$\begin{aligned}\Delta j &= 0, \pm 1 \\ \Delta k &= \pm 1 \\ \Delta M &= 0, \pm 1 \quad \text{avec } j \geq k\end{aligned}$$

Les règles de sélection relatives à M ne sont pas à considérer si on ne fait pas intervenir un champ électrique ou magnétique extérieur. Le nombre quantique M et les règles de sélection sur M n'interviennent que pour la détermination de l'intensité des bandes.

2°) - RELATIONS ENTRE ΔK et Δl .

Dans le cas de toupies symétriques, les composantes μ_A ($A = x, y, z$) sur les axes du trièdre fixe du moment dipolaire μ sont toujours non dégénérés et de type A. Ce type de symétrie est lié à l'action de l'opération C_3^z (de type A'' pour C_{3h} , A_2 pour C_{3v} , A''_1 pour D_{3h} et A_{1u} pour D_{3d}).

La transition est possible si l'intégrant :

$$\psi_{V'-R'}^* \mu_A \psi_{V-R}$$

est de type totalement symétrique et nécessairement de type A par rapport à C_3^z , il en résulte que le produit $\psi_{V'-R'}^* \psi_{V-A}$ doit être également de type A.

Sous l'action de l'opération C_3^z le produit $\psi_{V',A'}^* \psi_{V-R}$ se transforme en :

$$C_3^z \cdot \psi_{V'-R'}^* \psi_{V-R} = e^{-\frac{i2\pi}{3}} (\Delta k - \frac{\Sigma}{d} l_d) \psi_{V'-R'}^* \psi_{V-R}$$

Pour que ce produit soit invariant (de type A) on doit avoir :

$$\Delta k - \frac{\Sigma}{d} \Delta l_d = 3 p, \quad (13).$$

si la molécule possède un axe de dégénérescence d'ordre trois.

Cette relation permet pour chaque transition rovibrationnelle de relier les règles de sélection rotationnelles sur K (ΔK) aux règles de sélection vibrationnelles sur l ($\Delta l = \frac{\Sigma}{d} l_d$)

Cas des bandes perpendiculaires

Une transition fondamentale donnant lieu à une bande perpendiculaire est définie par $\Delta l_d = +1$ et $\Delta l_d = -1$, ce qui impose (si $p = 0$) respectivement $\Delta K = +1$ et $\Delta K = -1$.

On obtient respectivement les conditions :

$$\begin{aligned} \Delta K = +1 & \quad \text{et} \quad \Delta l = 1 \\ \Delta K = -1 & \quad \text{et} \quad \Delta l = -1. \end{aligned}$$

Un niveau harmonique $v_d = 2$ d'une vibration v_d doublement dégénérée possède la structure :

$$A (l_d = 0) + E (l_d = 2)$$

Une transition harmonique $0 \rightarrow v_d = 2$ donne lieu à deux bandes :

- une bande parallèle qui correspond à la transition

$$0 \longrightarrow (v_d = 2, l_d = 0)$$

- une bande perpendiculaire qui correspond à la transition

$$0 \longrightarrow (v_d = 2, l_d = 2)$$

Dans le cas de transition correspondant à une bande perpendiculaire, la relation (13) $\Delta K - \frac{2}{d} \Delta l_d = \pm 3$ ($p = \pm 1$ et $\Delta l_1 = 2$) compte tenu de la règle $\Delta K = \pm 1$ conduit aux conditions :

$$\Delta K = 1 \quad \text{et} \quad \Delta l_d = -2$$

$$\Delta K = -1 \quad \text{et} \quad \Delta l_d = +2.$$

3°) NOTATIONS DES TRANSITIONS

Une transition est associée aux règles de sélection. A cause de la complexité des spectres observés, on utilise une notation spectroscopique pour définir chaque transition possible.

- si $\Delta J = 0, + 1$ ou $- 1$, la transition est définie par les lettres Q, R ou P.
- si $\Delta K = 0, + 1$ ou $- 1$, on place en indice, en haut et à gauche, les lettres Q, R ou P.
- la valeur de K est indiquée en indice en bas et à droite.
- la valeur de J est indiquée entre parenthèses.

Par exemple, la notation :

$$Q_{P_K} (J)$$

exprime que la transition correspond à une raie P ($\Delta J = - 1$) que $\Delta K = 0$ (Q) avec $K' = K$ et pour une valeur J ($J' = J - 1$).

Cas de la diffusion Raman.

Nous ne discuterons les règles de sélection que dans le cas d'une perturbation au premier ordre.

Ces résultats ont été discutés par PLACZEK et TELLER (13) puis par PLACZEK (14) par TELLER (15) et pour certains groupes ces règles sont données par HERZBERG (16).

Cependant, aucun de ces auteurs ne donnent les règles sur (+ 1) et (-1) en toute généralité, même HERZBERG ne reporte les règles de sélection correctes que pour des molécules dont l'axe de symétrie est C_3 ou C_4 .

Les règles complètes (et correctes) ont été établies par MILLS (17) pour chaque groupe de symétrie des toupies symétriques.

Les règles générales pour les bandes Raman sont :

$$\begin{aligned} \Delta J &= 0, \underline{+ 1}, + 2 \text{ avec } J + J' \geq 2 \\ \Delta K &= \underline{+ 1} \text{ avec } \Delta l = \underline{+ 1} \text{ ou } \Delta l = \overline{- 1} \\ \text{ou} \quad \Delta K &= \underline{+ 2} \text{ avec } \Delta l = \overline{- 1} \text{ ou } \Delta l = \underline{+ 1} \end{aligned}$$

Les résultats de MILLS pour chaque groupe de symétrie sont regroupés dans le tableau 2 pour des transitions définies depuis un état initial totalement symétrique (type A) à un état excité dégénéré.

Ces états sont caractérisés par leur symétrie par rapport aux opérations C_n (ou S_m).

En plus des branches P, Q, R, il apparaît des branches O et S.

Les branches Q se présentent sous forme de raies équidistantes dont les écarts sont donnés dans la colonne de droite du tableau 2.

I.2.3. - POIDS STATISTIQUES DES NIVEAUX ROVIBRATIONNELS.

Jusqu'à présent, nous avons supposé que l'état électronique défini par la fonction d'état ψ_e était totalement symétrique et nous n'avons tenu compte que de la fonction d'état rovibrationnelle ψ_{V-R} . En fait, l'état d'une molécule doit faire intervenir l'état de spin des noyaux, de sorte que la fonction d'état ψ_{Γ} la plus générale associée à une molécule est :

$$\psi_{\Gamma} = \psi_o \psi_V \psi_R \psi_S$$

ψ_S étant fonction d'état de spin nucléaire.

La fonction ψ_{Γ} n'est généralement pas unique car on doit envisager les permutations de spins des noyaux homologues, qui sont obtenus par l'action de toutes les opérations du groupe G, auquel appartient la molécule à partir d'un atome pris arbitrairement.

Les noyaux homologues possèdent des spins :

- entiers 0, 1, 2 ... ils appartiennent à la statistique de Bose Einstein, c'est le cas de D (1), Li⁶ (1) B¹⁰ (3) C¹² (0) N¹⁴ (1) O¹⁶ (0)

- demi-entiers, ils appartiennent à celle de Fermi-Dirac.

c'est le cas de H ($\frac{1}{2}$) Li⁷ ($\frac{1}{2}$) B¹¹ ($\frac{3}{2}$) C¹³ ($\frac{1}{2}$) N¹⁵ ($\frac{1}{2}$) Cl³⁵ ($\frac{3}{2}$)

Br⁷⁹ ($\frac{3}{2}$) I¹²⁷ ($\frac{5}{2}$)

Tableau 2

REGLES DE SELECTION RAMAN POUR LES COMPOSANTES
(+1) et (-1)

Groupe	Séparation des branches Q
<u>C₃ (C₃, C_{3v}, C_{3h}, D₃, D_{3h}, D_{3d}, S₆)</u>	
$\Delta K = +1$ E (+1) ← A	$\Delta \nu_{sb} = 2 [A(1 - \xi) - B]$
$\Delta K = -1$ E (-1) ← A	
$\Delta K = +2$ E (-1) ← A	$\Delta \nu_{sb} = 4 [A(1 + \xi/2) - B]$
$\Delta K = -2$ E (+1) ← A	
<u>C₄ (C₄, C_{4v}, C_{4h}, D₄, D_{4h})</u>	
$\Delta K = +1$ E (+1) ← A	$\Delta \nu_{sb} = 2 [A(1 - \xi) - B]$
$\Delta K = -1$ E (-1) ← A	
$\Delta K = \pm 2$ B ← A	$\Delta \nu_{sb} = 4 (A - B)$
<u>C_n n ≥ 5</u> C _n , C _{nv} , C _{nh} , D _n , D _{nh} , D _{nd} (n impair), S _m m/2 impair	
$\Delta K = +1$ E ₁ (+1) ← A	$\Delta \nu_{sb} = 2 [A(1 - \xi) - B]$
$\Delta K = -1$ E ₁ (-1) ← A	
$\Delta K = +2$ E ₂ (+1) ← A	$\Delta \nu_{sb} = 4 [A(1 - \xi/2) - B]$
$\Delta K = -2$ E ₂ (-1) ← A	
<u>D_{nd} n pair</u> S _m (m/2 pair)	
<u>D_{2d} et S₄</u>	
$\Delta K = +1$ E (-1) ← A	$\Delta \nu_{sb} = 2 [A(1 + \xi) - B]$
$\Delta K = -1$ E (+1) ← A	
$\Delta K = \pm 2$ B ← A	$\Delta \nu_{sb} = 4 (A - B)$
<u>D_{4d} et S₈</u>	
$\Delta K = +1$ E ₃ (-1) ← A	$\Delta \nu_{sb} = 2 [A(1 + \xi) - B]$
$\Delta K = -1$ E ₃ (+1) ← A	
$\Delta K = +2$ E ₂ (+1) ← A	$\Delta \nu_{sb} = 4 [A(1 - \xi/2) - B]$
$\Delta K = -2$ E ₂ (-1) ← A	

Il en résulte que les fonctions totales Ψ_T associées à chaque configuration structurale sont symétriques ou antisymétriques par permutation de deux noyaux homologues suivant que les noyaux permutés appartiennent à la statistique de Bose ou à celle de Fermi.

Pour un nombre pair de permutations, la fonction Ψ_T est alors symétrique dans les deux statistiques.

Pour expliquer la structure hyperfine des raies d'un spectre et l'alternance d'intensité des bandes, il est nécessaire de considérer que le noyau atomique aussi bien que l'électron possède un moment angulaire intrinsèque.

Le moment angulaire nucléaire désigné par I est donné par l'expression :

$$\sqrt{I(I+1)} \quad (h/2\pi) \approx J \left(\frac{h}{2\pi} \right)$$

I peut prendre des valeurs entières ou demi-entières pour différents noyaux. Ce moment angulaire nucléaire I additionné au moment angulaire total J des électrons extranucléaires donne une résultante F qui est le moment angulaire total de l'atome. Le nombre quantique correspondant est donné par :

$$F = (J + I), (J + I - 1), (J + I - 2) \dots (J - I)$$

Le couplage entre J et I est si petit que les différences d'énergie sont très petites. Ceci provoque un faible éclatement des raies (structure hyperfine).

HUND a montré que l'alternance d'intensité n'apparaît que si I n'est pas nul, tandis que les molécules présentant un spectre où il manque une raie sur deux ont un I nul.

Les vecteurs de spin I de deux noyaux d'une molécule diatomique forment une résultante T appelée spin nucléaire total de la molécule.

Pour deux noyaux identiques, le nombre quantique du spin total nucléaire est donné par :

$$T = 2I, 2I - 1 \dots 0$$

Un état avec T donné a un poids statistique égal à $2T + 1$.

Dans un champ magnétique, il se produit un éclatement en $2T + 1$ niveaux d'énergie distingués par différentes valeurs de M_t , le nombre quantique des composantes de T dans la direction du champ.

$$M_t = T, (T - 1), (T - 2) \dots T$$

Dans le plus simple des cas, quand $I = \frac{1}{2}$, nous pouvons avoir deux valeurs possibles de T , $T = 1$ (niveau antisymétrique) et $T = 0$ (niveau symétrique). Les poids statistiques sont 3 et 1. Les poids statistiques totaux sont $3 \times (2J + 1)$ et $1 \times (2J + 1)$. Il y aura donc une alternance d'intensité des raies de rotation dans le rapport 3/1 (Ex. : H_2).

Si le spin nucléaire est $I = 1$, il y a trois valeurs possibles de T qui sont 2, 1, 0. Les poids statistiques correspondants sont 5, 3 et 1. Les poids statistiques totaux pour les niveaux symétriques et antisymétriques sont $(6) \times (2J + 1)$ et $3 \times (2J + 1)$. Il y aura donc alternance d'intensité dans le rapport 2/1 (Ex. : N_2).

Dans le cas général, I est supérieur à 1, les poids statistiques des niveaux symétriques et antisymétriques sont obtenus en ajoutant les quantités $2T + 1$ pour T pair et impair. On obtient $(2I + 1)(I + 1)$ et $(2I + 1)(I)$ pour les valeurs entières de I et l'inverse pour I demi-entier. Le quotient obtenu $R = \frac{I + 1}{I}$ est le rapport des intensités des raies faibles et fortes d'une molécule possédant deux noyaux de spin I . On peut donc déduire la valeur du spin nucléaire du rapport des intensités des raies alternées d'un spectre.

Si le spin nucléaire est nul, $R = 1$ ce qui correspond à l'absence d'une raie sur deux dans le spectre de rotation (Ex. : O_2). Pour une molécule linéaire appartenant au groupe de symétrie $C_{\infty v}$ (pas de centre de symétrie) le poids statistique d'un niveau de rotation d'un état électronique totalement symétrique ($^1 \Sigma^+$) est donné par le nombre d'orientations possibles de J dans un champ magnétique, c'est-à-dire $(2J + 1)$.

Si la molécule appartient au groupe de symétrie D_h les niveaux de rotation alternés ont des poids statistiques différents comme dans le cas d'une molécule homonucléaire diatomique. Si le spin de tous les noyaux est nul, les niveaux de rotation antisymétriques sont manquants (niveaux de rotation impair pour un état électronique ζ_g^+ Ex. : CO_2).

Si un ou plusieurs noyaux ont des spins nucléaires différents de zéro, tous les niveaux de rotation apparaissent mais ils ont des poids statistiques différents.

Si seulement une paire de noyaux identiques ont un spin différent de zéro, le rapport des poids statistiques des niveaux symétriques et antisymétriques est $I + I/I$ ou $I/I + I$ selon que les noyaux suivent la statistique de Bose ou de Fermi.

CAS DES TOUPIES SYMETRIQUES

Les niveaux de rotation des molécules diatomiques et des molécules linéaires polyatomiques sont soit positifs, soit négatifs, selon que la fonction d'onde change ou non dans l'échange de deux noyaux. Pour une toupie symétrique non plane, il y a deux modifications appelées forme droite ou gauche (puisque l'échange de deux noyaux produit une configuration qui ne peut être obtenue par rotation).

Chaque forme à la même énergie de rotation puisque les moments d'inertie sont les mêmes. Chaque niveau d'énergie est doublement dégénéré.

Dans le cas d'une toupie symétrique plane, il n'y a pas de dédoublement puisque la configuration obtenue par l'échange de deux noyaux peut être obtenue par rotation.

Tant que la toupie n'a pas de symétrie (deux moments d'inertie sont égaux) le spin nucléaire augmente le poids statistique d'un facteur $(2I_1 + 1) (2I_2 + 1) \dots$. Le poids statistique est $2J + 1$ pour les niveaux avec $K = 0$ et $2(2J + 1)$ pour les niveaux avec $K \neq 0$.

Pour les molécules appartenant aux groupes C_3 , C_{3v} , C_{3h} , D_3 , D_{3d} , D_{3h} , les niveaux avec $K = 0, 3, 6, 9$ ont un poids statistique plus grand que ceux avec $K = 1, 2, 4, 5, 7, 8$, ce qui provoque une alternance d'intensité du type; forte, faible, faible, forte, faible...

Si le spin des noyaux identiques est nul, les niveaux avec $K = 1, 2, 4, 5, 7, 8$ sont manquants. Si une molécule de groupe de symétrie C_{3v} possède 3 atomes identiques et si le spin nucléaire est $\frac{1}{2}$ le rapport des poids statistiques est 2/1, si le spin est 1 le rapport est 11/8.

Cas général pour les molécules de groupe de symétrie C_{3v} .

DENNISON (18) a montré que pour des valeurs de K divisibles par 3, les poids statistiques sont :

$$\frac{1}{3} (2I + 1) (4I^2 + 4I + 3)$$

et que pour des valeurs de K non divisibles par 3, ils sont donnés par :

$$\frac{1}{3} (2I + 1) (4I^2 + 4I)$$

Pour les molécules de groupe de symétrie D_3 , D_{3d} , D_{3h} , il y a en plus une différence de poids statistique pour les niveaux de J pairs et impairs avec $K = 0$.

Pour les noyaux suivant la statistique de Bose, les niveaux pairs ont un plus grand poids statistique que les niveaux impairs. Si la molécule possède trois noyaux identiques de spin nul ou demi entier, les niveaux alternés sont absents :

Pour $I = 1$ le rapport est $I_0/1$

Pour $I = \frac{3}{2}$ le rapport est $5/2$

Pour $I = \frac{5}{2}$ le rapport est $I_4/5$.

Le cas général pour les molécules de groupe de symétrie D_{3h} est identique au précédent.

Pour $K = 0$ le poids statistique des niveaux pairs est :

$$\frac{1}{3} (2I + 1) (2I + 3) (I + 1)$$

et celui des niveaux impairs :

$$\frac{1}{3} (2I + 1) (2I - 1) (I).$$

Le calcul des poids statistiques pour des molécules plus compliquées a été donné par PLACZEK et TELLER (13) et par WILSON (19).

I.3 - INTENSITES DES RAIES DE DIFFUSION RAMAN.

- L'intensité d'une raie Raman selon la théorie de la polarisabilité de PLACZEK dans le cas d'une lumière incidente polarisée a pour expression :

$$I_j = (2^7 \pi^5 / 135) \cdot K_j \cdot N \cdot b_j^2 \cdot G_j (45 \alpha_j'^2 + 7 \gamma_j'^2) I_{j_0}$$

ou I_j et I_0 sont les intensités des raies Raman de nombre d'onde ν_j et de la raie excitatrice de nombre d'onde ν_0 .

$$K_j = (\nu_0 - \nu_j)^4 / (1 - e^{-\frac{hc \nu_j}{kT}})^{-1}$$

$$b_j = h/8 \pi^2 c \nu_j$$

G_j est le degré de dégénérescence

α' et γ' représentent respectivement les parties isotropes et anisotropes des dérivés du tenseur de polarisabilité.

N = nombre de molécules

La formule générale donnant l'intensité dépolarisée (diffusion d'anisotropie) d'une raie de vibration-rotation pour une toupie symétrique a été donnée par PLACZEK et TELLER et a pour expression :

$$I = A \nu^4 g_I 2 (2 J + 1) b_{j,k}^{j,k} \exp \left[- \frac{F(j) hc}{KT} \right]$$

A constante qui contient le facteur vibrationnel d'intensité.

ν fréquence absolue de la raie.

g_I poids statistique nucléaire qui tend rapidement vers une constante pour J croissant.

$2j + 1$ est le degré de dégénérescence en M.

2 le degré de dégénérescence en K.

$b_{j,k}^{j,k}$ est le facteur d'intensité de rotation, fonction de J et de K. Il est donné par des expressions différentes selon la valeur de Δj et Δk .

En fait PLACZEK et TELLER ont donné ces expressions pour les valeurs positives des Δj . GAUFRES et SPORTOUCH (20) ont complété ces expressions pour les valeurs de Δj négatifs.

En fait la théorie de la polarisabilité de PLACZEK impose des restrictions supplémentaires aux transitions rovibrationnelles, en plus de la règle $K \leq J$, on doit avoir suivant les types de transitions :

bande	règle	bande	règle	bande	règle	bande	règle
P_S	$j > 0$	R_S		O_S	$j > 1$	S_S	
P_R	$j > 0$	R_R	$j > 0$	O_R	$j > 1$	S_R	$j > 0, K < j$
P_Q	$j > 0$	R_Q	$j > 0, K < j$	O_Q	$j > 1$	S_Q	$j > 1, K < j-1$
P_P	$j > 1$	R_P	$j > 1, K < j-1$	O_P	$j > 1$	S_P	$j > 2, K < j-2$
P_O	$j > 1$ $k < j$	R_O	$j > 2, K < j-2$	O_O	$j > 1$	S_O	$j > 3, K < j-3$

Les facteurs $b_{K,j}$ sont donnés dans le tableau III (21)

Bandes

Facteurs

$$R_S, P_S \quad b_{k,j} = \frac{(j\bar{+}k+1)(j\pm k+1)(j\pm k+2)(j\pm k+3)}{(j+1)(j+2)(2j+3)}$$

$$R_R, P_R \quad b_{k,j} = \frac{(j\bar{+}2k)^2(j\pm k+1)(j\pm k+2)}{2j(j+1)(j+2)}$$

$$R_Q, P_Q \quad b_{k,j} = \frac{3(2k\pm 1)^2(j\bar{+}k)(j\pm k+1)(2j+1)}{2j(j+1)(2j-1)(2j+3)}$$

$$R_P, P_P \quad b_{k,j} = \frac{(j\pm 2k+1)^2(j\bar{+}k-1)(j\bar{+}k)}{2j(j-1)(j+1)}$$

$$R_O, P_O \quad b_{k,j} = \frac{(j\pm k)(j\bar{+}k-2)(j\bar{+}k-1)(j\bar{+}k)}{j(j-1)(2j-1)}$$

$$S_S, O_S \quad b_{k,j} = \frac{(j\pm k+1)(j\pm k+2)(j\pm k+3)(j\pm k+4)}{4(j+1)(j+2)(2j+3)}$$

$$S_R, O_R \quad b_{k,j} = \frac{(j\bar{+}k)(j\pm k+1)(j\pm k+2)(j\pm k+3)}{2j(j+1)(j+2)}$$

$$S_Q, O_Q \quad b_{k,j} = \frac{3(j\bar{+}k-1)(j\bar{+}k)(j\pm k+1)(j\pm k+2)(2j+1)}{2j(j+1)(2j-1)(2j+3)}$$

$$S_P, O_P \quad b_{k,j} = \frac{(j\pm k+1)(j\bar{+}k-1)(j\bar{+}k-2)(j\bar{+}k)}{2j(j-1)(j+1)}$$

$$S_O, O_O \quad b_{k,j} = \frac{(j\bar{+}k-3)(j\bar{+}k-2)(j\bar{+}k-1)(j\bar{+}k)}{4j(j-1)(2j-1)}$$



La sommation des intensités des raies individuelles permet soit de simuler le spectre rovibrationnel à priori, soit d'établir des expressions analytiques comme l'ont fait GAUFRES et SPORTOUCH (22).

Nous nous sommes contentés, pour les molécules étudiées, de réaliser la sommation des intensités des raies individuelles en utilisant le programme de MASRI et FLETCHER (21) intitulé VIBROT I.

La figure (2) présente la bande ($274 \text{ cm}^{-1} \text{ E}''$) observée et calculée du borazène.

KILDAL (23) a également montré que l'intensité de la lumière diffusée est proportionnelle à la section efficace des molécules.

$$I_{\text{Raman}} = W_0 \cdot d_M \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot L$$

W_0 est la puissance de la source excitatrice

d_M la densité de molécules

$\frac{d\sigma}{d\Omega}$ la section efficace en $\text{cm}^2 \text{sr}^{-1}$

L l'épaisseur de l'échantillon

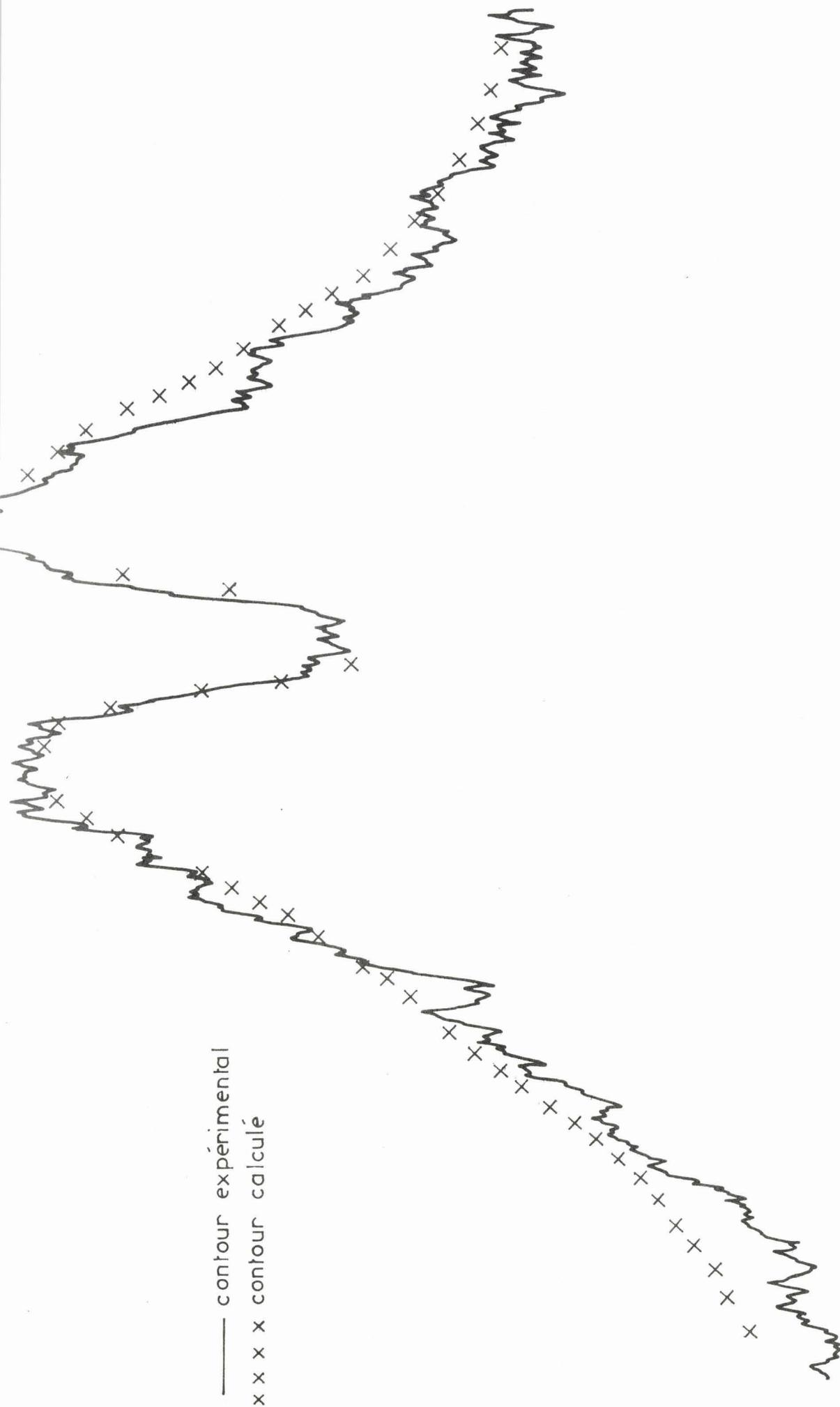
La section efficace pour la diffusion d'un mode normal de vibration d'une molécule est donnée par :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{0,1} = \left(\frac{1}{2\pi \epsilon_0 C^2}\right)^2 \omega_1^3 \omega_2^3 r_0^2 \alpha^2$$

ω_1 est la fréquence de la source excitatrice

ω_2 la fréquence Raman

r_0, α la polarisabilité.



BUS
LILLE

Fig:2
Comparaison des contours observés et calculés avec $\xi = 0,4$ de la
bande E'' 275cm^{-1} de $B_3H_5N_3$

Cette section efficace est définie pour une longueur d'onde excitatrice donnée et peut être modifiée par effet de résonance. A part le choix de la longueur d'onde on ne peut donc pas agir sur la section efficace par des moyens instrumentaux.

COONEY (24) et MELFI (25) ont calculé la section efficace de l'eau par rapport à celle de l'azote par rétrodiffusion Raman.

PENNEY, GOLDMAN et LAPP (26) ont récemment mesuré la section efficace et le rapport de dépolarisation pour N_2 , O_2 , CO , NO , CO_2 , H_2O , SO_2 et CH_4 .

I-4 - FACTEURS DE DEPOLARISATION.

GAUFRES (27) a montré qu'en Spectroscopie Raman de gaz, la diffusion de trace est constituée par l'ensemble des raies dues à des transitions entre niveaux de rotation-vibration décrits par des fonctions de rotation qui ne sont pas orthogonales entre-elles alors que dans la diffusion d'anisotropie, les fonctions décrivant les niveaux initial et final de rotation sont orthogonales entre-elles.

La diffusion de trace n'existe que dans les branches 0 des bandes dues à des transitions de vibration ou les états vibrationnels, initial et final ont la même symétrie, alors que la diffusion d'anisotropie est présente dans toutes les branches de toutes les bandes Raman de tous les rotateurs sauf la toupie sphérique.

GAUFRES et SPORTOUCH (22) ont donné les expressions des intensités des raies dans le cas des molécules linéaires.

Dans la diffusion de trace :

$$I(j) \propto (2j + 1) \exp - \left[BhCJ(j + 1)/KT \right]$$

Dans la diffusion d'anisotropie :

$$I(j) \propto \frac{(2j+1) J(J+1)}{(2j-1)(2j+3)} \exp - \left[BhC J(j+1)/KT \right]$$

expression qui tend comme la première vers $I(j) \propto J \exp - \left[\frac{Bhc}{KT} J^2 \right]$
pour J grand.

Les résultats seront valables aussi bien pour I_{\perp} que pour I_{\parallel}

Pour passer de $I(j)$ à $I(\Delta \bar{\nu})$

on écrit $I(\Delta \bar{\nu}) = I(j) \left| \frac{dj}{d(\Delta \bar{\nu})} \right|$ ou $\Delta \bar{\nu} = \bar{\nu}_{\text{Raman}} - \nu_{\text{vib}} = \alpha j^2$
fréquence rapportée à l'origine de la bande.

et $\frac{dj}{d(\Delta \bar{\nu})} =$ densité de raie

$$I(\Delta \bar{\nu}) \propto \frac{1}{2(\alpha)} \exp - (a \Delta \bar{\nu}) \text{ avec } a = \frac{Bhc}{\alpha KT}$$

En fait le profil observé est le produit de convolution de l'expression précédente par la fonction d'appareil.

En n'admettant que la diffusion de trace, le signal dû à la branche Q ne s'étendrait que sur un domaine spectral étroit, ce qui favoriserait par exemple la détermination des températures par le profil des branches Q, l'état de polarisation des bandes ou l'analyse d'un mélange.

INTERET DE L'ETUDE DES PHASES GAZ EN SPECTROMETRIE RAMAN.

L'étude en phase gaz ou vapeur des molécules permet d'obtenir des spectres de rotation pure et d'accéder à la température de rotation et aux constantes rotationnelles. Bien souvent, les contours de rotation vibration peuvent être atteints même avec une résolution moyenne; l'étude des maximums des enveloppes de rotation permet de calculer aussi, avec un programme adéquat d'autres constantes comme par exemple les constantes d'interactions de Coriolis.

L'étude en phase gaz permet également la recherche des fréquences fondamentales des molécules à l'état libre, c'est-à-dire sans interactions moléculaires. Dans la littérature, on compare bien souvent le spectre infrarouge du gaz au spectre Raman du liquide alors qu'il est toujours préférable de comparer les deux spectres des corps pris dans le même état physique.

L'intérêt des spectres Raman en phase gaz réside aussi dans le fait que les vibrations symétriques donnent lieu à des branches Q plus fines qu'en phase liquide, ce qui rend leur résolution et leur identification plus facile.

Les bandes chaudes en phase gaz apparaissent plus nettement qu'en phase liquide et les résonances de Fermi sont plus facilement décelables.

Les études comparatives en phase vapeur et liquide en fonction de la température nous donne aussi des renseignements sur les valeurs respectives des variations d'enthalpies et sur les valeurs des barrières de potentiel.

Les constantes de force sont étroitement associées aux fréquences vibrationnelles et à leurs effets isotopiques. Cependant, des informations sur ces constantes de force peuvent être également obtenu des constantes de couplage de Coriolis, des constantes de distorsions centrifuges, des amplitudes moyennes de vibration ainsi que des constantes de couplage de rotation vibration; valeurs qui ne peuvent être atteintes qu'en phase gaz.

Enfin, il y a toujours avantage à étudier une molécule dans les trois phases gaz, liquide, vapeur afin de donner une interprétation et une attribution complète.

JUSTIFICATION DU CHOIX DES MOLECULES

Nous avons étudié par différentes méthodes que nous décrirons ultérieurement, d'une part des petites molécules centrosymétriques, d'autre part, des molécules de type X-CO-Y telles que l'acétone, acétaldéhyde, chlorure d'oxalyle, formaldéhyde et borazène.

Les molécules diatomiques homonucléaires ne sont pas actives en infrarouge et il était intéressant d'enregistrer leurs spectres par spectrométrie Raman afin d'accéder aux constantes rotationnelles. Pour les acétones, de nombreux points restaient à confirmer, c'était notamment le cas des vibrations du squelette, des mouvements d'élongation des carbonyles et des CH. Les résultats des fréquences corrigées des résonances de Fermi sur les variétés deutérées nous permettront de donner une nouvelle attribution.

Les attributions de l'acétaldéhyde et de ses variétés isotopiques reposent uniquement sur les spectres infrarouge gaz et solide et l'interprétation demandait à être reprise surtout dans la région des ν C-H et ν C-D où ces bandes apparaissent très faibles alors qu'elles sont très fortes en Raman.

De grandes divergences d'opinions existaient sur la structure du chlorure d'oxalyle. Certains auteurs affirmaient la présence d'une seule forme trans, d'autres la coexistence de 2 isomères cis-trans. Une comparaison des spectres en phase vapeur, liquide et solide et une étude des intensités en fonction de la température des états liquide et vapeur nous ont permis de montrer qu'il existait bien en fait deux isomères dans des proportions que nous n'avons pu qu'estimer.

Le formaldéhyde malgré de nombreuses études aussi bien en infrarouge qu'en microondes présentait encore des insuffisances d'attribution. Une étude de la phase vapeur nous a permis de préciser l'interprétation et d'obtenir avec une meilleure résolution les spectres de rotation pure des trois espèces isotopiques.

Le borazène appartient au groupe de symétrie D_{3h} et présente des bandes E'' qui sont inactives en infrarouge mais qui le sont en Raman. Il était intéressant d'étudier particulièrement ces bandes pour accéder aux valeurs des constantes d'interaction de Coriolis soit en effectuant une simulation des bandes par ordinateur, soit en résolvant ces bandes par interférométrie de Pérot-Fabry.

CHAPITRE II

PRINCIPES GENERAUX DE L'INSTRUMENTATION

II - 1 - VUE D'ENSEMBLE DES PROBLEMES INSTRUMENTAUX.

L'effet Raman a lieu à la suite d'un échange d'énergie entre un photon et une molécule, la probabilité de transition est très faible donc l'effet Raman sera peu intense dans les gaz où le nombre de molécules par unité de volume est petit.

Nous allons essayer de préciser quels sont les facteurs importants qui influent sur l'intensité du signal et sur lesquels on peut agir.

Ces différents facteurs sont contenus dans l'équation qui donne le nombre de photons diffusés N_d par effet Raman par unité de temps, dans une bande spectrale $\delta\bar{\nu}$ isolée par le monochromateur et reçus par le détecteur.

Cas de la diffusion isotrope.

Cette formule est déterminée pour une diffusion isotrope en faisant les approximations suivantes qui semblent justifiées même en considérant un faisceau Gaussien :

- 1) le faisceau laser a une section carrée de côté a
- 2) l'éclairement est homogène

Le volume V d'échantillon éclairé est égal à $h'a^2$ ou h' et a sont respectivement les hauteur et largeur de fente projetées sur le faisceau laser par l'optique de transfert (Fig. 3). Cette dernière est telle que l'image de la largeur de la fente est égale au côté de la section du faisceau laser, ce qui correspond aux conditions optimales.

L est l'épaisseur de l'échantillon vue par le spectromètre qui dépend de l'angle entre l'axe du faisceau laser et la direction d'observation.

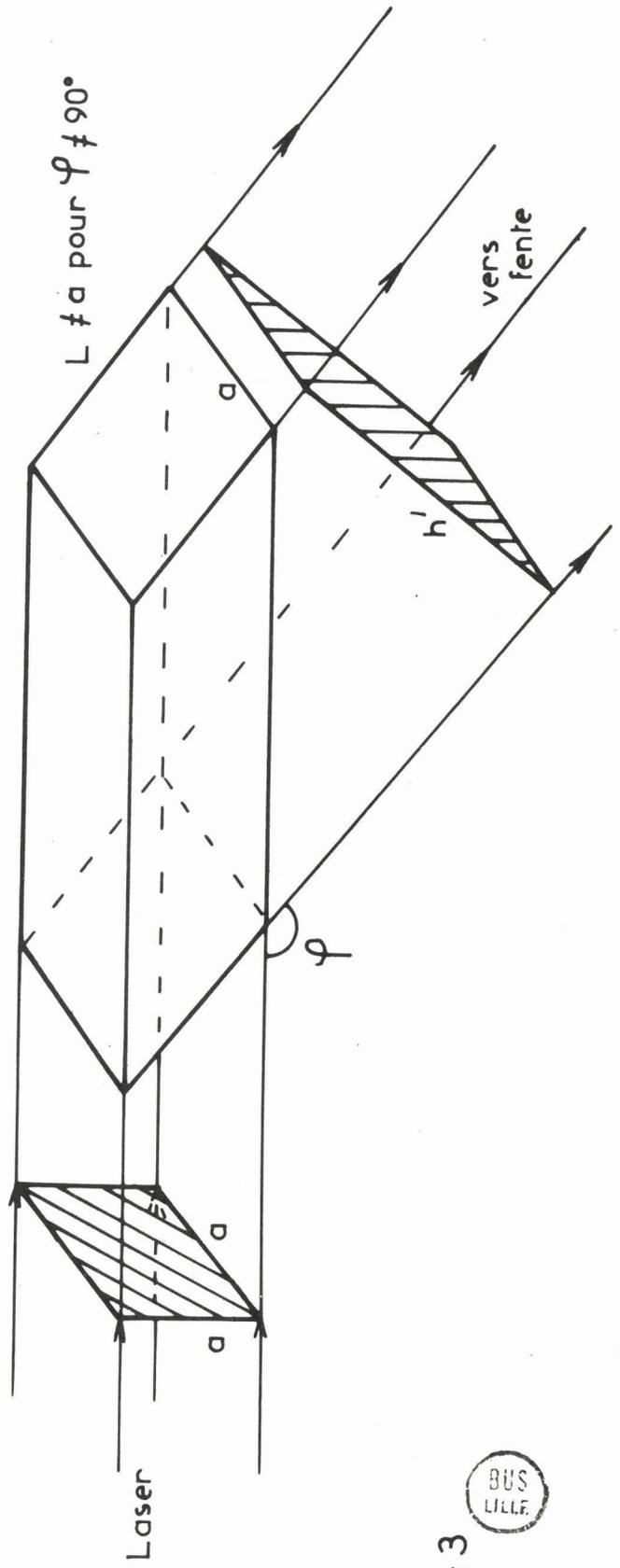
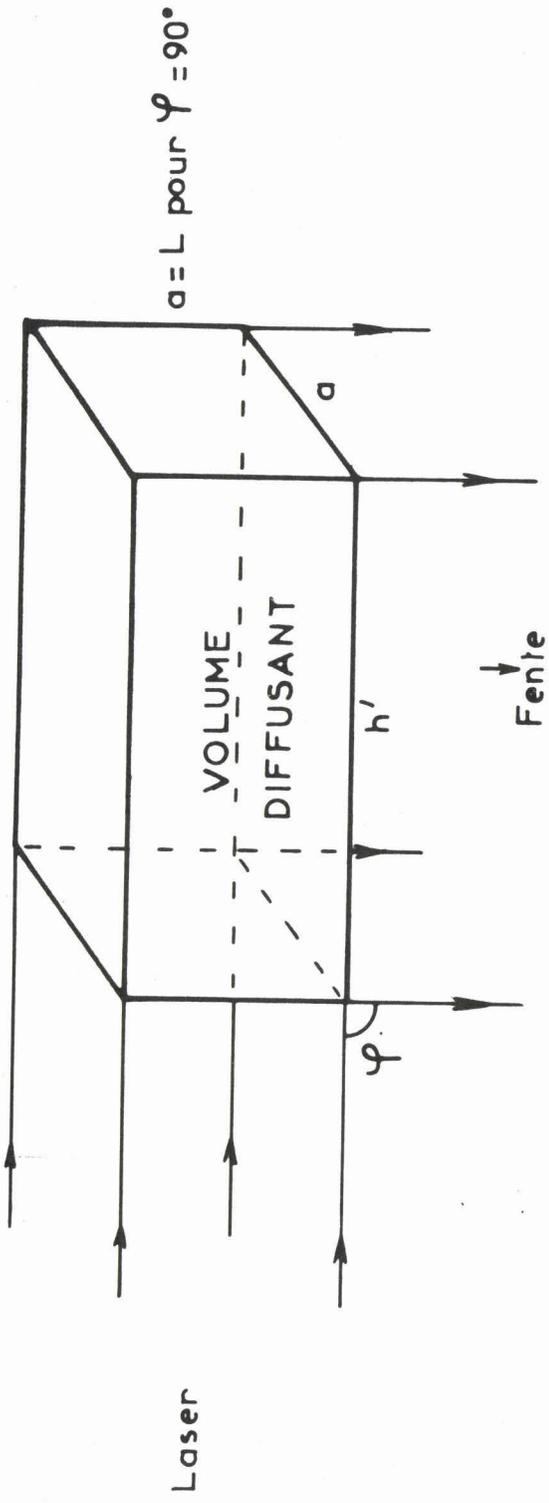


Fig: 3



N_d (nombre de photons diffusés par unité d'angle solide) est égal à D_p (nombre de photons provenant de la source) $\times N_m$ (nombre de molécules dans l'échantillon) $\times K$ (efficacité de diffusion de la molécule considérée).

L'efficacité de diffusion est un nombre très inférieur à 1

$$K \ll 1 \quad N_d = N_p \cdot N_m \cdot K$$

N_p et N_m peuvent être remplacés par $(D_p \times V)$ et $(D_m \times V)$ où D_p et D_m sont les densités de photons et de molécules dans le milieu illuminé

$$N_d = (D_p \times V) (D_m \times V) \times K$$

qui peut se mettre sous la forme

$$N_d = D_p \cdot D_m \cdot (L \cdot a \cdot h') (a^2 \cdot K) h'$$

le terme $a^2 K$ constant représente la section équivalente aux molécules illuminées par le faisceau laser et h' la hauteur de fente.

Pour influencer sur le flux de photons détectés à la sortie du spectromètre, on peut agir sur plusieurs facteurs :

1) l'angle solide Ω du faisceau diffusé admis par le monochromateur, directement proportionnel à la figure de mérite de l'instrument. Cet angle Ω dépend de l'optique de transfert. Un calcul portant à la fois sur le problème de focalisation du laser dans l'échantillon et de l'extraction de la lumière diffusée a été effectué par BENEDEK et FRITSCH. Il est rapporté dans l'annexe II.

2) l'angle φ entre l'axe du faisceau laser et la direction d'observation, qui influe uniquement sur L "épaisseur" de l'échantillon vue par le spectromètre.

L est minimum et égal à a pour l'observation transversal $\varphi = 90^\circ$
 L tend vers l'infini quand φ tend vers 0° ou 180°

L peut être accru en créant un système de multipassages du faisceau diffusé dans la cellule (cuve de White) ou en utilisant une cuve dont la géométrie permet l'observation de la lumière diffusée dans une direction quasi-parallèle au faisceau laser (système semi-longitudinal).

3) Dp la densité de photons provenant de la source excitatrice. Dans le cas des lasers, elle peut être multipliée par $\frac{1}{G^2}$ en introduisant entre la source excitatrice et l'échantillon diffusant un système optique de grandissement G. Elle peut être également augmentée en réalisant des passages multiples extra cavité ou en plaçant l'échantillon à l'intérieur de la cavité. Dans le cas des lampes à mercure, il est possible d'accroître le signal Raman en multipliant le nombre de sources.

4) Le coefficient K est caractéristique d'une molécule pour une vibration donnée, il est défini pour une longueur d'onde excitatrice et peut être modifié par effet de résonance.

5) D_m est la densité de molécules considérées dans le milieu. Elle peut être également augmentée par exemple en faisant croître la pression (ou la pression partielle dans le cas des mélanges) sans atteindre toutefois des pressions pour lesquelles les interactions moléculaires deviennent importantes).

Cas de la diffusion non isotrope.

Si nous considérons maintenant une diffusion non isotrope, nous devons définir le rapport de dépolarisation des raies Raman. Le vecteur électrique de la lumière diffusée peut être observée dans un plan perpendiculaire à la direction de polarisation du faisceau laser ou dans un plan parallèle à cette direction. Les intensités dans ces deux cas seront respectivement appelées I_{\perp} et $I_{//}$

Selon PORTO (28) I_{\perp} est de la forme $A \times (45\alpha^2 + 7\beta^2)$
et $I_{//} = A \times \{6\beta^2 + (45\alpha^2 + \beta^2) \cos^2 \varphi\}$

α^2 et β^2 sont respectivement les parties isotropes et anisotropes du tenseur de polarisabilité ; φ est l'angle formé par l'axe du faisceau laser et la direction d'observation. Seul $I_{//}$ est fonction de cet angle. Quelque soit la valeur de φ , I_{\perp} est toujours égal à 1 dans une échelle arbitraire (Fig.4), tandis que $I_{//}$ est égal à 1 pour $\varphi = 0$ et 180° et passe par un minimum pour $\varphi = 90^\circ$ (observation transversale). On peut donc conclure, que pour une direction d'observation parallèle à celle du faisceau laser, l'intensité de la lumière diffusée sera maximum mais que le taux de dépolarisation ne sera pas défini quelque soit le type de symétrie de la vibration considérée.

Accroissement de la luminosité des spectromètres.

La figure de mérite qui exprime les qualités d'un appareil dispersif se définit selon :

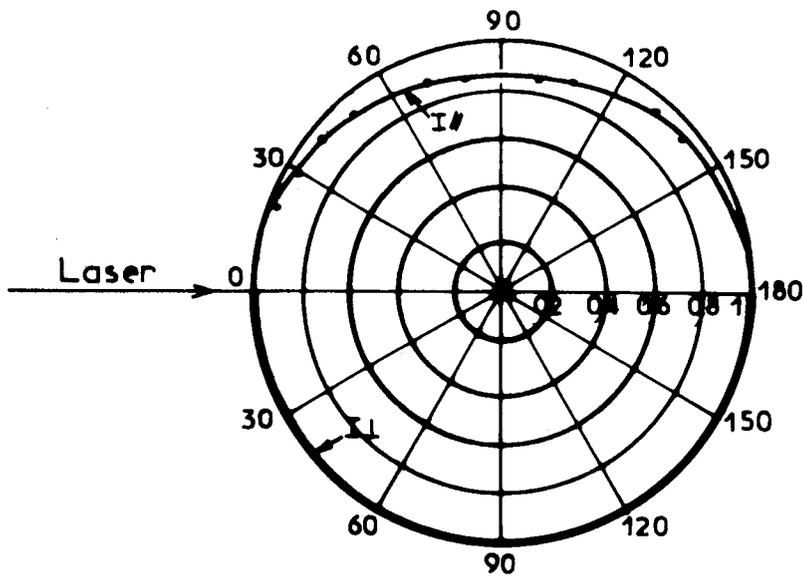
$$\mathcal{L} = T \cdot \frac{\partial \theta}{\partial \nu} \cdot S \cdot \left(\frac{h}{F}\right) \cdot (\Delta \bar{\nu})^2$$

L'étude de cette formule montre que la luminosité sera d'autant plus élevée que le nombre de surfaces sera plus faible puisque cela améliorera T, transmission optique de tout le système.

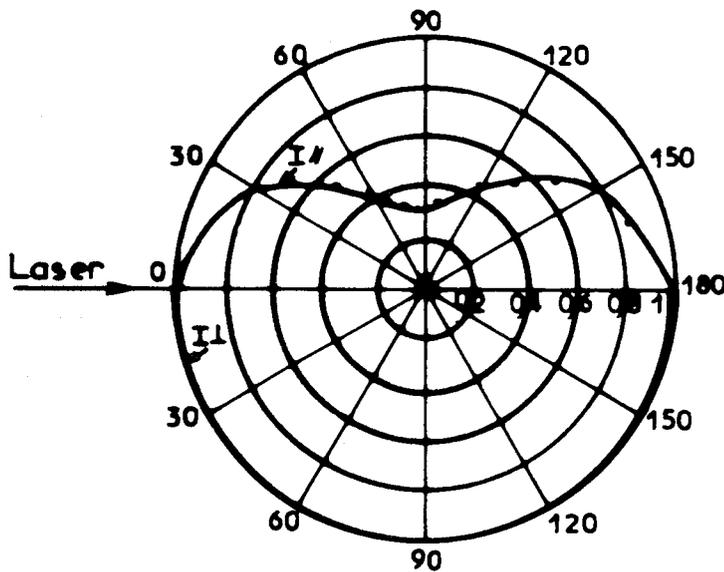
Le rapport $\frac{\partial \theta}{\partial \nu}$, dispersion angulaire dépend soit du nombre de traits du réseau, soit de l'ordre dans lequel on l'utilise. Il est courant en spectroscopie Raman, pour éviter les recouvrements des ordres, d'employer les réseaux dans le premier ordre, ce qui conduit à choisir des réseaux à grand nombre de traits.

$\frac{h}{F}$ est le rapport entre la hauteur des fentes et la distance focale du collimateur. Le choix d'une longue distance focale en conservant le même rapport $\frac{h}{F}$ permet d'atteindre des résolutions élevées.

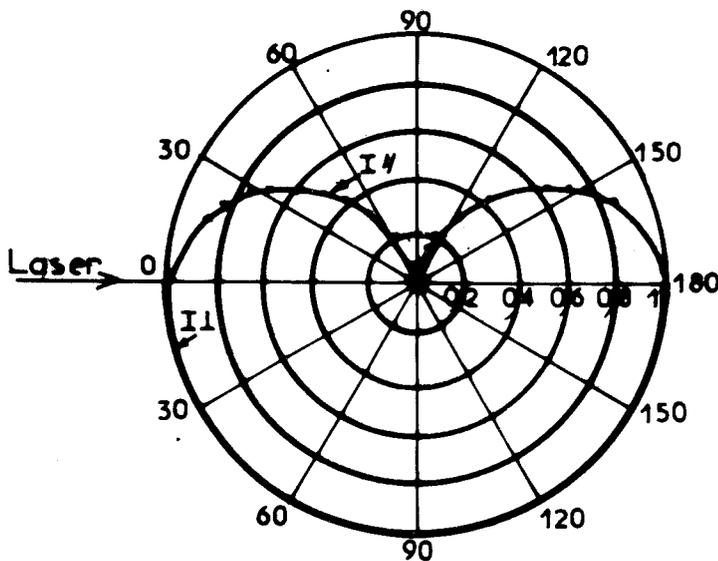
La section S du faisceau dans le système dispersif peut être accru en utilisant des réseaux de grandes dimensions.



variation de $I_{//}$ en
 fonction de φ
 pour $\rho = 0,75$



$\rho = 0,19$



$\rho = 0,05$



Fig:4

CONCLUSION :

Il apparait que, après avoir optimisé tous les paramètres, aussi bien du côté échantillon que du côté spectromètre, la géométrie d'extraction de la lumière diffusée (liée à la valeur de Ψ) joue un rôle primordial.

En effet, dans une configuration d'observation transversale ($\Psi = 90^\circ$) Nd est maximum et le taux de dépolarisation est bien défini. Le faisceau laser doit être focalisé dans l'échantillon pour augmenter Dp et la trace du faisceau laser projetée sur la fente d'entrée du spectromètre.

Dans une configuration longitudinale ($\Psi = 0^\circ$ ou 180°) L peut être très grand et Nd est maximum, mais le taux de dépolarisation n'est pas défini. L est limité en réalité par la profondeur de champ de l'optique de transfert. Cette profondeur de champ diminue si on accroît Ω (ouverture de l'optique de transfert) mais on peut alors bénéficier des réflexions multiples sur les parois argentées d'une cuve parallélépipédique de grande longueur dont les faces en regard forment un petit angle, permettant ainsi aux faisceaux de revenir sur eux-mêmes (29). Pour simplifier la réalisation, nous avons utilisé un tube cylindrique argenté. Le faisceau peut ne pas être focalisé, ce qui évite le risque de destruction thermique de l'échantillon.

Réduction de la lumière parasite.

La diffusion Rayleigh qui a lieu à la fréquence de la radiation excitatrice est très intense quand on la compare à la diffusion Raman. Le rapport des intensités peut parfois atteindre 10^9 . On a besoin dans ces conditions, pour observer les raies Raman faibles, d'une pureté spectrale très élevée, c'est-à-dire un taux de lumière parasite très faible.

Un monochromateur est caractérisé en particulier par son taux de lumière parasite. Cette dernière est due aux défauts des surfaces et croît avec le nombre de pièces optiques.

Une raie Raman, en dessous de 100 cm^{-1} , aura une intensité très inférieure à celle de la diffusion parasite dans le cas d'un monochromateur simple conventionnel.

La raie Raman et la diffusion parasite ont des fréquences différentes, et il est théoriquement possible de les séparer en introduisant un filtre qui diminue l'intensité de la radiation excitatrice et laisse passer les raies Raman. Cela est réalisable pour des raies Raman de nombre d'onde assez élevé mais difficile pour des raies proches de l'excitatrice.

Une solution qui a été proposée par SCHOEN (30) consiste à placer entre l'échantillon et le spectromètre une cellule chauffée contenant de l'iode dont une bande rotationnelle coïncide avec la raie 5145 \AA d'un laser à Argon ionisé monomode. Mais la vapeur d'iode possède son propre spectre qui est susceptible d'interférer avec les raies Raman.

Une solution plus générale consiste à utiliser un monochromateur à plusieurs étages placés en série pour réduire la lumière diffuse. C'est dans ce but qu'ont été réalisés les monochromateurs doubles couramment employés (voir annexe I).

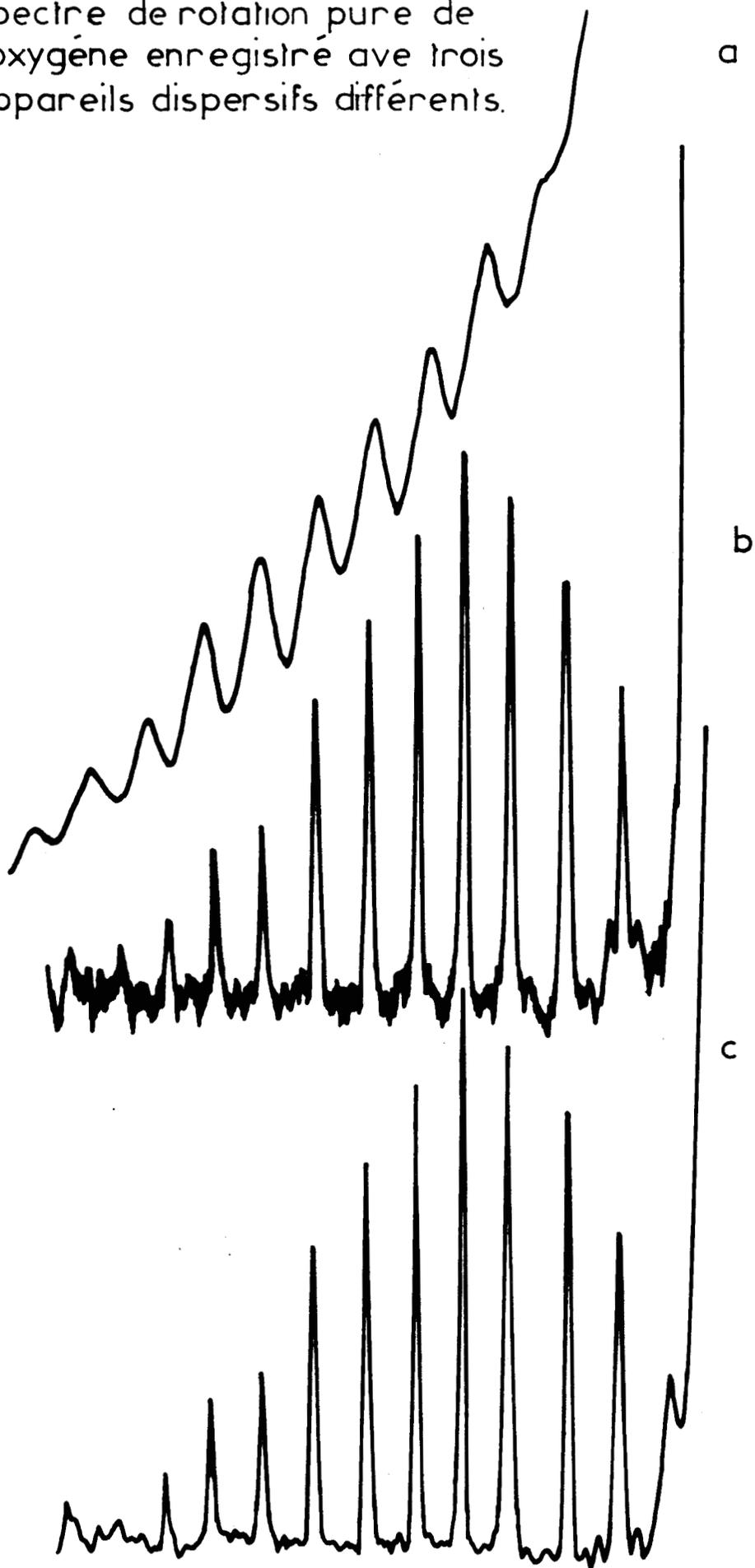
On peut envisager d'ajouter un troisième monochromateur placé avant ou après un double monochromateur (31).

La solution la plus satisfaisante consiste à réaliser un "vrai" triple monochromateur (32). Les trois étages étant optiquement et mécaniquement couplés. Pour illustrer les progrès réalisés dans ce domaine, nous présentons (Fig. 5) le spectre de rotation pure de l'oxygène enregistré à l'aide de trois appareils dispersifs différents :

a) spectrographe HUET à prismes

Fig:5

Spectre de rotation pure de l'oxygène enregistré avec trois appareils dispersifs différents.



b) *double monochromateur à réseaux*

c) *triple monochromateur à réseaux*

Très récemment, ont été réalisés des spectromètres à réseaux holographiques concaves dont le taux de lumière parasite est extrêmement faible et qui utilisent le minimum de surfaces optiques (33, 34).

A tous ces spectromètres photoélectriques à réseaux, peut être adjoint un mécanisme de balayage rapide réalisé par F. WALLART (35) et qui autorise des vitesses de balayage de 100 à 80 000 cm⁻¹/mn. Il a été conçu pour l'étude des réactions rapides ou des spectres non évolutifs dont le rapport Signal/Bruit est très défavorable. Dans ce cas, en accumulant un grand nombre N de spectres identiques, le rapport Signal/Bruit est amélioré d'un facteur \sqrt{N} .

Emploi d'un interféromètre.

Un autre appareil dispersif assez peu utilisé en Spectroscopie Raman commence à être l'objet d'un intérêt tout particulier de par sa luminosité et sa résolution pratiquement illimitée. Il s'agit de l'interféromètre de PEROT-FABRY.

En comparant les spectromètres à réseaux avec les spectromètres interférentiels, on peut montrer qu'à résolution égale, la luminosité de ce dernier est toujours plus élevée. Les spectromètres de PEROT-FABRY admettent un faisceau dont l'ouverture $\Omega = \frac{2\pi}{R\theta}$ est beaucoup plus importante que celle des faisceaux admis par un spectromètre à fentes de même résolution. JACQUINOT a montré que la supériorité des spectromètres interférentiels était due au fait qu'ils possèdent la symétrie de révolution et que la séparation des faisceaux interférents s'effectue par division de luminance et non d'étendue ; on dit qu'ils possèdent l'avantage de JACQUINOT. Par contre, ils présentent le désa-

vantage d'un intervalle spectral libre réduit. Si l'on forme le rapport de l'intervalle spectral libre à l'intervalle spectral résolu, on s'aperçoit qu'il est égal au coefficient de finesse des franges qui ne dépasse jamais quelques dizaines, alors que ce rapport est égal au nombre de traits du réseau dans un spectromètre à fentes.

Evolution des dispositifs expérimentaux au cours de ce travail.

Au début de notre travail, il n'existait que quelques rares exemples de spectres Raman de gaz. Nous ne disposions que de lampes à mercure comme sources excitatrices et nous avons réalisé une cuve de grand volume à réflexions multiples semblable à celle de WHITE. Ce montage a tout d'abord été associé à un spectrographe HUET à prismes, puis à un simple monochromateur photoélectrique à réseau de type CZERNY-TURNER. Avec l'apparition des lasers He-Ne, il apparut qu'il n'était plus nécessaire d'employer de grands volumes d'échantillons. La grande densité du faisceau permettait de réduire la taille des cellules donc le nombre des molécules. Sa directivité empêchait de toute façon l'éclairement d'une cuve de grande dimension bien que WEBER ait tenté ce mode d'excitation. Le grand nombre de photons par unité de volume compense le petit nombre de molécules mis en jeu. Grâce à ces lasers, nous avons réalisé un montage intracavité, qui associé maintenant à un double monochromateur à réseaux, construit dans notre laboratoire, a donné de meilleurs résultats.

Lorsque nous avons disposé de lasers à Argon ionisé, nous avons mis au point un système semi-longitudinal extra-cavité qui nous a permis d'accéder à l'étude des vapeurs et des solutions diluées. Nous avons utilisé alors un spectromètre PH.0 CODERG et un triple monochromateur T.800 conçu dans notre laboratoire.

II - 2 - MONTAGE UTILISANT DES LAMPES A Hg.

2-1 - Historique.

L'enregistrement des spectres Raman de gaz présente des difficultés car l'intensité de la lumière diffusée dans un milieu homogène croît en première approximation avec la densité du milieu. Etant donné la faible densité des gaz, plusieurs dispositifs ont été proposés afin d'augmenter cette intensité. Par exemple, WOOD (36) utilisait un tube de verre de 5 cm de diamètre et 150 cm de long, comportant une fenêtre à une extrémité pour extraire la lumière diffusée. Le tube était illuminé par une lampe droite à Hg et l'ensemble tube et lampe était complètement entouré par un réflecteur en aluminium poli pour former un tube à lumière. Les raies 4047 et 4358 Å étaient utilisées comme excitatrices.

Malgré le grand volume de ce tube, les spectres n'ont pu être obtenus qu'en quelques dizaines d'heures.

Plus tard, KIRBY, SMITH et BONNER (37) augmentent l'intensité de la lumière diffusée en multipliant le nombre de lampes et en utilisant des réflecteurs elliptiques.

Une autre technique proposée par RASETTI (38) consiste à étudier les gaz sous des pressions de 10 à 15 atm en excitant par la raie de résonance 2536 Å du mercure, il bénéficiait de la loi de diffusion en $1/\lambda^4$ et réabsorbait cette raie dans la vapeur de Hg. Mais il était limité de ce côté par l'élargissement des raies individuelles dû à la pression.

Une quatrième méthode décrite par WHITE (39), WELSH (40, 41) et STOICHEFF (42) consiste à allonger le parcours des rayons lumineux dans le gaz sans en augmenter le volume. En effet, si l'on néglige l'absorption dans un milieu homogène uniformément éclairé, l'intensité de la lumière diffusée dans une direction donnée est proportionnelle à la longueur du

trajet optique dans le milieu diffusant. Sur ce principe, nous avons réalisé un appareil à passages multiples, d'une capacité de 9 litres environ, qui augmentait l'intensité de la lumière diffusée jusqu'à une valeur proche de celle que l'on observait avec les montages classiques pour l'étude des liquides.

2-2 - Description de la cuve à passages multiples.(43).

Nous rappelons ci-dessous les caractéristiques d'un premier montage que nous avons réalisé en 1965 avant le développement des techniques LASER et qui a servi à l'étude d'un certain nombre de spectres de gaz.

La cellule est un tube de verre de 120 cm de long et de 9,5 cm de diamètre (Fig. 6). Elle est maintenue à température constante grâce à une jaquette parcourue par une circulation d'eau ou de solution filtrante provenant d'un thermostat. A chaque extrémité sont placés des miroirs sphériques permettant de collecter la lumière diffusée dans des cônes vers la fente du spectrographe.

Notre réalisation comporte 3 miroirs sphériques (Fig. 7) : deux miroirs semi-circulaires M3 et M4 et un miroir circulaire unique dont les deux moitiés réfléchissantes M1 et M2 sont séparées par une bande non argentée large de 1 millimètre qui sert de fente de sortie. Les miroirs ont un facteur de réflexion de 98 % et un rayon de courbure de 117 cm.

Le principe de ce montage est décrit sur la figure 8. Chaque faisceau se réfléchit alternativement sur M1, M4, M2, M3.

2-3 - Sources de lumière.

La cellule est entourée de 4 lampes droites à mercure (Fig. 9) de 1 mètre de long. Pour des raisons de commodité, les lampes sont en liaison permanente avec une installation de pompage. En effet, les lampes scellées se polluent en quelques centaines d'heures de marche en raison du dégazage

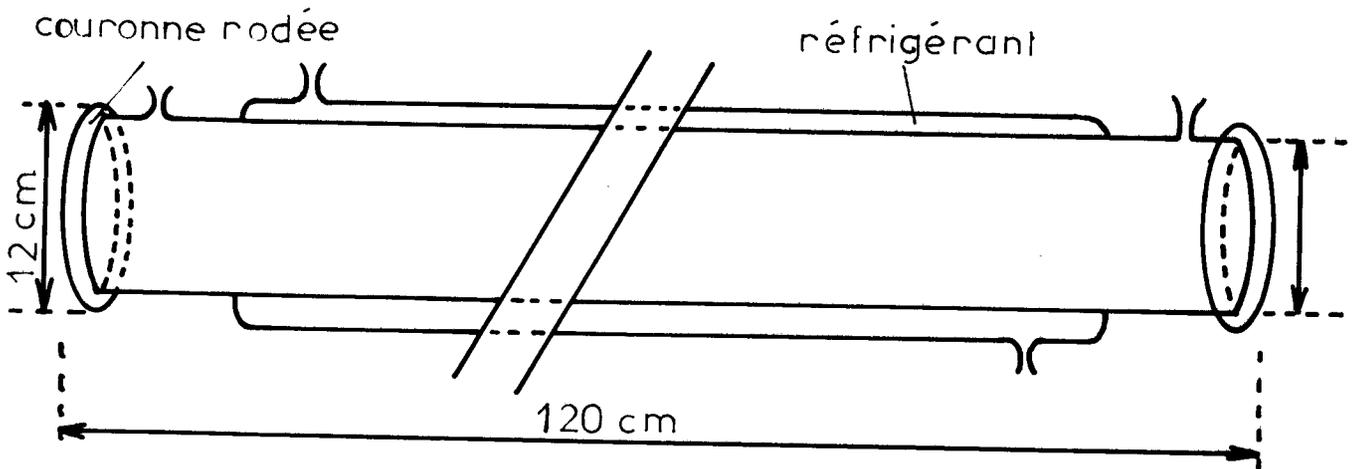


Fig:6
cellule à gaz

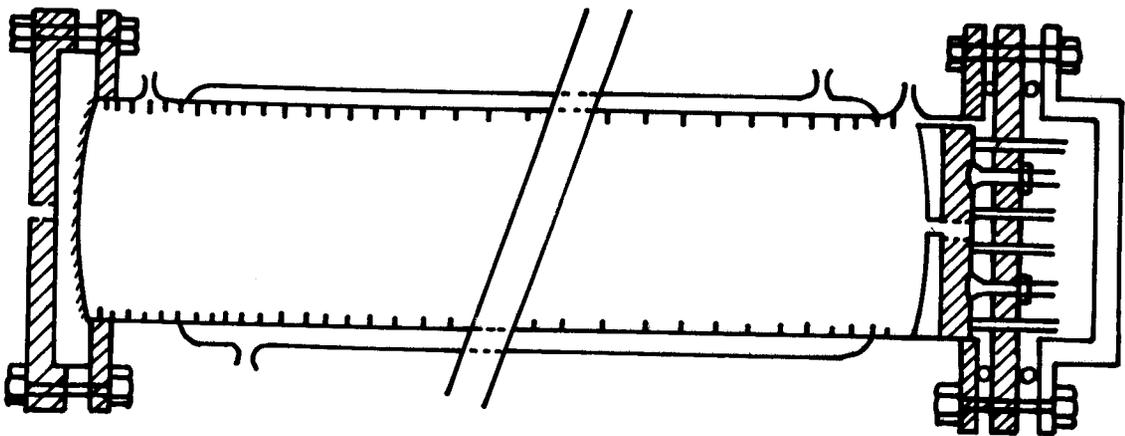


Fig:7

disposition des miroirs dans la cellule



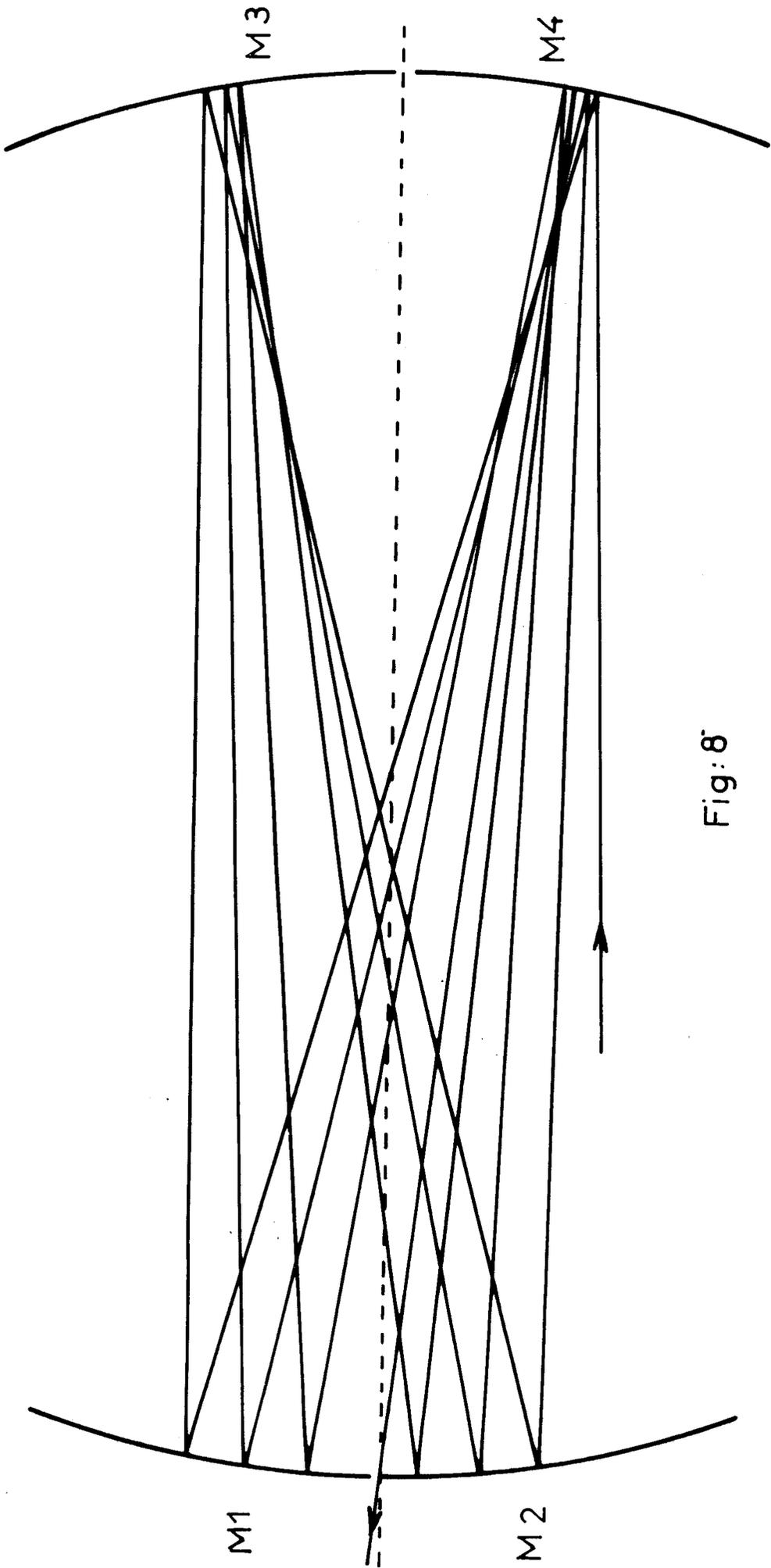


Fig: 8

schéma du multipassage



des parois et de l'encrassement du mercure. D'autre part, il est commode d'introduire, pour faciliter l'allumage, un gaz rare sous faible pression qu'on élimine par pompage.

Les lampes sont reliées par l'intermédiaire de 4 robinets et d'une nourrice (Fig. 10) à une pompe secondaire à diffusion de mercure amorcée par une pompe à palette. Les robinets permettent de couper le pompage des lampes pendant l'allumage ou d'isoler pendant quelques instants des lampes en cours de fonctionnement.

Chaque lampe comporte une anode refroidie par circulation d'eau et une cathode dans laquelle plonge un igniteur isolé. Avant chaque allumage, un préchauffage de la cathode et du corps de la lampe augmente la pression de vapeur du mercure. Lorsque la lampe est sous tension (150 V) et à la pression convenable, on allume l'arc en appliquant sur l'igniteur une impulsion de quelques K Volts. Entre la pointe de l'igniteur et la surface du mercure, le champ électrique élevé provoque la formation d'une "tâche cathodique". Cette dernière joue le rôle de cathode chaude et fournit un courant électrique intense qui entretient le régime d'arc.

Les lampes sont à courant continu et dissipent une puissance de 1800 Watts. Elles sont alimentées en parallèle par une génératrice débitant 60 A sous 150 V. Chaque lampe est en série avec un rhéostat de 6Ω qui permet de limiter le courant à 15 Ampères sous 120 V environ (Fig. 11). L'ensemble lampe-cellule est entouré d'une enceinte ventilée, cette dernière est en aluminium poli et sert de réflecteur.

2-4 - Protection contre la lumière parasite.

Il est important d'éviter que les miroirs reçoivent la lumière directe des lampes. Nous avons disposé à l'intérieur de la cuve une série de diaphragmes annulaires noirs. La largeur des anneaux a été fixée arbitrairement égale à 7 mm. La construction graphique (Fig. 13) montre que

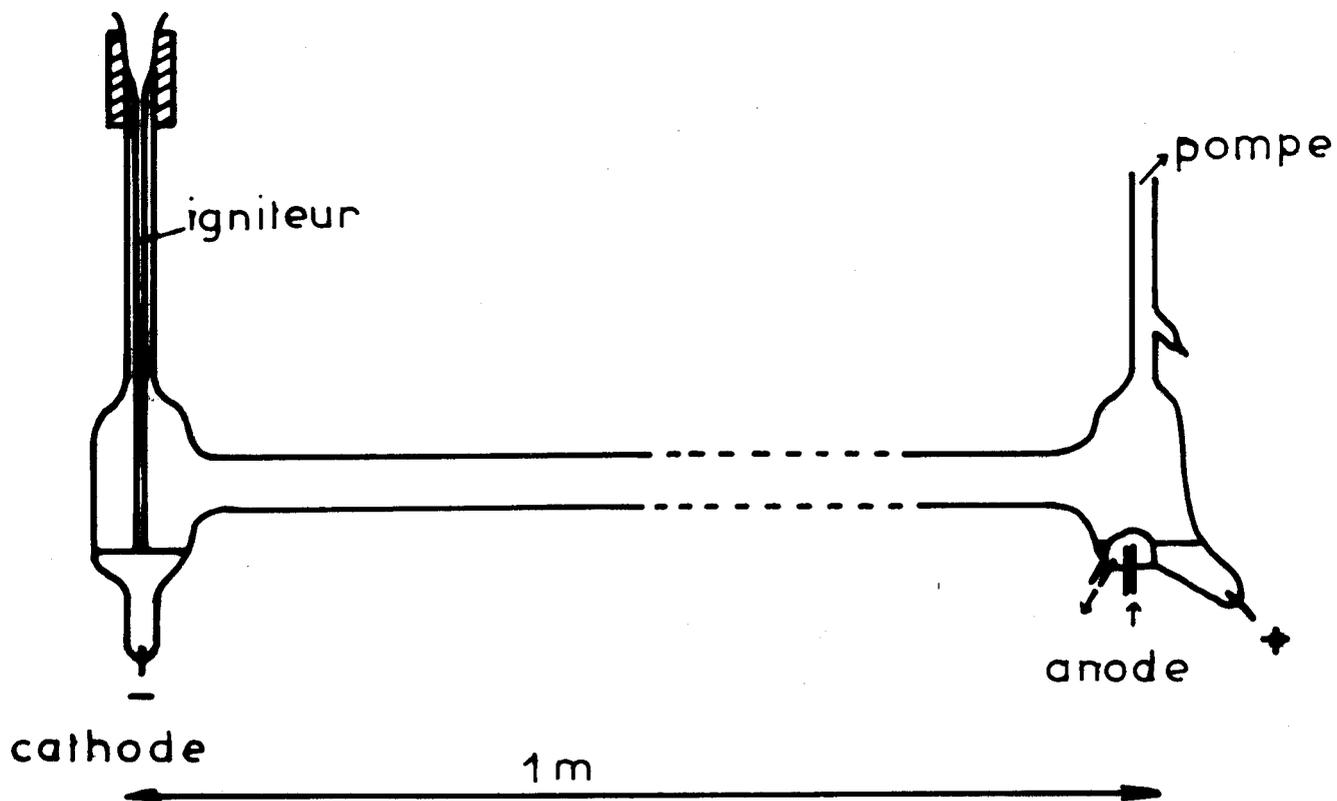


Fig:9

lampe à vapeur de mercure

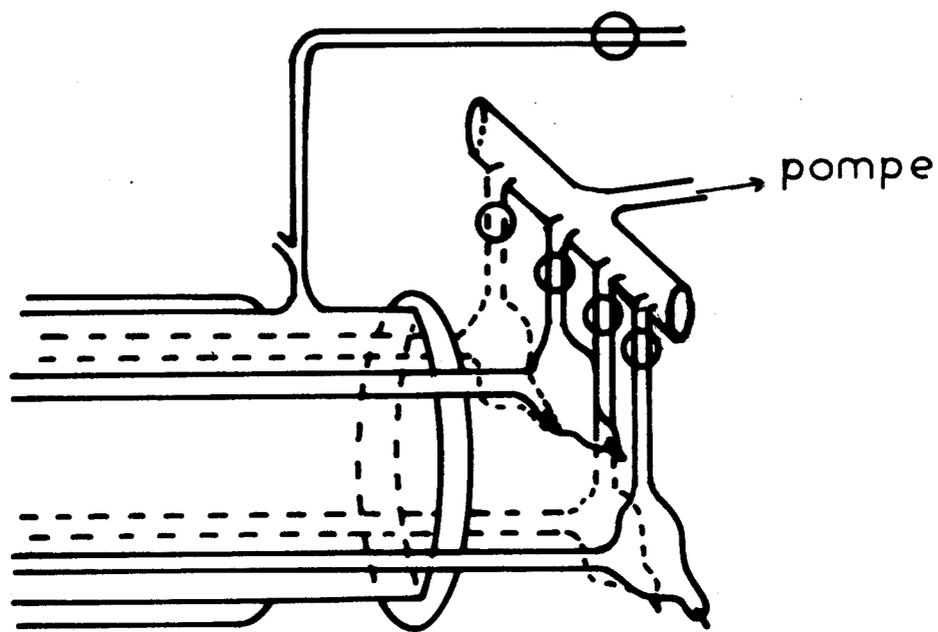


Fig:10

disposition des lampes autour de la cellule
et raccordement à la pompe

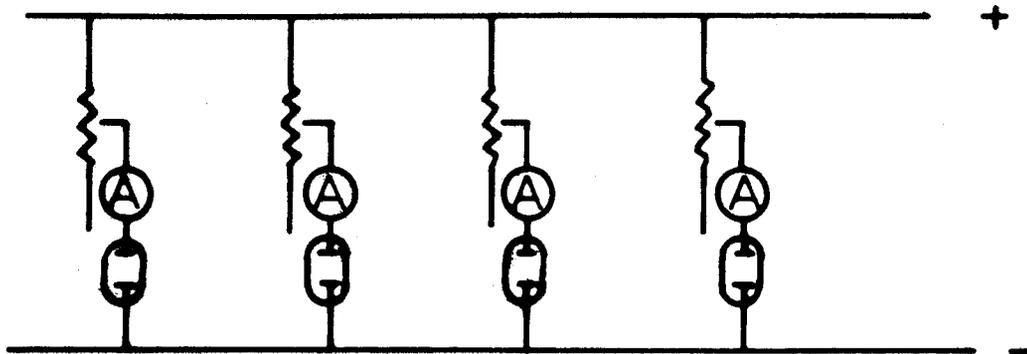


Fig:11

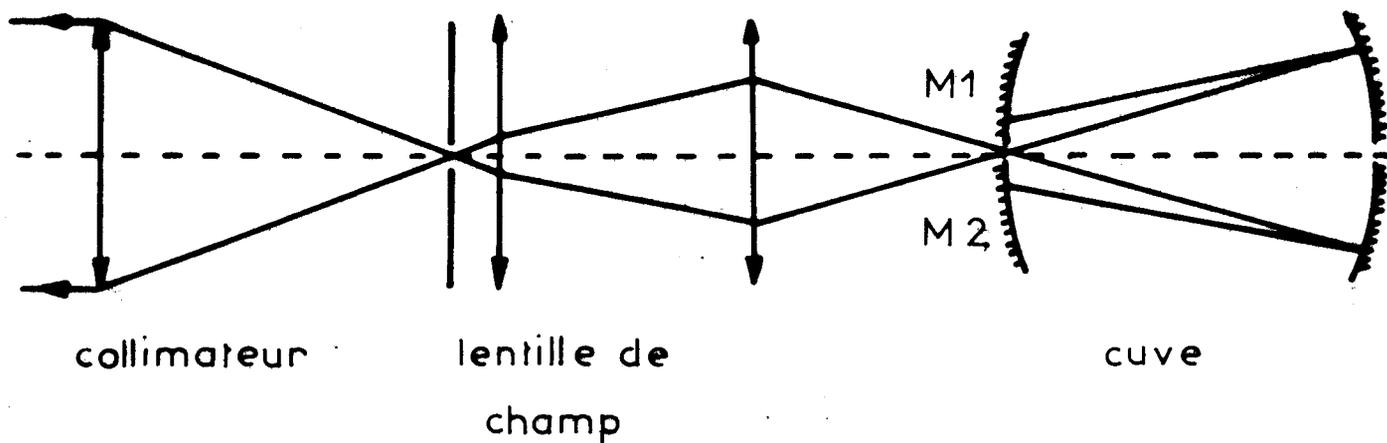


Fig:12

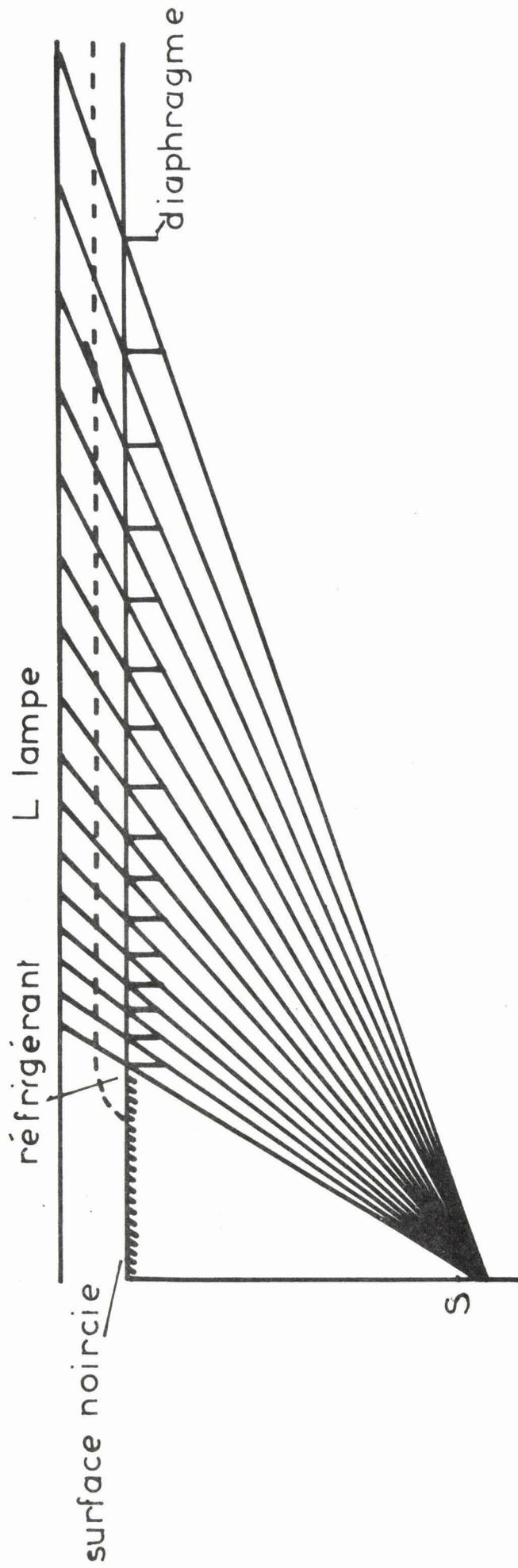


Fig:13

la distance entre les diaphragmes doit diminuer du centre aux extrêmités, elle passe de 42 à quelques millimètres.

2-5 - Spectrographe et récepteur (Fig. 12)

La lentille L1 forme l'image de la cuve sur la fente du spectrographe, la lentille de champ L2 projette l'image du fond de la cuve sur le collimateur.

Le spectrographe utilisé était un spectrographe HUET dont les caractéristiques sont les suivantes :

- système dispersif : 3 prismes
- distance focale du collimateur : 90 cm
- distance focale de l'objectif : 60 cm

Le récepteur de rayonnement était une plaque photographique, nous utilisons des plaques Eastman Kodak 103 aD sensibles dans le bleu. Cet appareil peut être transformé en un spectromètre photoélectrique par adjonction d'un dispositif de balayage et de renvoi du faisceau monté à l'extrêmité de la chambre photographique (44).

Les quelques résultats expérimentaux obtenus avec ce montage ont porté sur les spectres de rotation de molécules simples, telles que O_2 , N_2 , CO_2 et sur les spectres de vibration du méthane et du fréon. Entre-temps, les lasers ont fait leur apparition sur le marché et nous avons abandonné cette méthode assez peu satisfaisante pour nous consacrer à des montages utilisant des lasers, ces derniers paraissant présenter des possibilités beaucoup plus grandes tant du point de vue intensité, maniabilité et durée de vie que du point de vue largeur naturelle de raie et monochromaticité.

II - 3 - UTILISATION DES SOURCES LASERS.

Les principaux inconvénients que présentait le montage précédent résidaient dans la source de lumière qui comme nous l'avons vu était constituée par une ou plusieurs lampes à Hg. Ce mode d'éclairement de l'échantillon est maintenant abandonné au profit des lasers mieux adaptés à la spectroscopie Raman.

3-1 - Avantages des sources lasers.

Ce qui distingue les lasers des sources de lumière conventionnelles c'est que les photons au lieu d'être dirigés dans n'importe quelle direction, avec une phase, une polarisation et une fréquence quelconque sont au contraire émis dans un faisceau monochromatique quasi parallèle et cohérent dans une direction privilégiée imposée par les miroirs.

3-1-1 - Densité d'énergie.

Toute l'énergie disponible est concentrée dans un faisceau lumineux très étroit que l'on peut focaliser optiquement dans l'échantillon dont on veut étudier le spectre Raman. La densité des photons extrêmement élevée qui en résulte, dans un très petit volume, permet d'observer une diffusion Raman intense à partir d'une petite quantité de substance, avantage substantiel lorsque l'on veut étudier les gaz de préparation délicate ou de prix élevé comme les variétés isotopiques.

De même, lorsque l'on veut contrôler la température de l'échantillon, il est plus facile de le faire sur des faibles volumes. D'autre part, l'énergie devient suffisamment grande pour que l'on puisse diminuer les fentes du spectromètre et augmenter la résolution.

3-1-2 - Monochromaticité.

Grâce à des sélecteurs qui sont souvent des prismes disperses disposés à l'intérieur de la cavité, l'émission laser peut ne se produire que sur une seule raie, plus fine que celles émises par les lampes à mercure. La faible divergence et le petit diamètre du faisceau laser permettent d'éliminer les radiations non stimulées issues du tube à décharge grâce à un filtre interférentiel. Il en résulte un faisceau laser d'une parfaite monochromaticité exempt de fond continu.

Pour les lasers He-Ne, la largeur de la raie peut être estimée égale à $0,05 \text{ cm}^{-1}$ (45). Cette mesure est obtenue en utilisant un interféromètre de PEROT-FABRY, d'épaisseur 15 mm éclairé par une réflexion parasite provenant de la fenêtre de Brewster du tube laser

3-2 - Montage intracavité dans un laser He-Ne.

La puissance du laser était suffisante pour l'étude des liquides ou des solides par spectroscopie Raman mais s'avérait insuffisante pour l'étude des gaz. Même avec un spectrographe muni de plaque photographique très sensible, l'exposition était encore de quelques heures, lorsqu'on se contentait de remplacer l'échantillon liquide par une cellule à gaz de même type. On pouvait penser reprendre le montage de WHITE et le modifier pour que le faisceau laser effectue un grand nombre de passages dans la cuve mais l'inconvénient du grand volume d'échantillon nécessaire subsistait, ce qui limitait les études.

Nous avons donc estimé dans une première étape, qu'il valait mieux utiliser la grande puissance qui régnait à l'intérieur de la cavité du laser. Le problème était de conserver toute cette puissance malgré l'introduction de fenêtres et de gaz d'indices différents de celui de l'air. La cellule a été conçue de telle manière que ses extrémités soient taillées à angle brewstérien

ce qui ne modifiait que très légèrement le réglage de la cavité résonante. Nous verrons plus loin que la mesure de la puissance du laser à l'intérieur de la cavité indique un gain de 6 environ.

3-3 - Technique extracavité "semi-longitudinale".

Bien que bénéficiant en principe de toute la puissance du laser, la méthode intracavité présente des inconvénients : en effet, les gaz corrosifs attaquent les fenêtres de la cuve, ce qui empêche rapidement le laser de fonctionner correctement. Les indices différents des gaz nécessitent un réglage du laser à chaque manipulation. A l'usage, cette méthode s'est révélée peu commode.

Avec l'apparition des lasers à Argon ionisé de forte puissance, nous avons abandonné la technique intracavité et nous nous sommes attachés à mettre au point une "cuve pour chimiste" utilisable à l'extérieur de la cavité, d'un maniement facile et résistant aux gaz corrosifs. La géométrie de la cuve a été conçue pour permettre d'extraire la lumière diffusée dans une direction sensiblement parallèle à celle du faisceau laser ; nous appellerons ce système "semi-longitudinal".

Le système extra-cavité semi-longitudinal doit avoir, par rapport au système transversal, un gain en lumière diffusée suffisant pour permettre l'étude à moyenne résolution des gaz corrosifs. En effet, on peut s'attendre à un gain en comparant la géométrie de ces deux dispositifs. En supposant que le faisceau diffusé extrait ait une ouverture assez petite, liée à celle du collimateur du spectromètre dans les deux cas, et que l'on ait la même densité de photons et de molécules tout le long du faisceau laser, l'emploi d'un montage semi-longitudinal augmente l'épaisseur de substance vue par le spectromètre, donc l'intensité.

MORET, BAILLY et BERGER (46) ont montré en décrivant un autre montage, que si l'on considère que la source de lumière diffusée qui coïncide avec le faisceau laser est approximativement un cylindre, la luminance est inversement proportionnelle au sinus de l'angle formé par l'axe du cylindre et la direction d'observation.

On peut de plus, envisager d'augmenter l'ouverture du faisceau diffusé, ce qui conduit dans le cas du montage semi-longitudinal à utiliser des réflexions multiples de la lumière diffusée sur les parois réfléchissantes parallèles à l'axe du faisceau laser.

Un calcul que nous pouvons transposer à notre cas a été effectué par WALRAFEN (47) sur des capillaires de très faible section (75 μm) et de grande longueur (10 à 25 m) enroulé sur un mandrin. Ce capillaire est éclairé à une extrémité par un objectif de microscope, l'autre extrémité étant disposée directement contre la fente d'entrée du spectromètre. Le gain est de 10^2 à 10^3 par rapport aux enregistrements classiques mais le taux de lumière parasite à la sortie du capillaire est 20 fois plus grand que dans le cas de l'extraction transversale dans les mêmes conditions instrumentales ; un autre avantage de cette technique est la faible quantité d'échantillon nécessaire (0,1 cm^3 pour une longueur de 20 m).

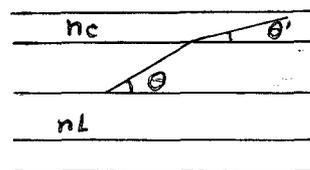
Un calcul simple montre que l'intensité de la lumière diffusée croît avec la longueur et que la longueur optimale dépend uniquement du coefficient de perte dans les parois du capillaire.

Considérons un capillaire d'indice n_c rempli d'un liquide d'indice n_l ($n_c < n_l$), $n_c = 1,463$ pour le quartz à 4880 Å et 1,35 pour le téflon.

La loi de SNELL nous donne $n_l \cos \theta = n_c \cos \theta'$

L'angle critique θ_c est l'angle pour lequel $\theta' = 0$

Dans ce cas : $nl - nc = \Delta > 0$



$$\cos \theta_c = \frac{nc}{nl} = \frac{nl - \Delta}{nl} = 1 - \frac{\Delta}{nl}$$

si $\frac{\Delta}{nl} \ll 1$ θ_c est donné par l'expression $\theta_c \approx \sqrt{\frac{2\Delta}{nl}}$ rd

Le gain en lumière diffusée dI_r dans le capillaire de longueur dx est :

$$dI_r = Gr I dx - \alpha I_r dx \quad (1) \text{ avec } Gr = gr \Pi \theta_c^2$$

gr est la section efficace

$\Pi \theta_c^2$ est l'angle solide sous lequel est vue la lumière diffusée

I intensité de la lumière excitatrice

I_r intensité de la lumière diffusée

α le coefficient de perte de la lumière traversant le capillaire sans réflexion.

Si la quantité de lumière diffusée est petite devant la lumière excitatrice (ce qui est toujours le cas) $dI = -\alpha I dx$ (2) et $I = I_0 e^{-\alpha x}$ (3)

I_0 étant l'intensité de la lumière excitatrice pour $x = 0$

En substituant l'équation (3) dans l'équation (1)

$$dI_r = Gr I_0 e^{-\alpha x} dx - \alpha I_r dx \quad (4)$$

d'où
$$I_r = Gr I_0 x e^{-\alpha x} \quad (5)$$

Des équations (3) et (5) on tire que $\frac{I_r}{I} = Gr x$ (6)

De l'équation (5) il est évident que I_r tend vers un maximum quand la longueur x du capillaire augmente et diminue quand α devient important.

De l'équation (6) il apparaît que I_r peut augmenter indéfiniment avec la longueur à la seule condition que I_r soit petit devant I .

La longueur optimale peut être calculée à partir de l'équation (5).

$$\begin{aligned}\frac{dI_r}{dx} = 0 &= -Gr I_0 \alpha x e^{-\alpha x} + Gr I_0 e^{-\alpha x} \\ &= Gr I_0 e^{-\alpha x} (1 - \alpha x)\end{aligned}$$

La longueur optimale est donc égale à $\frac{1}{\alpha}$

CHAPITRE III

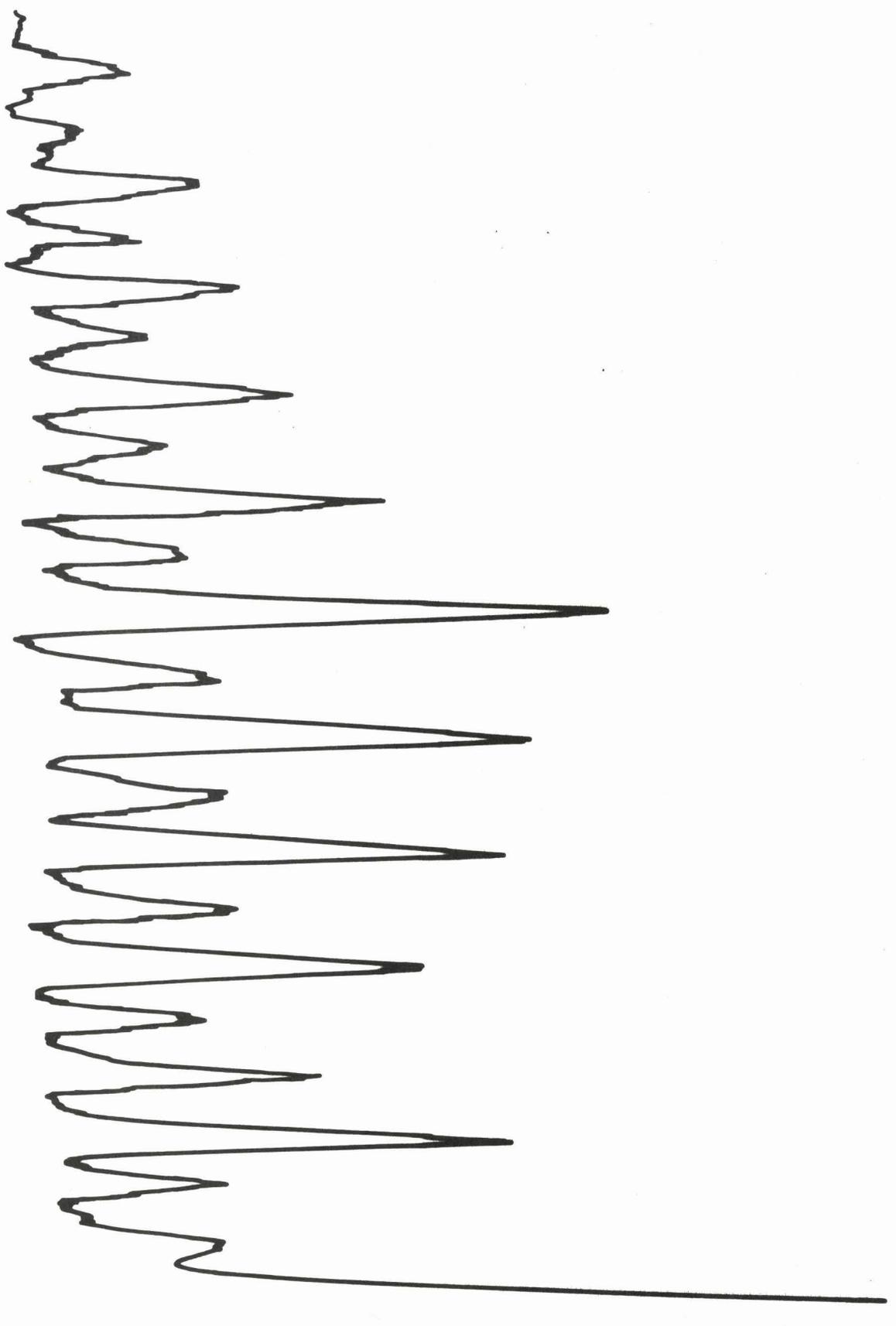
ETUDE DES SPECTRES ROTATIONNELS ET VIBRATIONNELS DE PETITES
MOLECULES EN PHASE GAZ

À ce stade de notre travail, nous ne disposions pour l'étude des gaz, que d'un laser He-Ne. Sa puissance s'avérait encore insuffisante pour obtenir avec un bon rapport Signal/Bruit le spectre Raman d'un gaz placé à l'extérieur de la cavité du laser même si l'on créait un système de multipassages dans la cuve. Nous avons donc utilisé la grande puissance qui régnait à l'intérieur de la cavité de ce laser et élaboré un montage qui prenait place entre la face à incidence brewstérienne et le miroir de sortie du laser. Il était composé d'une cellule que l'on pouvait introduire sur le trajet du faisceau sans perte notable d'énergie et de deux miroirs de renvoi et d'extraction de la lumière diffusée. C'est ce montage que nous avons appelé intracavité et qui est décrit avec l'électronique associée dans l'annexe I.

Les spectres de rotation de l'O₂, de l'N₂, de CO₂, de C₂H₂ et de NH₃ ont été étudiés précédemment par RASETTI (48), STOICHEFF (42) et HOUSTON (49-50) qui employaient des lampes à mercure comme source d'irradiation.

Les enregistrements photographiques ne permettaient pas, à cause du halo dû aux très grands temps de pose et de la largeur naturelle de la raie excitatrice de préciser la valeur de J correspondant au maximum de la bande et d'en déduire par exemple la température de rotation du gaz étudié ni même de préciser avec certitude le rapport des intensités des raies de rotation. Les volumes de gaz utilisés étaient de quelques litres et les temps d'exposition de plusieurs heures.

Nous avons pu enregistrer ces spectres photoélectriquement avec un volume de gaz de quelques cm³. Le taux de lumière parasite étant très faible, nous avons pu descendre à quelques cm⁻¹ de l'excitatrice et mettre en évidence par exemple, la structure triple des raies de rotation de l'oxygène.



898
1111

Fig: 18

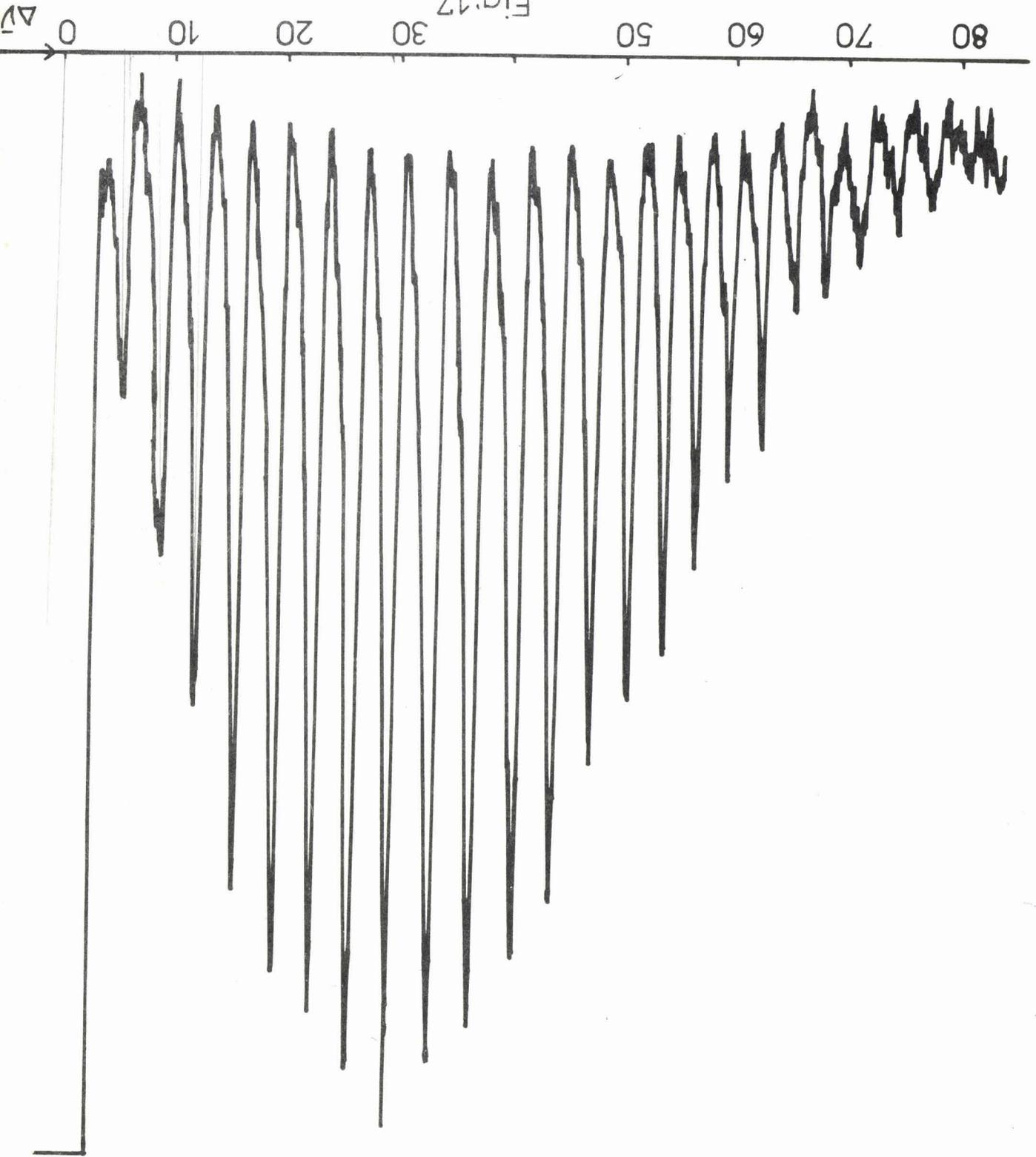
spectre de rotation pure de l'acétylène

$\Delta\epsilon$

spectre de rotation pure de CO_2



Fig:17



148

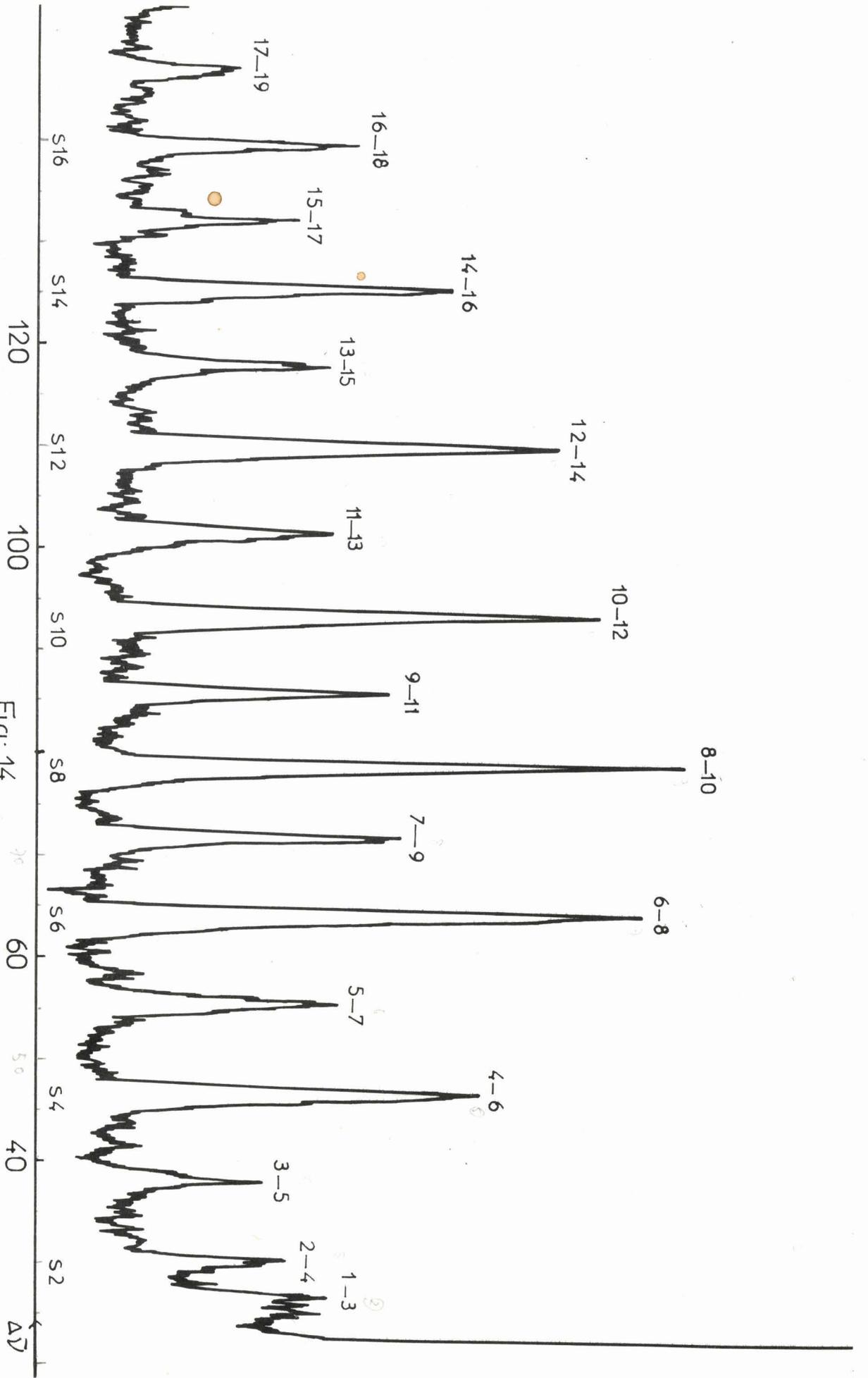


Fig: 14

spectre de rotation pure de l'azote



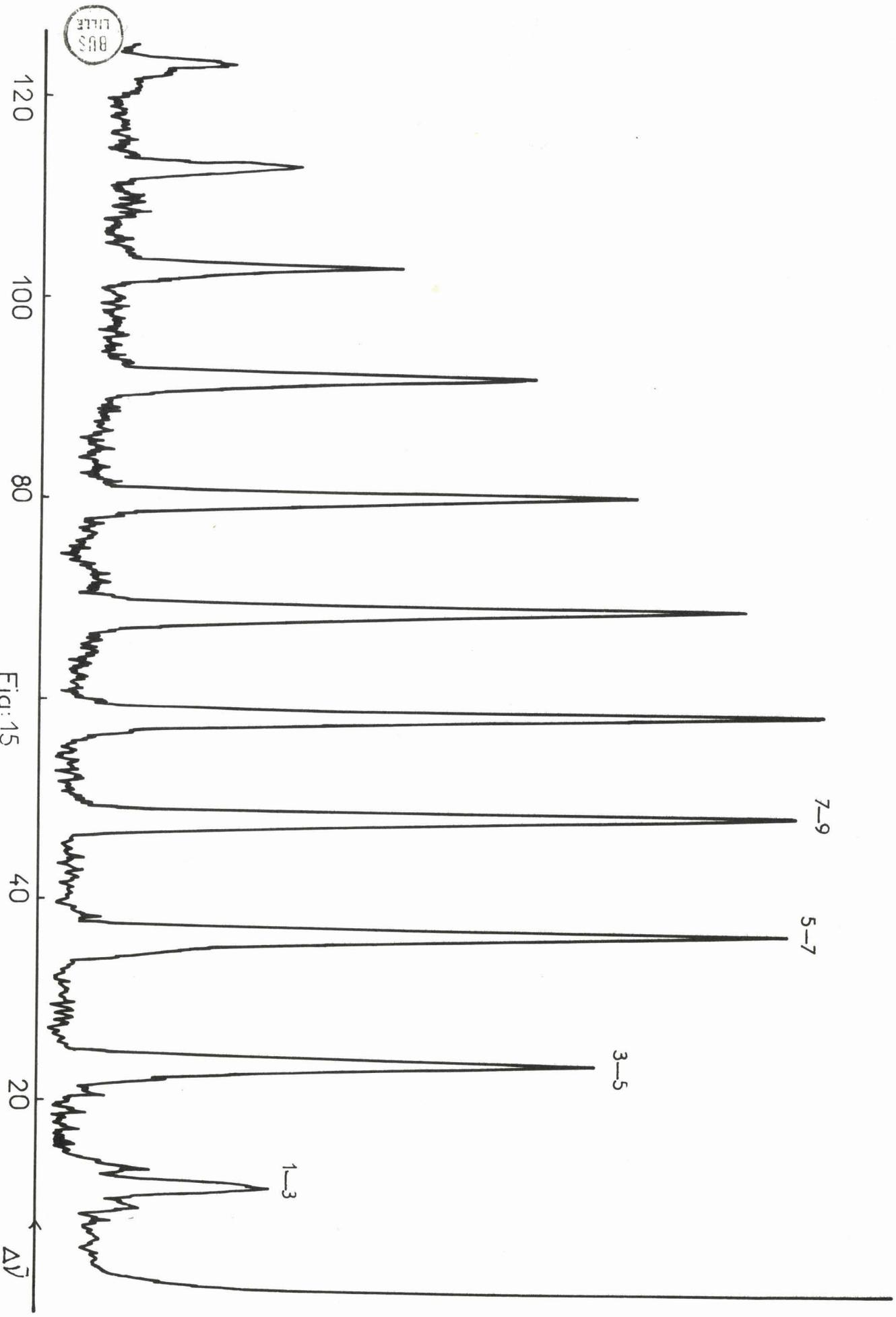


Fig: 15
spectre de rotation pure de l'oxydane

100 US
LITTLE

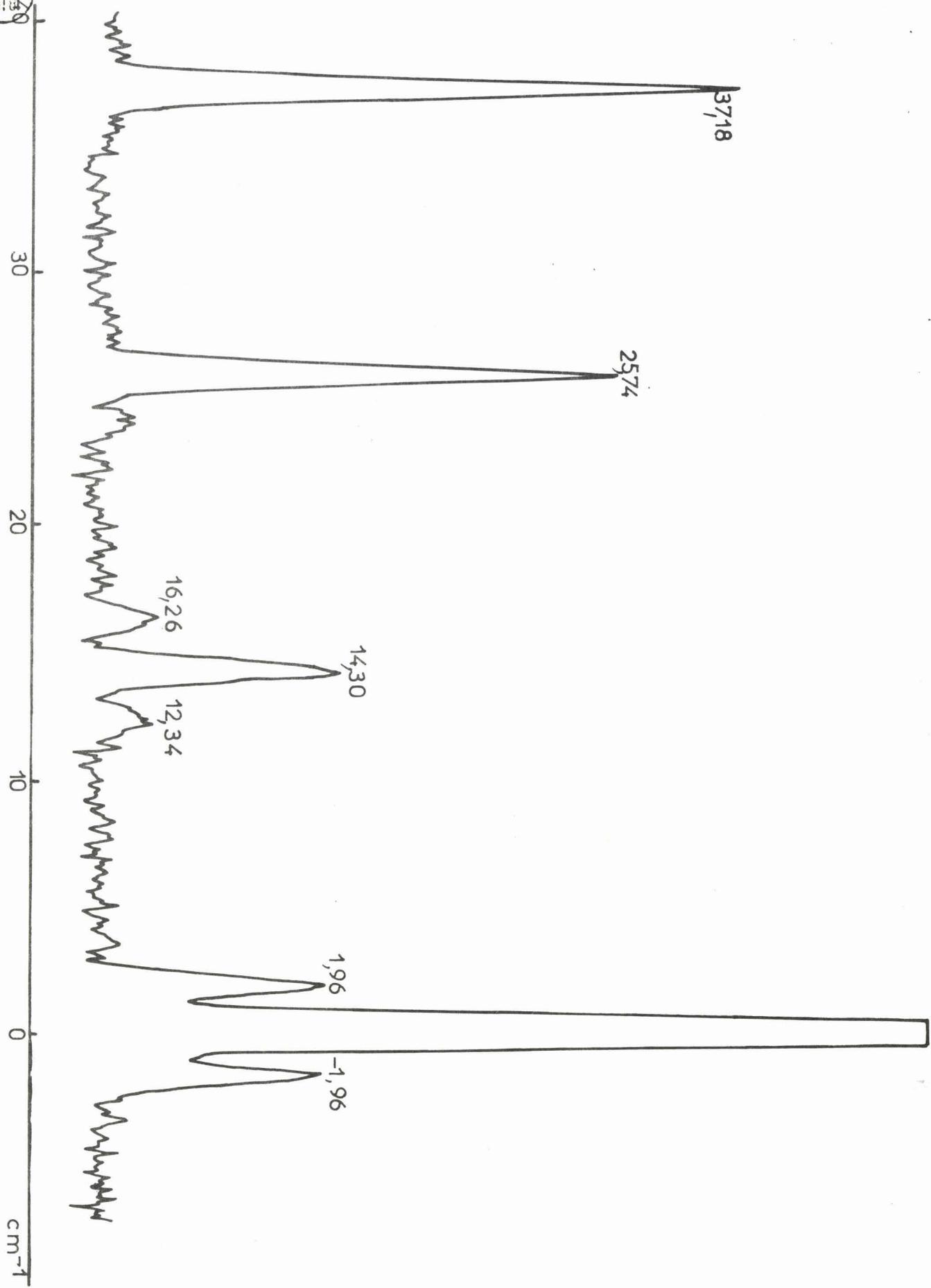


Fig: 16

III - 1 - SPECTRES DE ROTATION PURE DE PETITES MOLECULES EN PHASE GAZ.

1-1 - Spectre de rotation pure de l'azote.

La molécule d'azote est centrosymétrique (état fondamental $^1\Sigma$) avec un spin nucléaire égal à 1 pour chaque ^{14}N . Le spectre présente une alternance d'intensité correspondant à la dégénérescence des spins nucléaires pour les valeurs impaires et paires de J de la branche S ($\Delta J = 2$). L'intensité des raies de rotation pour les valeurs paires de J est double de celles des raies correspondant à des valeurs impaires de J. Rappelons que le rapport des poids statistiques des niveaux symétriques et antisymétriques d'une molécule diatomique homonucléaire est $R = \frac{I + 1}{I}$.

La valeur des termes de rotation est :

$$F_0(J) = B_0 J(J + 1) - D_0 J^2 (J + 1)^2$$

Les nombres d'onde de chaque raie sont donnés par :

$$\nu^\pm = \nu^\circ \pm (F_0(J + 2) - F_0(J))$$

ν^+ , ν^- , ν° sont les nombres d'onde respectivement des raies antistokes, stokes et Rayleigh. L'écart mesuré entre les raies est de $7,9 \text{ cm}^{-1}$. Le spectre de rotation pure est constitué par une série de raies dont les écarts en nombre d'onde sont donnés par :

$$\Delta\nu = (4 B_0 - 6 D_0) \left(J + \frac{3}{2}\right) - 8 D_0 \left(J + \frac{3}{2}\right)^3$$

Les bandes les plus faibles ($S_1, S_3, S_5 \dots$) correspondent aux transitions $J = 1 \rightarrow 3, J = 3 \rightarrow 5 \dots$. Les bandes les plus fortes ($S_2, S_4, S_6 \dots$) correspondent aux transitions $J = 2 \rightarrow 4, J = 4 \rightarrow 6 \dots$

spectre de rotation pure de NH_3

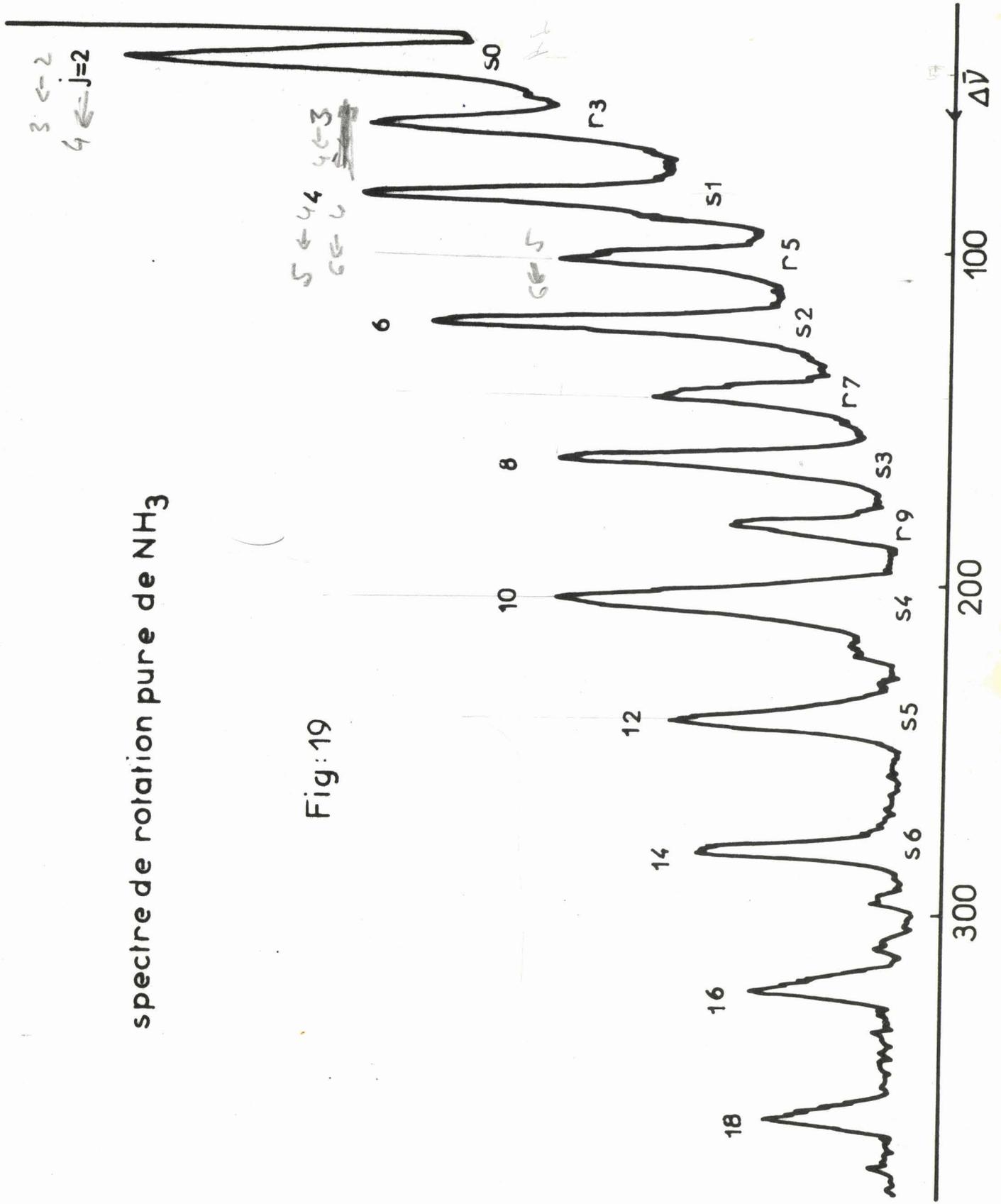


Fig: 19

En négligeant la distorsion centrifuge, on trouve que pour $\Delta J = 2$, l'écart entre les raies est de $4 B$ d'où $B_0 \neq 1,98 \text{ cm}^{-1}$. Le spectre de rotation pure de l'azote à la pression atmosphérique (Fig. 14) a été obtenu dans les conditions suivantes : largeur de fentes 2 cm^{-1} , constante de temps 1,6 sec., vitesse de balayage $15 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$.

1-2 - Spectre de rotation pure de l'oxygène.

Les positions des niveaux d'énergie de la molécule d'oxygène sont bien connus d'après les travaux de H. BABCOCK (51), J.H. BURKHALTER (52) et M. MIZUSHIMA (53). Puisque l'état fondamental électronique de l'oxygène est $^3\Sigma_g^-$ et le spin nucléaire zéro, seuls les états dont le nombre quantique N est impair peuvent exister. N , le nombre quantique de rotation autour d'un axe perpendiculaire à l'axe des noyaux peut être combiné avec le nombre quantique de spin S pour donner le nombre quantique total J ($N = J - S$).

Les règles de sélection gouvernant les niveaux de rotation sont $\Delta N = 2$ et le spectre peut être décrit par la même formule que celle de l'azote en remplaçant J par N . L'écart mesuré entre ces raies est de $11,4 \text{ cm}^{-1}$, comme il manque une raie sur deux dans le spectre, l'écart est donc de $8 B_0$ d'où l'on tire la valeur de B_0 égal à $1,43 \text{ cm}^{-1}$.

- Structure triple dans le spectre de rotation pure de l'oxygène.

Le comportement de la molécule d'oxygène peut être décrit par le cas (b) de HUND dans lequel le spin est couplé à la rotation des noyaux. Dans ces conditions, N est un bon nombre quantique et pour les trois composantes de spin F_1, F_2, F_3 , le nombre quantique total J peut prendre les valeurs $N + 1, N$ et $N - 1$ respectivement pour chaque valeur de N (54-55).

$$F_1(N) = F_2(N) + B_0(2N + 3) - \lambda - \frac{1}{2}\gamma - \left[\lambda^2 - 2\lambda(B_0 - \frac{1}{2}\gamma) + (2N + 3)^2 (B_0 - \frac{1}{2}\gamma)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$F_2(N) = B_0 N(N + 1) - D_0 N^2(N + 1)^2$$

$$F_3(N) = F_2(N) - B_0(2N - 1) - \lambda - \frac{1}{2}\gamma + \lambda^2 - \left[2\lambda(B_0 - \frac{1}{2}\gamma) + (2N - 1)^2 (B_0 - \frac{1}{2}\gamma)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

Pour le niveau $N = 1$ $J = 0$, le signe de la racine carrée dans l'expression de F_3 peut être inversé.

Chaque raie de rotation éclate en trois composantes distinctes (Fig. 15).

Cet éclatement pour une valeur particulière de N provient de transitions obéissant aux règles de sélection $\Delta N = 0, \pm 2$ $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$
La plus intense de ces transitions correspond à $\Delta N = 2, \Delta J = 2$ ($\Delta N = \Delta J$)

La raie la plus intense est flanquée de deux satellites de faible intensité $\Delta N = 2$ $\Delta J = 1$.

L'intensité des raies satellites décroît rapidement comme N croît et elles disparaissent après la troisième raie ($N = 5$).

L'écart mesuré entre les raies satellites est de $3,92 \text{ cm}^{-1}$. Ultérieurement, à l'aide d'un triple monochromateur T.800, nous avons pu mettre en évidence une raie à $1,96 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond à la transition $\Delta N = 0$ $\Delta J = \pm 1$ (Fig. 16).

Tableau des fréquences observées

$\Delta\bar{\nu}$	attribution (56)	
1,96	Q_R, Q_P, Q_S	(0,1)
12,34	S_R	(1,1)
14,3	S_S (2,1)	S_S (1,1)
16,26	R_S (2,1)	

1-3 - Spectre de rotation pure du gaz carbonique.

CO_2 est une molécule triatomique linéaire du groupe de symétrie $D_{\infty h}$, l'état électronique fondamental est Σ_g^+ .

Les niveaux d'énergie comme pour les molécules diatomiques sont donnés par :

$$\frac{E_r}{hc} = F(J) = B_0 J(J+1) - D_0 J^2(J+1)^2 \quad (1)$$

en substituant $J' = J'' + 2 = J + 2$ et l'équation (1) dans :

$(\Delta\nu) = F(J') - F(J'')$ nous obtenons l'écart en fréquence

$$(\Delta\nu) = (4B - 6D_0) \left(J + \frac{3}{2}\right) - 8D_0 \left(J + \frac{3}{2}\right)^3$$

et puisque $D \ll B$, nous aurons avec une bonne précision :

$$\Delta\nu = 4B \left(J + \frac{3}{2}\right)$$

Comme pour les molécules diatomiques, nous aurons une série de raies équidistantes (branches S puisque les règles de sélection sont $\Delta J = 0, \pm 2$).

Pour les molécules de symétrie $D \infty h$, il y a une alternance des poids statistiques pour les niveaux pairs et impairs de rotation et une alternance d'intensité est attendue. Si les spins des noyaux, avec une exception possible pour l'atome central sont nuls (comme c'est le cas pour CO_2), les niveaux de rotation correspondant à des valeurs de J impairs sont absents contrairement à l'oxygène où les raies de J pairs étaient manquantes.

L'écart entre les raies (Fig. 17) est donc ici de $8 B$; l'espace mesuré entre les raies étant de $3,2 \text{ cm}^{-1}$, il y correspond une valeur de B_0 égale à $0,39 \text{ cm}^{-1}$.

Remarquons qu'entre-temps, BRODERSEN (57) avec un appareil à haute résolution a obtenu le spectre de rotation de l'état excité dont les raies s'intercalent entre celles de l'état fondamental.

1-4 - Spectre de rotation pure de l'acétylène.

On peut observer sur le spectre (Fig. 18) une alternance d'intensité des raies de rotation dans le rapport 3/1.

Si une molécule possède une paire de noyaux identiques de spins nucléaires I différents de zéro, le rapport des poids statistiques des niveaux de rotation symétriques et antisymétriques est $I + 1/I$. Pour l'acétylène qui est linéaire et symétrique ($D \infty h$), $I(C) = 0$ et $I(H) = \frac{1}{2}$; les niveaux de rotation antisymétriques (J impairs) ont un poids statistique trois fois plus grand que celui des niveaux de rotation symétriques (J pairs). Dans ce cas, nous verrons toutes les raies mais avec des intensités alternées dans le rapport 1/3.

L'écart entre les raies sera donc de $4 B$.

La distance mesurée est de $4,7 \text{ cm}^{-1}$ d'où une valeur de B_0 égale à $1,17 \text{ cm}^{-1}$.

Remarque : Les intensités anormales des raies vers 20 et 65 cm^{-1} sont certainement dues à une élimination incomplète des raies du Néon par démodulation synchrone (voir Annexe I).

1-5 - Spectre de rotation pure de l'ammoniac.

Pour une toupie symétrique, les règles de sélection dérivées de la théorie de PLACZEK et TELLER sont $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ $\Delta K = 0$.

Pour chaque valeur de K, nous trouvons deux séries de raies équidistantes correspondant à $\Delta J = + 1$ (branches R) et $\Delta J = + 2$ (branches S).

Si nous considérons tout d'abord une toupie symétrique rigide, les niveaux rotationnels pour différentes valeurs de K, ont exactement le même écart, ceci a pour conséquence que les raies correspondantes aux différentes valeurs de K coïncident.

$$\begin{aligned} (\Delta\nu) &= (F(J + 2), K) - F(J, K) = 4 B J + 6 B & J = 0, 1 \dots \text{branche S} \\ (\Delta\nu) &= F(J + 1, K) - F(J, K) = 2 B J + 2 B & J = 1, 2 \dots \text{branche R} \end{aligned}$$

En comparant ces deux équations, il est visible que les raies des branches R de J pairs coïncident avec les raies des branches S ; il y aura une apparence d'intensités alternées qui n'a rien à voir avec les valeurs des spins nucléaires. D'autre part, on remarquera que l'écart entre les raies de la branche S est de 4 B et que celui entre les raies de la branche R est de 2 B.

L'écart mesuré sur le spectre (Fig. 19) entre les raies de rotation de la branche S est de $39,5 \text{ cm}^{-1}$, ce qui donne une valeur de B_0 de $9,9 \text{ cm}^{-1}$. Si nous considérons maintenant une toupie symétrique non rigide, nous devons tenir compte de la distorsion centrifuge, ce qui nous donne les équations suivantes :

$$\Delta\nu = (4B - 6 D_j) (J + \frac{3}{2}) - 4 D_{jk} K^2 (J + \frac{3}{2}) - 8 D_j (J + \frac{3}{2})^3 \text{ branche S.}$$

$$\Delta\nu = 2B (J + 1) - 2 D_{jk} K^2 (J + 1) - 4 D_j (J + 1)^3 \text{ branche R.}$$

Les termes en D_{jk} et D_j produisent une variation d'écart systématique entre les raies successives ; ceci se traduit sur le spectre par le fait que les raies de la branche R ne sont pas exactement au milieu des raies de la branche S. D'autre part, il ne devrait pas y avoir coïncidence exacte des raies de J pairs de la branche R avec les raies de la branche S. Les petits écarts prévisibles ne sont pas décelables à la résolution de l'instrument.

III - 2 - SPECTRES DE VIBRATION.

2-1 - Bandes chaudes et résonance de Fermi de CO_2

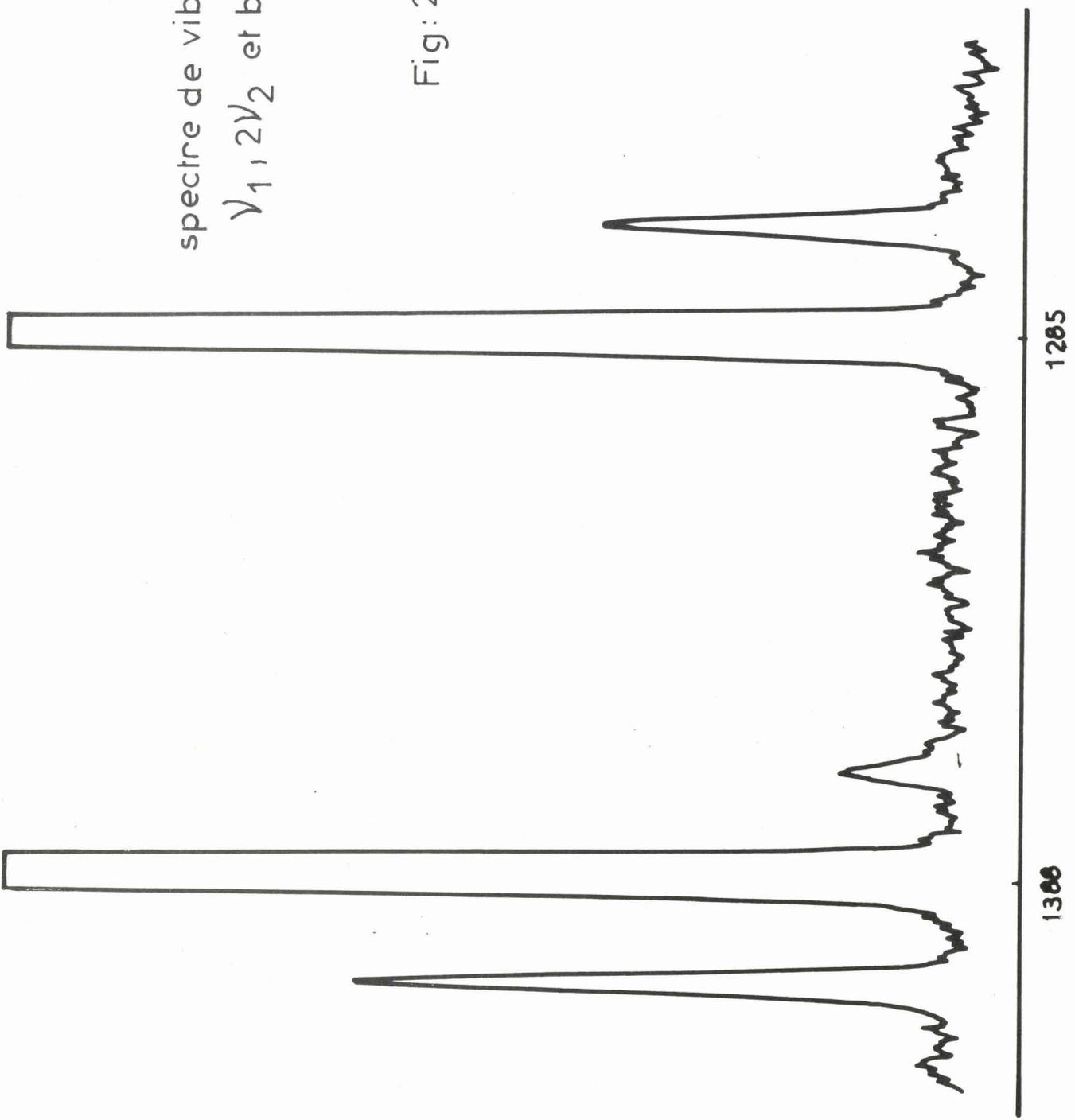
CO_2 est une molécule linéaire appartenant au groupe de symétrie $D_{\infty h}$. Elle devrait présenter en spectroscopie Raman une seule fréquence de vibration. Nous en enregistrons deux à 1285 cm^{-1} et 1388 cm^{-1} . La présence de la seconde raie est due à une résonance de Fermi entre les niveaux 10^0_0 (ν_1) et 02^0_0 ($2\nu_2$). De plus, nous observons de chaque côté de ces vibrations intenses deux raies de faible intensité à 1265 à 1406 cm^{-1} (Fig. 20) que l'on peut attribuer à la présence de bandes chaudes.

L'attribution la plus généralement admise jusqu'en 1965, était que la ν_1 se situait à 1388 cm^{-1} et la $2\nu_2$ à 1285 cm^{-1} . Depuis, les travaux d'AMAT (58), de GORDON et Mc. CUBBIN (59), et plus récemment de STOICHEFF en Raman (60) suggèrent que cette attribution doit être inversée.

La bande chaude qui flanque la raie à 1388 cm^{-1} se situe du côté des hautes fréquences alors que normalement elle devrait se trouver vers les basses fréquences. Ceci nous laisse à penser que l'éclatement dû à la résonance de Fermi ne suit pas le schéma traditionnel. Les niveaux se croisent lors de l'éclatement (schéma 1) ce qui amène une des bandes chaudes vers les hautes fréquences.

spectre de vibration de CO_2
 $\nu_1, 2\nu_2$ et bandes chaudes

Fig: 20



BUS
LILLE

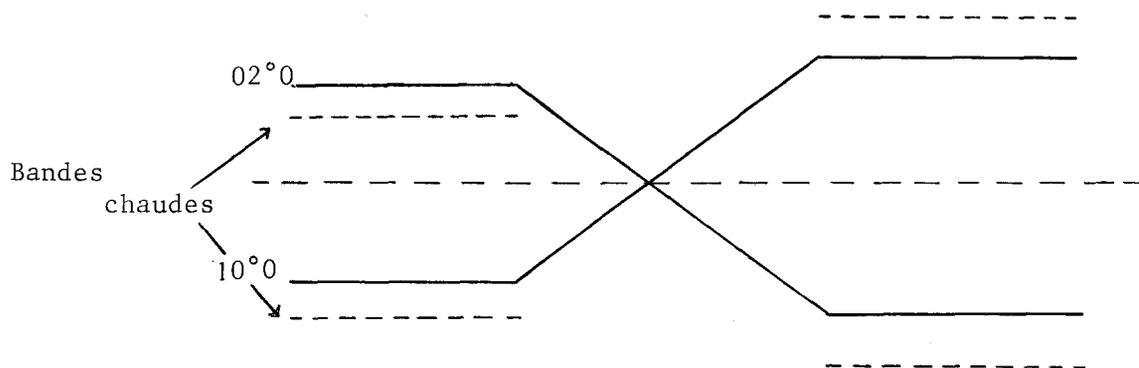


Schéma 1

Remarque :

Nous avons tout d'abord pensé que la raie à 1406 cm^{-1} n'était pas une bande chaude ; nous avons vérifié qu'elle évoluait bien avec la température et que la variation d'intensité de la bande chaude en fonction de la température n'était pas identique à la variation d'intensité de la fondamentale. Les corrections des vibrations non perturbées ne peuvent être faites pour une petite molécule par la méthode de RAO (61) qui n'est valable que pour des molécules assez grosses.

STOICHEFF se sert du rapport d'intensité du doublet de Fermi pour le $^{12}\text{CO}_2$ et $^{13}\text{CO}_2$ et de l'équation suivante :

$$\frac{I_u}{I_l} = \frac{(X + |\Delta|) \left(\frac{\alpha u}{\alpha l}\right)^2 + (X - |\Delta|) - 4 |W| \left(\frac{\alpha u}{\alpha l}\right)}{(X - |\Delta|) \left(\frac{\alpha u}{\alpha l}\right)^2 + (X + |\Delta|) + 4 |W| \left(\frac{\alpha u}{\alpha l}\right)}$$

I_u et I_l étant les intensités des composants du niveau le plus haut et du niveau le plus bas :

X la séparation en fréquence des bandes observées ;

$\Delta = E_{10^\circ 0} - E_{02^\circ 0}$ la séparation des niveaux non perturbés ;

W la constante de couplage de Fermi ;

$\frac{\alpha u}{\alpha l}$ le rapport des éléments de matrice de polarisabilité.

En utilisant les valeurs données par COURTOY (62) et par Mc. CUBBIN (59), il ramène les niveaux perturbés aux valeurs suivantes :

$$\nu_1 = 1332 \text{ cm}^{-1} \text{ et } 2 \nu_2 = 1340 \text{ cm}^{-1}.$$

2-2 - Spectre de vibration de OC S : bandes chaudes de la ν_1 .

Nous avons enregistré la région de la ν_1 située vers 860 cm^{-1} (63) avec des largeurs de fentes de 1 cm^{-1} à la température de 298°K (Fig. 21). En plus de la branche Q (transition $00^00 \rightarrow 10^00$), nous observons une série de bandes chaudes dont les états initiaux et finaux sont résumés dans le tableau suivant :

Etat initial	Etat final	Symétrie de l'état initial	Dégénérescence	Probabilité de transition
00^00	10^00	Σ^+	1	1
01^10	11^10	Π	2	1
02^00	12^00	Σ^+	1	1
02^20	12^00	Δ	2	1
03^10	13^10	Π	2	1
03^30	13^30	ϕ	2	1

Si nous calculons le rapport d'intensité entre la fondamentale et la première bande chaude ($01^10 \rightarrow 11^10$), nous nous apercevons que la valeur trouvée n'est pas en accord avec la valeur calculée en utilisant l'équation du peuplement de BOLTZMANN : $\text{EXP} - \frac{\sum \nu_i w_i}{K T}$.

La valeur calculée est de 0,158 alors que la valeur mesurée est de 0,20 pour une température de 298°K . Cette anomalie peut s'expliquer par l'action conjuguée d'un effet de température et d'un effet isotopique dû aux ^{33}S et ^{34}S . La contribution dû au ^{33}S n'est que de environ 1 %, l'écart isotopique peut être calculé à par-

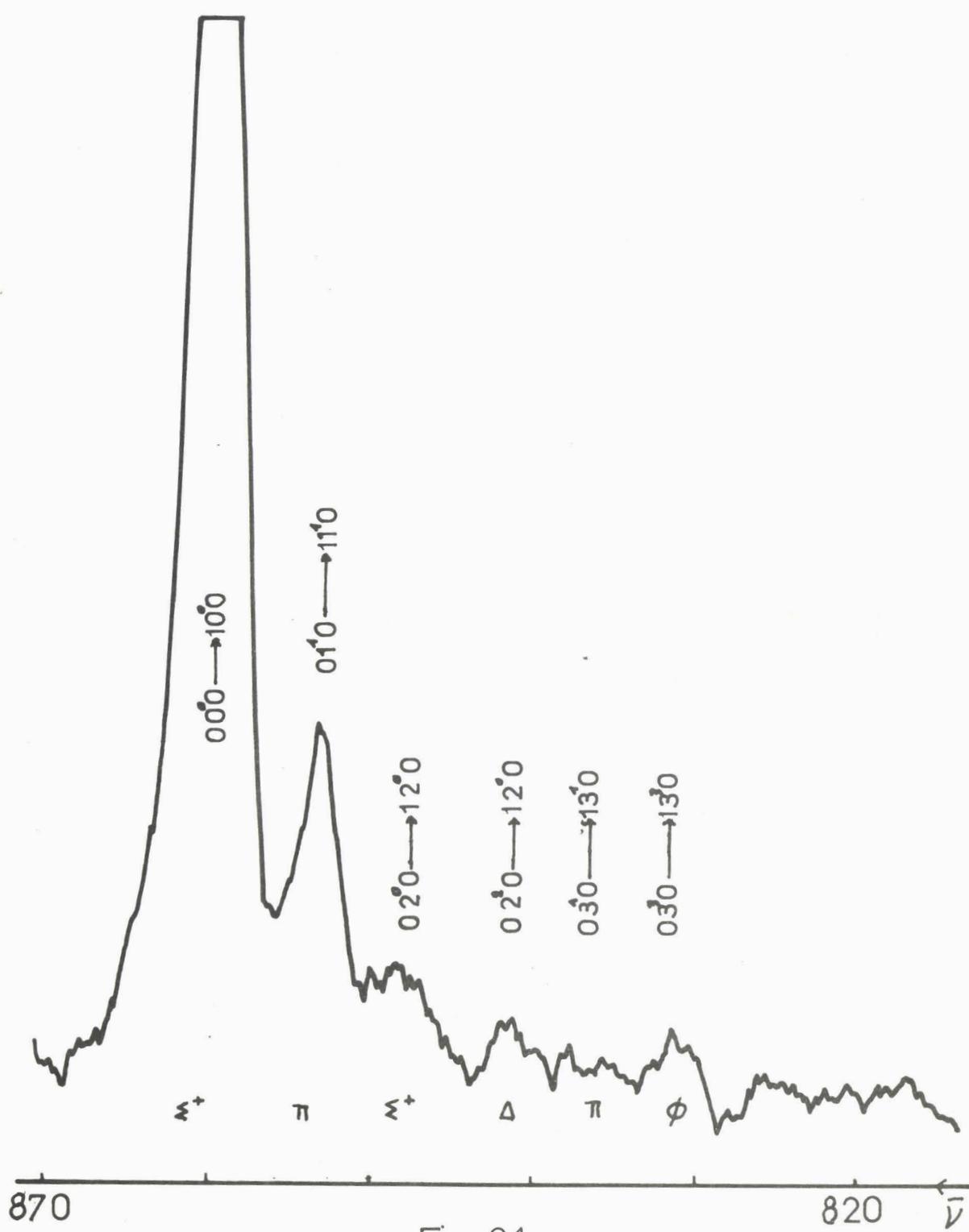


Fig: 21
 bande ν_1 de OCS

tir de l'équation de TELLER et REDLICH pour chaque classe.

$$\prod_i \frac{w_i^*}{w_i} = \sqrt{\prod_i \left(\frac{m_i}{m_i^*}\right)^{\alpha_i} \left(\frac{M^*}{M}\right)^t \left(\frac{I_x^*}{I_x}\right)^{\delta_x} \left(\frac{I_y^*}{I_y}\right)^{\delta_y} \left(\frac{I_z^*}{I_z}\right)^{\delta_z}}$$

m_i = masse des atomes représentatifs des différents ensembles. Chaque ensemble est formé d'atomes transformés l'un dans l'autre par les opérations de symétrie permises pour la molécule.

α_i = nombre de vibrations normales dans lesquelles interviennent les atomes considérés.

M = masse totale.

t = nombre de translation de la classe considérée.

$\delta_x, \delta_y, \delta_z = 0$ ou 1 suivant que la rotation R_x, R_y, R_z appartient à la classe considérée.

La valeur calculée est $853,8 \text{ cm}^{-1}$ alors que la fréquence mesurée de la première bande chaude est $853,9 \text{ cm}^{-1}$.

Le même calcul appliqué au ^{34}S montre que l'intensité de la deuxième bande chaude ($02^\circ 0 - 12^\circ 0$) est perturbée également par la présence de l'isotope ^{34}S .

Si nous calculons la température à partir du rapport mesuré de $0,20$, compte-tenu de la contribution du ^{33}S , nous trouvons une valeur de $320 \text{ K} \pm 2$. Cette augmentation peut être expliquée par un échauffement local du gaz par le faisceau laser.

CHAPITRE IV

APPLICATION D'UN MONTAGE SEMI-LONGITUDINAL A
L'ETUDE DES GAZ, DES VAPEURS ET DES SOLUTIONS DILUEES

Nous avons vu dans le chapitre traitant de l'intensité de la lumière diffusée que cette dernière est proportionnelle à l'épaisseur de l'échantillon vue par le spectromètre. Nous avons élaboré une cuve de grande longueur permettant d'extraire la lumière diffusée dans une direction quasi parallèle au faisceau laser, c'est ce que nous avons appelé système "semi-longitudinal". Puis nous avons étendu ce montage, à la détection des gaz atmosphériques et à l'étude des vapeurs et des solutions diluées.

IV - 1 - DESCRIPTION DU MONTAGE (64).

Nous utilisons un tube de verre argenté extérieurement de 1 mètre de longueur et 6 millimètres de diamètre, contenant le gaz à étudier et éclairé axialement par le laser.

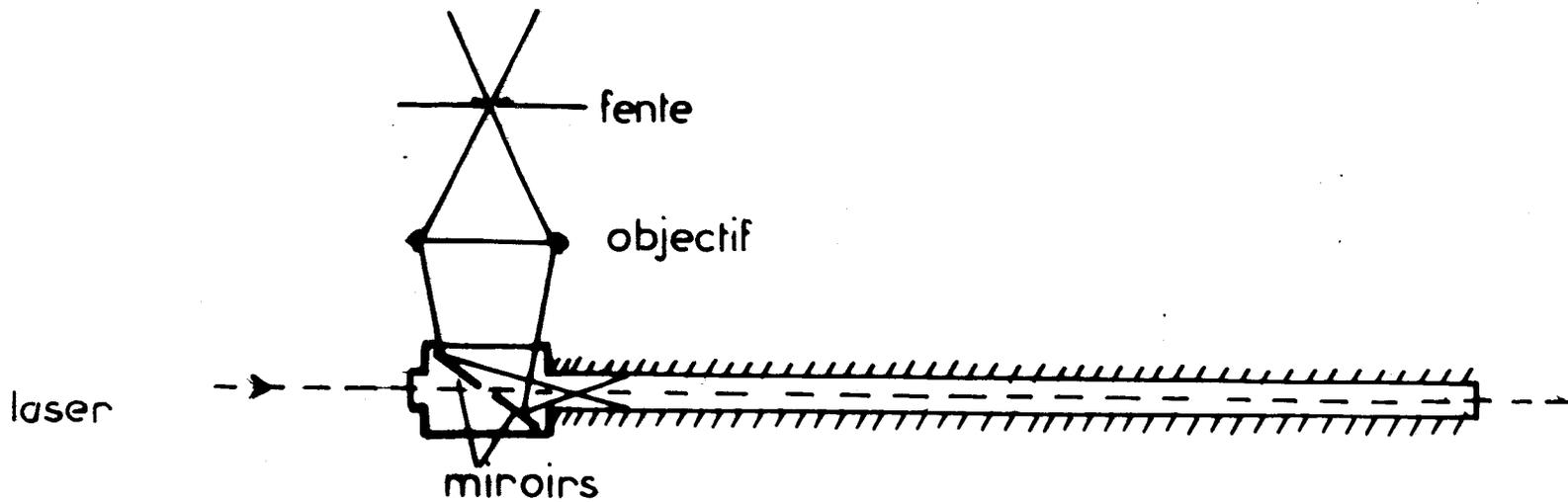
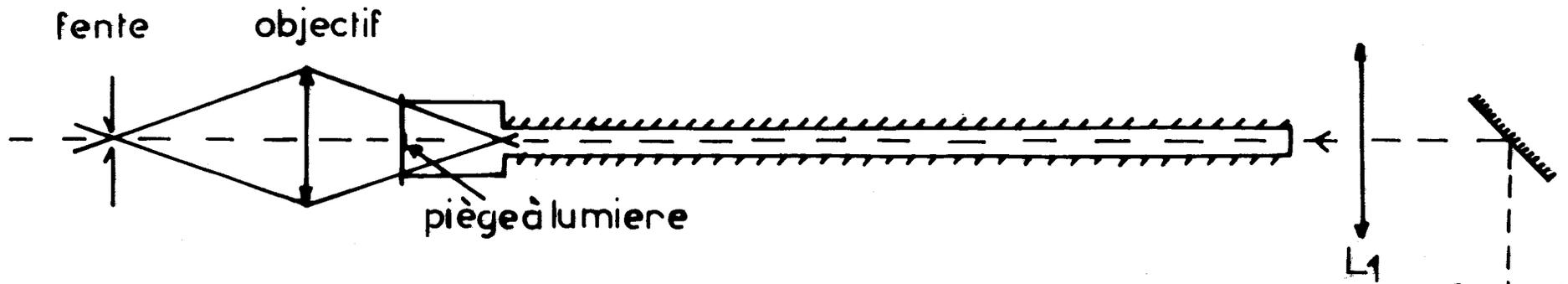
Deux dispositifs sont possibles :

Figure 22 : Le faisceau laser et le faisceau diffusé sont dans le même sens, ce qui théoriquement devrait réduire l'élargissement des raies par effet Doppler pour des rayons peu inclinés sur l'axe.

Figure 23 : Les deux faisceaux sont dirigés en sens inverse.

1-1 - Cuve à un passage :

Dans le premier cas, pour éviter que le faisceau excitateur ne pénètre directement dans le spectromètre, on dispose sur son trajet, après traversée du tube, un piège à lumière. Celui-ci, collé sur la face interne de la fenêtre de sortie évite également une diffusion parasite par la fenêtre. La lentille L_1 focalise le faisceau laser sur le piège à lumière. Un objectif de grande ouverture $f : 1,2$ fait l'image de l'extrémité du tube sur la fente. L'ouverture utile du



faisceau extrait compte-tenu du piège à lumière, est comprise entre 8° et 45° .

1.2 - Cuve à deux passages :

Dans le deuxième cas, la lumière réfléchiée par deux miroirs, dont le plan commun fait un angle de 45° avec l'axe du tube, est collectée comme dans le premier cas par un objectif de grande ouverture. Le faisceau laser est focalisé au niveau de l'intervalle laissé entre ces deux miroirs. Cette deuxième cuve a l'avantage de supprimer le piège à lumière et de permettre l'observation de la lumière diffusée dans une direction sensiblement parallèle au faisceau laser. D'autre part, l'adjonction d'un petit miroir de grand rayon de courbure placé à l'extrémité de la cuve permet de renvoyer le faisceau sur lui-même. Un réglage précis de la position du miroir et de la focalisation du faisceau laser permet de faire des multipassages entre ce miroir et le miroir de sortie du laser, ce qui augmente notablement l'intensité de la lumière diffusée.

1.3 - Estimation du gain :

Pour évaluer le gain obtenu par la méthode extracavité semi-longitudinale, nous avons effectué l'enregistrement de la bande ν_1 (860 cm^{-1}) de OCS en extrayant la lumière diffusée soit dans une direction perpendiculaire au faisceau laser, soit dans une direction quasi-parallèle. Les conditions de puissance de laser et de tension de photomultiplicateur étaient les mêmes.

Dans le premier cas, nous avons travaillé avec des fentes de 4 cm^{-1} et un calibre d'enregistreur positionné sur 0,5 V tandis que dans le deuxième cas, les fentes étaient de 1 cm^{-1} (gain de 4^2) et le calibre de 1 V (gain de 2).

L'intensité des raies enregistrées étant sensiblement la même, nous pouvons en conclure que le gain obtenu par la seconde méthode est d'environ 30.

1.4 - Résultats :

Nous avons obtenu par enregistrement photoélectrique, des spectres de vibrations de gaz comme par exemple CF_2Cl_2 , l'effet isotopique du chlore (Fig. 24) ou la structure triple des raies de rotation de l'oxygène. Le laser utilisé est un Argon ionisé C.R.L. 52 donnant au niveau de l'échantillon 250 mW dans la raie 4880 ou 5145 Å.

IV - 2 - SIMULATION EN LABORATOIRE DE LA DETECTION DES GAZ ATMOSPHERIQUES (65)

De nombreux projets d'étude de la surveillance de la pollution ont été publiés lors de ces dernières années. La plupart d'entre eux n'analyseraient qu'un gaz bien déterminé comme CO ou SO_2 et bien souvent nécessiteraient un prélèvement de gaz atmosphériques. La technique des lasers ayant considérablement évolué tant au point de vue puissance qu'au point de vue fiabilité, il devenait intéressant d'étudier une méthode permettant de détecter à distance les gaz atmosphériques. La diffusion Raman se faisant dans toutes les directions, on pouvait imaginer une technique Raman de rétro-diffusion. Si de plus la lumière diffusée par toutes les molécules est analysée par un spectromètre muni d'un balayage rapide (35), il devient possible de détecter pendant un temps très court (1 sec.) la nature de tous les composés polyatomiques rencontrés par le faisceau laser.

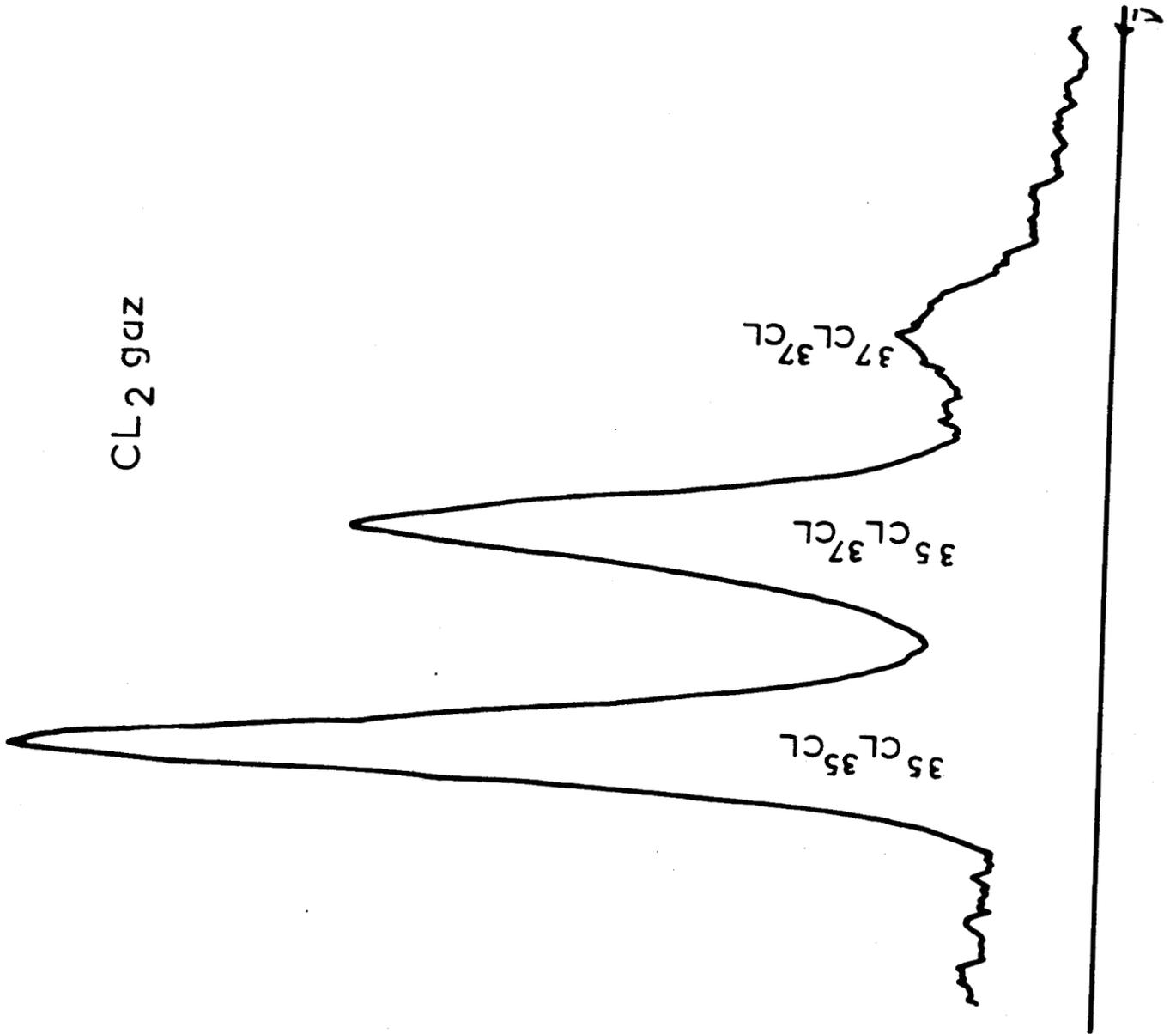
Ces expériences ont été décrites par INABA et KOBAYASI (66, 67), COONEY (24) a mesuré la diffusion de l'azote, MELFI (25) la vapeur d'eau de l'atmosphère et le SO_2 des fumées.

Les avantages de ces techniques sont les suivants :

- grande maniabilité, absence de cuve, utilisation d'une seule fréquence laser dans la région transparente de l'atmosphère ;

Fig: 24

CL-2 gdz



BUS
VILLE

- le laser, l'optique et la détection sont au même endroit et la mesure de la concentration peut être faite avec une bonne précision en prenant comme référence l'azote ou l'oxygène.

La technique Raman ne permet pas une excitation sélective, si bien que le signal contient toutes les fréquences de tous les composants. La raie de diffusion Raman d'un gaz est souvent élargie par les bandes OP et RS qui peuvent s'étendre sur 100 cm^{-1} , il en résulte un risque de chevauchement des raies. Par exemple, la figure 25 montre que l'intensité de l'une des dernières raies de rotation-vibration de O_2 est du même ordre de grandeur que la branche Q de CO_2 , ce qui rend l'attribution difficile.

2.1 - Extension du montage précédent :

Nous nous sommes surtout préoccupés pour l'étude des gaz atmosphériques, d'élaborer une installation qui comportait un laser continu à Argon ionisé et un double monochromateur muni de son balayage rapide.

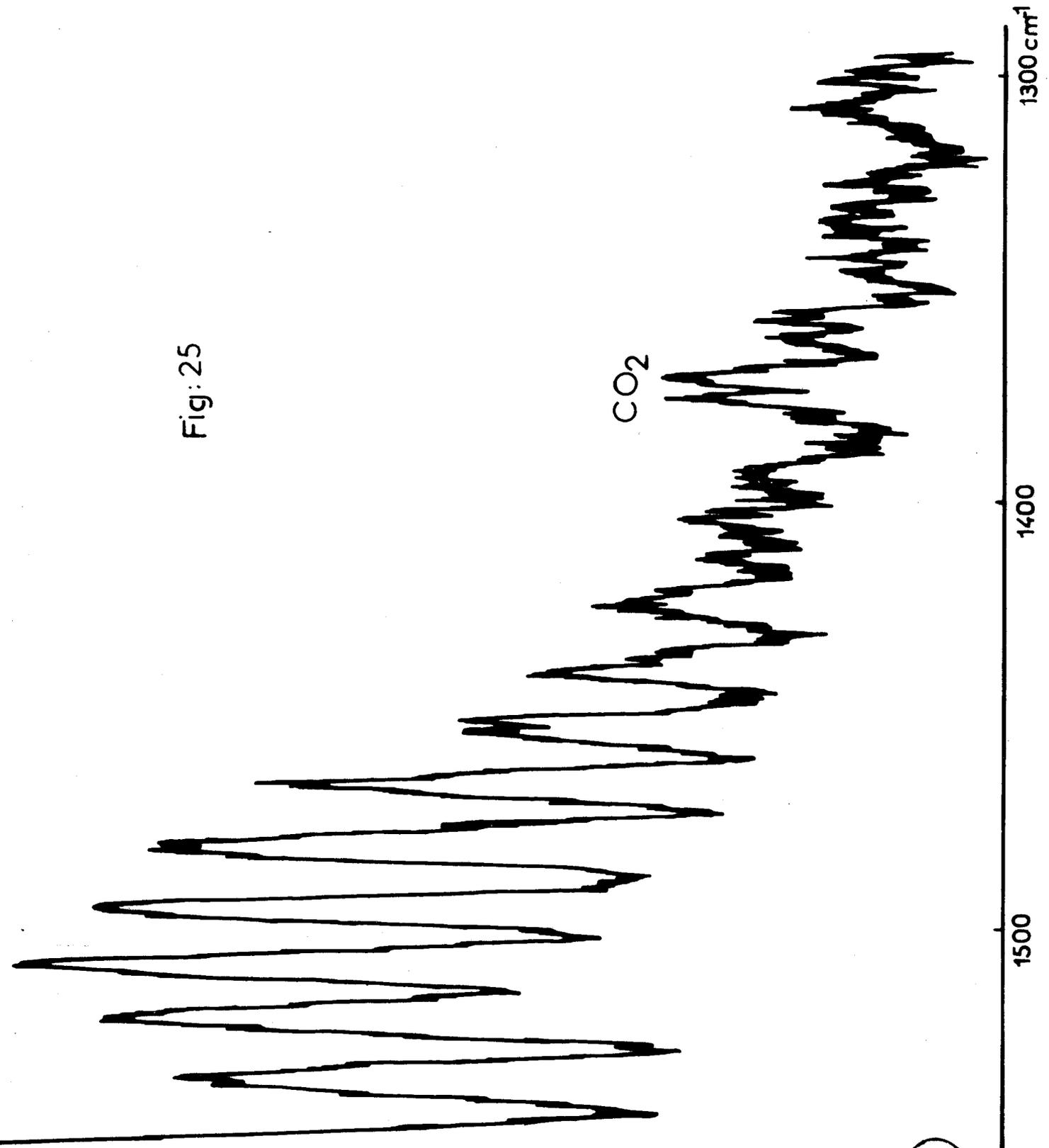
Le faisceau laser est dirigé le long de l'axe d'un grand tube en plastique noir dont la longueur est de l'ordre de 10 mètres. Un cône noir absorbe la lumière à l'extrémité du tube. La lumière diffusée est collectée dans une configuration longitudinale à 180° et focalisée par une lentille $f/6$ sur la fente d'un spectromètre rapide.

2.2 - Résultats expérimentaux :

Nous observons facilement, soit les bandes de rotation pure, soit les bandes de rotation vibration des spectres Raman des gaz atmosphériques.

La figure 26 présente plusieurs exemples de spectres de rotation de l'air et de gaz pris à la pression normale.

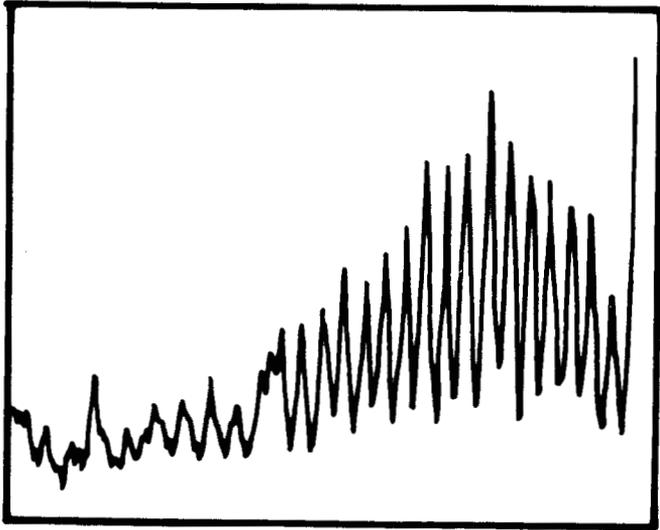
Fig: 25



BUS
LILLE

Fig: 26

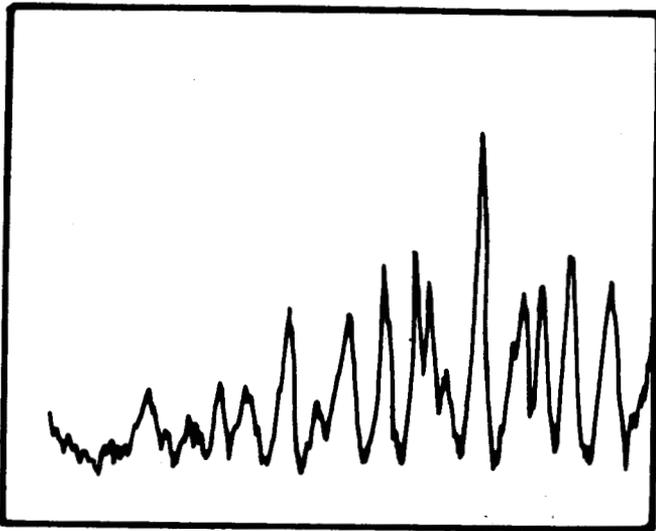
Spectres de rotation pure



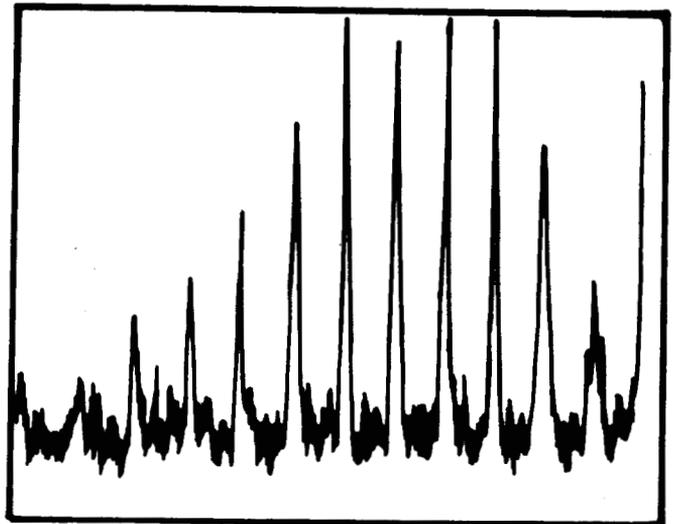
CO₂



N₂



Air



O₂

Excitatrice: 5145Å 1w
fentes : 1cm⁻¹
Balayage : 600cm⁻¹/mn

R.C : 4 · 10⁻² sec
pression 1 atm.



La figure 27 présente les bandes de vibration de O_2 dans l'air, de CO_2 à la concentration ordinaire dans l'air (300 ppm) et de la bande C-H de la vapeur d'acétone artificiellement mélangée dans l'air.

L'augmentation de l'intensité des bandes de CO_2 dans l'air due à la respiration humaine est facilement détectée et peut-être mesurée avec une assez bonne précision.

IV - 3 - APPLICATIONS DU MONTAGE SEMI-LONGITUDINAL AUX VAPEURS ET AUX SOLUTIONS DILUEES (68).

Nous venons de montrer que l'emploi d'un montage optique semi-longitudinal apportait un gain en lumière diffusée suffisant pour permettre l'étude à moyenne résolution des spectres Raman de gaz corrosifs ; nous avons étendu cette technique à l'étude des vapeurs et des solutions très diluées.

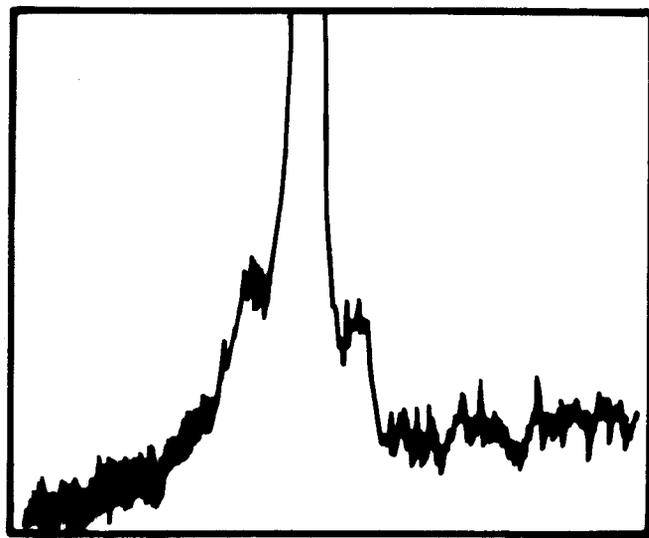
3.1 - Cas des vapeurs :

La face plane de sortie peut-être sans inconvénient remplacée par une sphère soufflée prolongée dans le même axe que le tube par le piège à lumière (Fig. 28). On ajoute à une extrémité un petit ballon contenant l'échantillon à étudier. Un cordon chauffant entourant la cuve permet d'atteindre la température désirée. On fait préalablement le vide dans la cuve pour abaisser le point d'ébullition de l'échantillon et pour éviter les raies de rotation de l'air lors de l'étude des basses fréquences.

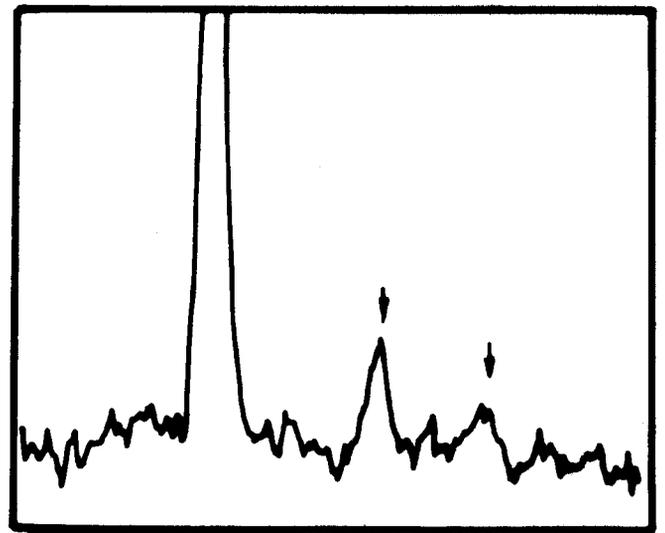
3.2 - Cas des solutions diluées :

Lorsque l'un de ces types de cuve est rempli de liquide, le piège à lumière devient insuffisant et la lumière parasite croit considérablement.

Spectres de vibrations



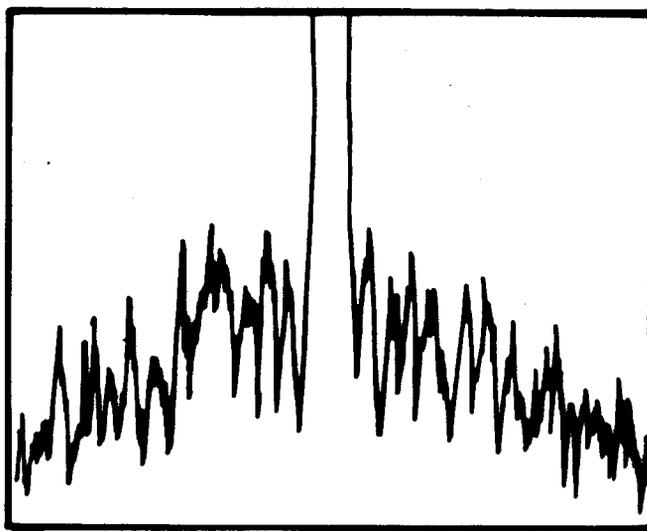
Vapeur d'acétone
(5% dans l'air)



CO₂ dans l'air (300ppm)

Fig:27

Spectre de rotation vibration de l'Oxygène



Balayage: $600\text{cm}^{-1}/\text{mn}$

R.C. : $4 \cdot 10^{-2} \text{ sec}$

fentes 4cm^{-1}



On constate une divergence du faisceau laser. Ce dernier, traversant le liquide provoque un échauffement local le long de l'axe de la cuve. L'indice du milieu diminue de l'extérieur vers l'intérieur. Le gradient d'indice ainsi créé produit un effet de lentille divergente.

Deux montages peuvent être employés pour corriger ces défauts. Le premier consiste à utiliser une cuve moins longue et à ajuster la lentille L_1 pour que le faisceau laser soit concentré sur le piège à lumière. Dans un second montage, on observe la lumière diffusée dans la direction opposée à celle du faisceau excitateur (Fig. 29). On dispose, pour l'entrée du faisceau laser un petit prisme de 5 millimètres de côté. La lumière parasite est beaucoup moins importante que dans le premier cas.

3.3 - Exemples d'application :

Le spectre Raman de la raie ν_1 de CCl_4 vapeur a été enregistré à température ambiante à la pression de 100 mm de Hg (Fig. 30). En plus des raies 459, 462 et 465 cm^{-1} dues aux isotopes ^{35}Cl et ^{37}Cl du chlore, nous observons deux raies de faible intensité à 454 et 457 cm^{-1} que l'on peut attribuer à des bandes chaudes (69). Ces bandes chaudes proviennent des transitions $\nu_1 \rightarrow \nu_2$ de $\text{C}^{35}\text{Cl}_2\text{ }^{37}\text{Cl}_2$ et de $\text{C}^{35}\text{Cl}_3\text{ }^{37}\text{Cl}$. Il devrait donc y avoir une troisième bande chaude à 460 cm^{-1} provenant de la transition $\nu_1 \rightarrow \nu_2$ de C^{35}Cl_4 .

Il ne nous a pas été possible de la mettre en évidence.

Molécules	C^{35}Cl_4	$\text{C}^{35}\text{Cl}_3\text{ }^{37}\text{Cl}$	$\text{C}^{35}\text{Cl}_2\text{ }^{37}\text{Cl}_2$
Transitions	465	462	459
$\nu_0 \rightarrow \nu_1 \text{ cm}^{-1}$			
$\nu_1 \rightarrow \nu_2 \text{ cm}^{-1}$	460	457	454

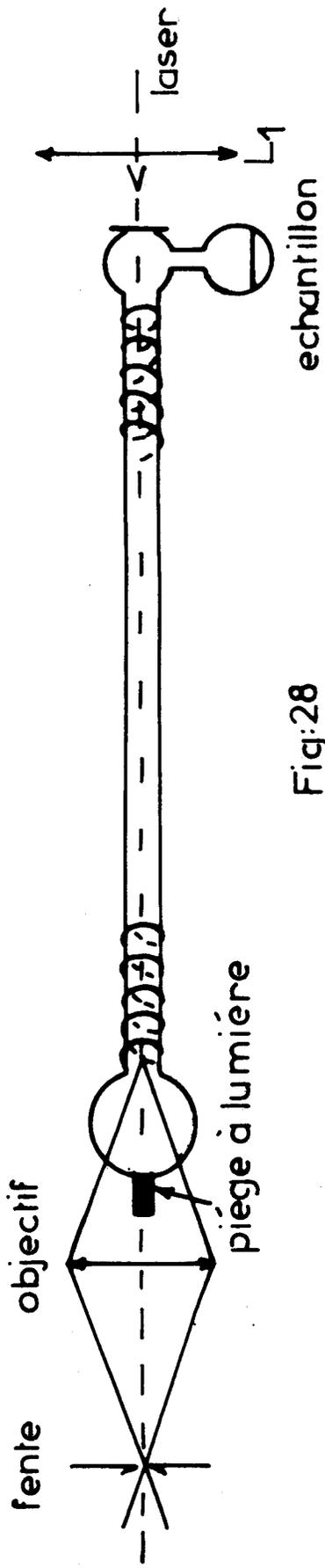


Fig:28

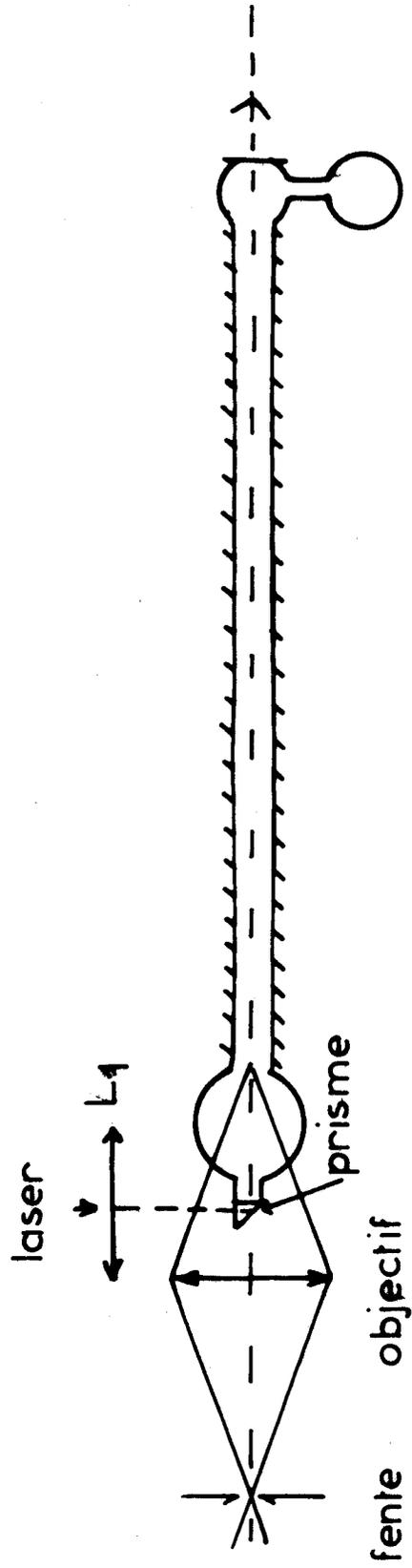


Fig: 29

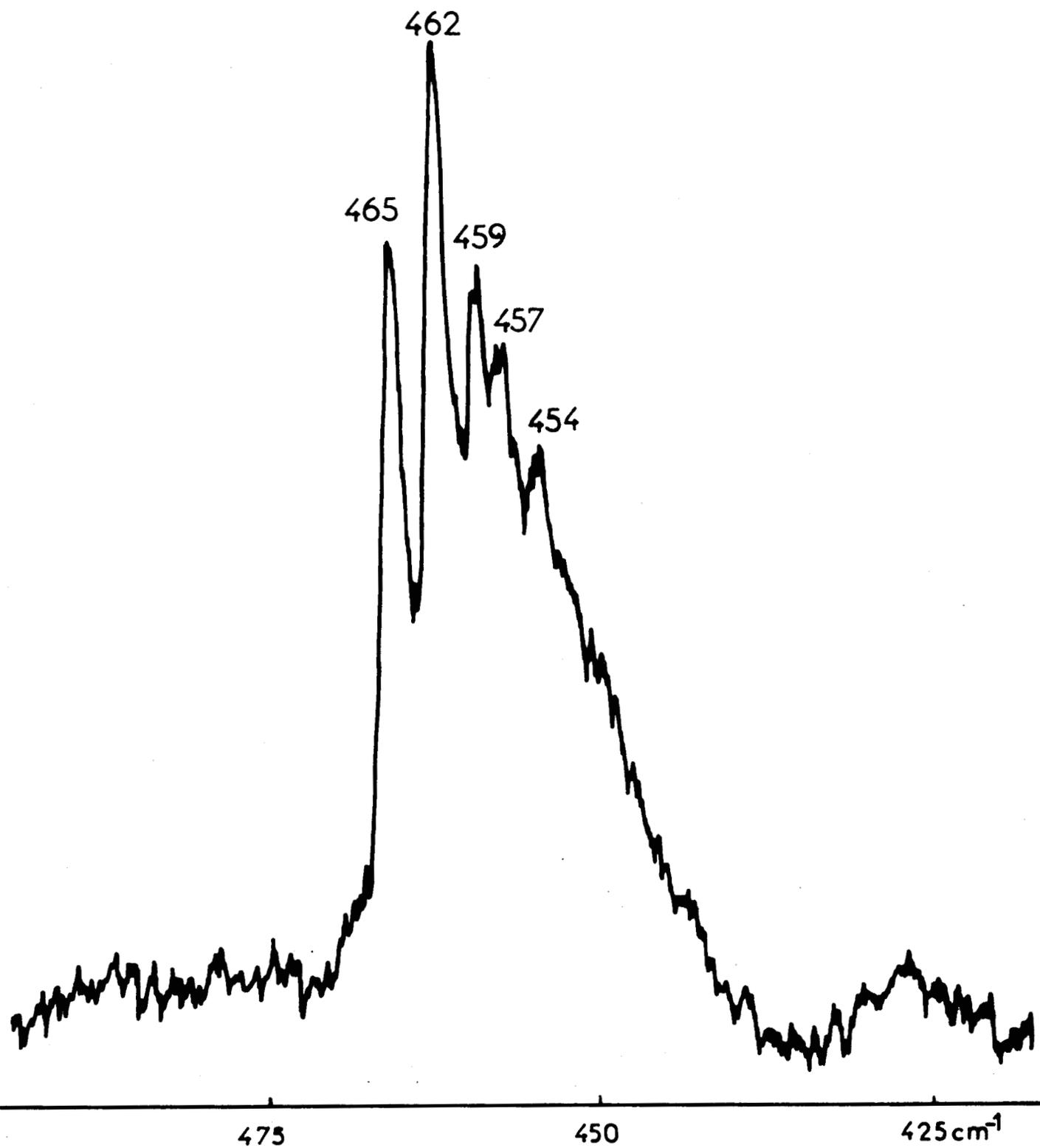


Fig:30

bandes chaudes et effet isotopique de la raie ν_1
de CCl₄



Le spectre Raman de la raie ν_1 de CCl_4 liquide a été étudié à diverses concentrations dans le benzène et le cyclohexane. Nous observons encore l'effet isotopique avec un rapport signal/bruit acceptable dans des proportions de 1 pour 1000 en volume ($\frac{M}{100}$).

La figure 31 montre la raie ν_1 de CCl_4 enregistré avec des fentes de $0,9 \text{ cm}^{-1}$, vitesse de balayage $5 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$, constante de temps 3 sec.

La figure 32 montre le spectre Raman (région $1000-1500 \text{ cm}^{-1}$) du glucose dans l'eau dans les proportions de 1 pour 250 en poids ($\frac{M}{50}$). Le spectre a été enregistré avec des fentes de 3 cm^{-1} et une vitesse de balayage de $100 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$.

Il est à noter que ces enregistrements ont été effectués avec un dispositif de mesure à courant continu très classique, c'est-à-dire sans accumulateur de données, ni "compteur de photons".

Conclusion :

Grâce à cette technique permettant l'étude des solutions très diluées, il devient possible d'étudier par exemple : l'autoassociation des alcools, les formes de bande et les mouvements moléculaires en phase liquide, en solution diluée ainsi que les solutions aqueuses de composés d'intérêt biologique.

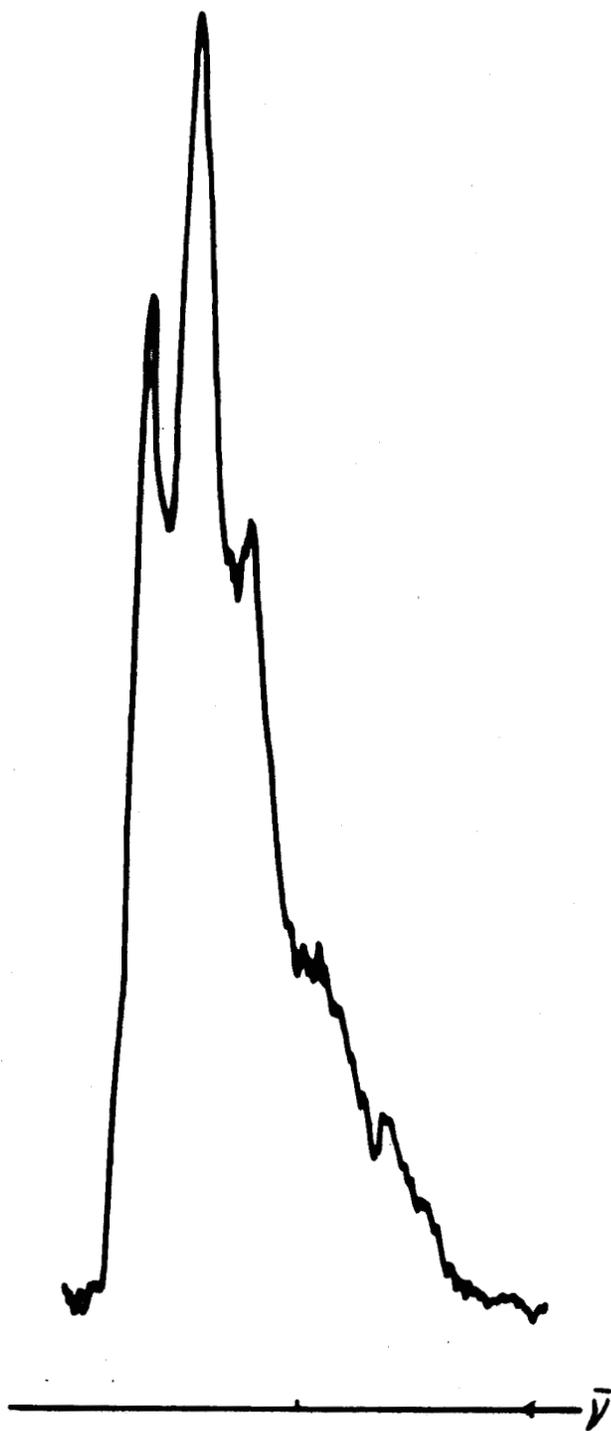
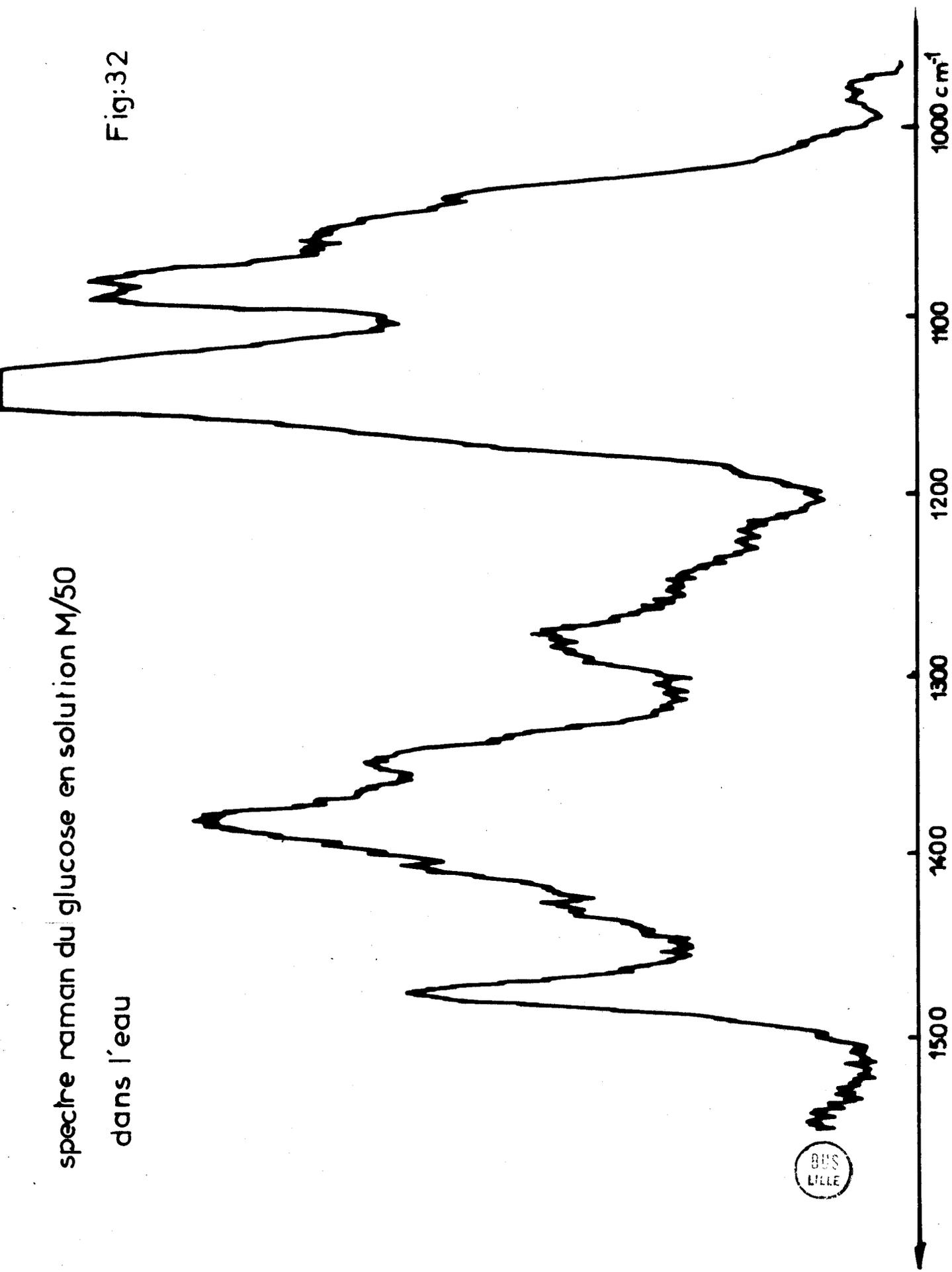


Fig: 31

bande ν_1 de CCl_4 en solution M/100 dans le benzene

spectre raman du glucose en solution M/50
dans l'eau

Fig:32



CHAPITRE V

ETUDE VIBRATIONNELLE DES VARIETES ISOTOPIQUES DE
MOLECULES MONOCARBONYLEES DE TYPE X-CO-Y EN PHASE VAPEUR.

V - 1 - SPECTRES DE DIFFUSION RAMAN A L'ETAT VAPEUR DES ACETONES d0, d3, d6 :
ANALYSE DES RESONANCES DE FERMI (70).

L'acétone d0 a été purifiée par bidistillation. Les acétones d3 et d6 proviennent de chez Merck and Dohme (Canada) ; pureté isotopique 98 % pour la d3 et 99 % pour la d6 et ont été étudiées sans autre purification. Aucune impureté n'a été observée dans les spectres.

L'acétone d0 et l'acétone d6 appartiennent au groupe de symétrie C_{2v} et possèdent 24 vibrations fondamentales qui se distribuent en 8 espèces de symétrie a1, 4 espèces de symétrie a2, 7 b1 et 5 b2. Les vibrations a1 et b1, symétriques par rapport au plan des trois carbones sont appelées vibration dans le plan (I.P) tandis que les vibrations a2 et b2 sont appelées hors du plan (O.P). Toutes les vibrations sont actives en Raman mais seules les raies correspondant aux transitions de symétrie a1 sont polarisées.

L'acétone d3 appartient au groupe de symétrie C_s ; toutes les bandes sont actives en Infrarouge et en Raman ; on peut également distinguer les modes a' (dans le plan) et les modes a'' (hors du plan). En général, dans les spectres Raman, les bandes correspondant aux vibrations totalement symétriques sont beaucoup plus intenses que les autres, phénomène couramment observé dans les spectres des liquides mais encore plus net dans ceux des gaz. Les bandes présentent en outre, une branche centrale assez fine, ce qui permet de les identifier avec une bonne certitude.

Or, si une résonance de Fermi a lieu entre une fondamentale, ν_i et la première harmonique $2\nu_i$ (ou une combinaison $\nu_k + \nu_i$), ces deux modes sont totalement symétriques et doivent donc être actifs en diffusion Raman.

Autre avantage : nos résultats permettent de comparer les spectres d'absorption et de diffusion d'une même molécule libre sous le même état physique alors que la plupart des travaux à ce jour donnent une comparaison des spectres d'absorption Infrarouge de gaz et de diffusion du liquide. Malgré de nombreux travaux récents, nous pensons que l'étude en phase gaz apporte des résultats nouveaux qui permettent de confirmer plusieurs points dans l'attribution des spectres de vibration des acétones : c'est notamment le cas :

- 1) des vibrations du squelette $\begin{matrix} C \\ > \\ C \end{matrix} = O$
- 2) des mouvements d'élongation des carbonyles.
- 3) des mouvements d'élongation des CH dont trois fréquences seulement ont été identifiées à l'état vapeur pour les espèces asymétriques.

1.1 - Vibrations du squelette :

Les interprétations proposées à ce jour reposent sur la forme des bandes du spectre infrarouge de la vapeur et sur les valeurs des facteurs de dépolarisation des raies Raman du liquide. Sur le tableau I, on peut constater que des divergences sérieuses demeurent sur les valeurs de ce facteur dans certains cas. Nous y avons groupé les bandes attribuées aux mouvements δ (cco) et Υ (c = o) hors du plan selon les différents auteurs : D.O. (71), F.F. (72), M.S (73-74), C.S. (75), A.L. (76), L.J.L. (77).

Tableau I

		I	II
do	d6	D.O, F.F, M.S	C.S, (L.J.L), (A.L)
530	478	δ cco b_1	δ cco b_1 d (0,8)
490	411	Υ c = o b_2 d (0,9)	δ ccc a_1 P (0,18)
390	330	δ ccc a_1 p (0,9)	Υ c = o b_2 d (0,76)

Les symboles a_1 , b_1 et b_2 désignent les types de symétrie du groupe C_{2v} , p et d polarisé et dépolarisé, rappellent l'état de polarisation des bandes prévu selon l'attribution, les valeurs mesurées des facteurs de dépolarisation sont données entre parenthèses.

Parmi les trois mouvements discutés par les auteurs figurant dans les colonnes I et II du tableau I, il est peu vraisemblable que celui du type a_1 soit le seul qui ne donne pas lieu à une bande Raman visible en phase gaz. A la raie de l'acétone do liquide située à 530 cm^{-1} correspondent deux raies à 534 et 521 cm^{-1} (Fig. 33), à la raie située à 390 cm^{-1} correspondent également deux raies à 390 et 375 cm^{-1} légèrement polarisée. Nous ne voyons aucune correspondance à la raie située à 490 cm^{-1} et de même dans l'acétone d6 pour celle à 411 cm^{-1} (Fig. 34). Ceci nous permet de conclure que l'attribution de la colonne II ne peut être retenue.

1.2 - Vibrations d'élongation des carbonyles :

Les attributions existantes sont les suivantes :

	d0	d3	d6
DELLEPIANNE et OVEREND (D.O) (71)	1731	1734	1732
FOREL et FOUASSIER (F.F) (72)	1719	1713	1703

Les écarts proviennent de l'interprétation différente des résonances de Fermi.

Le spectre Raman de l'acétone do à l'état vapeur (Fig. 35.a) montre qu'une résonance de Fermi existe entre $(\nu_{17} + \nu_{19})$ et ν_3 .

$$\text{do} \quad \begin{vmatrix} 1747 \\ 1733 \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} \nu_{17} + \nu_{19} \\ \nu_3 \end{vmatrix} \quad \text{ce qui après correction donne : } \nu_c = 0\ 1741\text{ cm}^{-1}$$

Fig: 33 CH_3COCH_3 vapeur

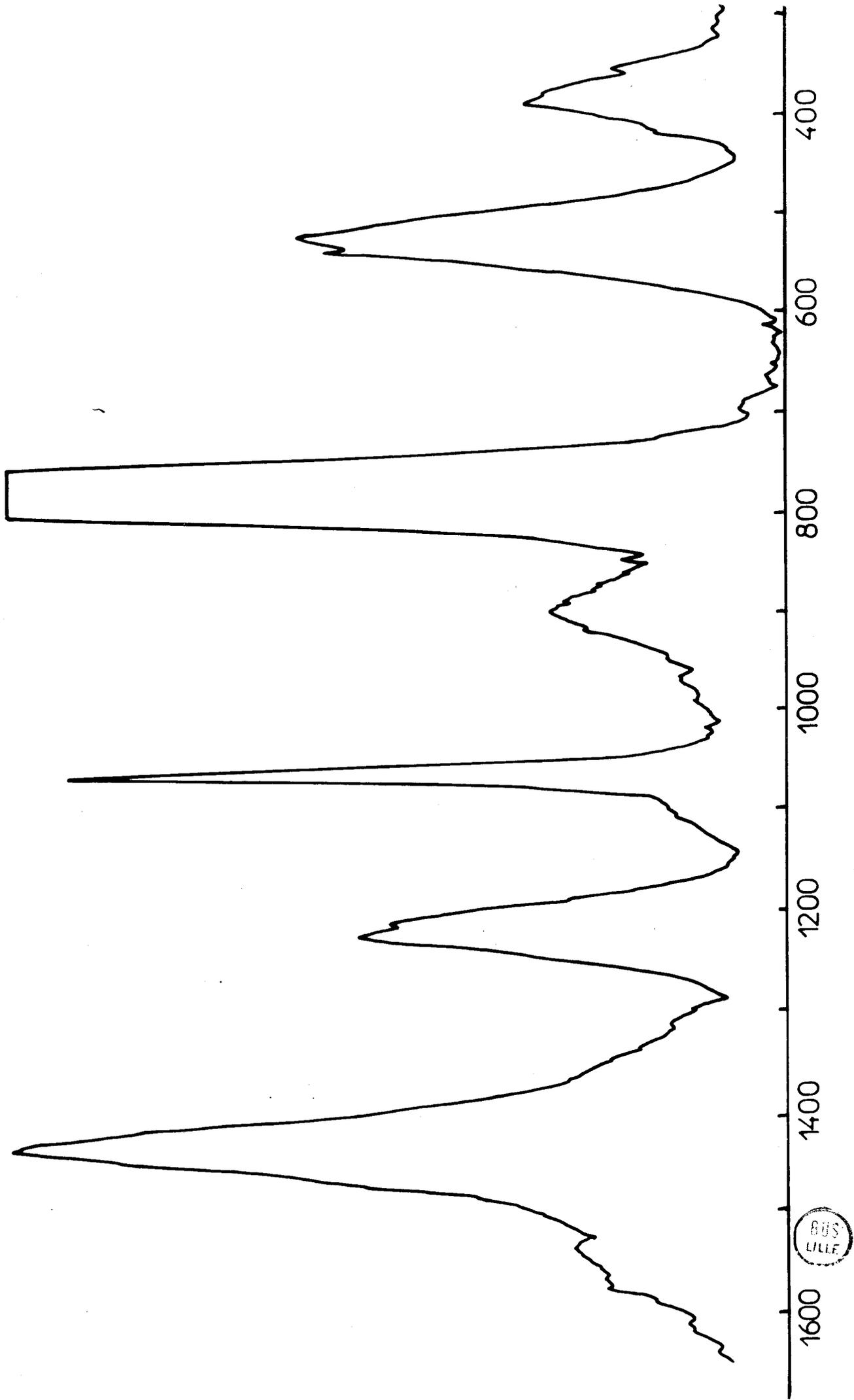
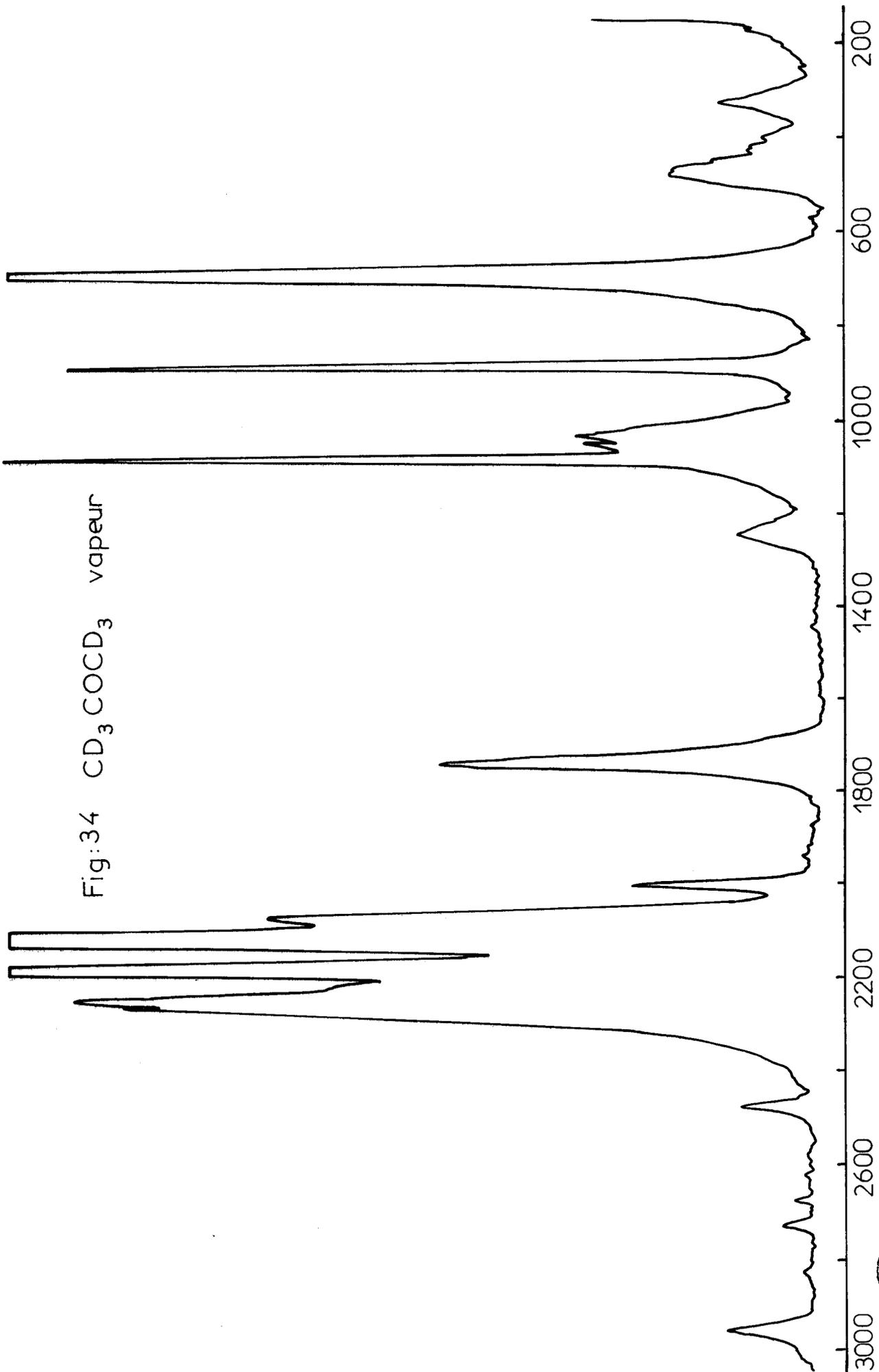


Fig:34 CD_3COCD_3 vapeur



BUS
LILLE

FOREL et FOUASSIER signalent une résonance de Fermi dans l'espèce d6. Cette résonance devrait être particulièrement bien visible dans les spectres Raman de la vapeur, puisque la vibration mise en jeu est de type a_1 . Or, même avec une fente de 2 cm^{-1} , nous n'avons pu séparer la raie à 1736 cm^{-1} , ce qui conduit à localiser $\nu_c = 0$ à cette fréquence.

Pour l'élongation des carbonyles, nous proposons donc l'attribution suivante :

do	d3	d6
1741	1740	1736

1 - 3 - Vibrations d'élongation des CH_3 et CD_3 :

Dans ce domaine, les divergences sur les fondamentales sont de l'ordre de 20 cm^{-1} suivant les auteurs : trois fréquences seulement ont été identifiées pour les espèces do et d6. Nous avons regroupé dans le tableau II les attributions de COSSEE, SCHACHTSCHNEIDER (C.S) (75) de DELLEPIANNE et OVEREND (D.O) (71) de MIKAMI et SHIMANOUCI (M.S) (73-74) et de FOREL et FOUASSIER (F.F) (72).

Remarques :

Les fréquences données sont des mélanges de fréquences infrarouge gaz et Raman liquide.

- Tous les auteurs ont les mêmes valeurs pour ν'_s (a_1 ou b_1) et ν_s (a_1 ou b_1).

- L'attribution des ν_{CD} de l'espèce d3 repose sur une résonance de Fermi corrigée pour SHIMANOUCI (74) $\nu_s = 2115$ et non corrigée pour FOREL et FOUASSIER et DELLEPIANNE et OVEREND.

COMPARAISON DES ATTRIBUTIONS DES MOUVEMENTS D'ELONGATION DES ACETONES

	C.S (1966)	D.O (1966)	M.S (1968)	F.F (1970)	
<u>Acétone d₀</u> :					
a ₁	$\begin{cases} \nu'_s = \nu_1 \\ \nu_s = \nu_2 \end{cases}$	3020 2926 (R.L)	? 2922 (R.L)	3018 2944 (R.L)	3006 2922 (R.L)
b ₁	$\begin{cases} \nu'_s = \nu_{13} \\ \nu_s = \nu_{14} \end{cases}$	3020 2926 (R.L)	3019 (2934) _C	3018 2944 (R.L)	3006 2922 (R.L)
a ₂	$\nu_a = \nu_9$	(2973) _C	(3003) _C	(2963) _C	(2963) _C
b ₂	$\nu_a = \nu_{20}$	2973	2972	2970	2960
<u>Acétone d₃</u> :					
a'	$\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CD}_3 \end{cases} \begin{cases} \nu'_s \\ \nu_s \end{cases}$		3018 2922	3018 2922	3005 2925
			2265 2142	2265 2215 (R.F)	2256 $\begin{vmatrix} 2141 \\ 2095 \end{vmatrix}$
a''	$\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CD}_3 \end{cases} \begin{cases} \nu_a \\ \nu_a \end{cases}$		2968 2222	2968 2222	2966 2217
<u>Acétone d₆</u> :					
a ₁	$\begin{cases} \nu'_s = \nu_1 \\ \nu_s = \nu_2 \end{cases}$	2270 $\begin{vmatrix} 2114 \\ 2185 \end{vmatrix}$ L	? 2109	2264 2123	2257 2111
b ₁	$\begin{cases} \nu'_s = \nu_{13} \\ \nu_s = \nu_{14} \end{cases}$	2270 $\begin{vmatrix} 2114 \\ 2185 \end{vmatrix}$ L	2264 2123	2264 2123	2257 2125
a ₂	$\nu_a = \nu_9$	(2226) _C	(2229) _C	(2219) _C	(2208) _C
b ₂	$\nu_a = \nu_{20}$	2233	2227	2227	2218

TABLEAU II



La mesure des spectres Raman vapeur nous permet de proposer une nouvelle attribution : pour toutes les espèces, le mouvement ν_s (a_1) se présente comme une bande fine très intense par rapport aux autres. C'est le cas de :

CH_3 espèce d_0 (Fig. 35.b) 2935 cm^{-1}

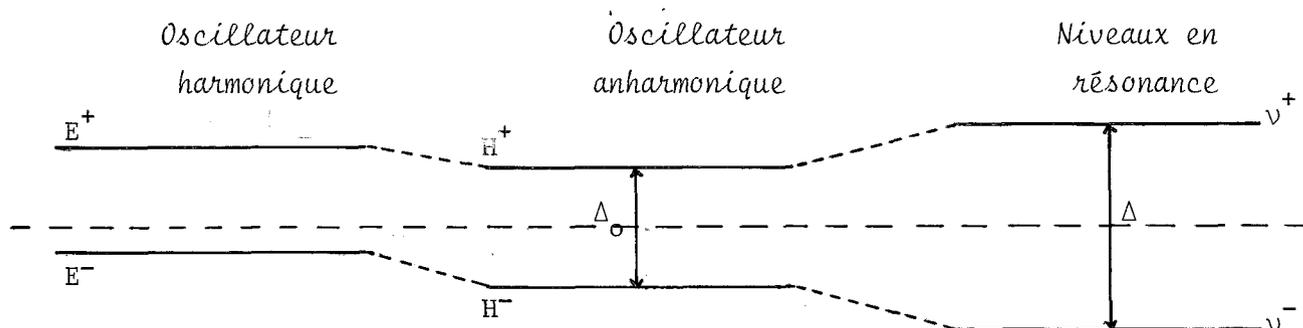
CH_3 espèce d_3 (Fig. 36) 2929 cm^{-1}

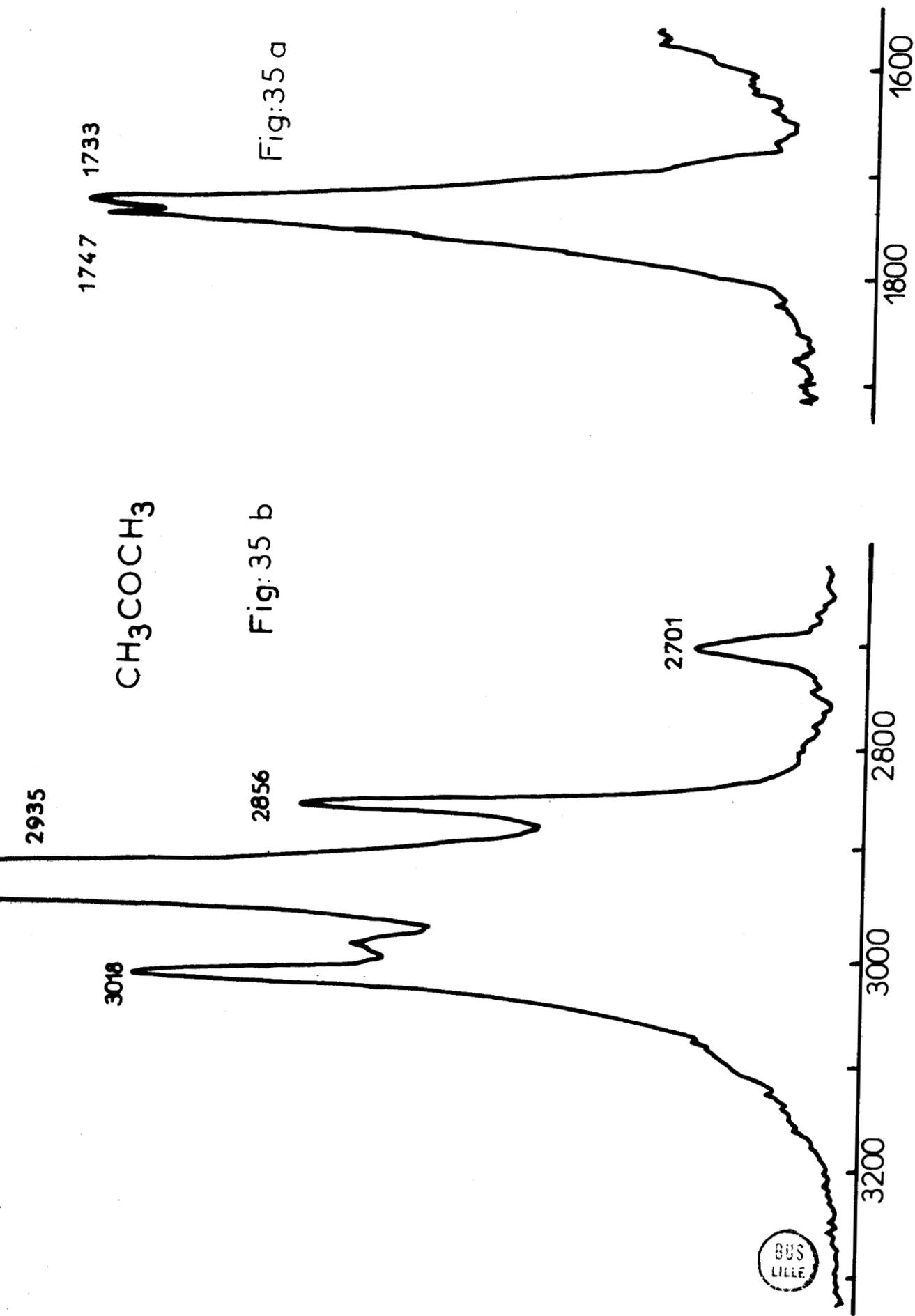
CD_3 espèce d_3 (Fig. 37) 2141 cm^{-1}

Nous avons particulièrement étudié la résonance de Fermi dans la région ν_{CD} de l'espèce d_3 .

Sur la figure 38 sont reportés les spectres Raman du solide, liquide et vapeur. On voit que l'hypothèse d'une résonance de Fermi peut être acceptée pour le solide et le liquide mais qu'à l'état vapeur l'intensité de la bande ν_3 ($\text{C}_{\text{D}3}$) est très supérieure à celle de $2 \nu_9$: la situation est analogue à celle de la cyclopentanone pour laquelle la résonance de Fermi a lieu entre $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ et δCH_2 .

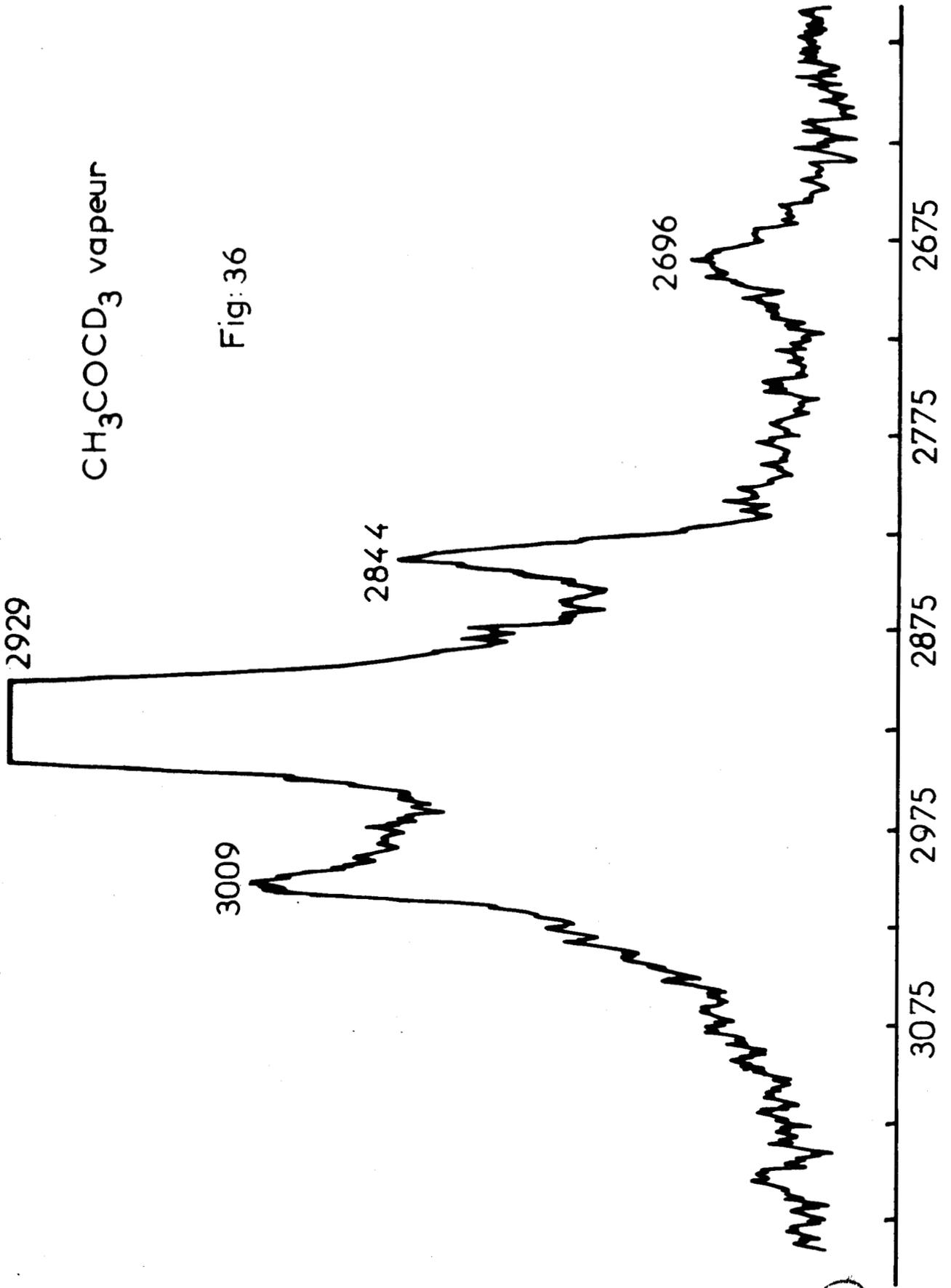
Dans ce cas (78), les niveaux en résonance n'interviennent que pour la redistribution des intensités des composants du doublet. En passant des solvants inertes aux solvants donneurs de proton Δ_0 change de signe.



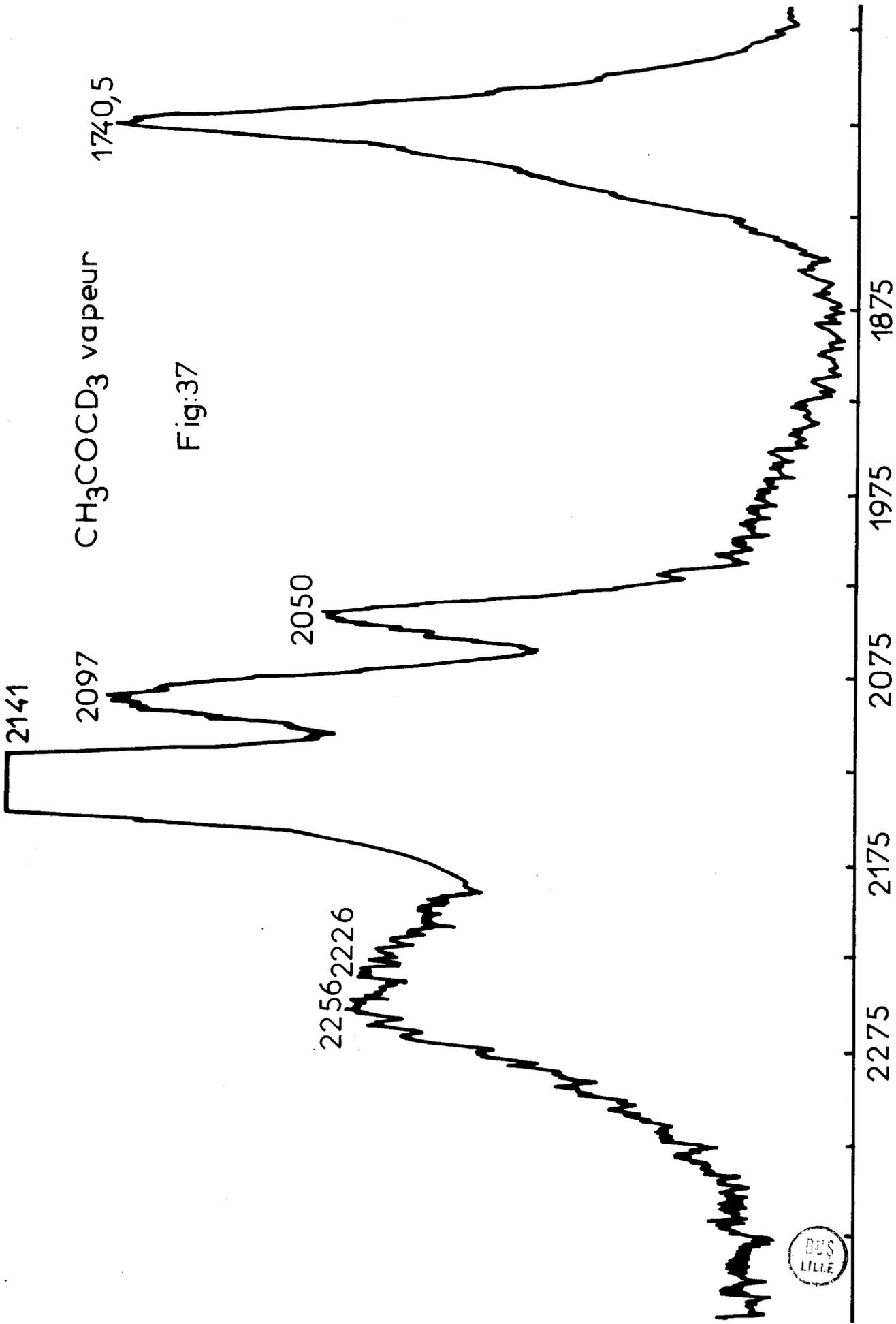


CH₃COCD₃ vapeur

Fig: 36



BUS
LILLE



CH_3COCD_3 vapeur

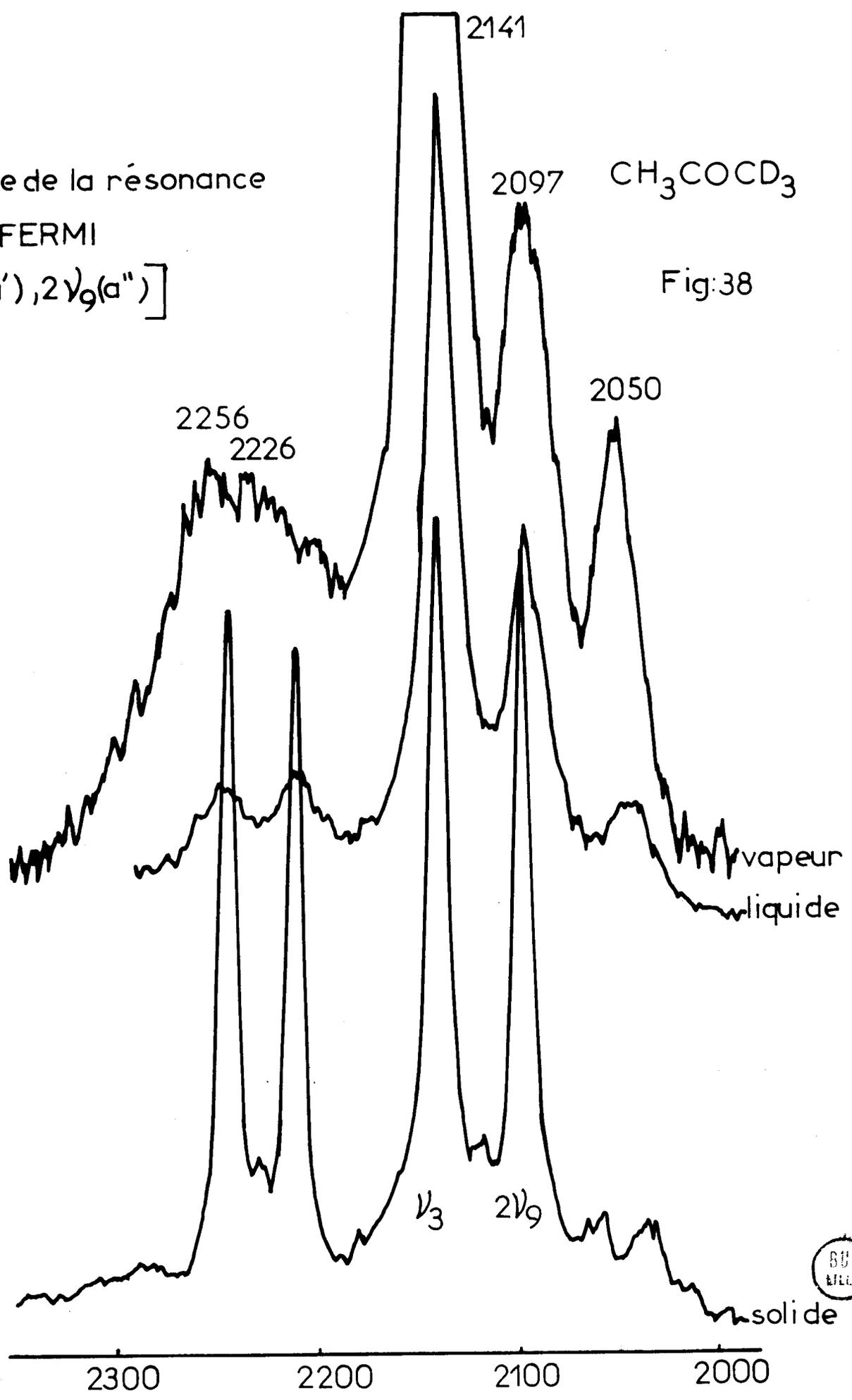
Fig:37

étude de la résonance
de FERMI

$[\nu_3(a'), 2\nu_9(a'')]]$



Fig:38



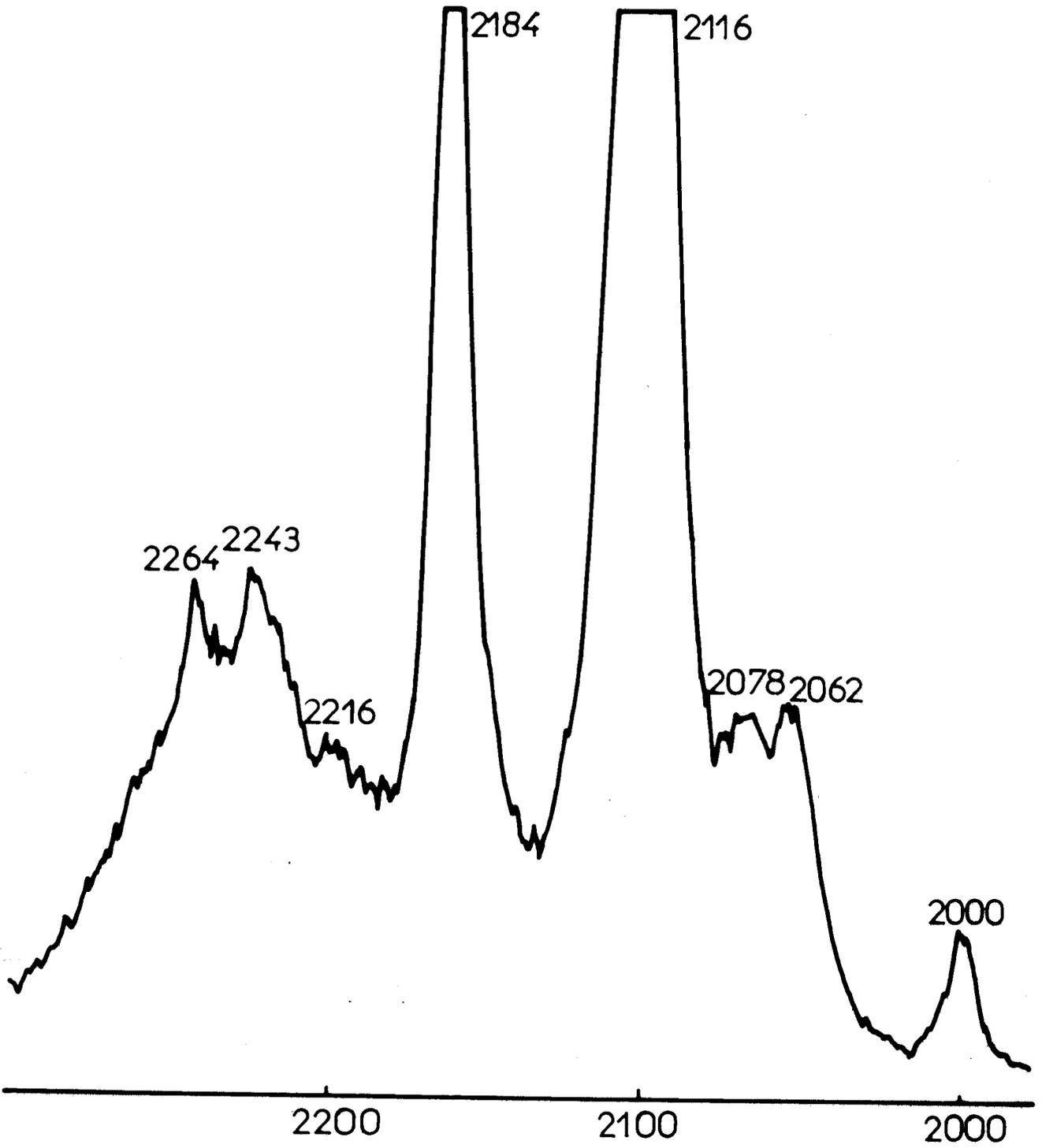


Fig:39



ATTRIBUTION DES ELONGATIONS CH₃ ET CD₃ DES ACETONES

	d ₀	d ₃	d ₆
a ₁ $\left\{ \begin{array}{l} \nu'_s = \nu_1 \\ \nu_s = \nu_2 \end{array} \right.$	<u>3018</u> 2935	CH ₃ $\left\{ \begin{array}{l} \nu'_s = \underline{3009} \\ \nu_s = \underline{2929} \end{array} \right.$	<u>2264</u> <u>2140</u> (R.F)
b ₁ $\left\{ \begin{array}{l} \nu'_s = \nu_{13} \\ \nu_s = \nu_{14} \end{array} \right.$	3018* 2937*	CD ₃ $\left\{ \begin{array}{l} \nu'_s = \underline{2256} \\ \nu_s = \underline{2141} \end{array} \right.$	2264* (?)
b ₂ ν_a	2972*	CH ₃ : $\nu_a = 2966^*$ CD ₃ : $\nu_a = \underline{2226}$	2227*

* Fréquences données par DELLEPIANE et OVEREND

(R.F) Fréquence en résonance de FERMI après correction

TABLEAU III



$$\Delta = (\Delta_0^2 + 4 W^2)$$

$$R = \frac{\Delta - \Delta_0}{\Delta + \Delta_0} = \frac{I^+}{I^-}$$

$$W = \langle \Psi^+ | H | \Psi^- \rangle$$

Dans le cas des donneurs, quand Δ_0 augmente, R diminue, la situation est inversée dans le cas des accepteurs ; il y a donc une solution dans laquelle $R = 0$ c'est l'état vapeur pour les cyclopentanones.

Les variétés d_0 et d_4 de la cyclopentanone ont les mêmes valeurs de $\nu_c = 0$. Dans le cas des acétones, la position des fréquences des bandes reste inchangée lorsqu'on passe du solide au liquide et au gaz : $\nu_s = 2141 \text{ cm}^{-1}$, les intensités des bandes évoluent, la position est inchangée.

Par contre, il existe une résonance de Fermi dans l'espèce d_6 . Les intensités des deux bandes sont comparables (Fig. 39).

Si on fait une correction, on obtient :

$$\frac{\nu^+ + \nu^-}{2} = \frac{2116}{2} + \frac{2184}{2} = \frac{4300}{2} \quad \nu_4 = 1080 \quad 2\nu_4 = 2160$$

$$\nu^+ = \frac{\nu^+ + \nu^-}{2} - A = 2150 - A = 2160 \quad \nu^+ = 2 \nu_4$$

$$\nu^- = \frac{\nu^+ + \nu^-}{2} + A = 2150 + A \text{ d'où } \nu^- = 2140 \text{ cm}^{-1} \quad \nu^- = \nu_{C-D}$$

Ces résultats nous permettent de proposer une nouvelle attribution des CH méthyles (Tableau III).

V.2 - ANALYSE PARTICULIERE DES RESONANCES DE FERMİ DES TROIS VARIETES ISOTOPİQUES DE L'ACETALDEHYDE A L'ETAT SOLIDE ET VAPEUR CH_3CHO , CD_3CHO ET CH_2DCHO (79).

Depuis ces dernières années, plusieurs études des spectres vibrationnels de l'acétaldéhyde ont été effectuées en infrarouge par G. LUCAZEAU et C. SANDORFY (80) et par H. HOLLENSTEIN et H.S.H. GÜNTARD (81). Leur attri-

bution se base sur les spectres infrarouge gaz et solide. Nous pensons que l'étude en phase vapeur de la diffusion Raman dans les régions des ν_{CD} et ν_{CH} peut apporter des interprétations nouvelles des résonances de Fermi car les bandes sont intenses alors qu'en infrarouge elles apparaissent faibles.

Les spectres de diffusion Raman de 3000 à 100 cm^{-1} des phases solides et gaz de CH_3CHO , CD_3CHO , CH_2DCHO ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre CODERG PH.0 et d'un laser Argon⁺ (4880 Å). Les résonances de Fermi, lorsqu'elles ont lieu, apparaissent aussi bien dans les spectres Raman que dans les spectres Infrarouge. Les valeurs des niveaux non perturbés (ν_j) ont été déduites des valeurs des niveaux perturbés (ν_j) en utilisant la méthode de RAO (61) sous la forme donnée par LANGSETH et LORD (82).

2.1 - CH_3CHO : deux résonances de Fermi apparaissent dans le spectre.

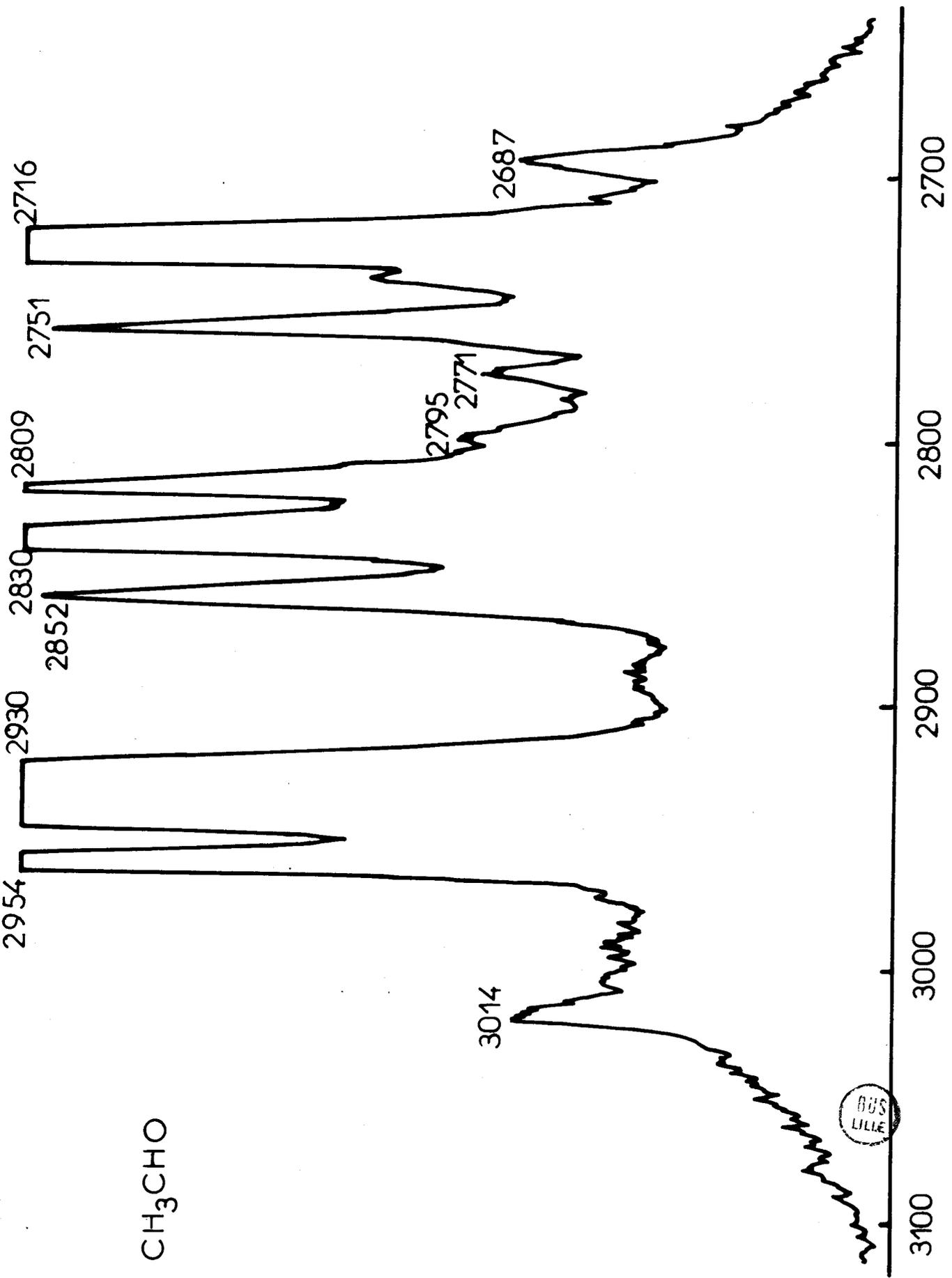
1) entre ν_3 (a') et $2\nu_6$ (A')

H. HOLLENSTEIN et HS. H. GÜNTARD donnent une résonance entre les bandes 2809 et 2716 cm^{-1} ; les intensités de ces deux raies (Fig. 40) sont par trop différentes pour que nous puissions retenir cette résonance. Nous considérons plutôt les deux niveaux perturbés : $2\nu_6 = 2830 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_3 = 2716 \text{ cm}^{-1}$ dont les intensités sont plus comparables. Après correction, les niveaux calculés se trouvent à 2795 cm^{-1} pour $2\nu_6$ et 2751 cm^{-1} pour ν_3 .

2) entre ν_9 (a') et $(\nu_{14} + \nu_{15})$ (A')

Notre spectre (Fig. 41) confirme la résonance annoncée par HOLLENSTEIN et GÜNTARD, $\nu_9 = 867 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_{14} + \nu_{15} = 921 \text{ cm}^{-1}$. Après correction, les niveaux calculés deviennent $\nu_9 = 892 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{14} + \nu_{15}) = 896 \text{ cm}^{-1}$.

CH₃CHO



DUS
LILLE

Fig:40

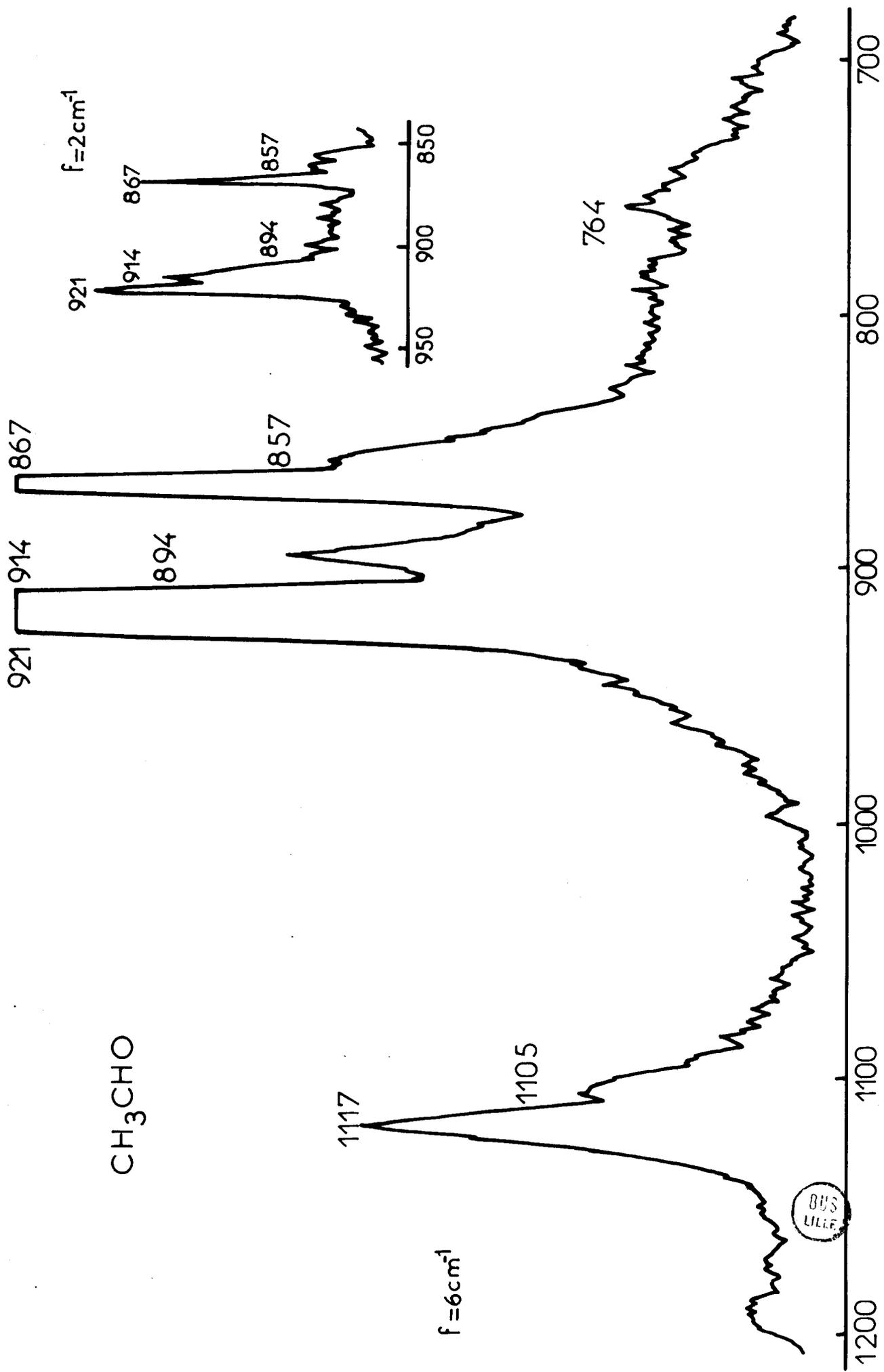


Fig: 41

2.2 - $\underline{\underline{CD_3CHO}}$:

Il apparait dans le spectre de diffusion de cette molécule (enregistré par S. SPORTOUCH), deux résonances de Fermi alors que HOLLENSTEIN et GÜNTHARD en annoncent quatre :

1) Entre ν_1 (a') et $2 \nu_5$ (A')

Nous confirmons les résultats prévus : (Fig. 42)

$$\nu_1 = 2724 \text{ cm}^{-1} \text{ et } 2 \nu_5 = 2823 \text{ cm}^{-1}.$$

Après correction, ces fréquences deviennent 2742 cm^{-1} pour ν_1 et 2792 cm^{-1} pour $2 \nu_5$.

2) Entre ν_3 (a') et $(\nu_6 + \nu_8)$ (A') Fig. 42.

Nous pouvons voir sur le spectre que les bandes à 2123 et 2083 cm^{-1} ne peuvent donner lieu à une résonance de Fermi, ce qui permet d'attribuer une valeur de 2123 cm^{-1} pour la ν_3 .

3) Entre ν_4 (a') et $(\nu_8 + \nu_9)$ A'.

Cette résonance est visible sur notre spectre (Fig. 43) avec $\nu_4 = 1751 \text{ cm}^{-1}$ et $(\nu_8 + \nu_9) = 1720 \text{ cm}^{-1}$; après correction, nous pouvons attribuer comme fréquence $\nu_4 = 1740 \text{ cm}^{-1}$ et $(\nu_8 + \nu_9) = 1731 \text{ cm}^{-1}$.

4) Entre ν_9 (a') et $(\nu_{14} + \nu_{15})$ A'.

D'après notre spectre, cette résonance ne peut être retenue et nous attribuons la valeur de 776 cm^{-1} à ν_9 .

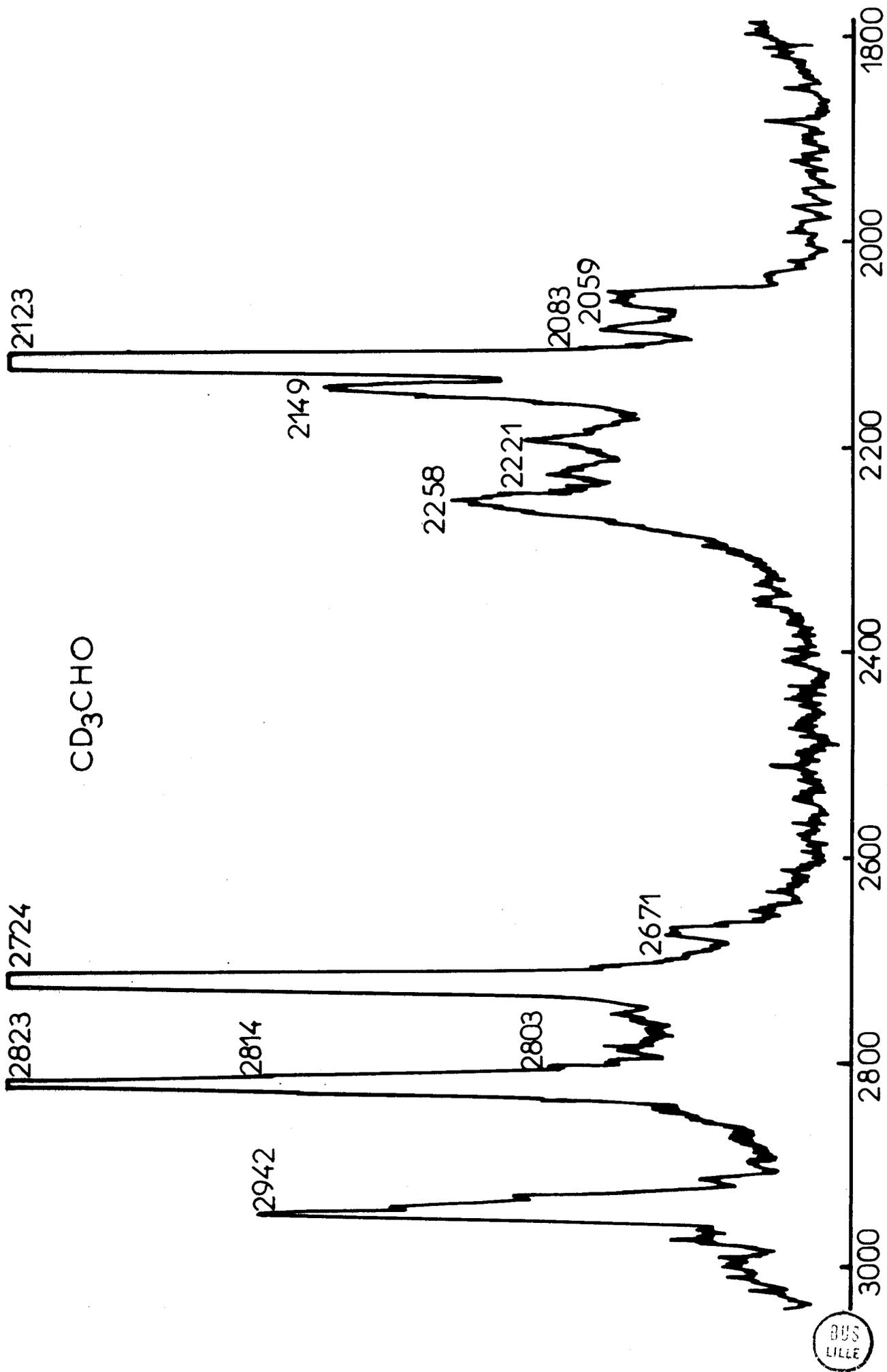


Fig:42

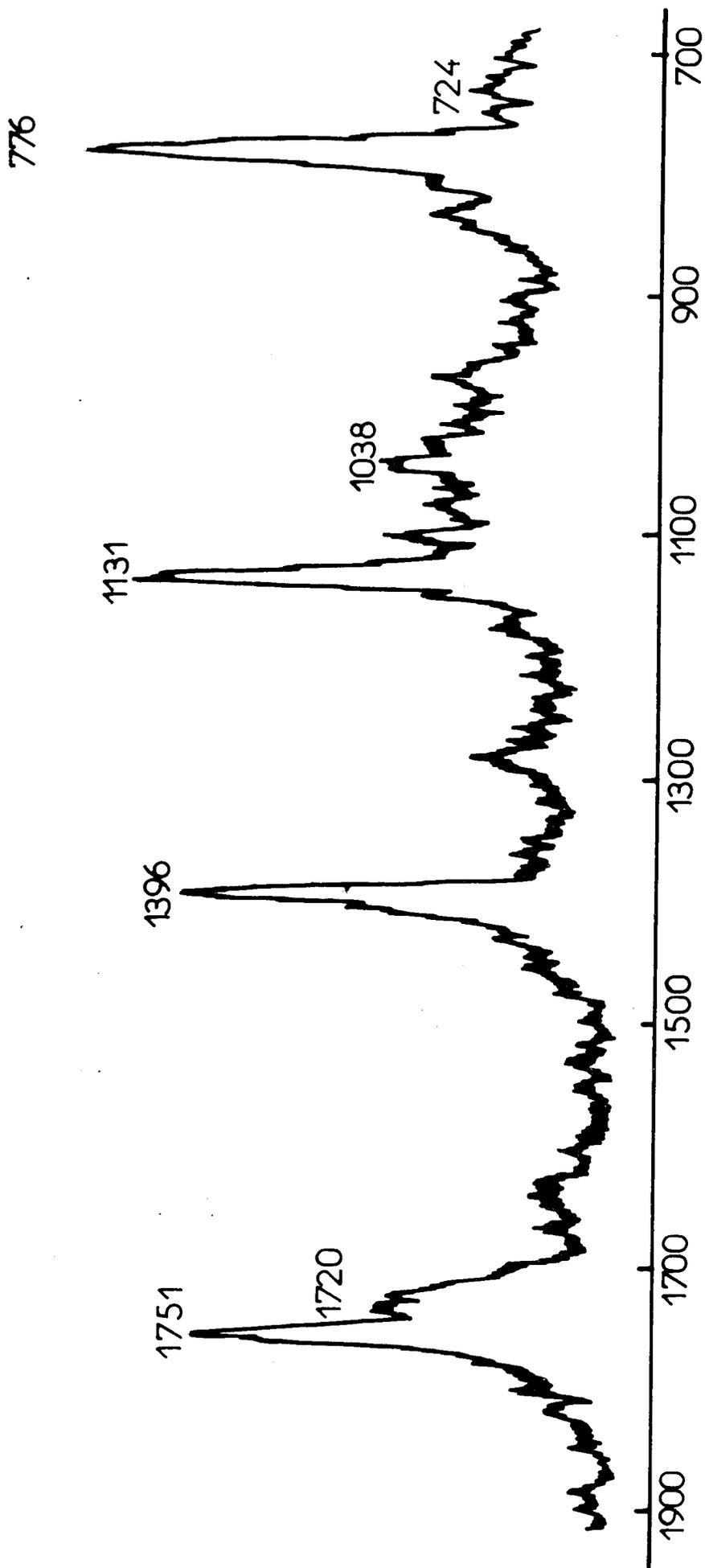
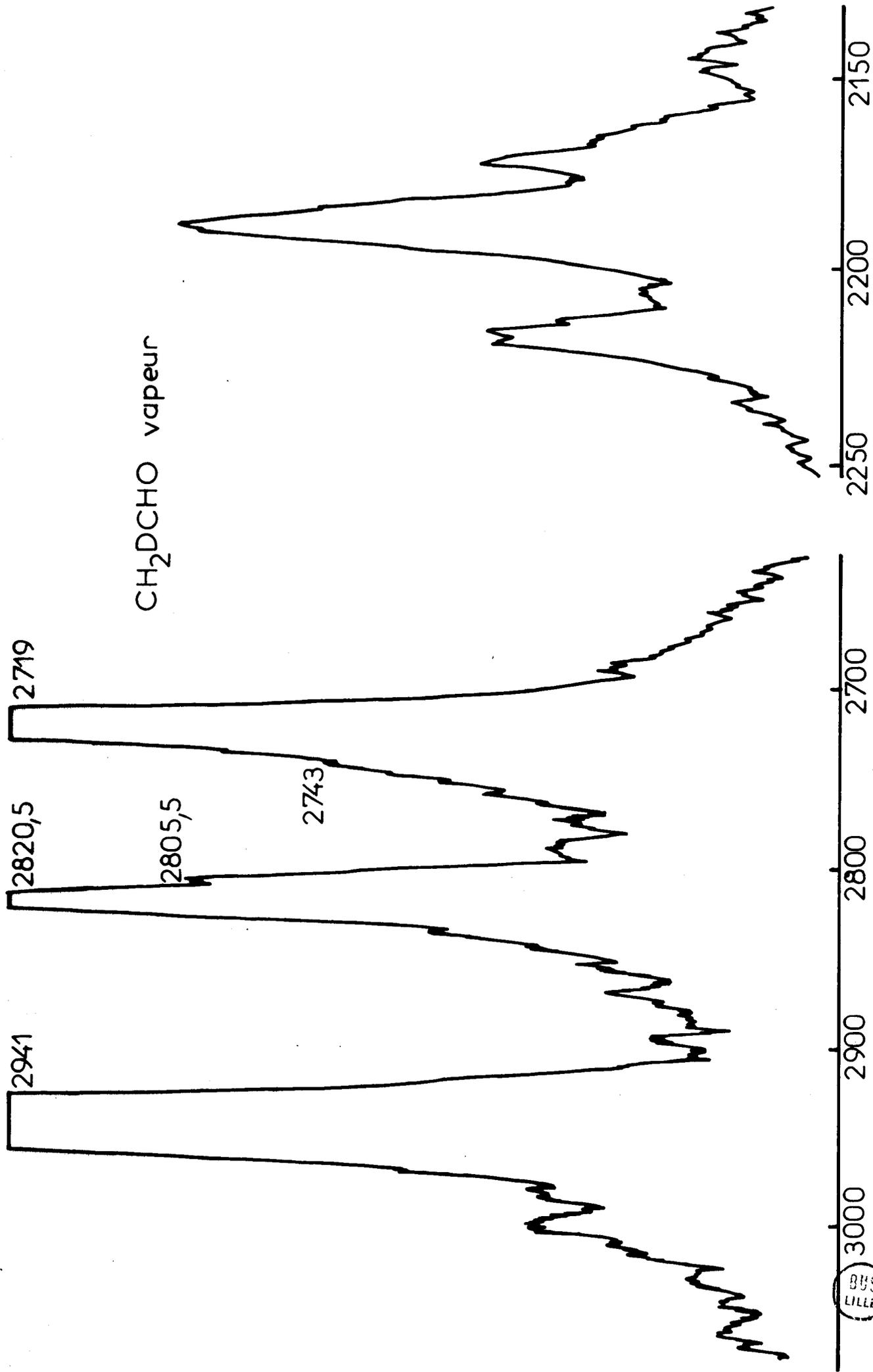


Fig: 43



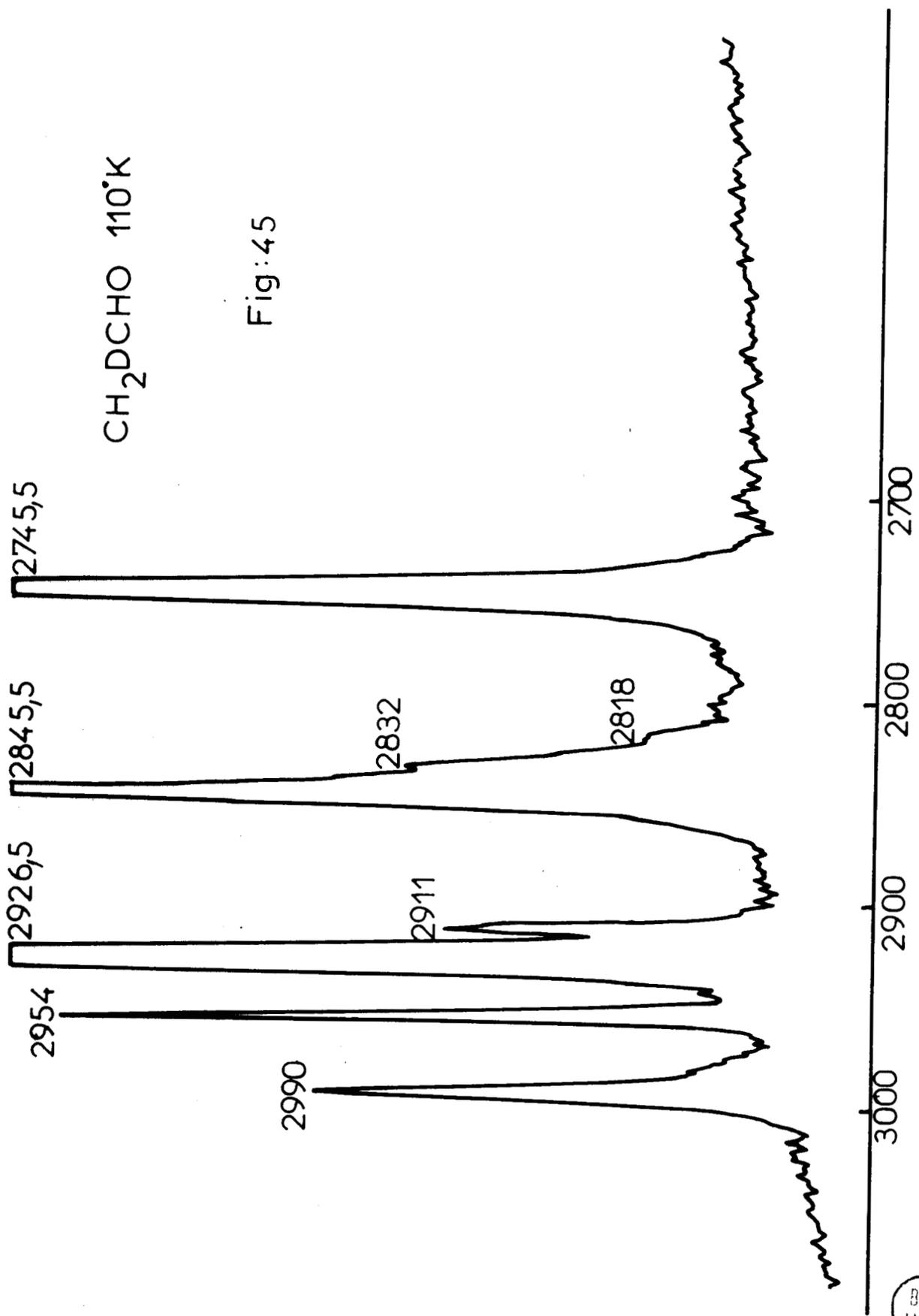
CH_2DCHO vapeur

BUS LILLE

Fig:44

CH₂DCHO 110°K

Fig:45



2.3 - CH₂DCHO :

Nous confirmons les deux résonances de Fermi prévues.

1) Dans la région 2800 cm⁻¹.

Les deux niveaux en résonance dans la phase gaz (Fig. 44) sont $\nu_+ = 2821 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_- = 2719 \text{ cm}^{-1}$ qui, après correction, se situent à $\nu_+^{\circ} = 2760 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_-^{\circ} = 2780 \text{ cm}^{-1}$. Cette résonance existe également dans la phase solide (110°K, Fig. 45) entre les niveaux 2745 et 2845 cm^{-1} .

2) Dans la région 850 cm⁻¹.

Dans la phase vapeur, nous trouvons deux bandes $\nu^+ = 901 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu^- = 843 \text{ cm}^{-1}$; ceci donne pour les niveaux corrigés $\nu_+^{\circ} = 866 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_-^{\circ} = 878 \text{ cm}^{-1}$.

V.3 - STRUCTURE DU CHLORURE D'OXALYLE A L'ETAT VAPEUR (83).

Les différentes études du chlorure d'oxalyle montrent que cette molécule est le sujet d'opinions différentes quant à sa structure. SAKSENA et KAGARISE (84) expliquent le spectre de vibration par la coexistence des isomères cis et trans en phase liquide.

Pour ZIOMEK (85), seule la forme trans est présente ce qui semble être confirmé par les travaux de HENCHER et KING (86) en spectroscopie infrarouge et Raman du liquide et par BALFOUR et KING (87) en ultraviolet sur la phase vapeur.

Récemment, DURIG et HANNUM (88) ont présenté un nouvel ensemble de résultats expérimentaux sur la structure du chlorure d'oxalyle à l'état liquide et solide. Ils concluent que $\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ est uniquement trans à l'état so-

lide en accord avec les résultats de diffraction X (89) et serait un mélange d'isomères cis (20 %) et trans (80 %) en phase liquide, ce qui explique la valeur du moment dipolaire mesuré en solution benzénique (90).

HJORTAAS (91) par diffraction des électrons conclut à une structure trans à l'état vapeur tout en étant obligé d'introduire l'hypothèse de larges amplitudes du mode de torsion C-C pour obtenir un bon accord avec ses résultats expérimentaux.

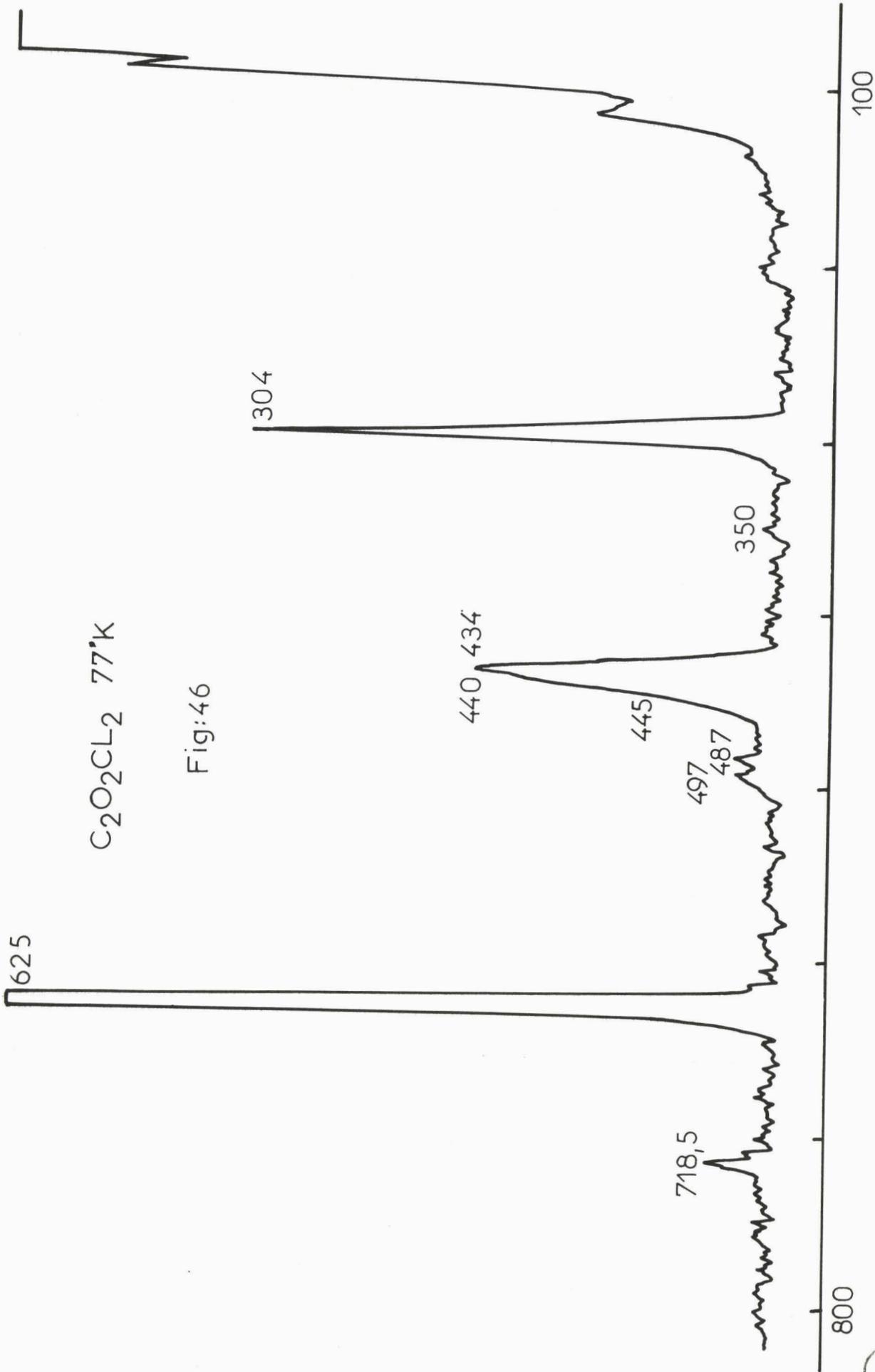
Nous avons étudié les spectres de diffusion Raman à l'état liquide, solide et vapeur dans le but de préciser la symétrie de la molécule libre.

3.1 - Analyse vibrationnelle :

La figure 46 montre le spectre de diffusion Raman de la phase solide. Comme le montre le tableau I, nous enregistrons beaucoup plus de bandes que DURIG et HANNUN. En figures 47 et 48, nous présentons les spectres de $C_2O_2Cl_2$ liquide et les spectres de $C_2O_2Cl_2$, à différentes températures, en phase vapeur.

Le spectre de diffraction X montre que la structure de la phase solide est constituée seulement par une forme centrosymétrique. Même si ce n'est pas nécessairement la forme trans (C_{2h}), nous sommes certains de ne pas trouver de bandes correspondant à la forme cis (C_{2v}) dans cet état. Donc des bandes qui apparaissent dans la phase liquide et vapeur et qui disparaissent dans la phase solide peuvent être attribuées à la forme cis. C'est le cas des bandes à 808, 519, 358 et 181 cm^{-1} dans le spectre de la phase vapeur et des bandes à 823 (ou 792), 538, 350 et 199 (ou 184) cm^{-1} dans le spectre de la phase liquide.

Pour l'état liquide, l'intensité de ces bandes varie avec la température, de même dans l'état vapeur. Les résultats infrarouge en phase vapeur de HENCHER et KING sont reportés dans le tableau I, on peut remarquer que des



BANDES RAMAN OBSERVEES

I.R a	Spectre Raman			Valeurs de DURIG
	Vapeur	Liquide	Solide 77°K	
1862				
1790	1795	1781	1773 1770	1762
<u>1580</u>				
<u>1407</u>				
1265				
	1125		1109	
	1081	1086	1102	1093
1058				
975				
<u>938</u>		823		
798	808	792		
	701	709	719	713
668				
	620	624	626	620
593				
	573			
520	519	538		
	503	491	497	
486	470	458	487	
			445	
		416	440	442
			434	427
	370			
360	358	350		
	280	285	304	
		205		
		199		
	181	184		
			113	
			86	80
a) Valeurs de HENCHER et KING			72	
			66	
			56	
			50	
			36	

Tableau I



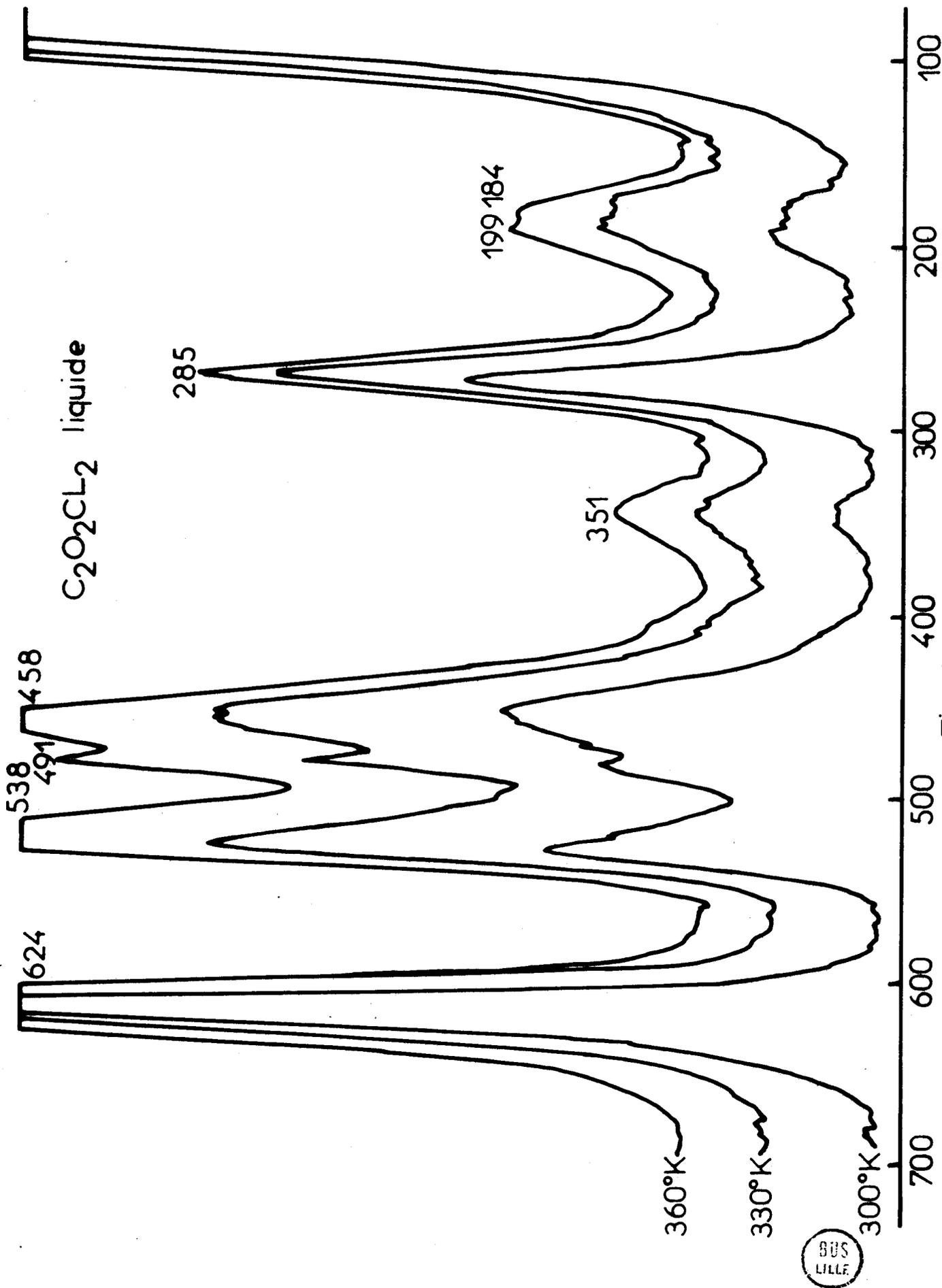


Fig 47

SUS
LILLE

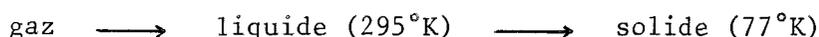
bandes à 798, 520 et 360 cm^{-1} coïncident avec celles obtenues en Raman ; leur attribution ν_{11} (b_u) et ν_6 (a_u) pour la forme trans, ne peut être retenue. Les intensités en phase liquide sont réparties de façon différente qu'en phase vapeur. Par exemple, à l'état vapeur, la bande à 620 cm^{-1} attribuée à la forme trans est d'intensité pratiquement égale à la bande à 519 cm^{-1} attribuée à la forme cis, alors que ces deux bandes ont des intensités très différentes à l'état liquide.

Dans le but d'une analyse par coordonnées normales, nous avons besoin des fréquences de la molécule libre. Du tableau I, nous attribuons les vibrations fondamentales de $\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ trans comme suit :

$$\nu_1 (a_g) = 1795 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_2 (a_g) = 1081 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_3 (a_g) = 620 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \nu_5 (a_g) = 280 \text{ cm}^{-1}.$$

L'attribution de ν_1 à 1795 cm^{-1} pour la forme trans suggère les commentaires suivants :

- la vibration CO glisse vers les basses fréquences dans l'ordre :



Ce critère est également utilisé par LUCAZEAU et SANDORFY (80) pour le chloral avec le même ordre de grandeur (glissement de 25 cm^{-1} de la phase gaz à la phase solide pour $\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ et 20 cm^{-1} pour le chloral).

- ν_{CO} symétrique apparaît à une fréquence plus élevée que ν_{CO} asymétrique ν_9 (b_u) = 1790 cm^{-1} comme dans $\text{C}_2\text{O}_2\text{F}_2$.

FLEURY et BARDET (92) préconisaient une modification pour l'attribution de ν_8 (b_g) ceci est confirmé par le fait que la bande à 199 cm^{-1} dans l'état liquide est attribuée à la forme cis.

3.2 - Discussion des conformères de rotation :

DURIG et HANNUN ont montré que l'effet de température dans l'état liquide pouvait être expliqué par la présence de deux isomères cis (20 %) et trans (80 %).

Nous mesurons les spectres Raman à l'état vapeur à 333, 353 et 373°K (Fig. 48). Les intensités des pics à 519 (cis) et 620 cm^{-1} (trans) sont utilisées pour mesurer la concentration respective des deux formes.

Les variations d'intensité sont les suivantes :

$\frac{I_{519}}{I_{620}}$	333°K	353°K	373°K
	1,35	1,37	1,39

Nous utilisons la relation de BERNSTEIN (93) pour estimer la différence d'énergie entre les deux isomères.

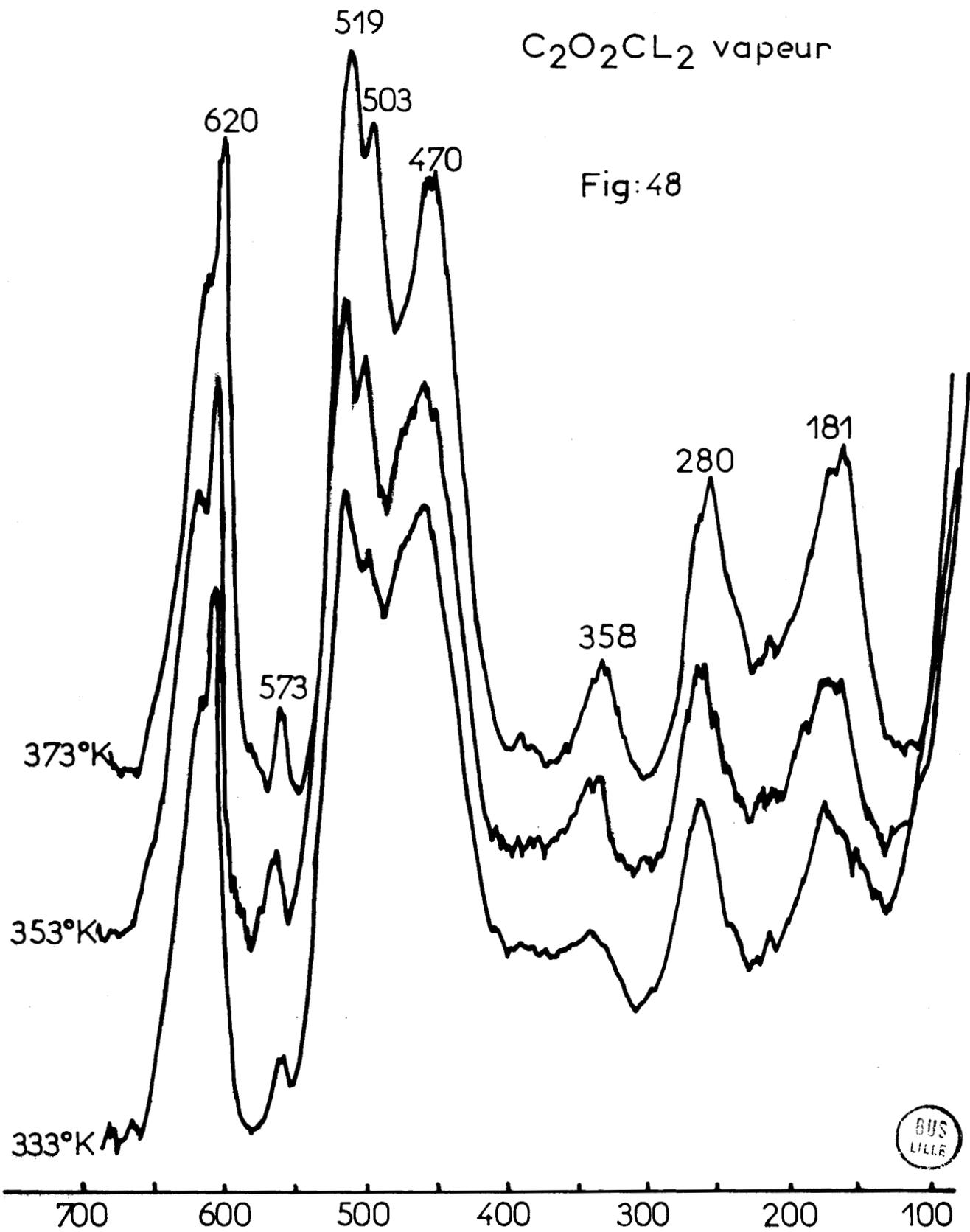
$$\left[\frac{I_{\text{cis}}}{I_{\text{trans}}} \right]_{T_1} = \left[\frac{I_{\text{cis}}}{I_{\text{trans}}} \right]_{T_2} \exp - \left[\Delta H \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) / R \right]$$

Cette différence d'énergie pour la conversion cis-trans a été évaluée aux environs de 2200 cal mole⁻¹ par DURIG et HANNUN. SHIMANOUCI (94) a montré que pour la méthyl éthyl cétone $\Delta H_{\text{gaz}} = \frac{1}{2} \Delta H_{\text{liquide}}$.

En prenant $\Delta H = 1100$ cal mole⁻¹ dans cette gamme de température, nous pouvons comparer le rapport $(I_{\text{c}}/I_{\text{t}})_{T_1} / (I_{\text{c}}/I_{\text{t}})_{T_2}$ obtenu par la relation de BERNSTEIN à celui mesuré sur les spectres.

$C_2O_2CL_2$ vapeur

Fig:48



$\frac{(I_c/I_t)_{333^\circ K}}{(I_c/I_t)_{373^\circ K}}$	mesuré	calculé
	0,97 ₁	0,98 ₃
$\frac{(I_c/I_t)_{333^\circ K}}{(I_c/I_t)_{353^\circ K}}$	0,98 ₅	0,99 ₁

Les résultats sont en bon accord et confirment notre interprétation de l'effet de température dû à l'existence de deux isomères dans la phase vapeur. A partir de nos résultats, nous ne sommes pas en mesure d'attribuer toutes les fréquences fondamentales de forme cis et trans ni de donner un pourcentage de chaque forme. Nous pouvons tout au plus estimer, qu'étant donné les faibles différences d'intensité des bandes, ce pourcentage doit être proche de 50 %.

La principale objection à l'existence de deux isomères venait de ce qu'il n'était pas possible d'attribuer suffisamment de bandes provenant des vibrations des formes cis et trans. Nous avons pu montrer que le chlorure d'oxalyle à l'état isolé existait sous deux formes. Nous expliquons la disparition des raies dans le spectre Raman après solidification et l'effet de température observé dans la phase vapeur. Les isomères cis et trans semblent exister en quantité égale. La situation est la même pour le glyoxal, DURIG (95) a conclu récemment à l'existence du cis glyoxal dans la phase vapeur. D'autres travaux en spectroscopie infrarouge seront nécessaires pour nous permettre de donner une nouvelle attribution pour la molécule libre.

V.4 - ANALYSES VIBRATIONNELLE ET ROTATIONNELLE DES TROIS ESPECES DEUTEREES DU FORMALDEHYDE (96).

La molécule de formaldéhyde a été l'objet de nombreuses études en spectrométrie infrarouge par SHIMANOUCI (97) et depuis 1968 par l'équipe de MORINO (98, 99, 100). DAVIDSON et ses collaborateurs (101) ont étudié

la variété monodeutérée par spectroscopie Raman et infrarouge en phase vapeur, mais n'ont pu obtenir le spectre de l'espèce do car un fond intense de fluorescence se superposait à la diffusion Raman.

Une étude récente par micro-onde de DANGOISSE (102) a souligné les insuffisances d'attribution des trois espèces et donné les constantes moléculaires.

Nous avons mesuré par spectroscopie Raman les trois espèces deutérées du formaldéhyde CH_2O (do), CHDO (d1), CD_2O (d2) en phase vapeur dans le but de préciser les attributions et d'accéder à certaines constantes rotationnelles.

4.1 - Spectres de vibration :

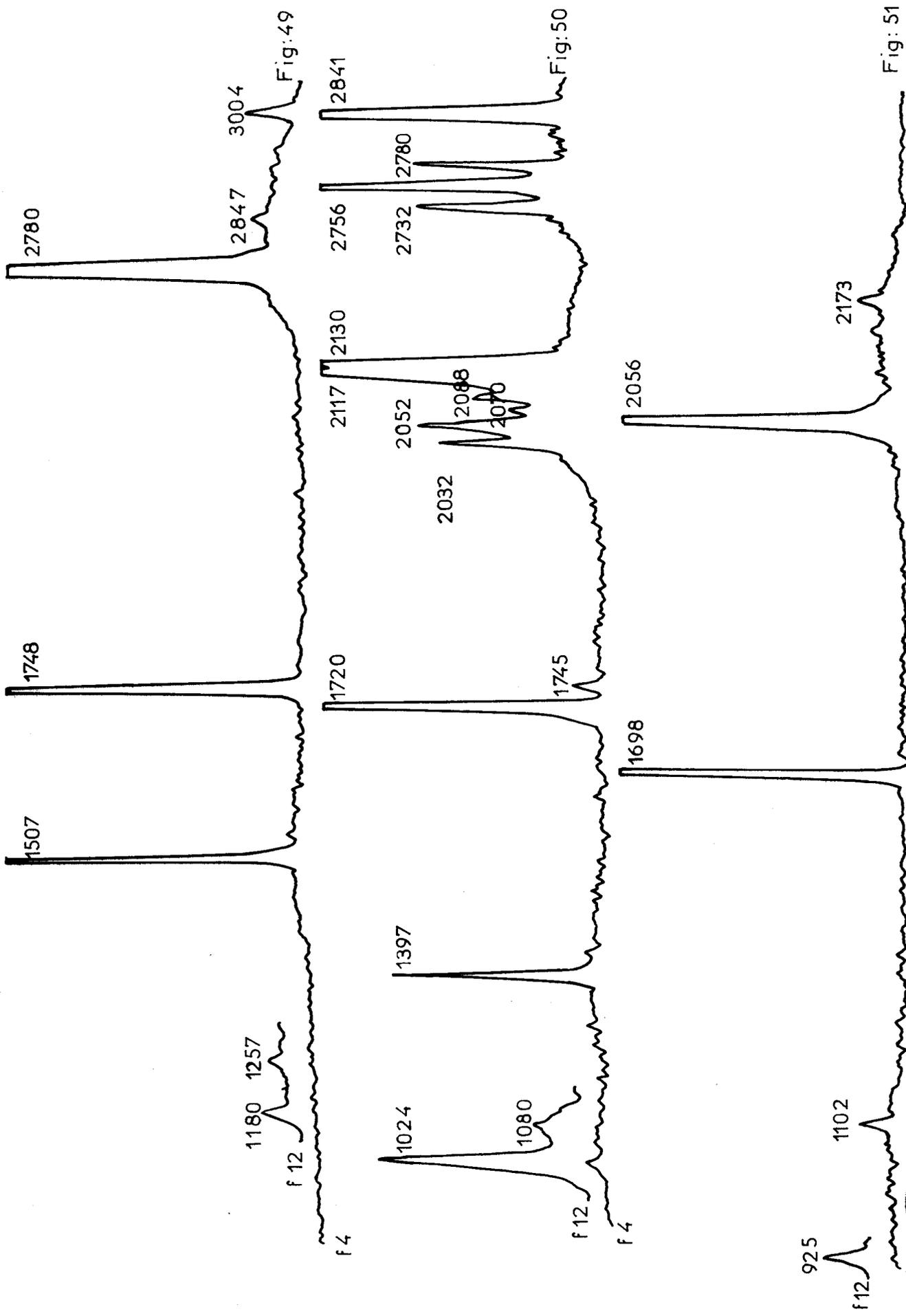
4.1.1 - H_2CO appartient au groupe de symétrie C_{2v} et présente 6 vibrations fondamentales 3 a_1 , 1 b_1 , 2 b_2 actives en Raman et en infrarouge. Les six vibrations ont été observées en infrarouge par BLAU et NIELSEN (103) et par YAMADA, NAKAGAWA, KUTCHISU et MORINO (99). En diffusion Raman, nous observons également les 6 vibrations (Fig. 49).

Les trois bandes intenses ν_1 , ν_2 , ν_3 , respectivement à 2780, 1748 et 1507 cm^{-1} (Tableau I) sont attribuées au mouvement d'élongation symétrique ($\nu_s \text{CH}_3$), au mouvement d'élongation du carbonyle ($\nu \text{C} = \text{O}$) et au mouvement de cisaillement symétrique dans le plan ($\delta_s \text{CH}_2$). La raie faible à 2847 cm^{-1} , ν_5 , correspond au mouvement d'élongation antisymétrique des 2 CH dans le plan ($\nu_a \text{CH}$). Celle à 3004 cm^{-1} est attribuée à la combinaison $\nu_2 + \nu_6$ en accord avec les observations de NIELSEN en infrarouge (103).

d_0	d_2	d_1
1180 ν_4 ($b_1, \gamma\text{CH}_2$)	925	1027 ν_5 ($a', \gamma\text{CHD}$)
1257 ν_6 ($b_2, \nu_a\text{CH}_2$)		1080 ν_6 ($a'', \delta_a\text{CHD}$)
1507 ν_3 ($a_1, \delta_s\text{CH}_2$)	1102	1397 ν_4 ($a', \delta_s\text{CHD}$)
		1720 ν_3 ($a', \nu\text{CO}$)
1748 ν_2 ($a_1, \nu\text{CO}$)	1698	
		1745 νCO d_0
2780 ν_1 ($a_1, \nu_s\text{CH}$)	2056	2032 2 ν_5
		2052 ν_1 d_2
2847 ν_5 ($b_2, \nu_a\text{CH}$)	2173	R.F. $\left\{ \begin{array}{l} 2117 \nu_2 \text{ (} a' \nu \text{CD)} \\ 2130 2 \nu_6 \end{array} \right.$
		R.F. $\left\{ \begin{array}{l} 2756 \nu_3 + \nu_5 \\ 2780 \nu_1 \text{ } d_0 \\ 2841 \nu_1 \text{ (} a' \nu \text{CH)} \end{array} \right.$
3004 $\nu_2 + \nu_6$		
		$\left. \begin{array}{l} 2070 \\ 2088 \\ 2732 \end{array} \right\} \text{ impuretés}$

TABLEAU I





BUS
LILLE

ν_4 et ν_6 à 1180 et 1257 cm^{-1} correspondent respectivement au mouvement de balancement hors du plan (γCH_2) et au mouvement de rotation dans le plan ($\delta_a\text{CH}_2$).

4.1.2 - D_2CO appartient au groupe C_{2v} et possède également 6 vibrations fondamentales dont on peut calculer les fréquences à partir de celles de H_2CO par la règle des produits de TELLER et REDLICH, en séparant hautes et basses fréquences pour chaque classe. Dans chaque sous-classe, ainsi définie, on écrit que le produit de toutes les racines de l'équation séculaire $|\text{GF}-\lambda\text{E}| = 0$ est égal au produit des matrices inverses de l'énergie cinétique G et de l'énergie potentielle $\text{F} = \pi_i \lambda_i = |\text{G}| \cdot |\text{F}|$. Pour chaque isotope, les matrices F ont le même déterminant d'où le rapport des produits des solutions λ_i .

$$\frac{\pi_i \lambda_i}{\pi_i \lambda_i^*} = \frac{|\text{G}|}{|\text{G}^*|} = \left[\frac{\pi_i \omega_i}{\pi_i \omega_i^*} \right]^2$$

TELLER et REDLICH ont explicité ce rapport en fonction des masses des différents atomes et des moments d'inertie. On calcule ce rapport, appelé rapport cinématique qui doit être inférieur au rapport des fréquences observées (rapport dynamique) puisque ν_i (fréquence observée) = ω_i (fréquence calculée, fréquence vraie) $(1 + \alpha_i)$ avec α_i constante d'anharmonicité, mais du même ordre de grandeur. Aussi, il est possible de vérifier l'attribution du spectre. Il est à noter que le calcul des constantes d'anharmonicité est aisé puisque nous disposons trois séries d'équations du type $\nu_i = \omega_i (1 + \alpha_i)$ où ν_i et ω_i sont connues.

Pour cette molécule, nous n'avons observé que 5 bandes $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ et ν_6 (Fig. 51) à 2056 cm^{-1} , 1698 cm^{-1} , 1102 cm^{-1} , 2173 cm^{-1} et 925 cm^{-1} (Tableau I). ν_5 est calculée à 984 cm^{-1} .

4.1.3 - HDCO appartient au groupe de symétrie Cs et possède 5 vibrations fondamentales symétriques par rapport au plan (a') et 1 vibration antisymétrique par rapport au plan (a''). Les 6 fondamentales sont actives en Raman et en infrarouge et nous les observons toutes (Fig. 50). D'autres raies apparaissent sur le spectre, elles sont dues à des traces de H₂CO et D₂CO dans HDCO et à des impuretés non identifiées dans ce mélange.

Les bandes fortes à 2841 (ν₁), 2117 (ν₂) et 1720 cm⁻¹ (ν₃) sont attribuées au mouvement d'élongation symétrique des groupements CH, CD et CO (Tableau I).

La bande de moyenne intensité à 1397 cm⁻¹ (ν₄) correspond au mouvement de cisaillement (δ_sCHO), la bande à 1027 cm⁻¹ (ν₅) au mouvement de balancement hors du plan (γCHO) et la bande à 1080 cm⁻¹ (ν₆) au mouvement de rotation dans le plan (δ_aCHD). Les autres bandes à 2130 et 2756 cm⁻¹ sont dues aux combinaisons 2 ν₆ et ν₃ + ν₅. Les intensités anormalement élevées de ces raies et leur glissement en fréquence suggèrent que nous sommes en présence de résonance de Fermi entre ν₂ et 2 ν₆ d'une part et entre ν₁ et ν₃ + ν₅ d'autre part. Nous avons corrigé les fréquences ν_i, ν_j en résonance de Fermi par la méthode de RAO (61) sous la forme donnée par LANGSETH et LORD (82).

$$\nu_i^{\circ} = \frac{\nu_i + \nu_j}{2} + \frac{\nu_i - \nu_j}{2} \frac{R - 1}{R + 1}$$

$$\nu_j^{\circ} = \frac{\nu_i + \nu_j}{2} - \frac{\nu_i - \nu_j}{2} \frac{R - 1}{R + 1}$$

avec $R = \frac{I_i}{I_j}$, I_i et I_j étant des intensités des deux composantes du doublet. Les fréquences non perturbées sont ν[°] = 2118,5 cm⁻¹, 2 ν[°] = 2128,5 cm⁻¹, ν[°] = 2838 cm⁻¹ et (ν₃ + ν₅)[°] = 2759 $\frac{2}{6}$ cm⁻¹.

4.2 - Spectres de rotation :

Pour des molécules très peu asymétriques, une formule approchée des niveaux d'énergie est donnée par HERZBERG (104).

$$F(J, K) = \bar{B} J(J + 1) + (A - \bar{B}) K^2 \text{ avec } \bar{B} = \frac{B + C}{2}$$

Les règles de sélection en Raman sont $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, \Delta K = 0, \pm 1, \pm 2$. L'étude des spectres de rotation permet donc d'accéder aux valeurs de $A - \bar{B}$ et de \bar{B} .

4.2.1 - H₂CO :

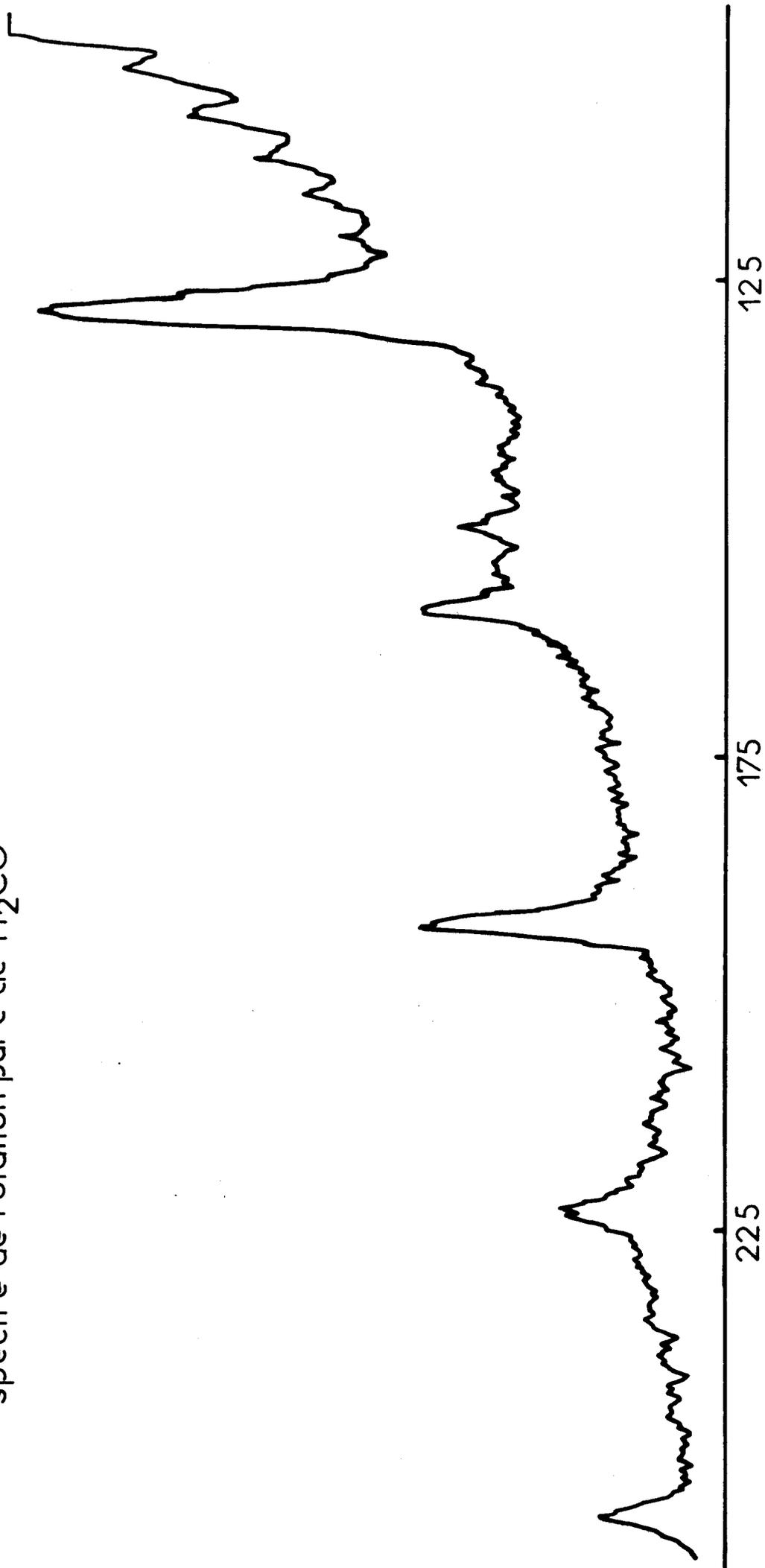
Les raies observées (Fig. 52) correspondent aux transitions $\Delta J = 0, \Delta K = 2$. La séparation des raies par rapport à l'excitatrice est de $4(A - \bar{B})(K + 1)$ ce qui correspond à un écart entre elles de $4(A - \bar{B})$. Le tableau II donne les fréquences des raies de rotation. L'écart moyen est de $32,6 \text{ cm}^{-1}$ ce qui donne une valeur de $8,15 \text{ cm}^{-1}$ pour $(A - \bar{B})$. Les intensités des raies sont dans le rapport 1/3 attendu (105).

Dans la région $100 \text{ à } 120 \text{ cm}^{-1}$, nous avons enregistré une autre série de raies de faibles intensités qui correspondent aux transitions $\Delta J = 2, \Delta K = 0$. L'écart moyen est de $4,42 \text{ cm}^{-1}$ ce qui donne une valeur de $1,105 \text{ cm}^{-1}$ pour \bar{B} , valeur comparable à celle de NAKAGAWA (98-100) et DANGOISSE (102). Les dernières raies forment avec les transitions $\Delta J = 1, \Delta K = 2$ un fond continu sur lequel sont observées les transitions $\Delta J = 0, \Delta K = 2$.

4.2.2 - D₂CO :

La séparation des raies de rotation (Tableau II) est de $14,6 \text{ cm}^{-1}$ d'où une valeur de $3,6 \text{ cm}^{-1}$ pour $(A - \bar{B})$.

spectre de rotation pure de H₂CO



BUS
LILLE

Fig: 52

$\text{H}_2\text{CO cm}^{-1}$ $\Delta J = 0 \quad \Delta K = 2$	$\text{H}_2\text{CO cm}^{-1}$ $\Delta J = 2 \quad \Delta K = 0$	HDCO cm^{-1} $\Delta J = 0 \quad \Delta K = 2$	$\text{D}_2\text{CO cm}^{-1}$ $\Delta J = 0 \quad \Delta K = 2$
128,5	103,5	130,7	63
161,5	107,7	154,1	76
		175,7	93,2
195	112,5	198,5	108,1
			120,7
225	116,8	220,1	138,0
258	121,2	241,6	149,4

TABLEAU II

	$\text{H}_2\text{CO cm}^{-1}$	HDCO cm^{-1}	$\text{D}_2\text{CO cm}^{-1}$
OKA	8,187	-	3,95
DANGOISSE	8,19	5,50	3,75
NAKAGAWA	8,19	-	-
BERNSTEIN	-	5,46	-
NOS VALEURS	8,15	5,50	3,60

TABLEAU III



spectre de rotation pure de HDCO

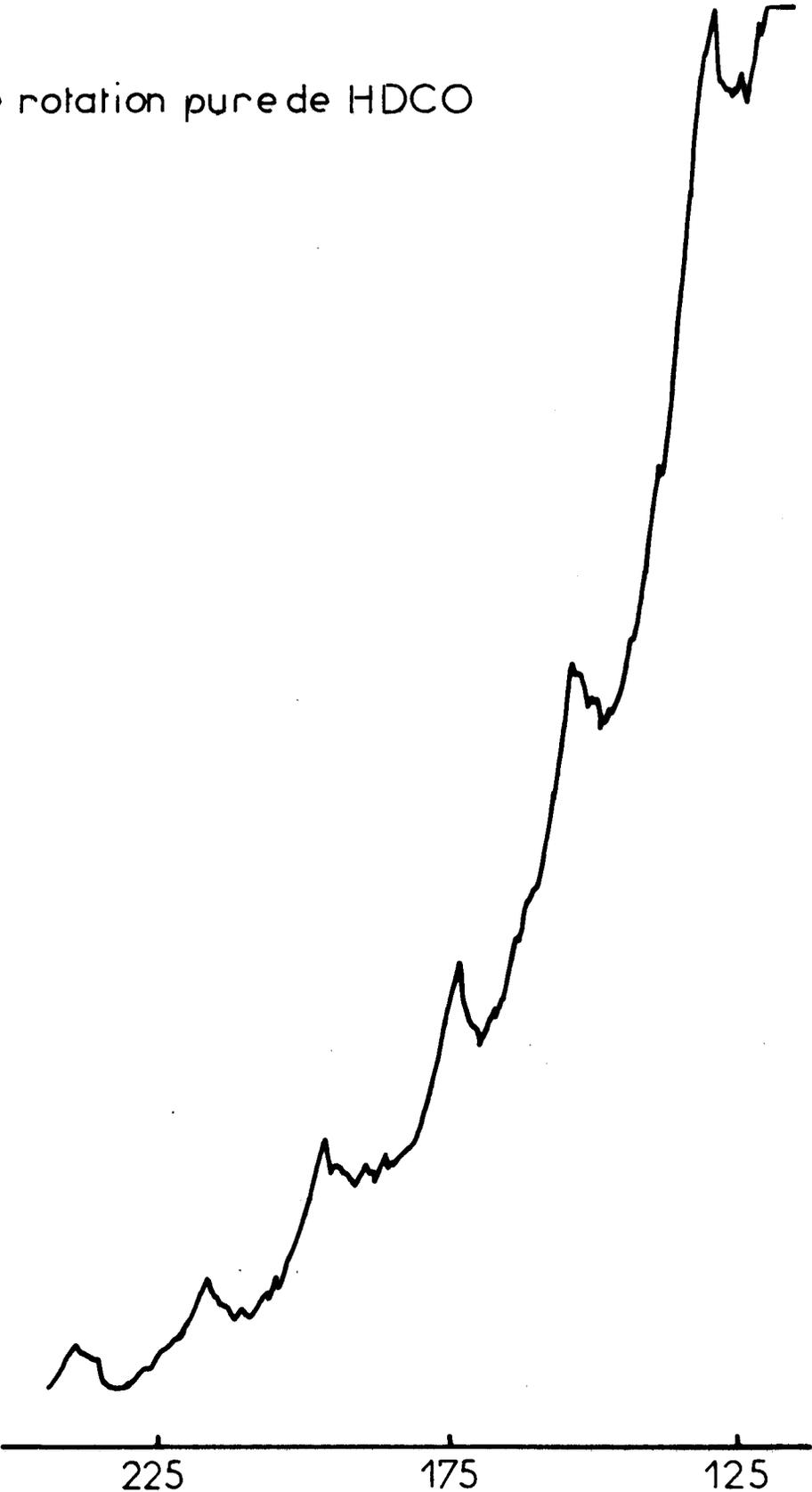


Fig: 53



4.2.3 - HDCO :

Les raies observées (Fig. 53) correspondent aux transitions $\Delta J = 0$, $\Delta K = 2$. L'écart entre les raies de rotation (Tableau II) est de 22 cm^{-1} ce qui correspond à une valeur de $(A - \bar{B})$ de $5,5 \text{ cm}^{-1}$. Les résultats obtenus (Tableau III) par diffusion Raman sont en bon accord avec les valeurs mesurées en micro-ondes par DANGOISSE (102). Notamment en ce qui concerne l'espèce d2, nos résultats sont plus proches de ceux de DANGOISSE que de ceux de OKA (106).

CONCLUSION :

La mesure des spectres de vibration des variétés deutérées du formaldéhyde nous a permis de mettre en évidence toutes les fondamentales même dans le cas des résonances de Fermi. L'étude des spectres de rotation constitue une vérification des nouveaux résultats obtenus en micro-ondes et un préambule à une étude en haute résolution du spectre de diffusion Raman de ces molécules.

Les techniques expérimentales utilisées pour l'enregistrement des spectres Raman à l'état vapeur des molécules étudiées dans ce chapitre sont décrites dans l'annexe III.

CHAPITRE IV

ETUDE PAR INTERFEROMETRIE DE PEROT-FABRY DES SPECTRES
DE ROTATION ET DE ROTATION-VIBRATION DE CO_2 , N_2O , $\text{B}_3\text{H}_6\text{N}_3$ ET $\text{C}_6\text{H}_3\text{D}_3$

IV.1 - METHODE INTERFEROMETRIQUE DE BARRET.

1.1 - Eléments du problème :

Il s'agit de déterminer avec précision par la méthode de Barret (107) l'écart entre les raies de rotation des gaz et de là les constantes rotationnelles.

Pour un spectre dont les raies sont régulièrement espacées en fréquence, la méthode interférométrique donne un interférogramme qui peut être interprété directement sans avoir à faire une transformation mathématique qui redonnerait le spectre d'origine. Si nous prenons la formule donnant l'intensité transmise (voir Annexe III), nous nous apercevons que la transmission est maximum pour ϕ (différence de phase) = $2 \Pi P$, P étant l'ordre d'interférence = $\frac{2\mu e \cos i}{\lambda}$. Pour une valeur donnée de e (épaisseur entre lames), le P.F. se comporte comme un filtre avec des fenêtres de transmission régulièrement espacées en fréquence. L'espacement en nombre d'onde $\Delta \bar{\nu}$ entre deux pics de transmission successifs est $\Delta \bar{\nu} = \frac{1}{2\mu e}$.

En faisant varier e , on peut amener $\Delta \bar{\nu}$ à être égal à l'espace entre deux raies d'un spectre périodique. Dans ces conditions, le P.F. transmet toutes les raies du spectre simultanément.

Si nous négligeons la distorsion centrifuge qui est en 10^{-6} par rapport aux constantes rotationnelles, la distribution en fréquence des raies spectrales est donnée par :

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 \pm 4 B \left(J + \frac{3}{2} \right)$$

B étant la constante rotationnelle en cm^{-1}

J le nombre quantique de rotation.

La figure 54 a. représente schématiquement un spectre de rotation, l'espace entre les raies est de $4 B$, la figure 54 b. donne la transmission du P.F. pour un écart donné entre les lames ; les pics de transmission sont d'intensité égale et régulièrement espacés. Si l'épaisseur du P.F. est ajustée de telle manière que $\Delta\bar{\nu} = 4 B = \frac{1}{2\mu e}$ il y a alors coïncidence exacte entre les fenêtres de transmission du P.F. et les raies de rotation. Toutes les raies de rotation sont transmises simultanément et la raie Rayleigh est bloquée car elle tombe entre 2 pics de transmission. Si la séparation des lames varie de $\frac{1}{4\mu\nu_0}$ la raie Rayleigh est transmise et les raies Raman sont alors bloquées.

Par exemple, pour $\lambda_0 = 5000 \text{ \AA}$, cette transmission de l'une ou l'autre raie se produit pour une variation d'écart de 1250 \AA . La figure 54 c. montre l'interférogramme obtenu en balayant continuellement le P.F. près de la valeur $e = \frac{1}{8\mu B}$.

L'intensité des raies Raman est maximum pour une coïncidence exacte entre les raies Raman et les fenêtres de transmission. Pour un léger écart de part et d'autre de cette valeur, la coïncidence n'est plus exacte et l'intensité des raies Raman transmise par le P.F. diminue.

Remarque :

La précision de la mesure dépend de la somme des intensités des raies transmises simultanément, c'est-à-dire du nombre d'ordres que le spectromètre peut recevoir. Il est donc nécessaire d'une part que sa bande passante, c'est-à-dire la largeur du domaine spectral isolé par les fentes soit suffisamment large et d'autre part, que le balayage soit mécanique car le balayage par pression n'assure que quelques ordres.

Lorsque nous avons le maximum d'intensité des raies Raman, nous calibrons le P.F. avec 3 longueurs d'onde (4880, 4965, 5145 \AA). En uti-

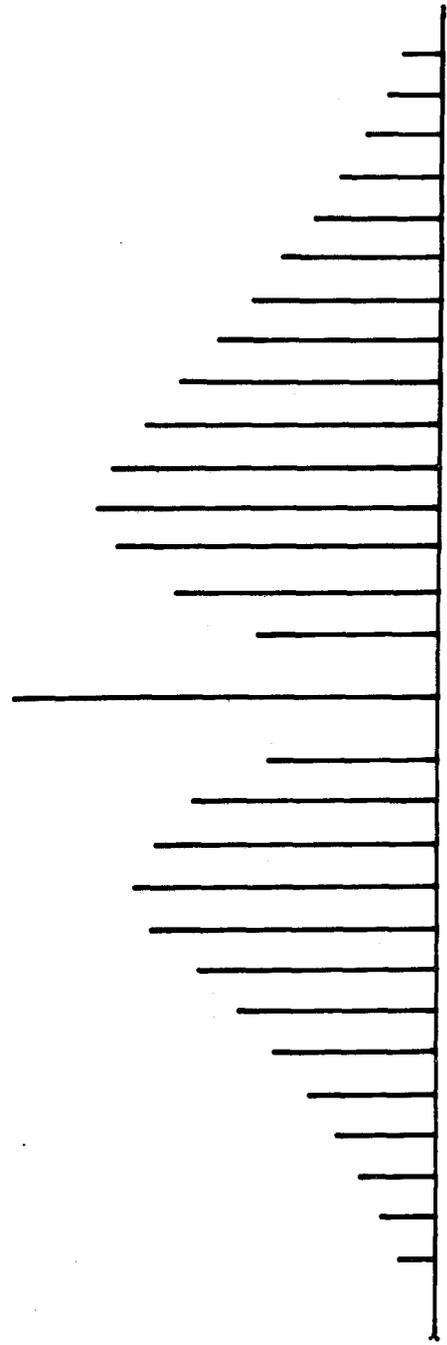


Fig: 54 a

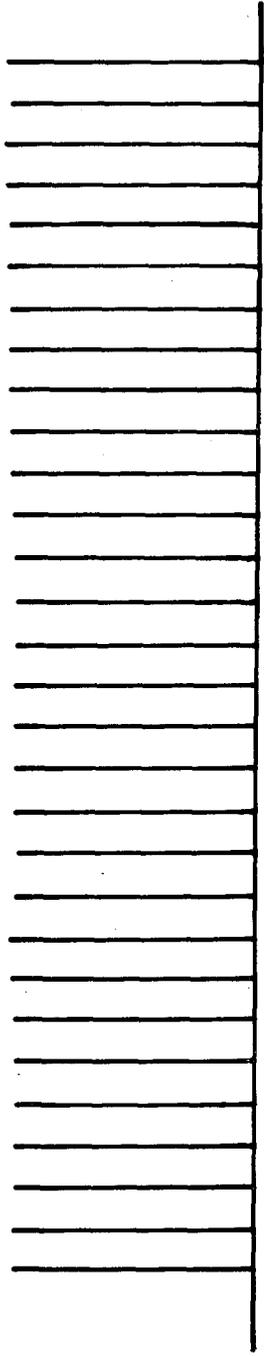


Fig: 54 b

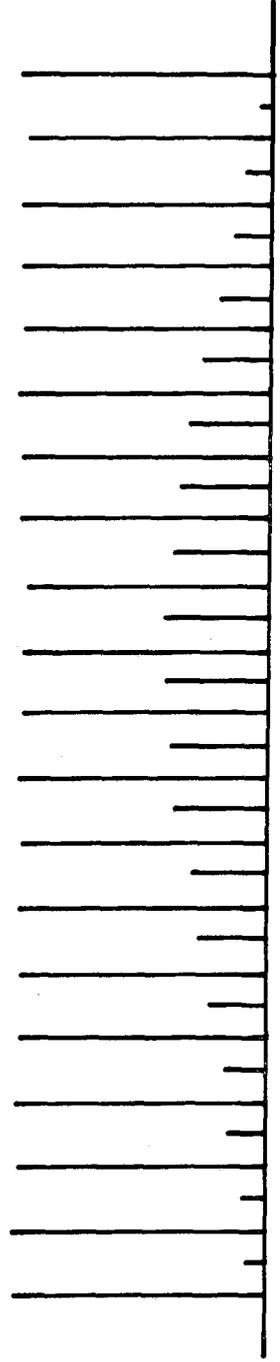


Fig: 54 c

lisant la méthode des excédents fractionnaires, nous déterminons exactement l'épaisseur de l'étalon et de là B, puisque $B = \frac{1}{8\mu e}$.

1.2 - Description du montage utilisé (108):

La figure 55 donne la disposition générale du montage. La lentille L.1 conjugue la trace du faisceau laser dans la cuve avec le diaphragme D.1 qui limite la lumière parasite.

La lentille L.2 dont le foyer se trouve au centre du diaphragme D.1 projette un faisceau de rayons parallèles sur les lames de l'étalon. La lentille L.3 fait l'image des anneaux sur le trou analyseur D.2 disposé à la place de la fente d'entrée d'un double monochromateur. Ce dernier placé en série avec le P.F. permet d'isoler un domaine spectral déterminé. Un calcul simple (109) permet de voir que généralement la luminosité du spectromètre de Pérot-Fabry n'est pas atténuée par celle du monochromateur.

- Mécanisme de balayage :

Une des lames étant fixe, le balayage en fréquence est assuré par une céramique piézoélectrique qui prend appui sur la monture de la seconde lame montée sur un chariot mobile.

Le chariot est constitué par deux plateaux (100 x 150) en acier, entre lesquels sont placées trois billes calibrées. Les chemins de roulement sont un V et un plan rectifiés au micron par la Société T. L. C. (Fig. 56).

Chaque lame d'un diamètre de 70 mm et d'épaisseur 25 mm est encastrée dans un cylindre fixé à un flasque circulaire par 3 ressorts plats (Fig. 57), 3 butées différentielles permettent le réglage du parallélisme des lames, ces butées permettent des déplacements du $\frac{1}{10} \mu$. La



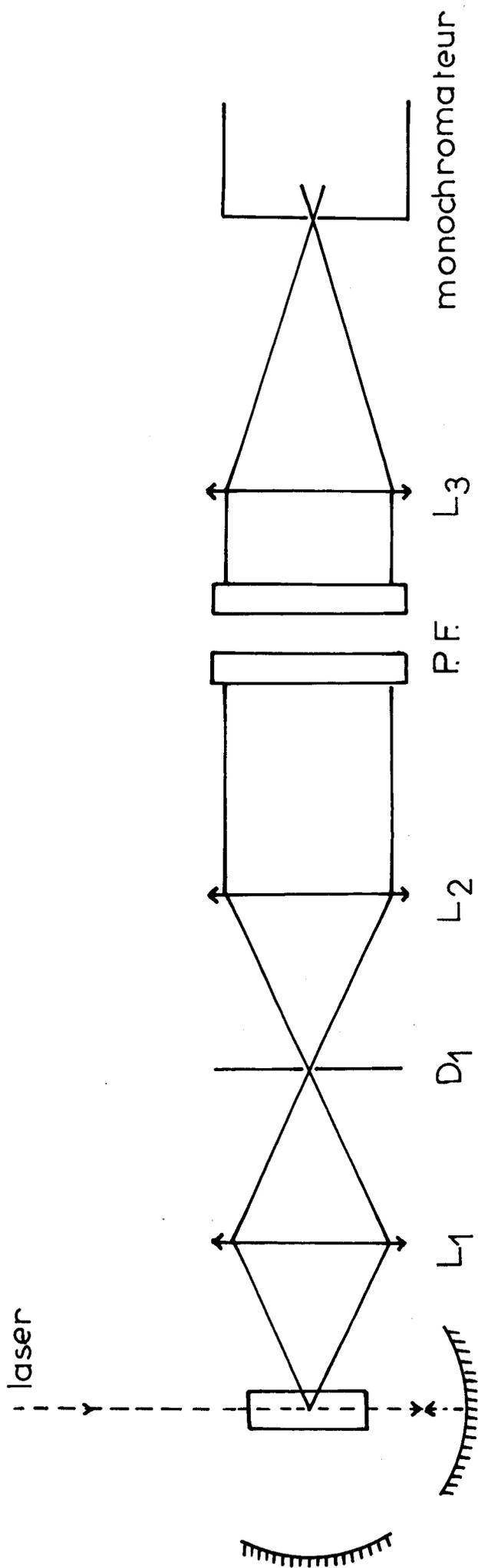
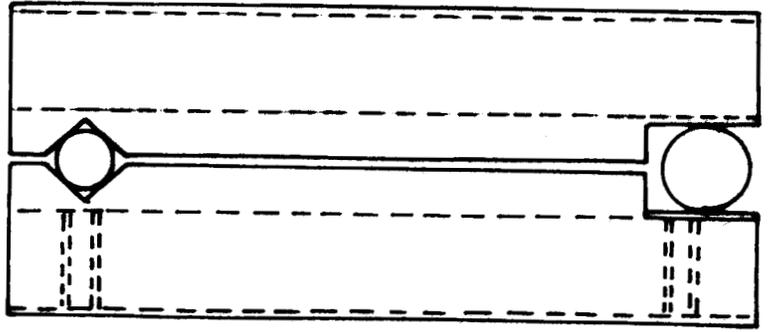


Fig: 55



V de guidage à bille

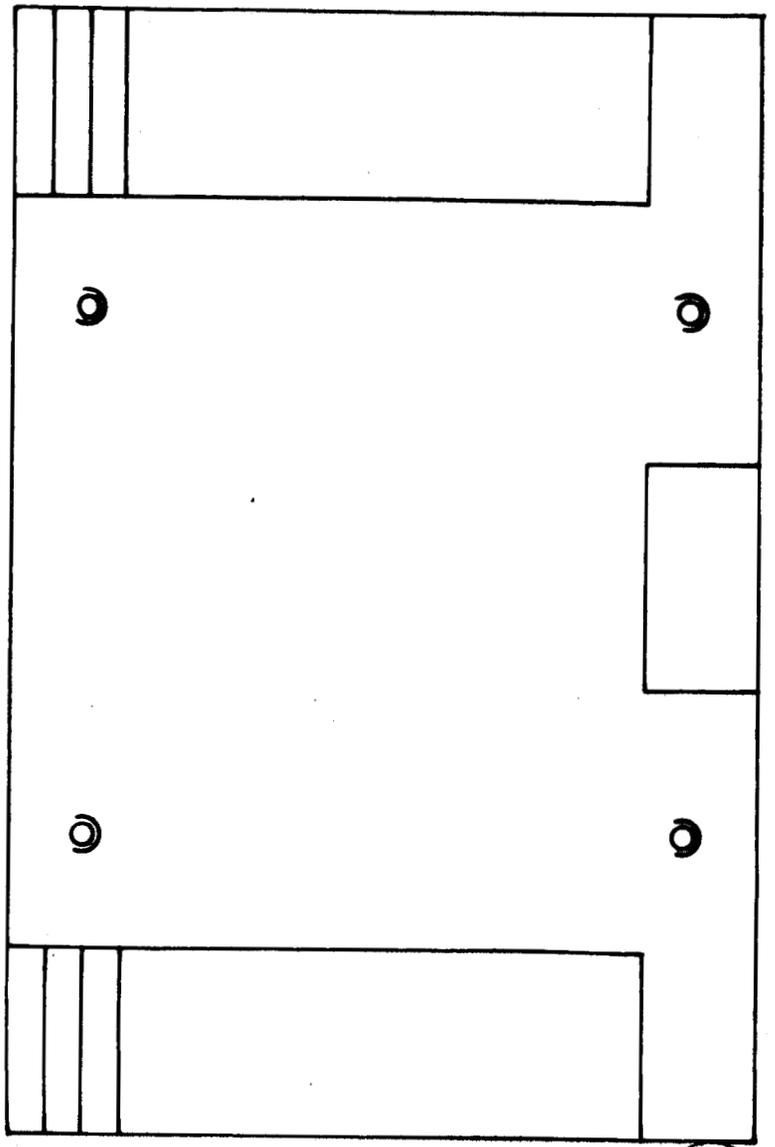
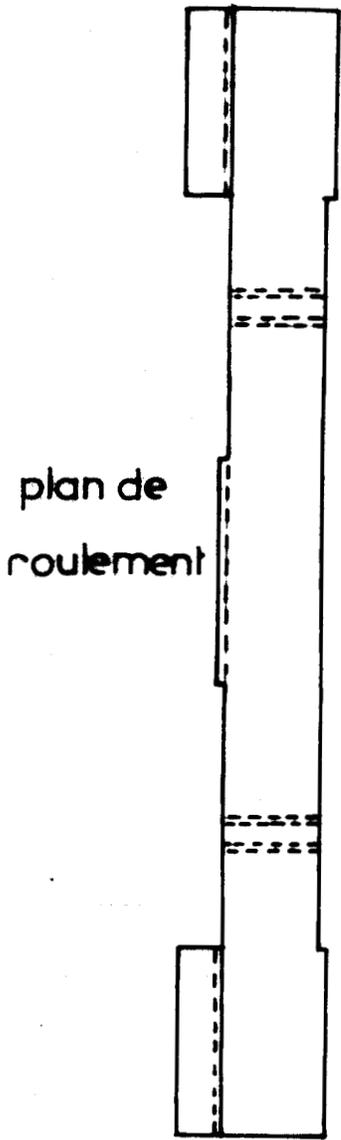


schéma de la glissière à billes

Fig: 56



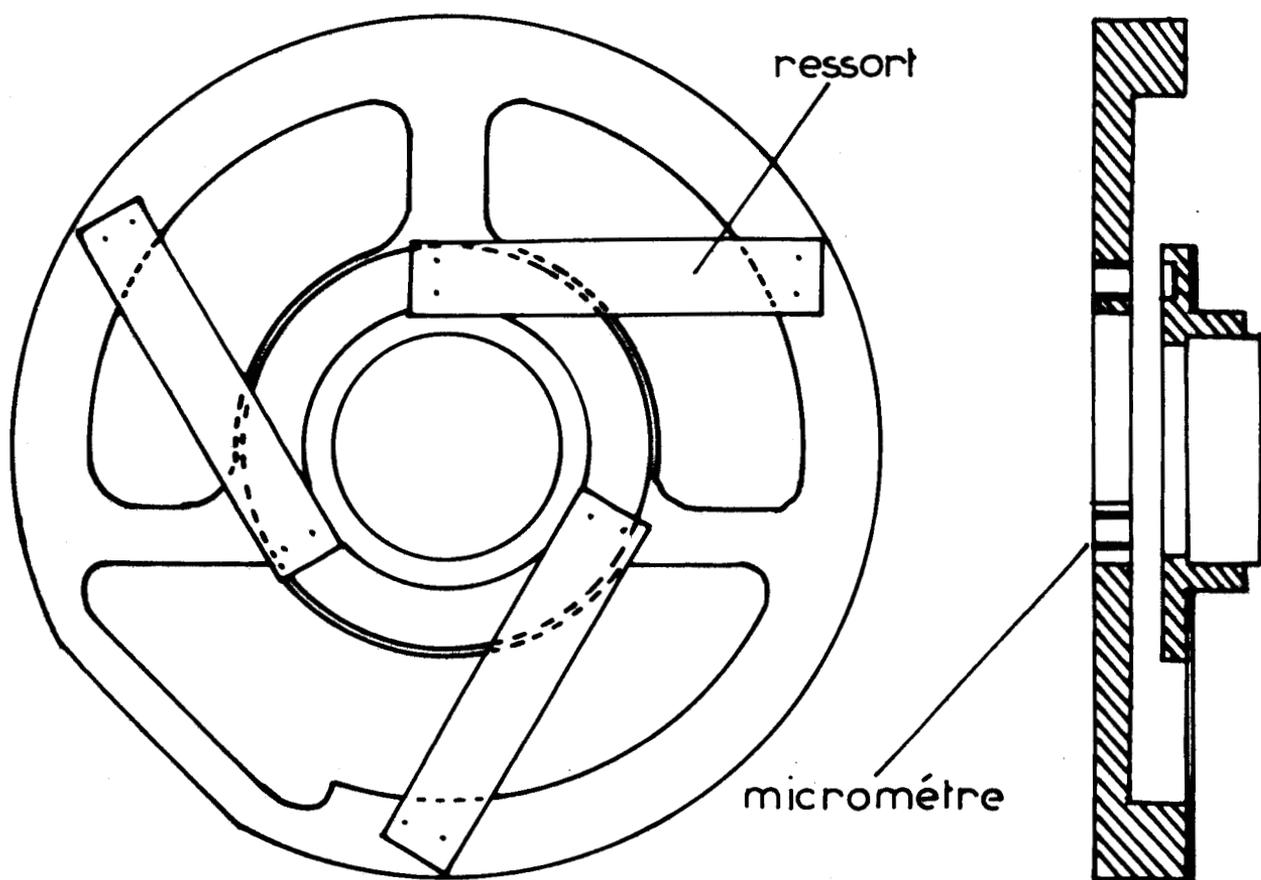


schéma du porte lame

Fig: 57

platine est équipée de 2 céramiques piézoélectriques (Spectra Physics) montées tête bêche. La première (Modèle 48) solidaire du porte lame fixe a une dilatation maximum de 700μ sous une tension de + 700 V. La figure 58 donne le déplacement en charge en fonction de la tension. La seconde (Modèle 44) n'a qu'un déplacement de 8μ et n'est utilisée que pour l'étude des structures fines. Un palmer monté en série avec cette dernière permet d'ajuster grossièrement l'épaisseur des lames.

Avec ce système, il est possible de déplacer le miroir M.2 sur une distance de 25 mm. Le balayage de l'appareil est continu. La céramique est alimentée par une tension continue fournie par une alimentation stabilisée C. R. C. commandée par un potentiomètre 10 tours. Ce dernier est entraîné par un moteur pas à pas (Fig. 59).

Les lames ont un pouvoir réflecteur de 90 % ce qui devrait leur conférer une finesse réflectrice d'environ 30. En réalité, les mesures effectuées sur des enregistrements de la raie 5145 \AA montrent que la finesse effective n'est que de 14.

IV.2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Nous avons choisi pour tester l'appareil d'enregistrer les interférogrammes de rotation de CO_2 et N_2O car les constantes rotationnelles sont connues avec précision par les travaux en micro-ondes.

2.1 - Interférogramme de la bande de rotation pure de CO_2 :

La figure 60 montre l'interférogramme de CO_2 obtenu à différents moments de balayage. Cet interférogramme a été engendré en déplaçant le miroir M.2 d'une distance de 0,038 mm ce qui correspond à 150 ordres

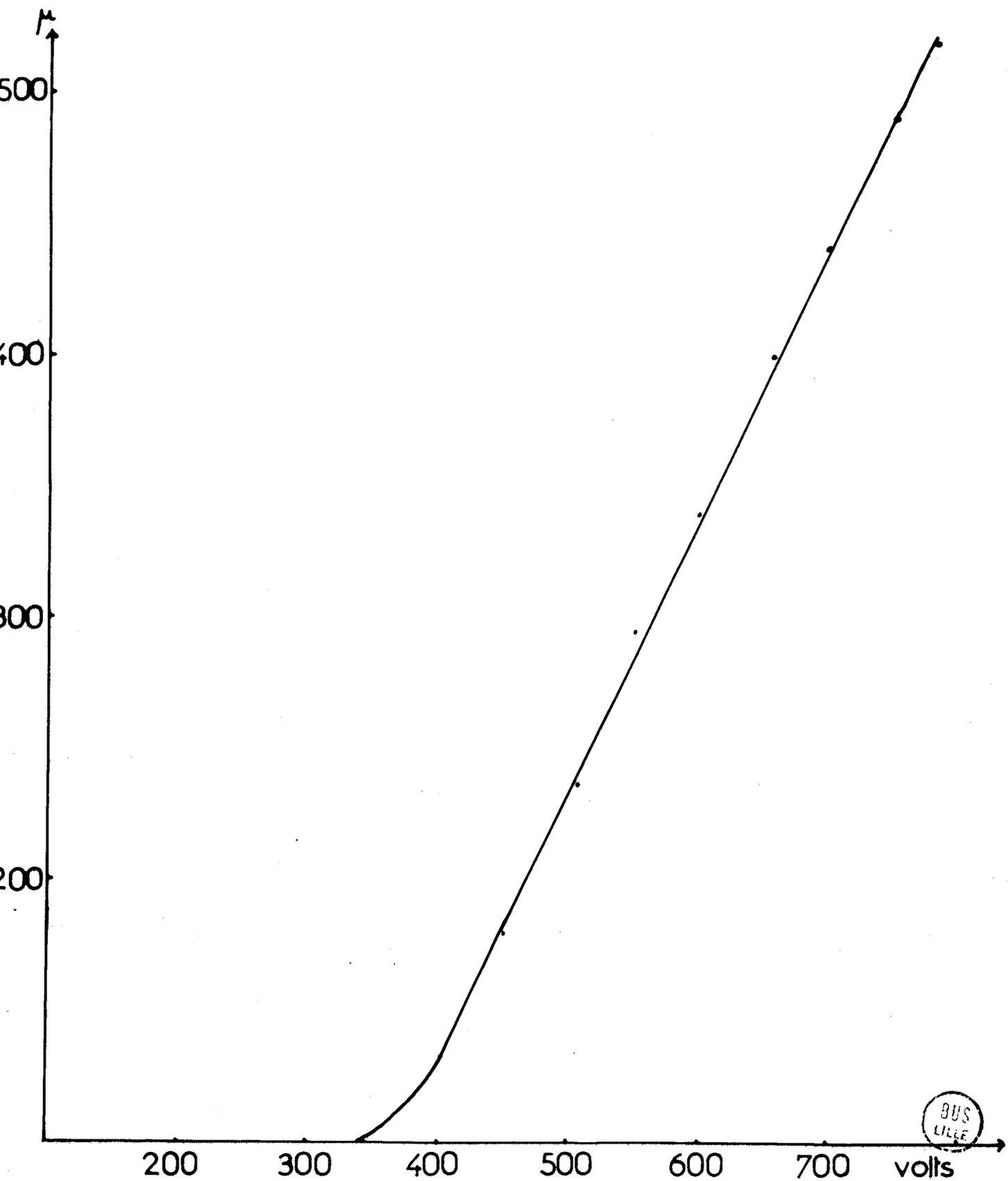


Fig: 58

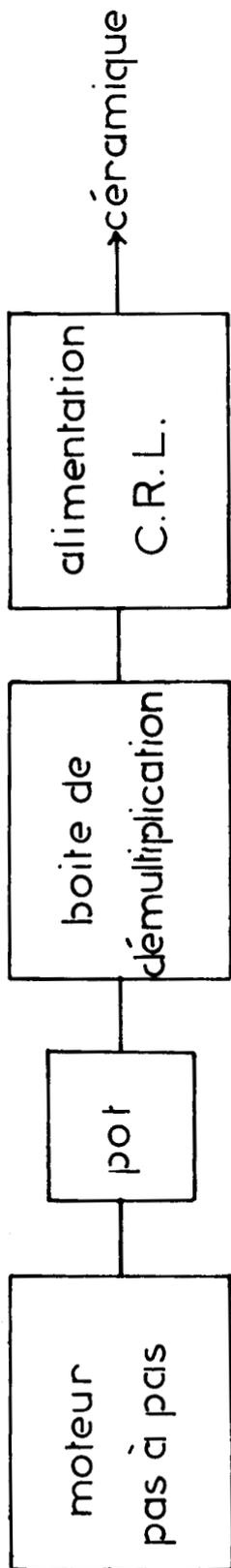


Fig:59

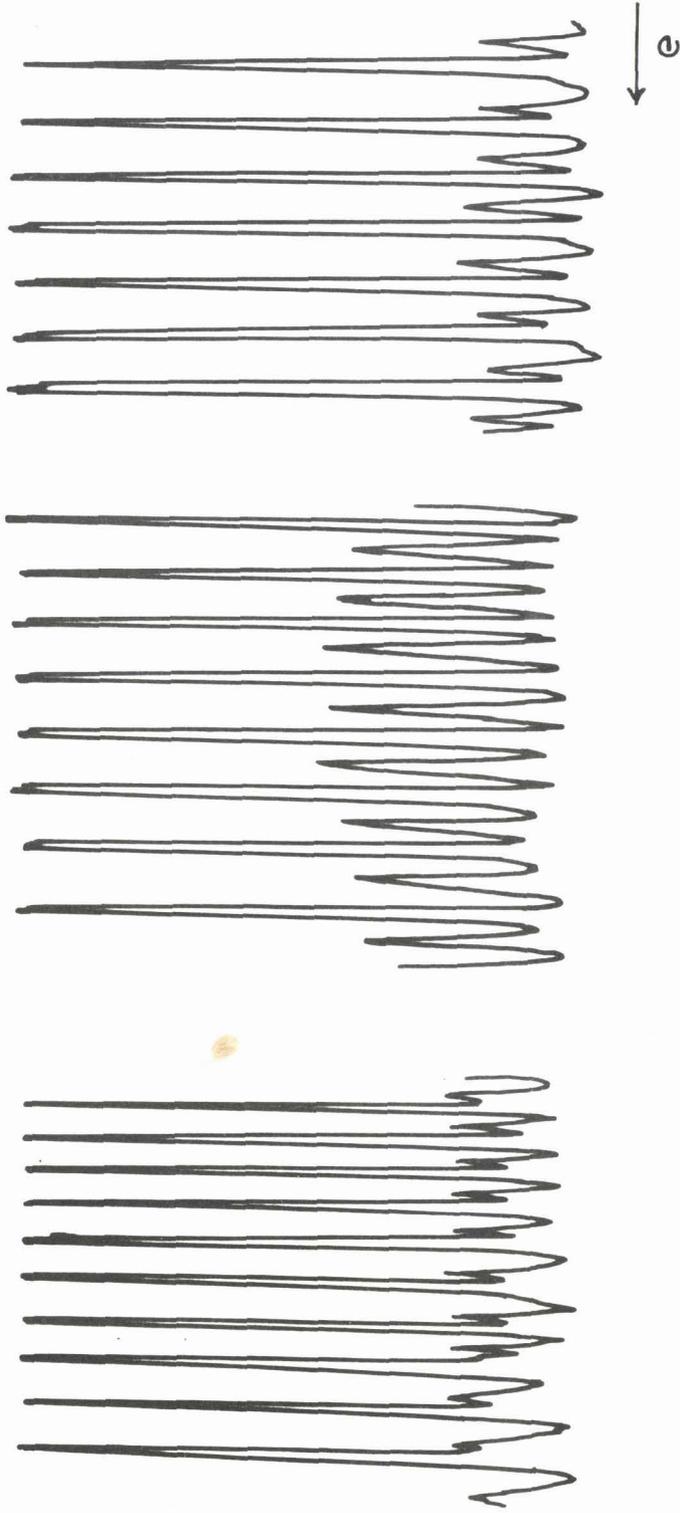


Fig: 60

interférogramme du spectre de rotation pure de CO₂
à différentes étapes du balayage

environ. L'épaisseur entre lames au départ était de 1,55 mm. Les raies d'intensité à peu près constantes sont dues à la lumière Rayleigh. En alternance avec ces raies, apparaissent les raies de rotation de CO_2 .

Remarque :

Le fait que la raie Rayleigh réapparait dans le spectre n'est pas gênant car elle nous permet de vérifier la stabilité du Pérot-Fabry durant le balayage.

Au voisinage du maximum d'intensité des raies de rotation $\Delta\bar{\nu} = 4 B$ et chaque raie Raman est la somme de toutes les raies individuelles du spectre.

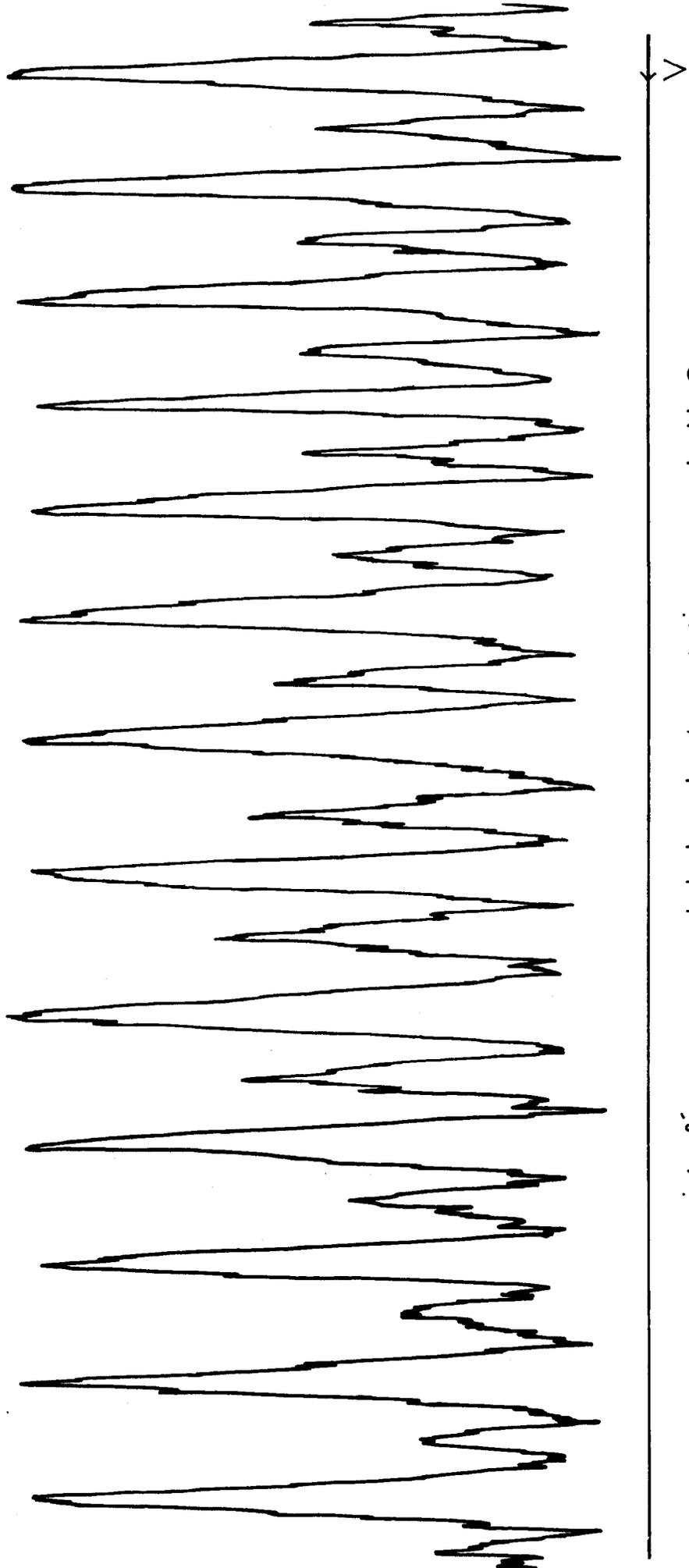
Lorsque nous nous trouvons au maximum d'intensité, nous pouvons tirer directement B de l'interférogramme.

Nous avons défini $B = \frac{1}{8\mu e_m}$ ou e_m est l'épaisseur du P.F. au maximum d'intensité. En utilisant la méthode des excédents fractionnaires, nous déterminons exactement l'espace entre les lames qui est de 1,5884 mm, ce qui correspond à un ordre d'interférence de 6176 ± 1 . La valeur de B obtenue à partir de l'équation précédente est $0,3947 \text{ cm}^{-1}$ en bon accord avec la valeur donnée par HERZBERG (105) $0,3937 \text{ cm}^{-1}$.

2.2 - Interférogramme de la bande de rotation pure de N_2O :

La valeur de B obtenue par des études en micro-onde (110-111) est $B = 12561,66 \text{ MHz} = 0,41902 \text{ cm}^{-1}$.

Celle obtenue par BARRET est de $0,41871 \pm 0,00003 \text{ cm}^{-1}$. La valeur donnée par notre interférogramme (Fig. 61) est de $0,41849 \text{ cm}^{-1}$ correspondant à un écart entre lames de 0,29869 cm et un ordre d'interférences de 12241 ± 1 .



interférogramme de la bande de rotation pure de N_2O

Fig: 61



2.3 - Interférogramme de la bande de rotation-vibration ν_1
(1285 cm^{-1}) de N_2O :

La figure 62 montre l'enregistrement de la bande ν_1 par la méthode classique, on aperçoit nettement les épaulements de part et d'autre de cette raie qui sont les contours non résolus des raies de rotation-vibration. Nous avons calé le spectromètre sur la partie droite de la bande. Les raies d'intensité égale correspondent à la vibration fondamentale qui n'est pas complètement éliminée.

La figure 63 montre l'interférogramme obtenu. L'épaisseur mesurée après calibration est de 0,29963 cm, ce qui correspond à un B_v de 0,41717 \pm 0,00003 cm^{-1} .

2.4 - Etude à haute résolution de la bande E'' (275 cm^{-1}) du borazène $\text{B}_3\text{H}_6\text{N}_3$:

La structure de la molécule de borazène a été étudiée par diffraction électronique par S.H. BAUER (112) qui confirme la symétrie D_{3h} . Tous les angles de liaison ont été calculés égaux à 120° et la longueur de liaison B-N a pour valeur 1,44 Å, celles de NH et BH valent respectivement 1,02 et 1,2 Å. Le dénombrement des modes normaux de vibration est $4 A'_1 + 3 A'_2 + 7 E' + 3 E'' + 3 A''_2$.

Sur les 20 vibrations fondamentales de la molécule, 7 (d'espèce E') sont actives en Raman et en Infrarouge, 7 (d'espèces E'' et A'_1) sont actives en Raman et inactives en Infrarouge, 3 (d'espèce A''_2) sont inactives en Raman et actives en Infrarouge et 3 (d'espèce A'_2) sont inactives à la fois en Raman et en Infrarouge.

bande ν_1 de N_2O

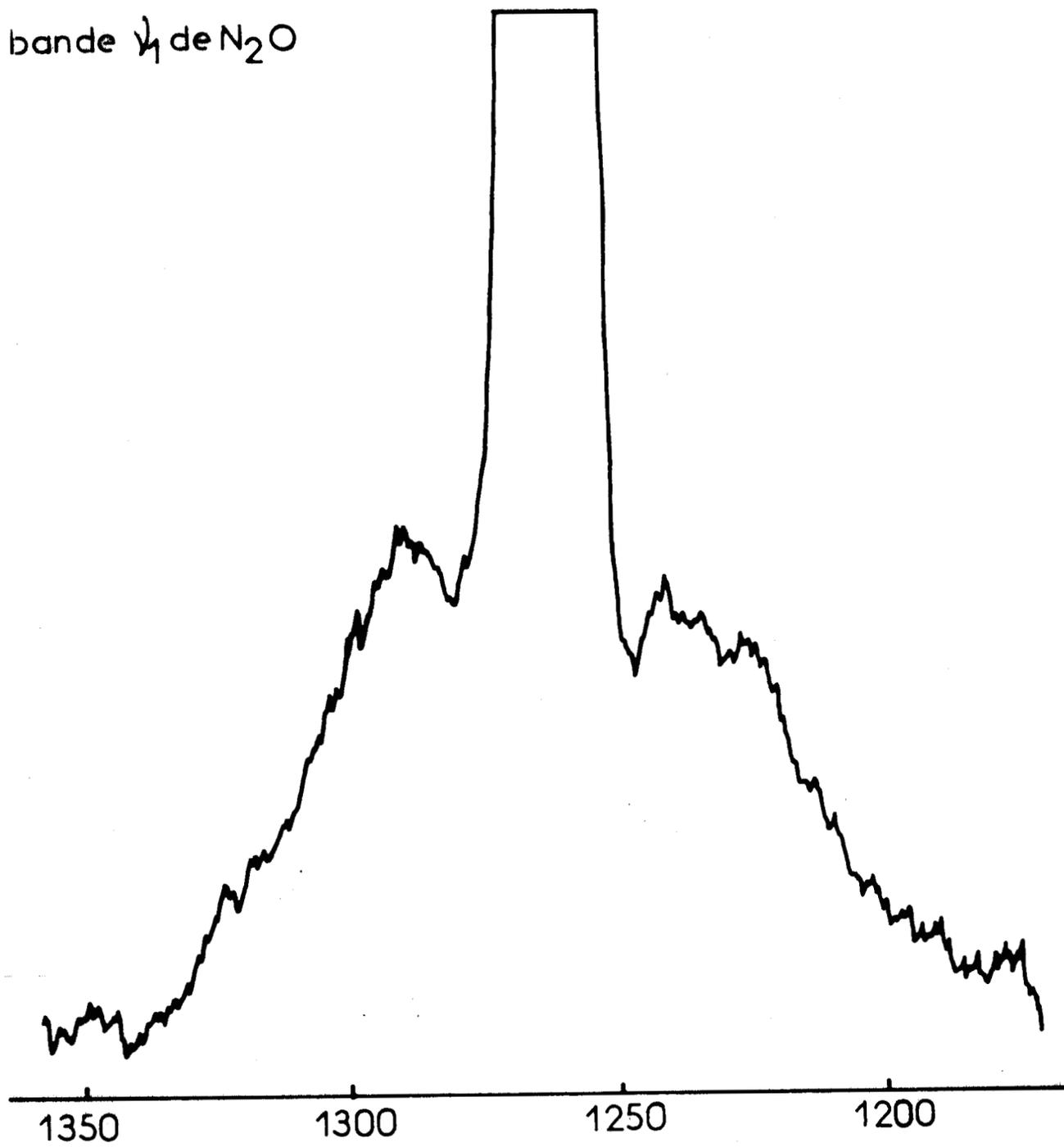
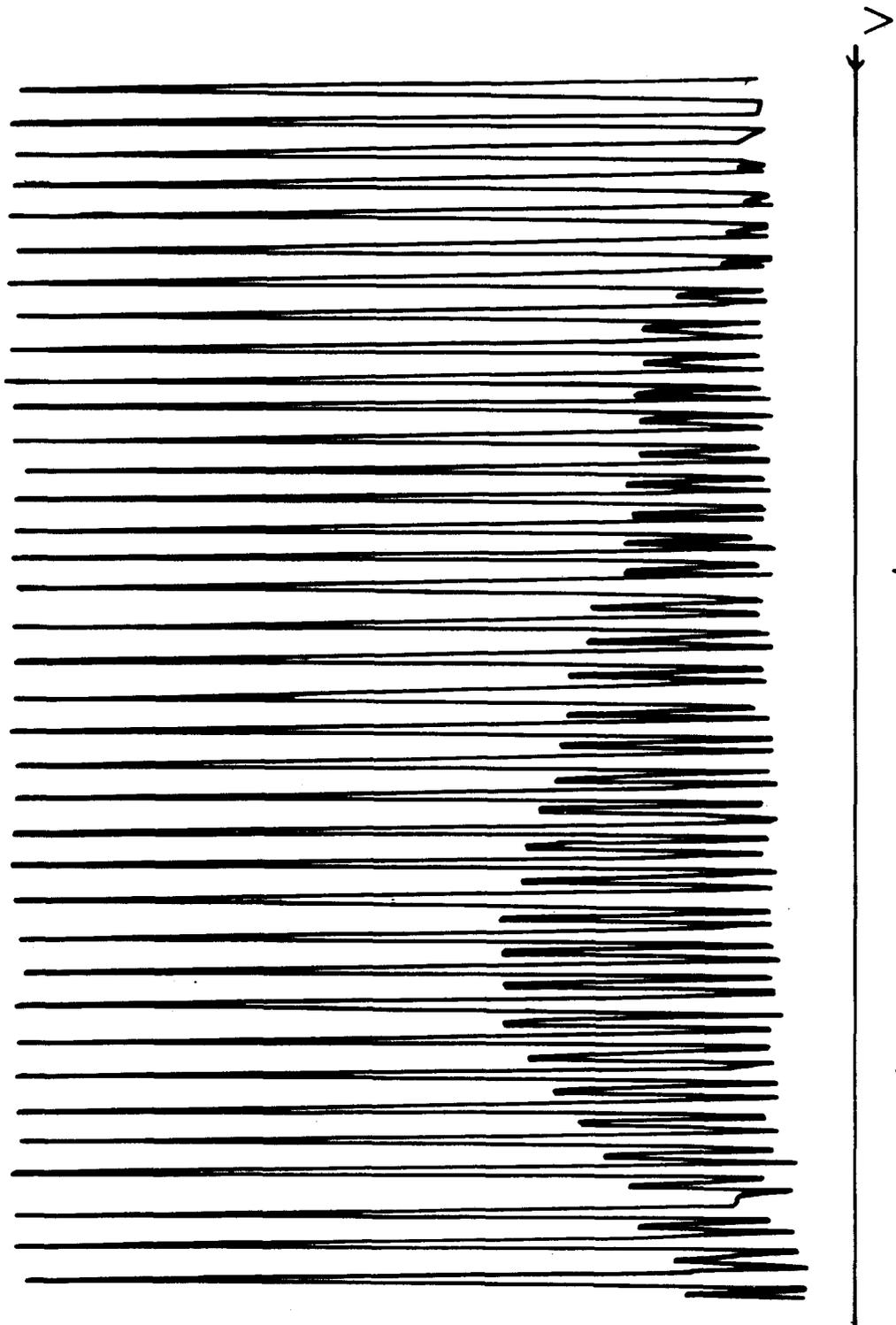


Fig: 62





interférogramme de la bande ν_1 de N_2O

Fig: 63



Cette molécule cyclique a été étudiée en Spectrométrie Raman en phase liquide par B.L. CRAWFORD et J.T. EDSALL (113) et plus récemment en Infrarouge et Raman par NIEDENZU (114).

Les valeurs des angles et des longueurs de liaison ont été introduites dans un programme Inertie mis au point par FLEURY et TABACIK, et utilisé par VERGOTEN pour calculer les moments principaux d'inertie et les constantes rotationnelles (115).

La molécule est une toupie symétrique aplatie $I_c = 2 I_A = 2 I_B$

$$A = B = 0,1740 \text{ cm}^{-1} \quad C = 0,087 \text{ cm}^{-1}$$

Les paramètres d'asymétrie sont les suivants :

Ro (A)	Ro (C)	Ro	beta (po)	beta (ob)	beta	kapa
1,000	0,5	500	0,0	- 0,5	- 0,5	1,000

A notre connaissance, aucune étude à l'état vapeur n'a été faite par spectrométrie Raman. Nous avons donc procédé à l'enregistrement de cette phase (Fig. 64) et mis en évidence les contours de deux bandes E'' 274 et 785 cm^{-1} inactives en Infrarouge. Les fréquences et l'attribution figurent au Tableau I. Le contour des bandes permet d'accéder à la valeur de la constante de Coriolis à l'aide du programme de MASRI (116). Dans ce programme, il était nécessaire de connaître les constantes rotationnelles (données par le programme Inertie) et les poids statistiques des transitions provenant des niveaux fondamentaux avec $K = 3 p$ ($p = 1, 2, 3$) $K = 3 p \pm 1$, $K = 0$, J impair et $K = 0$, J pair. Pour obtenir les poids statistiques de $B_3H_6N_3$, nous nous sommes servis de la méthode de WILSON (117).

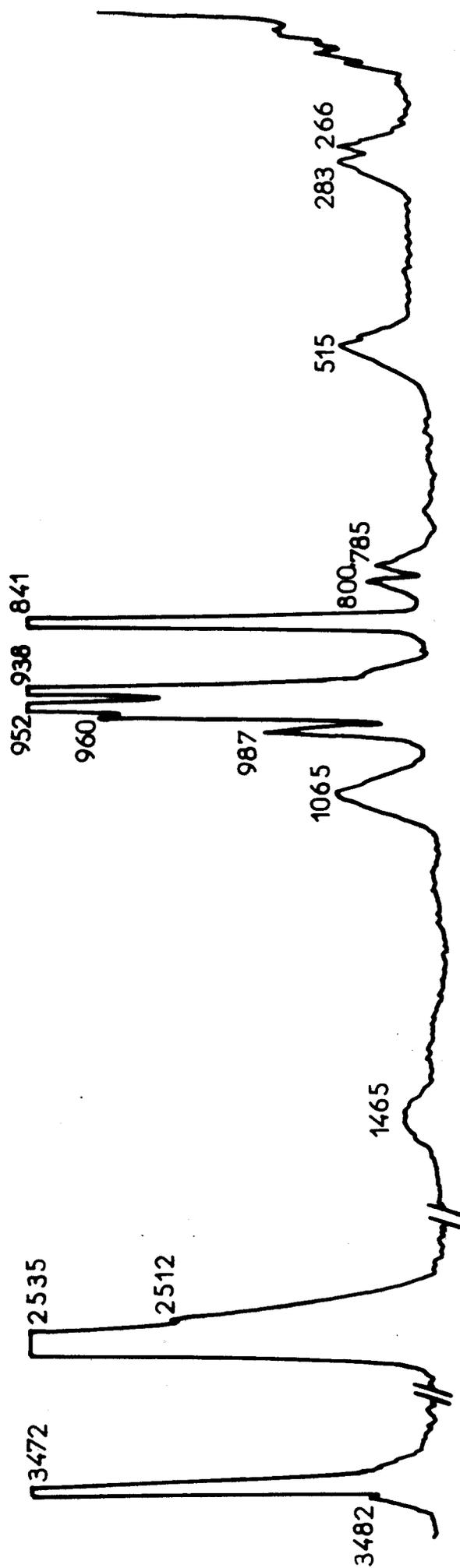


Fig:64

spectre de vibration de $B_3H_6N_3$

	Fréquences observées	Fréquences calculées (114)	Attribution
A' 1	ν_1 3472	3486	ν_s NH
	ν_2 2535	2520	ν_s BH
	ν_3 938	946	ν_s BN (cycle)
	ν_4 849	855	δ_s BN (cycle)
E'	ν_{11} 3482	3485	ν_{as} NH
	ν_{12} 2512	2519	ν_{as} BH
	ν_{13} 1465	1463	ν_{as} BN (cycle)
	ν_{14} - -		ν_{as} BN (cycle)
	ν_{15} 1065	1105	δ BH
	ν_{16} 987	987	δ NH
	ν_{17} 515	518	δ BN (cycle)
E''	ν_{18} 960	942	γ BH
	ν_{19} 785-800	770	γ NH
	ν_{20} 266-283	285	γ BH (cycle)
	952	Effet isotopique de ν_3 B ¹⁰	

Tableau I



Nous nous sommes intéressés particulièrement à la bande E'' située à 274 cm^{-1} (Fig. 65). Nous avons simulé par ordinateur le contour de cette bande en faisant varier la constante ζ de Coriolis de 0,05 en 0,05 de -1 à +1 jusqu'à ce que la bande calculée coïncide avec la bande observée. La valeur de la constante de Coriolis déterminée par cette méthode est de $0,4 \pm 0,05$ pour un $\Delta\nu_{P-R}$ de 17 cm^{-1} . Ensuite, par la méthode interférométrique, nous avons résolu cette bande qui présente deux maximums P_{Q_K} et R_{Q_K} .

Les règles de sélection pour les bandes E'' d'une toupie symétrique sont $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$, $\Delta K = \pm 1$ correspondant aux éléments de matrice du tenseur de polarisabilité $(\alpha_{yz}, \alpha_{zx})$.

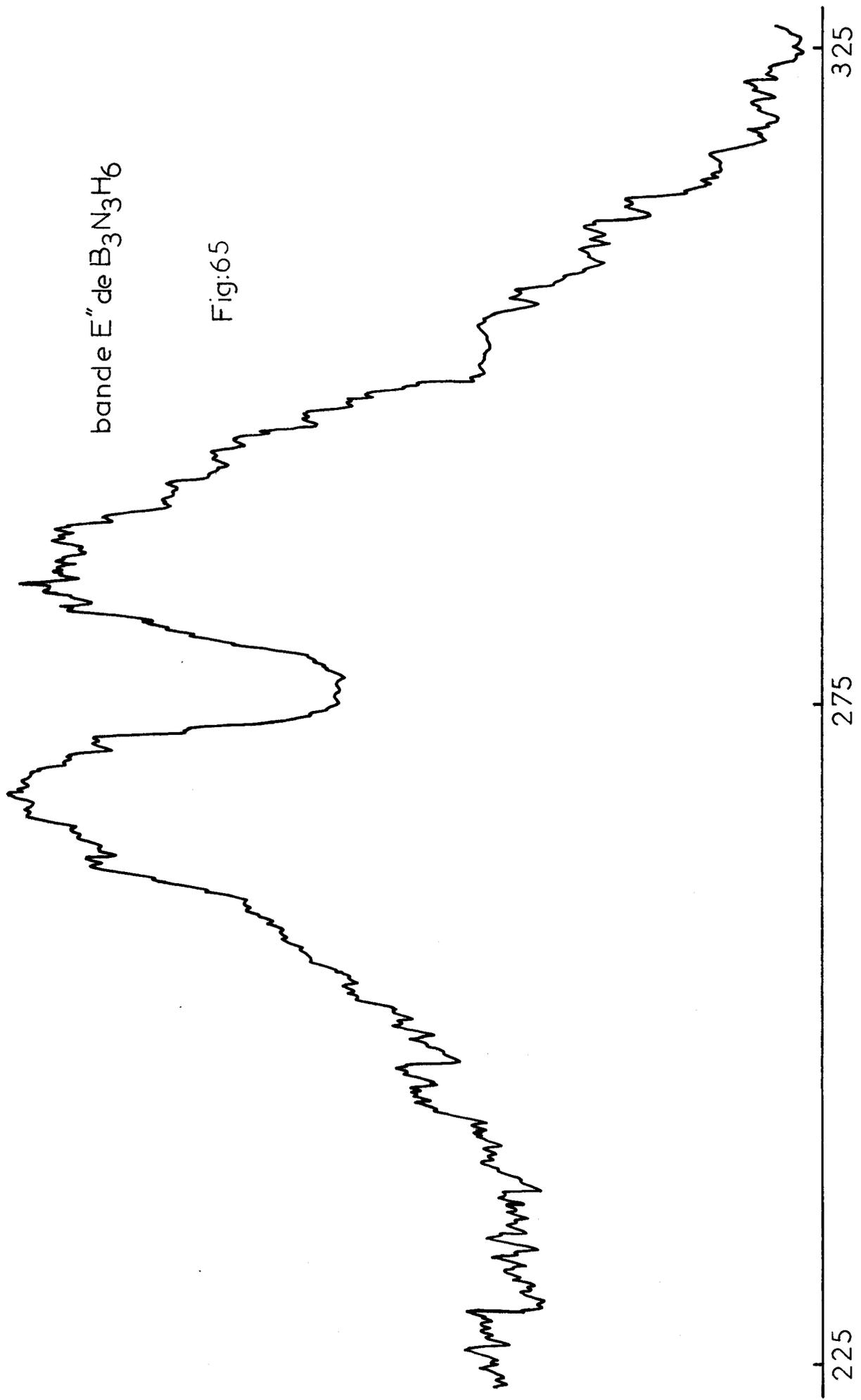
La fréquence des branches Q_K sont données par la formule :

$$\bar{\nu}_{Q_K} = \nu_0 + C_V (1 - 2 \zeta) - B_V \pm 2 \left[C_V (1 - \zeta) - B_V \right] K$$

Il n'y a pas de maximum intense si bien que sur l'interférogramme (Fig. 66) (le monochromateur étant calé sur l'une des deux bandes), il n'apparaît pas d'alternance de raies.

L'écart entre deux raies de rotation-vibration successives est donnée par l'équation $2 \left[C_V (1 - \zeta) - B_V \right]$ (1)

Même en connaissant l'espace entre deux raies, on ne peut atteindre les deux paramètres B_V et ζ en même temps. Dans notre cas, nous avons pu accéder à la valeur de la constante de Coriolis en utilisant les résultats calculés par le programme de MASRI. Cette valeur est confirmée par le calcul de MASRI et FLETCHER (118) dans lequel $\Delta\bar{\nu} = (\beta B) \frac{1}{2} \cdot \Delta X$.



bande E" de B₃N₃H₆

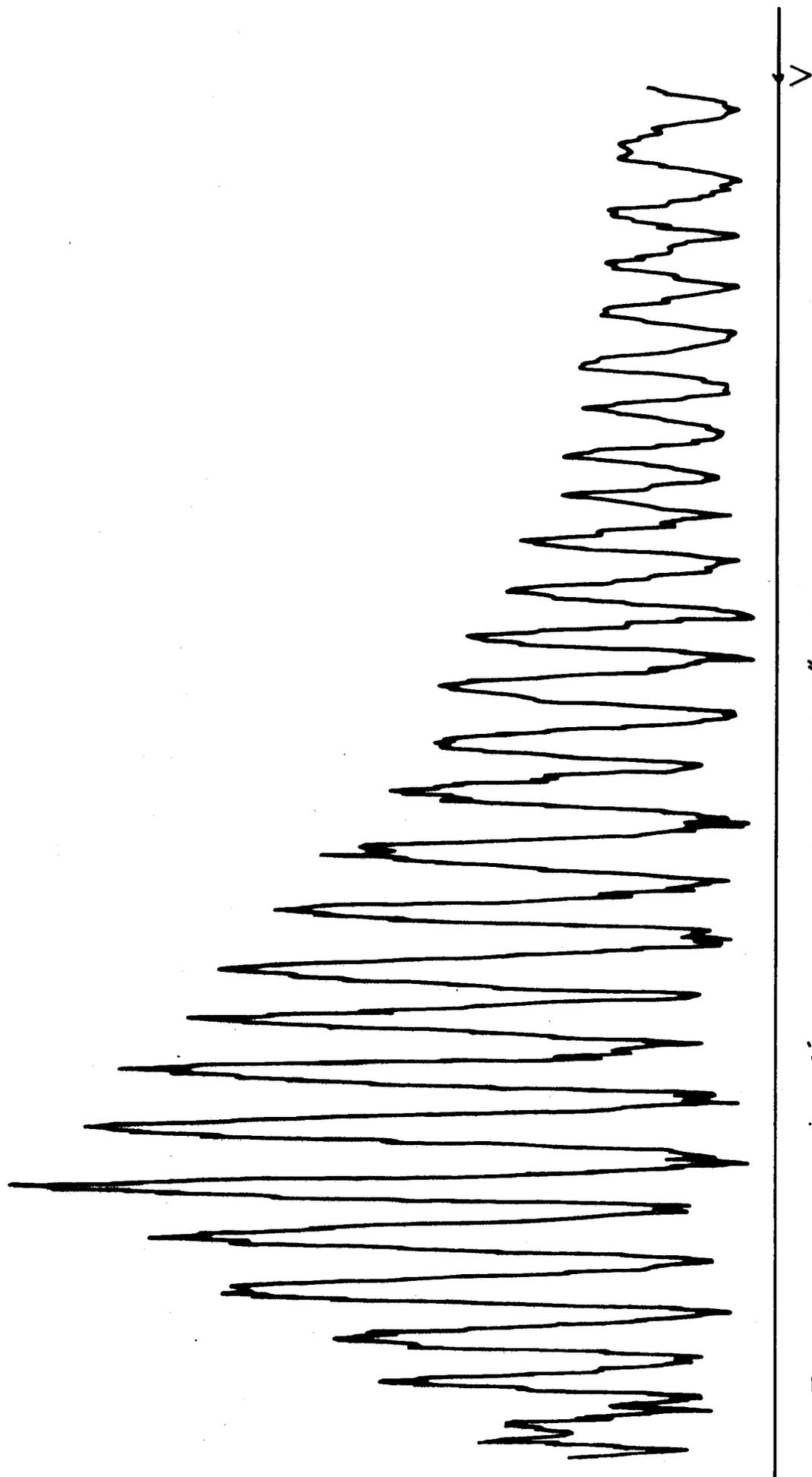
Fig:65



225

275

325



interférogramme de la bande E'' de B₃N₃H₆

Fig: 66



ΔX est la séparation $\Delta \bar{\nu}$ OP-RS exprimée en unités réduites.

$\beta = \frac{C}{B} - 1$ soit dans notre cas $\beta = - 0,5$.

Pour une séparation de 17 cm^{-1} entre bandes, nous calculons un ΔX égal à 28 cm^{-1} , qui reporté sur les courbes de MASRI $\Delta X = f(\zeta)$ confirme la valeur de ζ de 0,4.

A partir de cette donnée et connaissant l'écart exact entre les raies de rotation vibration, on peut déduire B_v .

Pour $C_v = \frac{B_v}{2}$ l'expression (1) se réduit à $B_v (1 + \zeta)$

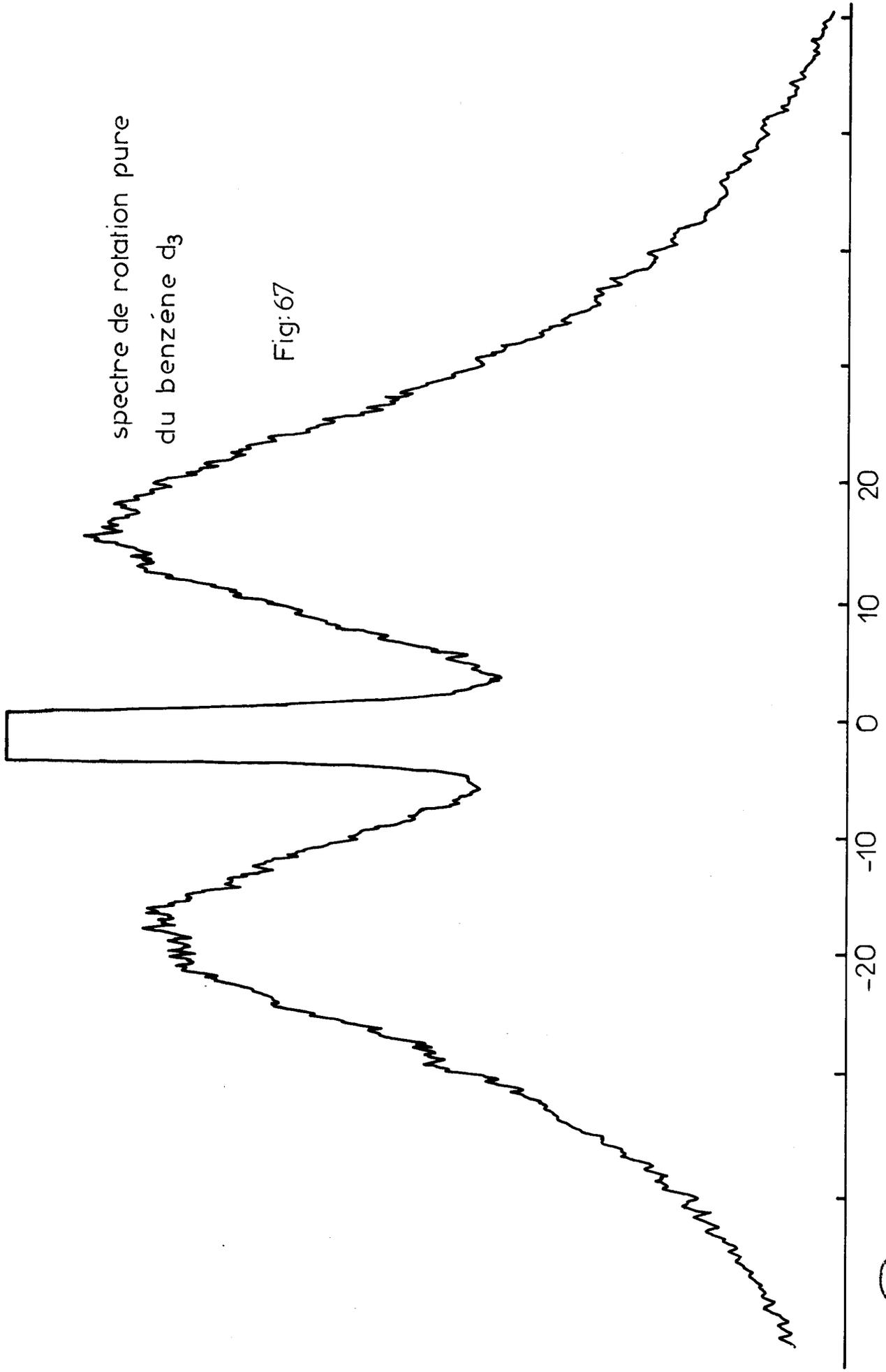
L'écart mesuré entre les raies par la méthode interférométrique est de $0,250 \text{ 11 cm}^{-1}$, on en tire une valeur de B_v égale à $0,17 \text{ 249 cm}^{-1}$.

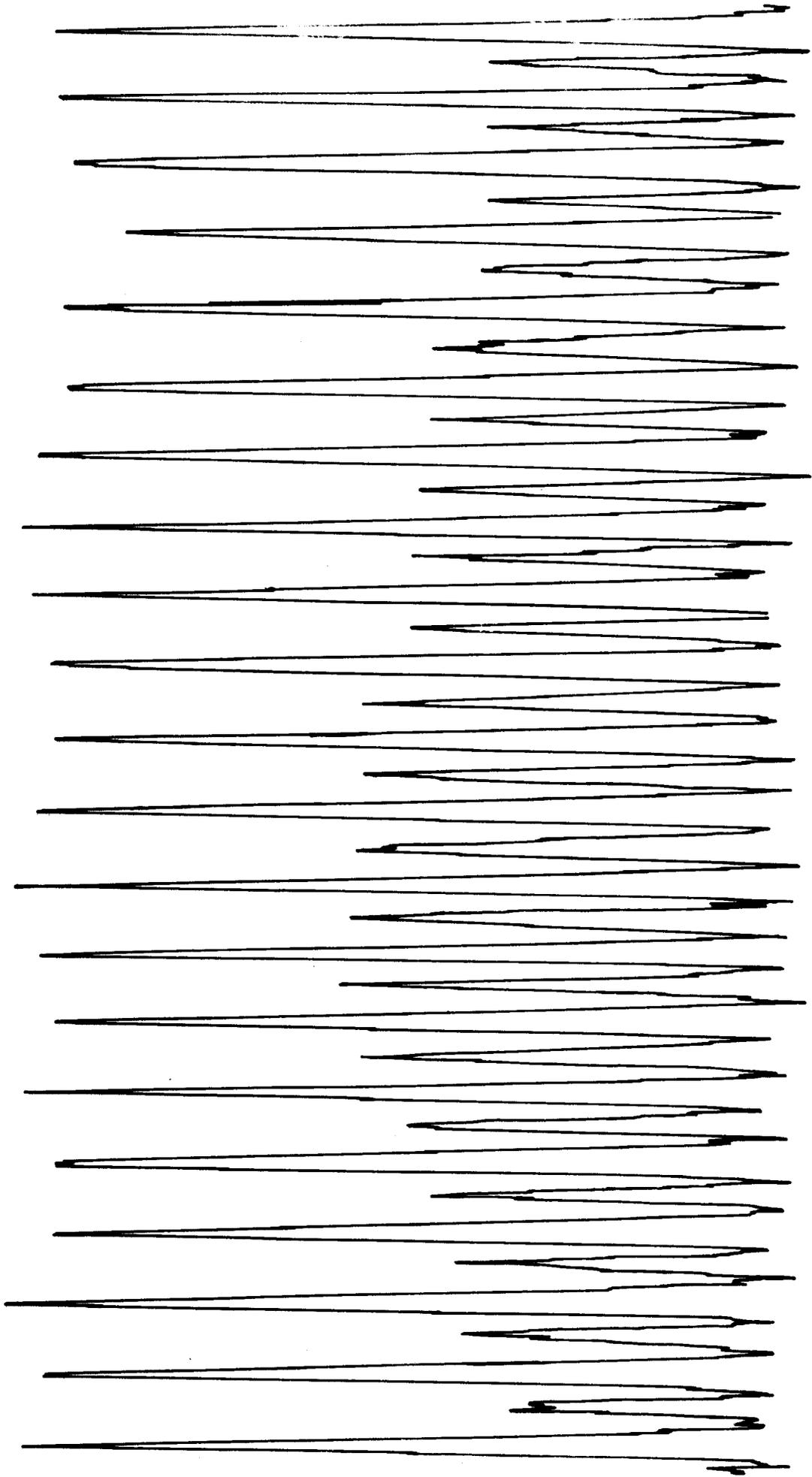
2.5 - Etude à haute résolution de la bande $E''(\nu_{16})$ du benzène d_3 :

Une étude similaire a été entreprise sur le benzène symétrique d_3 . Les intensités des bandes E'' étant plus faibles que celles du borazène, leurs contours ne sont pas suffisamment résolus par la méthode classique pour que nous puissions effectuer une simulation par ordinateur. La valeur de ζ n'a pu en être déduite. Nous avons donc effectué le calcul inverse c'est-à-dire que nous avons admis que $B_0 = B_v$ et à partir de l'écart entre les raies, nous en avons tiré ζ . La valeur de B_0 a été calculée à partir de l'étude interférométrique de la bande de rotation pure. La figure 67 montre cette bande enregistrée à l'aide d'un triple monochromateur. La figure 68 donne l'interférogramme correspondant. La valeur de B_0 calculée est de $0,17 \text{ 109 cm}^{-1}$.

spectre de rotation pure
du benzène d₃

Fig:67

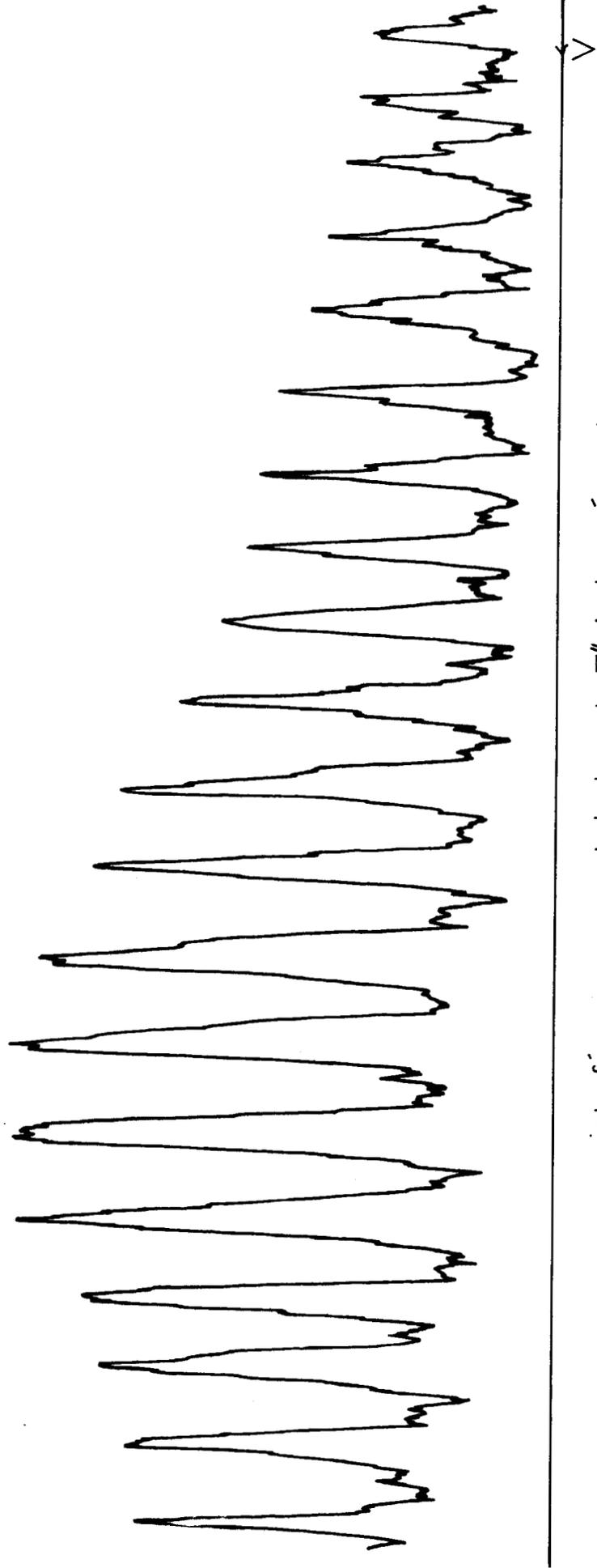




interférogramme de la bande de rotation pure du benzène d_3

Fig: 68





interférogramme de la bande E'' du benzène d₃

Fig: 69



Bien que la bande E'' (370 cm⁻¹) soit faible, nous avons quand même réussi à la résoudre (Fig. 69). L'écart mesuré est de 0,26 176 cm⁻¹. La valeur de ζ tirée à partir de l'équation précédente $\Delta\bar{\nu} = B_V (1 + \zeta)$ avec $B_0 = B_V$ est de 0,53.

Conclusion et commentaires sur la méthode interférométrique :

La méthode interférométrique permet, par la mesure de l'épaisseur de l'étalon, d'accéder aux constantes rotationnelles avec précision mais elle ne donne aucun renseignement sur le maximum d'intensité de l'enveloppe de la bande de rotation qui permettrait de calculer la température de rotation, ni sur le rapport des intensités des raies qui correspond à une dégénérescence du spin nucléaire pour des valeurs impaires et paires de J.

On sait que le spin nucléaire affecte les bandes observées de deux manières :

- 1° Il provoque une alternance d'intensité dans le rapport $\frac{I + 1}{I}$ des raies de rotation de molécules homonucléaires.
- 2° Il crée une structure hyperfine de chaque raie pour l'ensemble de molécules homo et hétéronucléaires.

La connaissance de l'une ou l'autre propriété permet d'accéder au spin nucléaire et de là à la statistique nucléaire qui peut être celle de BOSE-ENSTEIN ou de FERMI-DIRAC.

Il faut donc reconstituer le spectre d'origine à partir de l'interférogramme. Nous avons pensé aboutir à ce résultat à l'aide d'un ordinateur P.D.P. 8 connecté au spectromètre et déclenché par le moteur

pas à pas de l'interféromètre, il faisait l'acquisition de 450 points. Chaque mesure correspondant à un point de l'interférogramme était ensuite divisé par la transmission de l'interféromètre (fonction d'airy). Les résultats ont été peu satisfaisants pour les raisons suivantes :

- 1) Il aurait fallu diviser chaque intensité non pas par la fonction d'airy théorique mais par la fonction d'appareil propre de l'interféromètre (relevée expérimentalement).
- 2) La fonction d'airy est parfaitement périodique et l'expérience aurait pu être concluante si l'interférogramme était strictement périodique. En toute rigueur, si l'on fait intervenir la distorsion centrifuge, les raies de rotation ne sont pas parfaitement équidistantes. Cette constante étant très faible, le phénomène aurait pu passer inaperçu, mais une autre cause d'erreurs inhérente à l'emploi de dispositifs à céramique piézoélectrique s'est avérée importante.

En effet, le montage piézoélectrique n'est parfaitement linéaire que pour une charge pratiquement nulle. Dès qu'un effort lui est imposé, il se produit des variations aléatoires dans la vitesse de défilement des anneaux. Il en résulte un interférogramme qui n'est plus périodique et les résultats des divisions point par point ne sont pas reproductibles.

Cet inconvénient dû à une cause mécanique pourrait être surmonté en s'affranchissant de la céramique.

Nous envisageons un autre montage basé sur la déformation d'un parallélogramme. Un des plateaux sera poussé par un écrou solidaire d'une vis entraînée par un moteur pas à pas. Si entre l'écrou et le plateau

on dispose un levier à grand rapport, les défauts de la vis pourront être minimisés. Une autre solution peut être envisagée ; au lieu de chercher la coïncidence exacte entre chaque raie du spectre et les fenêtres de transmission de l'interféromètre, on ne considérera les coïncidences que pour des valeurs multiples de B c'est-à-dire tous les $2 B$, $4 B$...

Nous aurons ainsi une série de sous maxima et le maximum de ces sous maxima nous donnera le maximum de la bande.

Pour un spectre présentant une alternance d'intensité, en ne considérant que les coïncidences tous les $2 B$, on pourra enregistrer l'interférogramme d'une série de raies de J pair par exemple, puis en prenant dans les mêmes conditions l'interférogramme de l'autre série de J impair, on connaîtra par le rapport d'amplitude des deux interférogrammes, le rapport des intensités.

CONCLUSION

Après avoir rappelé dans le Chapitre I les règles de Sélection s'appliquant à la rotation pure et à l'interaction rotation-vibration pour les molécules linéaires et les molécules de type toupies sphériques et symétriques ainsi que l'influence des spins nucléaires, l'intensité des raies de diffusion Raman et les facteurs de dépolarisation, nous avons essayé de montrer l'intérêt de l'étude des phases vapeur en spectroscopie Raman et de justifier le choix des molécules étudiées.

Dans le Chapitre II, nous rappelons les différentes techniques utilisées et montrons l'évolution de ces méthodes en fonction des progrès techniques apportés aux sources et aux appareils dispersifs.

Le Chapitre III analyse les spectres de rotation pure de petites molécules et nous tentons pour chaque cas de faire une application de la théorie vue au Chapitre I. Nous nous sommes penchés plus particulièrement sur les bandes chaudes de deux petites molécules qui, tout en ayant une structure simple, présentent des anomalies difficilement explicables. Ainsi pour CO_2 , l'attribution doit être inversée, pour OCS, le rapport d'intensité des transitions $(0, 0^0, 0) \rightarrow (1, 0^0, 0)$ et $(0, 1^1, 0) \rightarrow (1, 1^1, 0)$ n'est pas égal au rapport du peuplement de ces états alors que SPOR TOUCH qui constate le même phénomène le trouve égal dans la molécule CS_2 .

Le Chapitre IV est consacré à l'étude du montage semi-longitudinal qui est une application de la formule étudiée au Chapitre II et dans laquelle nous avons vu que le nombre de photons détectés est lié à l'angle θ formé par l'axe du faisceau laser et la direction d'observation. La simulation en laboratoire de la détection des gaz atmosphériques est une extension de ce montage. Nous montrons également que l'étude des solutions très diluées devient possible en spectroscopie Raman.

Dans le Chapitre V, nous traitons des variétés isotopiques de molécules monocarboxylées de type X-CO-Y à l'état vapeur.

Le chlorure d'oxalyle était le sujet de nombreuses études plus ou moins contradictoires et nous montrons qu'il existe bien deux isomères de conformation. Les spectres de rotation pure des formaldéhydes deutérés ont pu être résolus et les valeurs des constantes rotationnelles obtenues sont proches de celles données par les micro-ondes.

Enfin, dans le Chapitre VI, nous présentons une méthode de haute résolution qui nous permet d'accéder aux constantes de Coriolis. Après avoir tester l'appareillage sur des molécules telles que CO_2 et N_2O , nous en faisons une application particulière sur des molécules peu étudiées en phase vapeur comme le borazol et le benzène symétrique d_3 .

Les divers exemples choisis montrent que la spectroscopie Raman en phase vapeur amène des données supplémentaires qui nous permettent de présenter de nouvelles attributions ou de modifier les attributions existantes.

Le gain acquis grâce aux montages que nous avons développés autorise des enregistrements de spectres Raman de gaz, de vapeurs ou de solutions diluées dans les mêmes conditions expérimentales que pour les phases liquides et nous a permis de mettre au point une méthode de détection des gaz atmosphériques.

Nous avons pu également accéder aux contours des bandes qui sont dans certains cas suffisants pour évaluer le coefficient ζ . Ceci devient intéressant lorsque les vibrations sont inactives en Infrarouge et pour lesquelles les coefficients de Coriolis ne sont pas connus pour l'ensemble des vibrations d'un même type de symétrie. La simulation par ordinateur des contours de bandes montre un bon accord entre la théorie et l'expérience pour les bandes E'' des toupies symétriques.

Nous sommes persuadés que la méthode interférométrique grâce à la grande luminosité et à la résolution extrêmement élevée qu'elle peut atteindre se développera dans l'avenir et présentera de grandes applications en spectroscopie Raman.

-00000-

ANNEXE I

I.1 - DESCRIPTION DU MONTAGE EXPERIMENTAL INTRACAVITE.

1.1 - La cellule :

Le montage intracavité consiste à placer la cuve à l'intérieur de la cavité résonante du Laser (Fig. 70). La cellule en acier inoxydable (Fig. 71) est un parallélépipède de 50 ml terminé par deux tubes dont les extrêmités sont taillées à angles brewstériens ($34^{\circ}30'$ pour la raie 6328 Å de l'He-Ne). Les faces sont en quartz de 3 millimètres d'épaisseur (parallélisme $30''$, planéité $\lambda/4$).

Des diaphragmes en inox disposés à intervalles réguliers dans la cuve permettent d'éliminer les réflexions parasites de la lumière incidente sur les parois. Pour conserver la puissance du Laser, les fenêtres doivent être rigoureusement propres. La perte d'énergie due à l'introduction de cette cuve à l'intérieur de la cavité est de 5 % environ. Pour accroître la puissance, nous avons remplacé le miroir semi-réfléchissant du laser par un miroir à réflexion maximum : l'intensité de la radiation émise dans la cavité est théoriquement $(1-R)^{-1}$ fois l'intensité du faisceau laser, où R est le pouvoir réflecteur des miroirs.

La figure 70 montre le dispositif optique permettant d'éclairer convenablement le collimateur du spectromètre. L'objectif O fait l'image du milieu de la cuve sur la fente d'entrée verticale : la lumière diffusée est extraite par le dessus à l'aide d'un miroir à 45° .

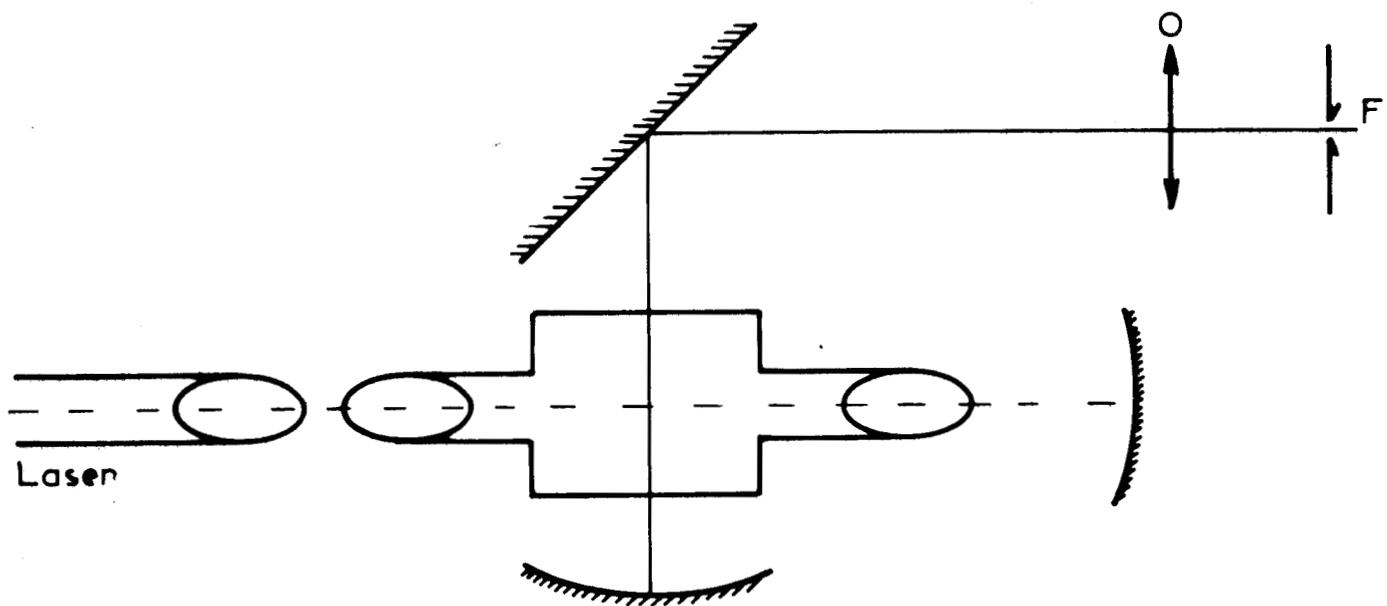


Fig: 70 Disposition de la cellule dans le laser

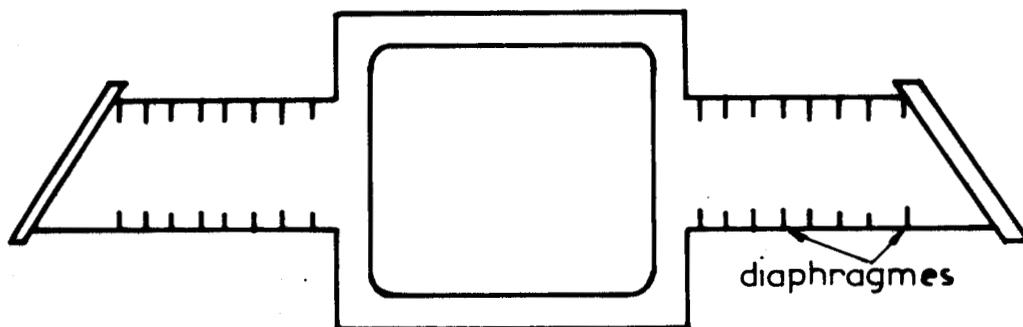


Fig: 71 Cellule à gaz pour montage intracavité

1.2 - Le spectromètre :

Conçu dans notre laboratoire à partir de 1963, en collaboration avec J. WROBEL, il est devenu opérationnel en 1968. Il a bénéficié entre temps des différents progrès techniques tels que mécanisme de fentes, réseaux, barre cosécante. C'est un monochromateur double (Fig. 72) comportant deux étages CZERNY-TURNER en série. La focale du collimateur est de 1010 millimètres. Le système dispersif est constitué par deux réseaux BAUSCH and LOMB de 1200 traits par mm et dont la surface gravée est 180 x 128 mm. Ils sont blazés à 5000 Å avec un angle de blaze de 17°27'. Ils sont portés par un même axe vertical dont la rotation assurée par une barre cosécante donne un balayage linéaire en cm^{-1} . Les fentes sont hautes de 12 cm. La dispersion réciproque du double monochromateur est de 9 cm^{-1}/mm pour la raie 6328 Å. Le récepteur est un photomultiplicateur type E.M.I. 9558 A.

1.3 - Réduction des bruits du récepteur :

Le bruit de ce récepteur peut être réduit de deux façons :

- *par le refroidissement*

Une cuve métallique contenant de l'azote liquide est disposée au voisinage du photomultiplicateur à -50°. L'émission thermique de la photocathode est considérablement réduite sans diminuer le rendement quantique.

- *par la déflexion magnétique des électrons thermiques*

Cette déflexion est obtenue en établissant un champ magnétique axial au niveau de la couche émissive et du premier étage (119).

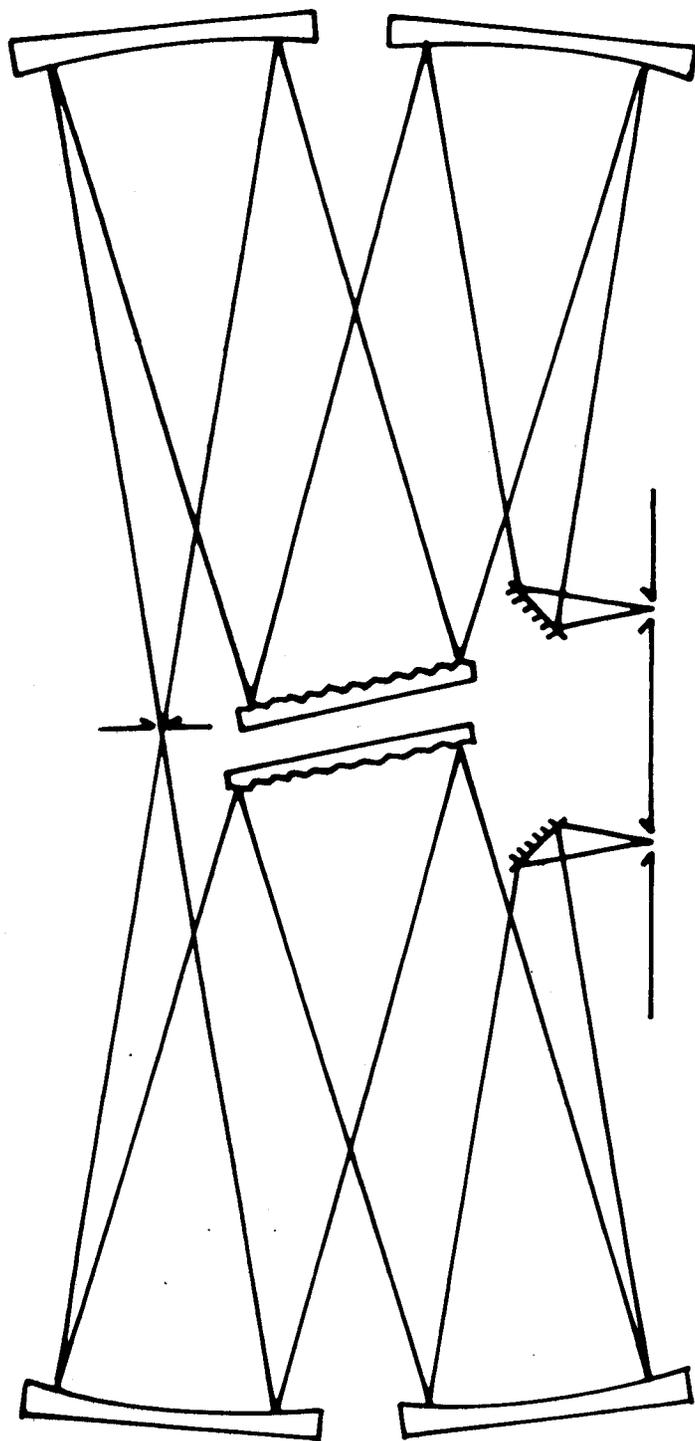


Fig:72

schéma de principe du double monochromateur

Le nombre d'électrons thermiques émis par unité de temps est proportionnel à la surface de la photocathode, il y a donc intérêt à réduire la surface utilisée au centre en concentrant le faisceau diffusé issu du monochromateur sur la photocathode. En combinant les deux méthodes le courant thermique, donc le bruit de fond est considérablement réduit.

1.4 - Réduction des raies parasites :

Le principal inconvénient des lasers He-Ne est le grand nombre des raies du Ne (émises dans toutes les directions) qui accompagnent le faisceau laser. Nous avons éliminé ces raies parasites en utilisant une modulation du faisceau et une détection synchrone grâce à un amplificateur alternatif à porte, réalisé sur notre demande par la Société CODERG, qui se substitue à l'amplificateur à courant continu.

- Principe de l'amplificateur à porte

Le courant issu du photomultiplicateur (Fig. 73) est transformé en tension, après amplification à travers A_1 , nous retrouvons cette tension au point B ; une photocellule éclairée soit par une source extérieure modulée à la même fréquence et à la même phase que le faisceau laser soit par une réflexion parasite modulée du faisceau laser, fournit pendant les temps d'éclairement de l'échantillon, après amplification (A_3) et écretage, une tension de l'ordre de 5 Volts qui commande le transistor T. Le rôle de ce transistor est de relier à la masse le point B pendant les temps de repos du laser, bloquant ainsi tout courant issu du photomultiplicateur.

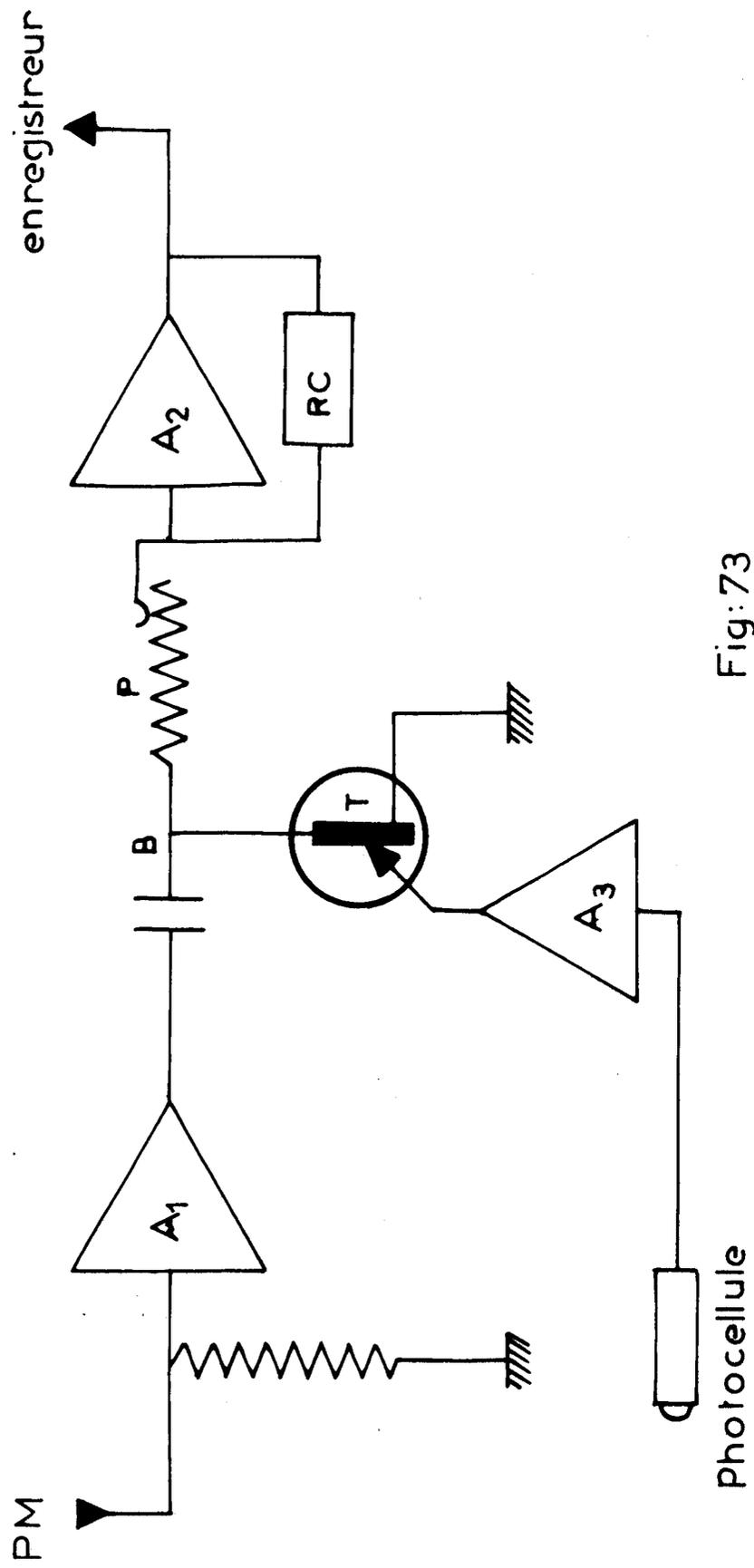


Fig:73

amplificateur à porte



Il est important de choisir une photodétection qui soit immédiatement saturée, soit par la source extérieure, soit par le faisceau parasite. Le signal délivré est amplifié et écrêté pour obtenir une tension de commande du transistor présentant des fronts de montée rapide afin d'éliminer tout courant pendant des temps de repos du laser sans rien perdre sur le courant de signal Raman. Avant d'être dirigé sur l'enregistreur, le signal traverse l'étage amplificateur A_2 qui joue le rôle d'adaptateur d'impédance. Dans une boucle de contre-réaction est placé un circuit RC qui joue le rôle d'intégrateur et fixe la constante de temps d'enregistrement. Le gain total de l'amplificateur peut être réglé par le potentiomètre P.

Dans notre montage (Fig. 74), nous avons placé, dans la cavité, un disque hacheur qui module le faisceau à la fréquence de 200 Hz. Le même disque est utilisé pour commander la photodétection ; ainsi lorsque le faisceau est obturé par le disque, la photodétection n'est pas éclairée et l'amplificateur est au repos. Les radiations non modulées issues du tube à décharge sont ainsi électriquement éliminées. Les figures 76 et 77 montrent la comparaison des spectres de rotation de $l'O_2$ enregistrés à l'aide d'un amplificateur à courant continu et d'un amplificateur alternatif à porte. Sur le spectre (77), on remarquera la disparition des raies du Néon. Les conditions étaient identiques dans les deux cas ; largeur de fente 3 cm^{-1} , constante de temps 1,6 s, vitesse de balayage $15\text{ cm}^{-1}/\text{mm}$, vitesse de déroulement du papier 30 mm/mn.

1.5 - Mesure de la puissance intracavité du laser :

Le laser He-Ne utilisé est un laser O.I.P. de 120 mW. Il est intéressant de connaître la puissance à l'intérieur de la cavité. Pour cela, nous utilisons une méthode indirecte. La cellule Raman est remplie d'azote,

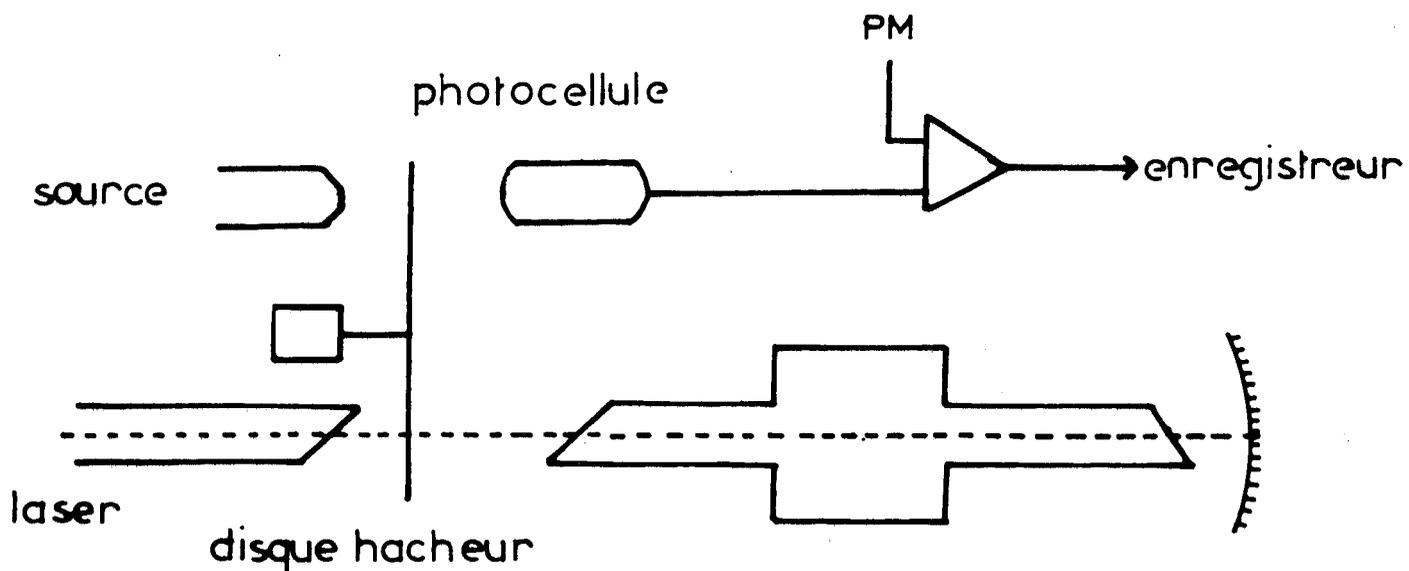


Fig: 74

schéma du dispositif permettant d'éliminer
les raies du néon

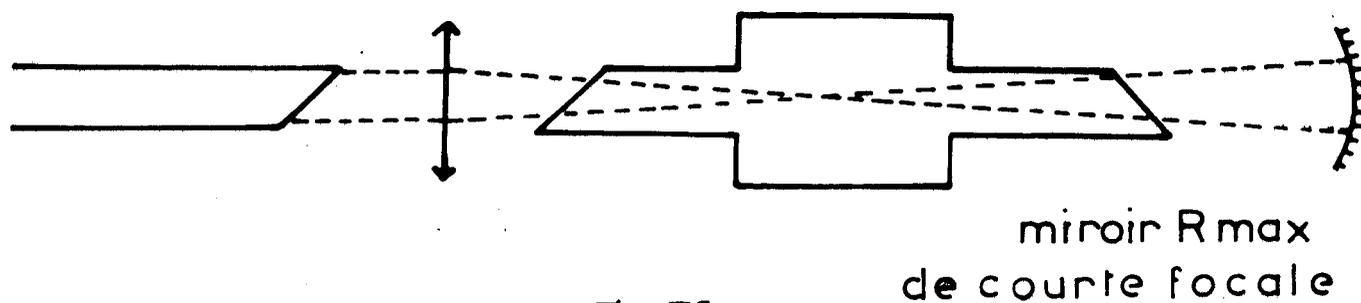


Fig: 75

spectre de rotation pure de
l'oxygène, les raies du néon
se superposent aux raies
de rotation

Ne

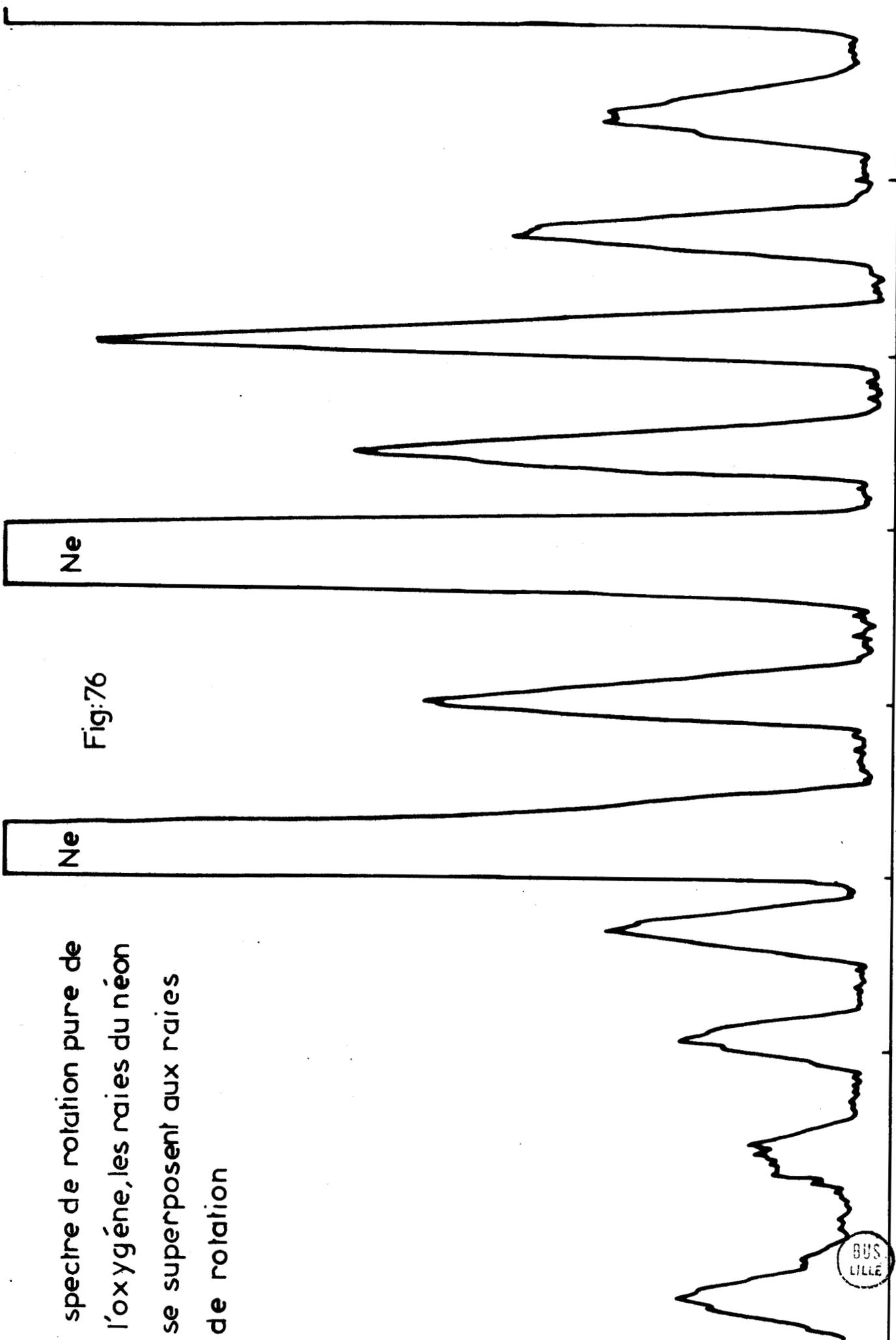
Ne

Fig:76

BUS
LILLE

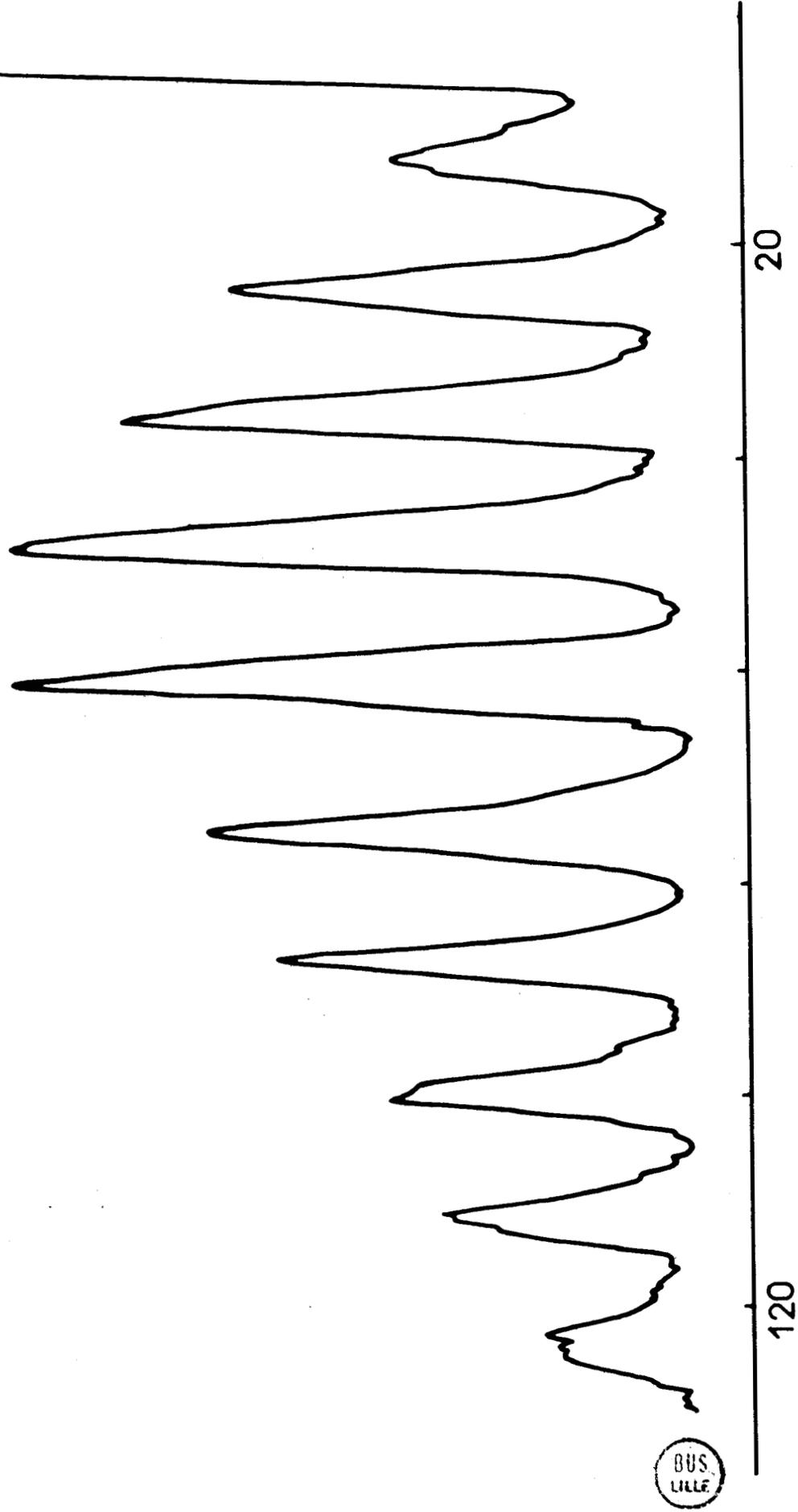
120

20



spectre de rotation pure de
l'oxygène, les raies du néon
sont éliminées par
démodulation synchrone

Fig:77



on déplace le miroir du laser afin que la cellule se trouve à l'extérieur de la cavité et on mesure l'intensité de la raie Rayleigh sur l'enregistreur ainsi que celle du faisceau à la sortie de la cellule ; puis on replace le miroir de telle manière que la cellule se trouve dans la cavité et on refait une mesure d'intensité de la raie Rayleigh, il suffit ensuite de multiplier la puissance du faisceau trouvée précédemment par le rapport des intensités pour connaître approximativement la puissance à l'intérieur de la cavité ; le gain trouvé dans cette manipulation est d'environ 6. Cette valeur est beaucoup plus faible que ce que laissait prévoir un calcul approximatif ne tenant pas compte des pertes. BARRET et ADAMS (120) ainsi que WEBER (45) constatent un gain d'environ 5, OHASHI et WATANABE (121) un gain de 7 dans les mêmes conditions, BRODERSEN (57) et SHOTTON (122) par contre, calculent un gain plus faible d'environ 2 mais ils introduisent dans la cavité en plus de la cellule des accessoires tels que filtres U.V., lames $\lambda/2$ et étalon de Pérot-Fabry qui contribuent à diminuer ce gain.

Cette méthode intracavité ne permet pas de concentrer le faisceau dans l'échantillon. Le gain en lumière diffusée peut certainement être augmenté en créant un système afocale dans la cavité selon la figure 75 de manière à concentrer l'énergie du faisceau dans la cuve.

1.2 - ELECTRONIQUE DE MESURE.

2.1 - Le photomultiplicateur :

Dans les montages photoélectriques, nous employons des photomultiplicateurs qui sont des détecteurs de lumière très sensibles et de rendement quantique élevé.

Les photomultiplicateurs employés sont pourvus , soit d'une photocathode trialkaline (Sb, K, Na, Cs) du type S.20 pour une sensibilité maximale se situant vers 4200 \AA , soit d'une photocathode du type S.25 dont le rendement quantique est élevé dans le rouge.

Le rendement de la photocathode est défini comme le rapport entre le nombre d'électrons créés par celle-ci et le nombre de photons reçus. Au maximum de sensibilité, le rendement est de l'ordre de 20 %. Pour améliorer le rapport signal sur bruit du détecteur, il est utile d'atténuer le bruit thermique de la photocathode et des dynodes ; ainsi que les bruits dus à l'ionisation des gaz résiduels de la photocathode.

En pratique, si on se limite à des études à moyenne résolution le montage détecteur seul suffit amplement. Le refroidissement du photomultiplicateur n'est utilisé que lorsqu'on emploie un compteur de photons qui, comme tous les amplificateurs intégrateurs, nécessite l'utilisation du photomultiplicateur à très faible émission spontanée.

Quand on veut détecter linéairement un flux lumineux très faible à l'aide d'un photomultiplicateur, deux moyens de mesure sont généralement employés :

- 1° La détection synchrone dont les propriétés de linéarité et d'extraction du signal en milieu bruyant sont utilisées depuis longtemps sur des signaux périodiques.
- 2° Le compteur de photons qui intègre le nombre d'impulsions de courant débité par ce photomultiplicateur.

Nous nous bornerons ici à l'étude du compteur de photons qui a été seul utilisé dans notre laboratoire.

2.2 - Le compteur de photons :

Au maximum de sensibilité, le rendement de la photocathode est de l'ordre de 20 %. Le gain G du photomultiplicateur est le rapport entre le nombre d' e^- recueilli au niveau de l'anode par le nombre d' e^- émis par la cathode. Le gain G permet, compte tenu du temps de transit et de la capacité, de définir une hauteur h des impulsions (ou plus exactement une distribution en hauteur des impulsions provenant d' e^- émis par la photocathode). La distribution des hauteurs des impulsions parasites est différente. En général, les impulsions ont en moyenne une amplitude plus faible : beaucoup correspondent à des électrons primaires émis par l'une des dynodes.

La détection par comptage de photons permet d'éliminer ces impulsions de bruit par discrimination d'amplitude, la figure 78 représente la distribution des impulsions au niveau de l'anode.

Courbe A : distribution des impulsions correspondant à des électrons émis par les différentes dynodes.

Courbe B : distribution des impulsions correspondant à des e^- émis par la photocathode.

Courbe C : spectre résultant.

Pour travailler dans les meilleures conditions, il faut utiliser un dispositif électronique permettant de ne "voir" que les impulsions dont la hauteur est comprise entre le niveau du seuil et le niveau du canal. Nous aurons ainsi éliminé le maximum de coups parasites sans diminuer de façon importante le signal.

Nous montrons ici, à titre d'exemple d'utilisation du compteur de photons, le spectre de rotation vibration de l'oxygène (Fig. 79) obtenu avec le montage semi-longitudinal ; le photomultiplicateur a été porté à une température de -30°C , les largeurs des fentes sont de 3 cm^{-1} et la vitesse de balayage de $4\text{ cm}^{-1}/\text{mm}$.

nombre de coups pour une durée
de comptage fixe

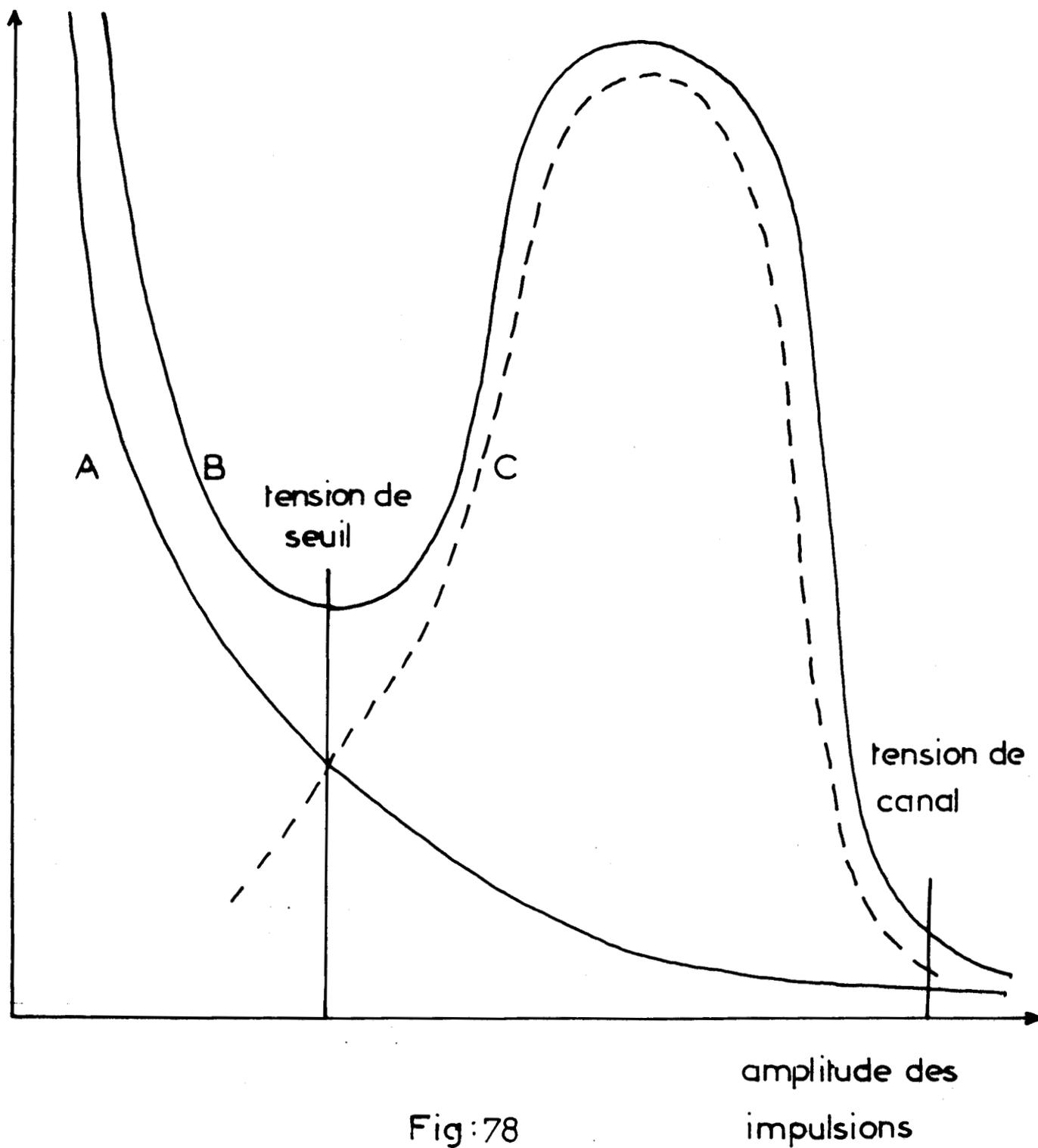
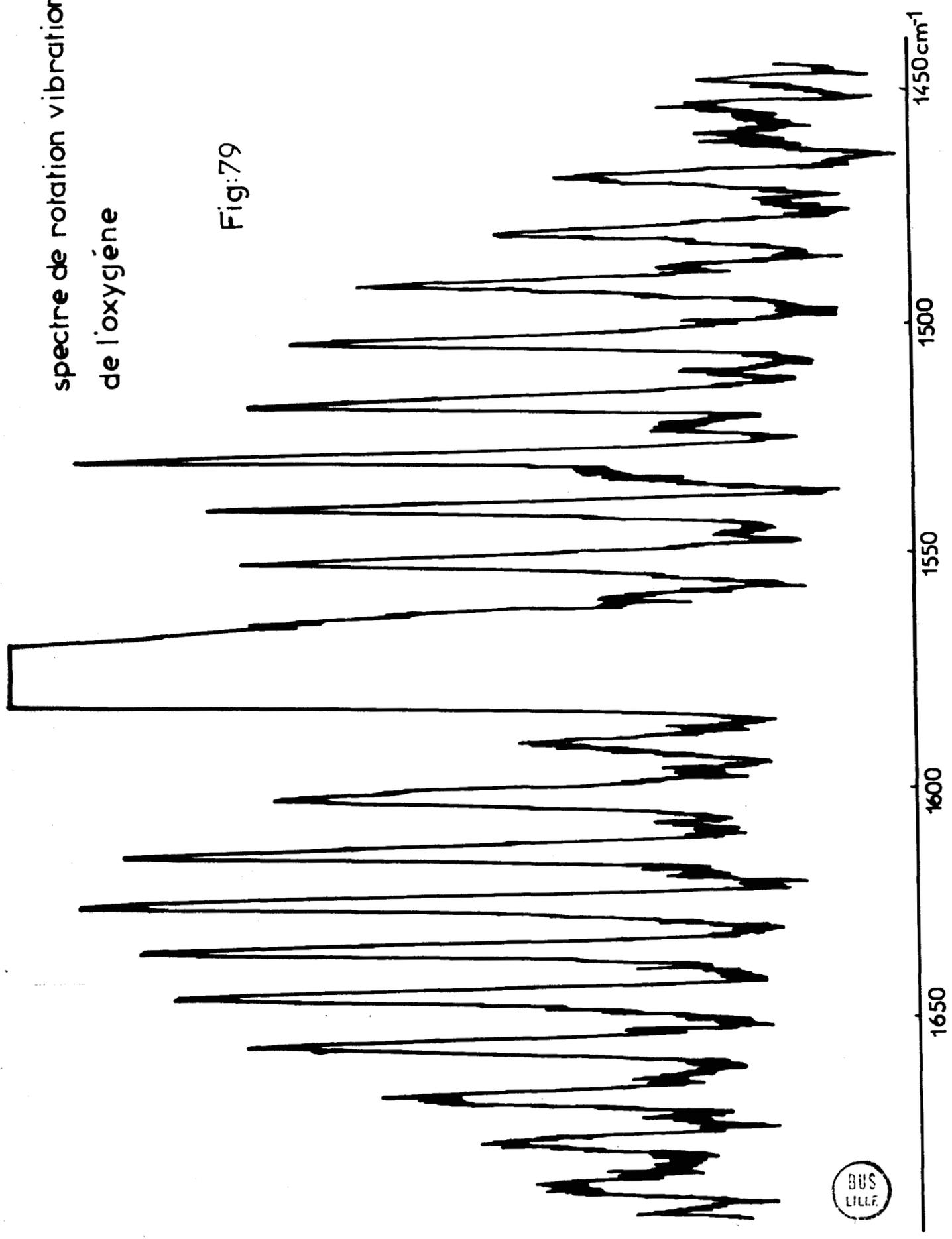


Fig:78

spectre de rotation vibration
de l'oxygène

Fig:79



ANNEXE II

II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

Avec l'avènement de lasers très puissants tels que les lasers à Argon ionisé de 4 W, il n'était plus nécessaire de recourir à des montages compliqués permettant d'augmenter l'intensité de la lumière diffusée. Le principal inconvénient de ces montages était que les substances introduites dans les cuves de grand volume ne pouvaient être récupérées. Pour éviter cet inconvénient, lorsque nous avons étudié comme ci-dessus des produits deutérés assez coûteux, nous avons choisi de procéder de la même façon que pour les liquides. Les échantillons à étudier sont placés dans des ampoules cylindriques scellées sous vide disposées dans un four porte-échantillon qui prend place dans une platine à liquide classique.

1.1 - Description du four porte-échantillon :

Le montage du four (Fig. 80) comprend une résistance noyée dans un cylindre en métal (corps de fer à souder), portant une tête de laiton percée de quatre fenêtres permettant le passage de la lumière incidente et diffusée. L'ensemble est placé dans un cylindre d'aluminium recouvert

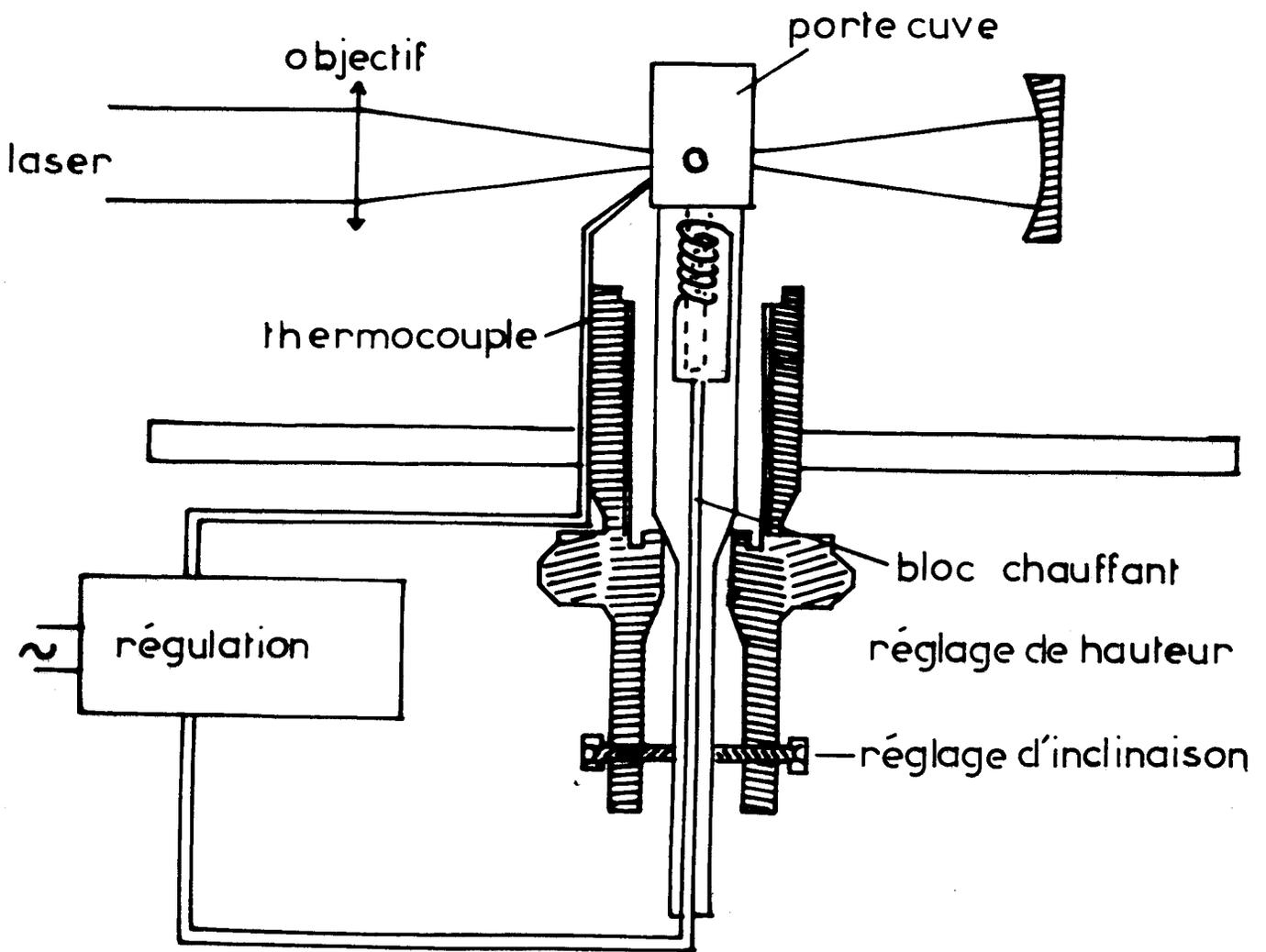


schéma du four

Fig:80

intérieurement d'amiante, réalisant ainsi une meilleure isolation thermique.

L'inclinaison de l'élément chauffant et du porte-échantillon est obtenue par un système de trois vis. Le réglage en hauteur est également possible. Une régulation thermique, commandée par un thermocouple fer-constantan dont la soudure est placée dans la tête de laiton, assure une température stabilisée à quelques degrés près (environ deux degrés pour la sensibilité la plus couramment employée) et s'étageant de 293°K à 600°K . L'ampoule contenant l'échantillon est placée dans la tête de laiton. Lors des premières études, le diamètre de l'ampoule de verre était de 14 millimètres mais il est apparu une bande due à la lumière diffusée par le verre entre 350 et 550 cm^{-1} , nous sommes parvenus à supprimer cette bande de lumière parasite en augmentant le diamètre de l'ampoule à 26 millimètres.

2 - Problème de la focalisation du faisceau laser dans l'échantillon :

BENEDEK et FRITSCH (123) ainsi que BARRET et ADAMS (120) ont étudié le problème de l'extraction de la lumière provenant d'une région focalisée du faisceau laser dans leur expérience d'effet BRILLOIN.

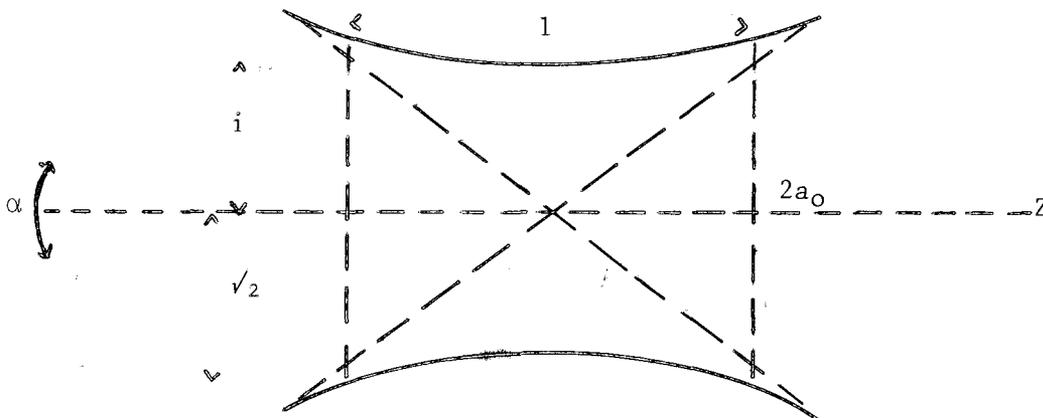


Schéma 1

Le schéma 1 est de symétrie de révolution cylindrique autour de l'axe Z qui est aussi l'axe du faisceau laser.

L'angle de focalisation α est défini comme le rapport d/f . d est le diamètre du faisceau laser et f la focale de la lentille.

l que nous appellerons paramètre confocal est défini comme étant l'espace entre les miroirs d'un résonateur hypothétique confocal et est donné par l'expression :

$$l = \frac{8\lambda}{\pi\alpha^2}$$

Le rayon minimum a_0 du faisceau est relié au paramètre confocal par l'expression $l = a_0^2 k$ ou k est la dimension du vecteur d'onde du faisceau laser ; a_0 peut être relié à α , l et λ par l'expression suivante :

$$a_0 = \left(\frac{l\lambda}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{2\lambda}{\pi\alpha}$$

Le rayon du faisceau augmente avec la distance le long de l'axe Z.

$$a(Z) = a_0 \left[1 + (2Z/l)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

Pour l'estimer, nous ne considérerons l'émission Raman que dans la région où elle est la plus forte dans l'échantillon et nous supposerons en outre, que ce dernier est transparent.

Dans ces conditions, nous admettrons que l'émission Raman est proportionnelle à la puissance du laser et indépendante de la distribution d'énergie dans le faisceau.

Si nous comparons la luminosité Raman dans le plan de la fente pour divers rayons du faisceau, nous voyons que cette luminosité est proportionnelle à $\frac{1}{\text{rayon}} \propto \left[1 + (2 Z/l)^2 \right] \frac{1}{2}$

Pour $Z = 1$, cette quantité est diminuée de la valeur centrale ($Z = 0$) d'un facteur $5^{-\frac{1}{2}}$. Nous pouvons considérer la source comme une source cylindrique de longueur $2 l$ et de diamètre $2 a_0$.

Les paramètres source sont alors :

$$\begin{aligned} \text{longueur} &= \frac{16 \lambda}{\pi \alpha^2} & 2 a_0 &= \frac{4 \lambda}{\pi \alpha} \\ \text{volume} &= \frac{64 \lambda^3}{\pi^2 \alpha^4} & \text{rapport } \frac{1}{a_0} &= \frac{4}{\alpha} \end{aligned}$$

Ceci nous permet de calculer approximativement le volume de l'échantillon pour différentes focales. Nous admettrons dans tous les cas, un diamètre du faisceau de l'ordre de 3 millimètres et $\lambda = 5145 \text{ \AA}$.

f	rd	2 l cm	2 a ₀ cm	A cm ²	V	nombre de moles dans la source cylindrique
7,5	4 10 ⁻²	0,16	2 10 ⁻³	12,56 10 ⁻⁶	210 ⁻⁶	2,6 10 ¹³
5,0	6 10 ⁻²	0,074	1,1 10 ⁻³	3,79 10 ⁻⁶	0,2810 ⁻⁶	7,5 10 ¹²
3,0	10 10 ⁻²	0,0254	0,33 10 ⁻³	0,31 10 ⁻⁶	810 ⁻⁹	2,1 10 ¹¹
:	:	:	:	:	:	:

BARRET et ADAMS ont montré expérimentalement en étudiant le spectre de rotation pure de l'oxygène que l'intensité diffusée augmentait avec α . Ils ont fait varier α (donc l) de 0,01 à 0,1 rd en changeant la focale de la lentille concentrant le faisceau laser dans l'échantillon.

Nous pouvons montrer théoriquement qu'il existe un degré optimum de focalisation.

Pour obtenir une plus grande quantité de lumière, nous pouvons jouer sur deux paramètres ; soit extraire la lumière sous un angle solide beaucoup plus grand, soit extraire sur le plus grand faisceau possible. Il n'est pas possible d'augmenter ces deux paramètres simultanément au-delà d'un certain point.

Nous allons considérer le problème d'extraire la plus grande quantité de lumière pour un spectromètre donné dont la largeur de fente a été fixée pour une résolution donnée. Nous supposerons que l'objectif de transfert placé entre la fente et l'échantillon a un grandissement G . Nous pouvons maintenant étudier l'effet produit en changeant la valeur de α .

Nous allons définir deux angles de focalisation α_a et α_l . α_a est la valeur de l'angle α pour lequel la largeur de la source est égale à la largeur de l'image de la fente sur la source et α_l la valeur de l'angle α pour lequel la longueur de la source est égale à la longueur de l'image de la fente sur la source.

l_s et a_s seront respectivement la longueur et la largeur de la fente, Ω_s sera l'angle solide sous lequel le spectromètre "voit" la source. l , a et Ω les quantités correspondantes à la source.

$$l = \frac{l_s}{G} \quad a = \frac{a_s}{G} \quad \Omega = \Omega_s G^2$$

et de même :

$$\alpha_a = \frac{4\lambda}{\Pi a} = \frac{4\lambda G}{\Pi a_s} \quad \alpha_l = \left(\frac{16\lambda}{\Pi l}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{16\lambda G}{\Pi l_s}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Nous allons considérer trois cas :

$$\begin{aligned} 0 < \alpha < 1 \\ \alpha_l < \alpha < \alpha_a \\ \alpha_a < \alpha < \Pi \end{aligned}$$

angle de focalisation

flux total collecté

$0 < \alpha < \alpha_l$	$\frac{a_s L_s \Omega_s}{16} \cdot \alpha$
$\alpha = \alpha_l$	$\left[a_s \Omega_s \left(\frac{L_s}{16 \Pi \lambda} \right)^{\frac{1}{2}} \right] G^{\frac{1}{2}}$
$\alpha_l < \alpha < \alpha_a$	$\frac{a_s \Omega_s}{\Pi} \cdot \frac{G}{\alpha}$
$\alpha = \alpha_a$	$\frac{a_s^2 \Omega_s}{4 \lambda}$
$\alpha_a < \alpha < \Pi$	$\frac{4\lambda \Omega_s}{\Pi^2} \cdot \frac{G^2}{\alpha^2}$

En considérant les valeurs du flux total trouvées en fonction de G et α , on s'aperçoit que la valeur est maximum pour $\alpha = \alpha_l$ et que ce maximum augmente avec $G^{\frac{1}{2}}$. Il y a donc tout intérêt à prendre un grandissement le plus grand possible compte-tenu des problèmes d'ouverture du spectromètre.

En étudiant le flux total effectivement reçu par l'élément dispersif, DELHAYE et MIGEON (124, 125) ont montré que pour l'étude de l'effet Raman transversal, le diamètre du faisceau laser importe tout autant que la puissance du laser. La concentration optique apporte un gain inversement proportionnel au diamètre du faisceau excitateur. Pour un laser de puissance donnée, le flux détecté augmente considérablement si le faisceau peut être concentré, tandis que le volume de l'échantillon diminuera. Ils montrent également que le gain est proportionnel à $\frac{1}{G}$, G étant le grandissement de l'optique de transfert.

ANNEXE III

III.1 - RAPPELS THEORIQUES DE L'INTERFEROMETRE DE PEROT-FABRY.

Les interféromètres de PEROT-FABRY sont des éléments dispersifs à très haute résolution qui permettent l'exploration fine d'un spectre dans un domaine spectral assez étroit autour d'une longueur d'onde centrale λ_0 (diffusion Rayleigh et Brillouin (126) absorption atomique (127)).

Ils sont essentiellement constitués par deux lames transparentes séparées par une lame d'air. Les faces en regard sont rigoureusement planes et parallèles. Lorsqu'elles sont éclairées par un faisceau lumineux, issu d'une source étendue, la lame d'air comprise entre les deux faces donne naissance à un système de franges localisées à l'infini et qui, observées dans le plan focal d'une lentille, se présentent sous la forme d'anneaux circulaires centrés sur la normale à la lame. Pour rendre ces franges aussi fines que possible, on dépose sur les faces utiles un traitement dont le facteur de réflexion R est élevé. On donne d'autre part, à chacune des lames, la forme d'un coin de petit angle, de telle sorte que les faisceaux réfléchis par les faces extérieures ne perturbent pas le phénomène d'interférence dû aux faces internes.

1.1 - Résolvance théorique de l'instrument (128) :

On admettra que deux franges d'interférences voisines sont séparées si la distance de leurs centres est au moins égale à leur largeur à mi-hauteur (Fig. 81).

Du point de vue de leur largeur, les franges d'interférence peuvent être caractérisées par le coefficient de finesse f , rapport de l'interfrange à la largeur à mi-hauteur d'une frange $x = \frac{i}{\Delta i}$. Deux franges voisines dues à des radiations dont les nombres d'ondes diffèrent de $\Delta \bar{\nu}$ sont donc séparées si leurs centres sont écartés d'une quantité Δx au moins égale à la fraction $\frac{1}{f}$ de l'interfrange.

Comme $\frac{\Delta x}{i} = P \frac{\Delta \bar{\nu}}{\bar{\nu}}$ la valeur minimale de $\Delta \bar{\nu}$ pour laquelle il y a séparation est telle que $P \frac{\Delta \bar{\nu}}{\bar{\nu}} = \frac{1}{f}$, ce qui donne immédiatement l'expression de la résolvance théorique de l'instrument.

$$R_0 = \frac{\bar{\nu}}{\Delta \bar{\nu}} = Pf$$

Aucun facteur ne limitant à priori l'ordre d'interférence P que l'on peut utiliser, la résolvance théorique R_0 d'un spectroscopie interférentiel est en principe illimitée, c'est un des avantages primordiaux de ce type d'appareil dispersif. Par ailleurs, puisque l'ordre p n'est pas limité, le coefficient de finesse f semble ne jouer qu'un rôle secondaire, en réalité ce n'est pas le cas, comme va le montrer l'étude de l'intervalle spectral libre.

1.2 - Intervalle spectral libre et coefficient de finesse :

En un point du champ d'interférence correspondant à une différence de marche $\Delta = 2 \mu$ se superposent les franges brillantes dues à toutes les radiations dont les nombres d'ondes sont donnés par la relation $\bar{\nu} = \frac{K}{\Delta}$

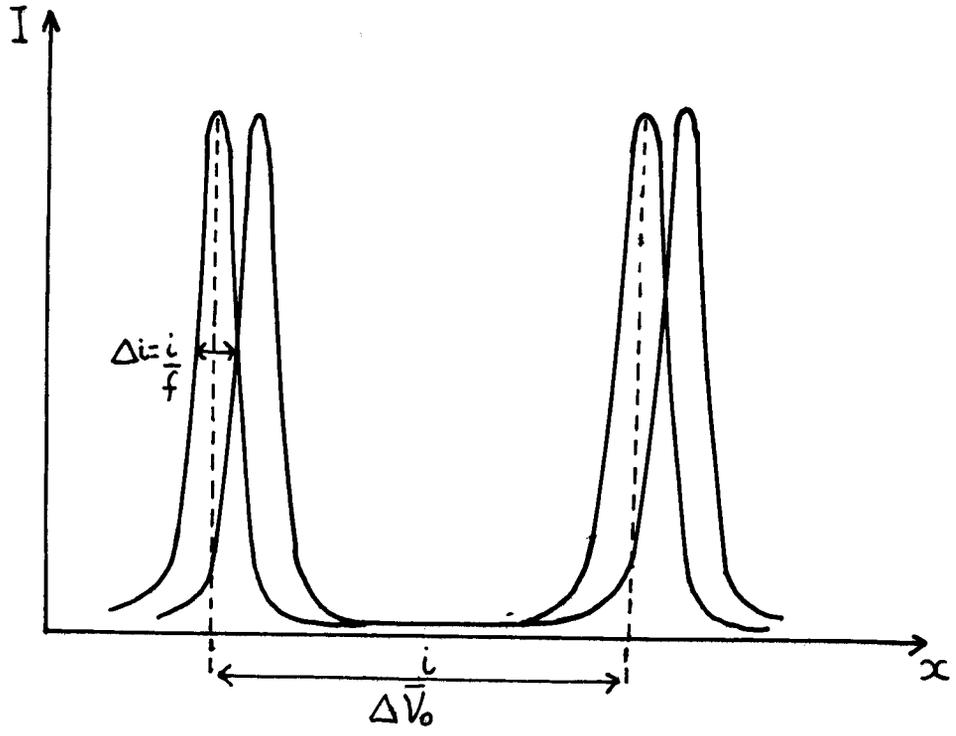


Fig: 81

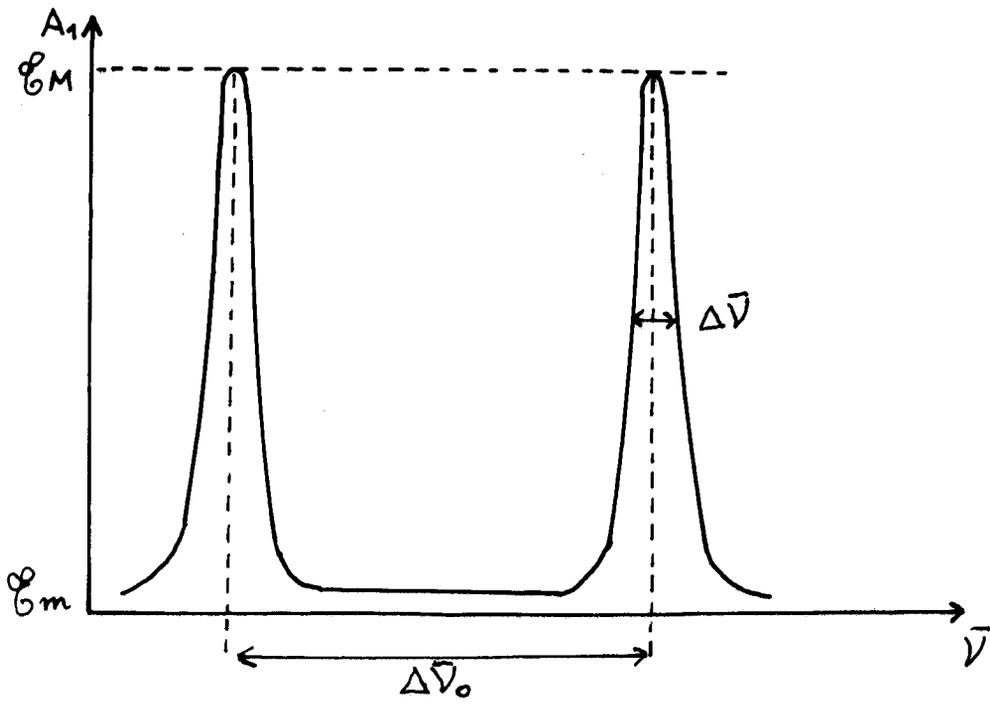


Fig: 82

dans laquelle K peut prendre toutes les valeurs entières et positives. Cette suite de valeur de $\bar{\nu}$ forme une progression arithmétique dont la raison $\Delta\nu_0$ est l'intervalle spectral libre. Il doit être toujours le plus grand possible puisqu'il représente l'étendue du domaine spectral que l'instrument peut recevoir sans qu'il y ait superposition des spectres des différents ordres. Dans le cas du dispositif interférentiel, il est intéressant de former le rapport $\frac{\Delta\nu_0}{\Delta\bar{\nu}}$ de l'intervalle spectral libre à l'intervalle spectral résolu (Fig. 82).

$$\text{Puisque } \Delta\bar{\nu}_0 = \frac{1}{\Delta} = \frac{\bar{\nu}}{p} \text{ et } \Delta\nu = \frac{\bar{\nu}}{R_0}$$

$$\text{il vient } \frac{\Delta\bar{\nu}_0}{\Delta\bar{\nu}} = \frac{R_0}{p} = f$$

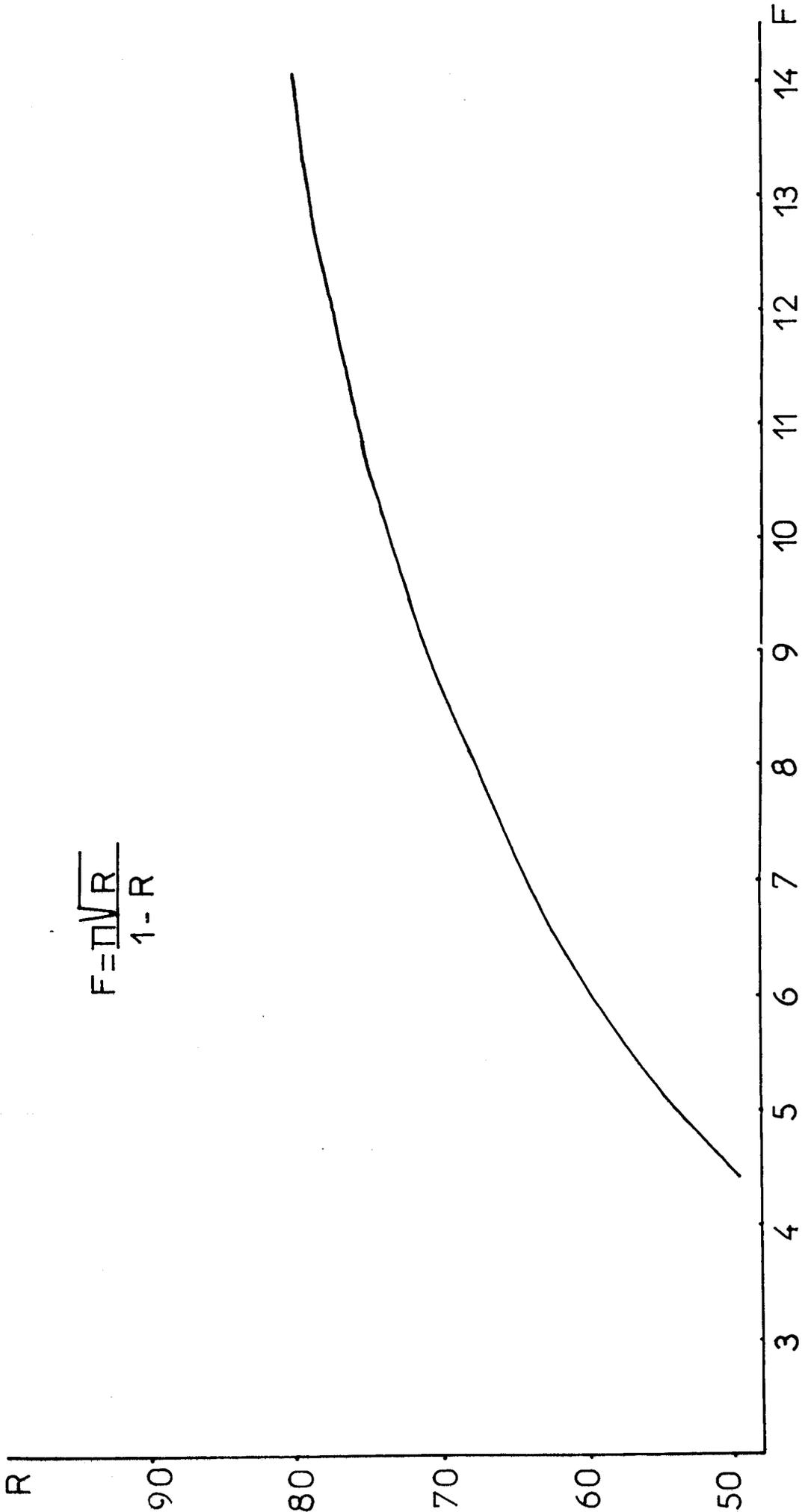
Ce rapport est donc égal au coefficient de finesse des franges alors que dans le cas des réseaux, il est égal au nombre total de traits. Il y a là une infériorité des interféromètres par rapport aux réseaux car il faut que le nombre d'éléments spectraux qu'un appareil dispersif peut étudier simultanément sans superposition d'ordres soit le plus grand possible. Or, le nombre total de traits d'un réseau est de l'ordre de 100 000 alors que le coefficient de finesse ne dépasse jamais quelques dizaines. On doit donc chercher à rendre ce coefficient le plus élevé possible.

Il est donné par la relation $\frac{\pi\sqrt{R}}{1-R}$ et la figure 83 montre comment il varie en fonction de R . Pour étudier une bande de 300 cm^{-1} par exemple avec une résolution de 0,03, il faudrait une finesse de 10^4 ce qui est bien au-delà des possibilités actuelles de la technologie.

1.3 - Calcul de l'intensité lumineuse :

On suppose identiques les revêtements des lames L_1 et L_2 , soit R le facteur de réflexion, T le facteur de transmission et A le facteur d'absor-

$$F = \frac{\sqrt{R}}{1-R}$$



finesse réflectrice Fig:83



ption : l'épaisseur de la lame d'air est e , son indice μ . Nous allons calculer la répartition de l'intensité lumineuse dans la figure d'interférence obtenue par transmission. Un rayon incident tombant sur l'appareil sous l'angle i donne naissance, par réflexions successives à une infinité de rayons transmis parallèles (Fig. 84). Entre les vibrations transportées par 2 ondes successives existe la différence de marche $\Delta = 2 \mu e \cos i$ donc la différence de phase $\rho = 2 \pi \Delta \bar{\nu} = 2 \pi P$ $P = 2 \mu e \cos i$ est l'ordre d'interférence. Si l'on prend comme unité l'intensité de l'onde incidente, les intensités transmises sont successivement égale à $T^2, T^2 R^2, \dots, T^2 R^{2n}$

Les amplitudes complexes des vibrations transmises sont donc :

$$T, T R e^{-j\rho}, \dots, T R^n e^{-jn\rho}$$

Elles forment une progression géométrique de raison égale à $R e^{-j\rho}$.

L'amplitude complexe de la vibration résultant de la superposition au point M du plan focal de l'objectif O, de cette infinité de vibrations transmises est :

$$A = T (1 + R e^{-j\rho} + \dots + R^n e^{-jn\rho} + \dots) = \frac{T}{1 - R e^{-j\rho}}$$

Le carré du module de A représente le facteur de transmission en intensité \mathcal{T} de l'interféromètre.

$$\begin{aligned} = A \cdot A^* &= \frac{T^2}{(1 - R e^{-j\rho})^2} = \frac{T^2}{(1 - R \cos \rho)^2 + R^2 \sin^2 \rho} = \frac{T^2}{1 - 2R \cos \rho + R^2} \\ &= \frac{T^2}{(1-R)^2} \frac{1}{1 + m \sin^2 \frac{\rho}{2}} \quad \text{avec } m = \frac{4R}{(1-R)^2} \end{aligned}$$

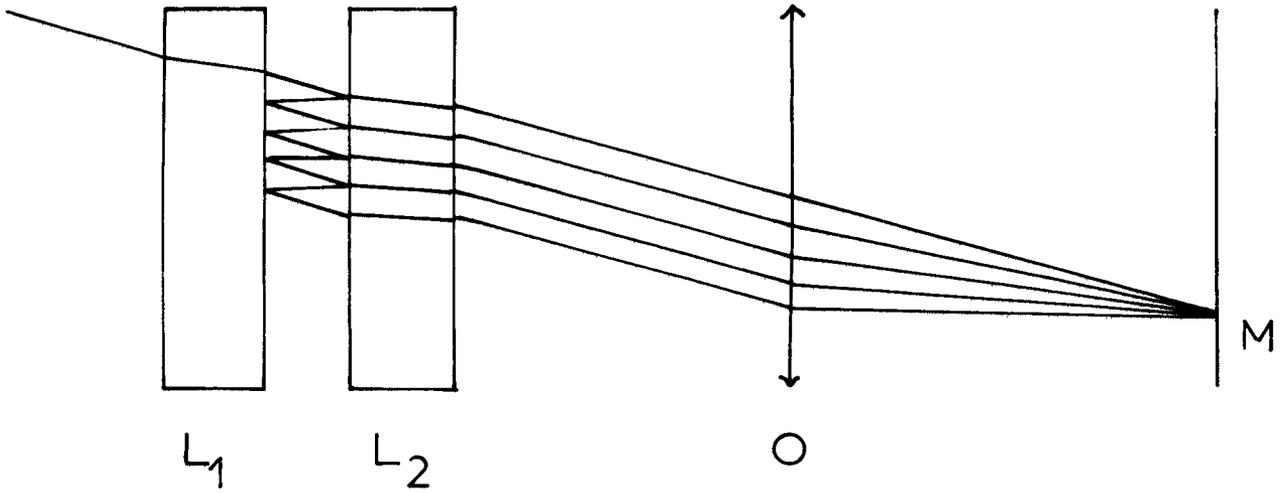


Fig:84

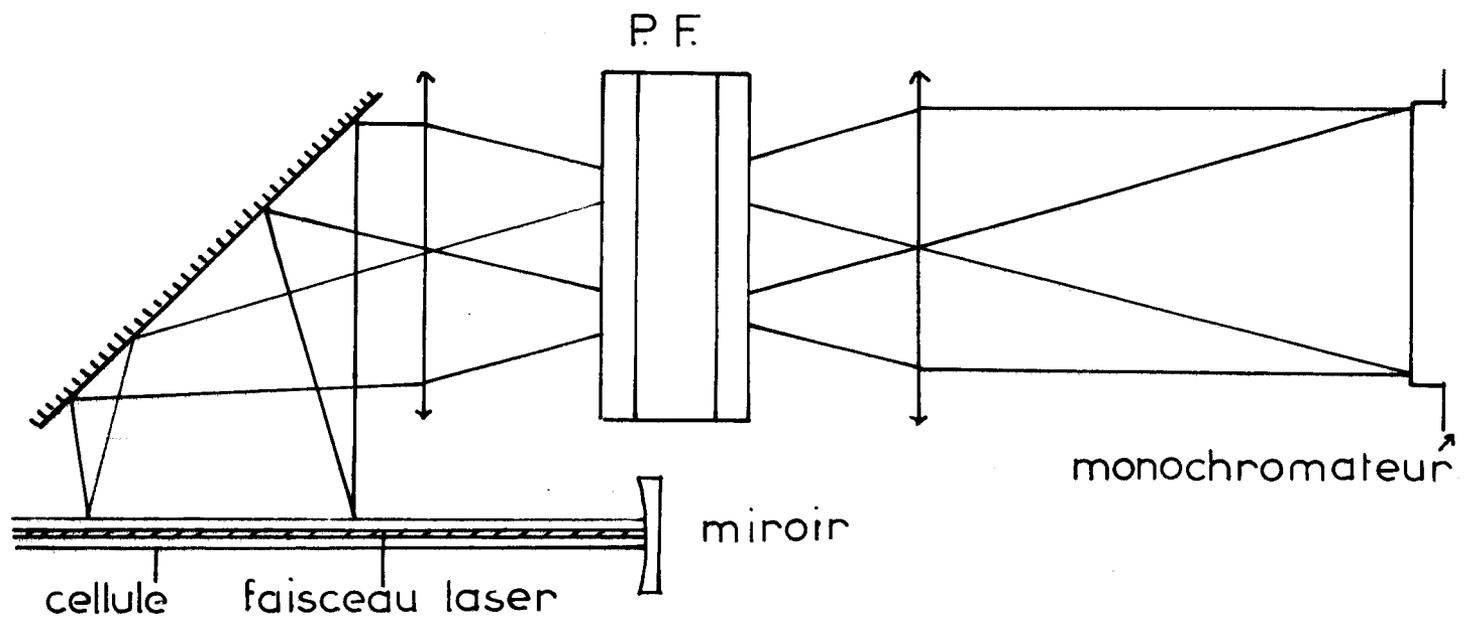


Fig:85



1.4 - Causes d'élargissement de la fonction d'appareil du spectromètre :

La fonction d'appareil par définition est représentée par la courbe qui serait enregistrée si l'instrument étant éclairé par une radiation monochromatique, on procédait au balayage du spectre. L'appareil reçoit donc un signal dont le spectre est très étroit et la fonction d'appareil traduit l'influence de toutes les causes d'élargissement qui affecte le spectre. La fonction d'appareil globale peut être représentée par le produit de convolution de plusieurs fonctions partielles traduisant chacune l'influence d'une cause particulière d'élargissement (129).

Dans notre cas, on doit envisager 3 causes différentes d'élargissement. Les franges ont une finesse limitée, celle-ci dépend du facteur de réflexion des lames (A_1) elle est aussi limitée par les imperfections des lames de l'étalon (A_2) (défauts de parallélisme et de micropoli) (130), enfin, on doit également tenir compte du fait que le diamètre du diaphragme explorateur ne peut pas être nul (A_3) (131).

La fonction globale de l'appareil sera donc le produit de convolution des trois fonctions précédentes $A = A_1 * A_2 * A_3$.

Elle présente également une série de maximums équidistants dont la largeur à mi-hauteur est $\Delta\bar{\nu}$ et qui sont séparés par l'intervalle spectral libre $\Delta\bar{\nu}_0$.

La résolution est évidemment liée à ces fonctions, elle est bornée par la fonction la plus grande qui est ici A_2 (liée aux défauts de surface). Chacun des 3 paramètres (coefficient de réflexion, planéité, diaphragme) est choisi de façon à obtenir la résolution R_0 . On peut alors estimer que la résolution effective est :

$$R = 0,7 R_0 \text{ compromis généralement admis.}$$

1.5 - Etendue instrumentale du Pérot-Fabry (132) :

Par définition, l'étendue U d'un instrument est égal au produit de la surface S de la pupille d'entrée par l'angle solide Ω du faisceau admissible au centre de cette pupille (ou angle solide sous lequel est vu le diaphragme).

$$U = S \cdot \Omega$$

Ω est défini par l'inclinaison maximum i des rayons sur l'axe
 $\Omega = 2 \Pi (1 - \cos i) \approx \Pi i^2$.

$$\text{Dans } \rho \text{ (différence de phase)} = \frac{2\Pi\Delta}{\lambda} = \frac{4\Pi e \cos i}{\lambda} = 4 \Pi e \bar{\nu} \cos i$$

$\cos i$ et $\bar{\nu}$ jouent des rôles symétriques.

$$\frac{d\bar{\nu}}{\bar{\nu}} = \frac{d(\cos i)}{\cos i} = \frac{1}{R_0}$$

Les angles i sont toujours petits donc $\cos i \approx 1$

$$d(\cos i) = \frac{i}{2} = \frac{1}{R_0} \quad i = \sqrt{\frac{2}{R_0}} \text{ c'est le rayon angulaire du diaphragme}$$

en prenant $R = 0,7 R_0$ il vient $i = \sqrt{\frac{1,4}{R}}$ et $U = \frac{1,4 S}{R}$.

On trouve le fait que l'étendue diminue quand la résolution augmente. Il n'en est pas de même pour le Pérot-Fabry confocal dont l'étendue géométrique utile augmente avec la résolution (133).

III.2 - UTILISATION DE L'INTERFEROMETRE.

2.1 - Interféromètre fixe monté devant un spectrographe de basse dispersion (134) (135) (Fig. 85).

BUTCHER utilise un Pérot-Fabry dont l'épaisseur est de 12 mm, ce qui correspond à un I.S.L. de $0,4 \text{ cm}^{-1}$, $R = 70, 80 \%$. La résolution théorique de $0,04 \text{ cm}^{-1}$ correspond à une résolvançe (ou pouvoir résolvant) de 500 000 à 5000 Å.

Les échantillons de gaz sont placés à l'intérieur d'un Ar^+ . Les temps de pose sont 2 heures pour O_2 et 4 heures pour N_2 à la pression atmosphérique.

2.2 - Balayage du Pérot-Fabry :

Pour faire varier le chemin optique entre les deux lames, on peut opérer, soit par variation de l'indice du gaz entre les lames, soit par variation de l'épaisseur e .

- variation de pression (109)

La variation de pression modifie la différence de marche $d\Delta$ des rayons lumineux.

Si nous différencions
$$\frac{d\Delta}{\Delta} = \frac{dn}{n} = \frac{d\lambda}{\lambda} = \frac{d\bar{\nu}}{\bar{\nu}}$$

dans le cas d'un gaz $n \approx 1$ et donc $d\bar{\nu} = \bar{\nu}dn$

On admet que les variations d'indice sont proportionnelles aux variations de pression : la valeur de dn (air) = $n - 1$, entre 0 et 1 atm est voisine de $3 \cdot 10^{-4}$.

si $\bar{\nu} = 20\,000\text{ cm}^{-1}$, $(d\bar{\nu})_{\text{air}} = 2 \cdot 10^4 \times 3 \cdot 10^{-4} = 6\text{ cm}^{-1}$

Pour augmenter ce domaine de balayage, on peut utiliser un gaz plus réfringent que l'air, par exemple, le fréon 12 (CF_2Cl_2) ainsi pour $dn \approx 11 \cdot 10^{-4}$ $d\bar{\nu} = 22\text{ cm}^{-1}$.

Avec des cales en silice de 1 millimètre, la valeur de l'intervalle spectral libre est 5 cm^{-1} donc une variation de 0 à 1 atmosphère permet le balayage d'un intervalle spectral libre environ si on utilise l'air alors que si l'on emploie le fréon 12 on en balaye $\frac{22}{5} = 4$. Le butane est aussi employé, son indice est $n = 1 + 139 \cdot 10^{-5}$, il favorise la linéarité (136).

- Déplacement mécanique

Une lame est fixée, l'autre est déplacée parallèlement à elle-même soit par un dispositif piézoélectrique, soit par une vis, soit par magnétostriction. La lame mobile peut être montée soit sur un chariot à glissières, soit sur un parallélogramme déformable.

- . BIBLIOGRAPHIE . -

- 1 - Cours de Chimie..... 10
Ecole Polytechnique - Année 1973-1974
- 2 - H.C. ALLEN et CROSS et P.C. CROSS..... 11
Molecular Vib.Rotor. Appendice IV, 1963, 235.
- 3 - B.S. RAY
Z. Physik 78, 1932, 74.
- 4 - V. TABACIK et G. FLEURY..... 12
J. Mol. Structure, 4, 1969, 117.
- 5 - G. HERZBERG
Infrared and Raman Spectra, p. 45, T.2
- 6 - G. PLACZEK et E. TELLER
Z. Physik, 81, 1933, 209
- 7 - P. BARCHEWITZ..... 14
Spectroscopie Atomique et Moléculaire, T.2, 1971, 91.
- 8 - R.S. Mc. DOWELL..... 18
*J. Chem. Phys., 41, 1964, 2557.
43, 1965, 319.
46, 1967, 1935.*
- 9 - E. TELLER
Hand.und Jahrb. d. Chem.Phys., Vol.9, 1934, 11, 43.
- 10 - D.R.J. BOYD et H.C. LONGUET-HIGGINS
Proc.Roy.Soc., A 231, 1952, 55.

- 11 - J.H. MEAL, S.R. POLO
J.Chem.Phys., 24, 1956, 1119.
24, 1956, 1126.
24, 1956, 1133.
- 12 - G. FLEURY
Calcul à priori des fréquences de vibration, Lille 1972.
- 13 - G. PLACZEK et E. TELLER..... 23
Z.Phys., 81, 1933, 209.
- 14 - G. PLACZEK
Handb. Radiol., 6, 1934, 205.
- 15 - E. TELLER
Handb. Chem. Phys., 9, 1943, 43.
- 16 - G. HERZBERG
Infrared and Raman spectra, 1945.
- 17 - I. MILLS
Mol. Phys., 7, 1964, 549.
8, 1964, 363.
- 18 - D.M. DENNISON..... 29
Rev. Mod. Phys., 3, 1931, 280.
- 19 - E.B. WILSON..... 30
J. Chem. Phys., 6, 1938, 740.
- 20 - R. GAUFRES et S. SPORTOUCH..... 31
J. of Mol. Spectroscopy, 39, 1971, 527-530.
- 21 - F.N. MASRI, W.H. FLETCHER
J. Chem. Phys., 59, 1970.
- 22 - R. GAUFRES et S. SPORTOUCH..... 32
Adv. Raman Spectroscopy, HEYDEN, Londres, 1973, 478.

- 23 - H. KILDAL et R.L. BYER
Proceeding of the IEEE, vol. 59, n° 12, 1971, 1644-1663.
- 24 - J.A. COONEY..... 33
Spect. Lett. 3, 1970, 305.
- 25 - S.H. MELFI, J.D. LAWRENCE Jr., M.P. Mc. CORNICK
Appl. Phys. Lett. Vol. 15, 1969, 295.
- 26 - G.M. PENNEY, L.M. GOLDMAN, M. LAPP
Nature Physical Science, Vol. 235, 1972, 110
- 27 - R. GAUFRES
C.R. Acad. Sc. Paris, t. 277 B, 1973, 297.
- 28 - S.P.S. PORTO..... 41
The Optical Society of America, Vol. 36, n° 11, 1966.
- 29 - E. DA SILVA..... 43
Communication privée.
- 30 - P.E. SCHOEN et D.A. JACKSON..... 44
Apparatus and Techniques, 1972, 519.
- 31 - M. LECLERCQ
Thèse 3e Cycle, Janvier 1975.
- 32 - R. DEMOL
D.E.S., Lille, Mars 1974.
- 33 - F. WALLART, M. LECLERCQ, A. RUBBENS, et B. SOMBRET..... 45
*Fourth International Conference on Raman Spectroscopy
BRUNSWICK (U.S.A) 1974.*
- 34 - G.S. HAYAT
*Fourth International Conference on Raman Spectroscopy
BRUNSWICK (U.S.A) 1974.*
- 35 - F. WALLART
Thèse Doctorat, Fac. Lille, 1970.

- 36 - R.W. WOOD..... 47
Phil. Mag. 7, 1929, 744.
- 37 - KIRBY, SMITH et BONNER
J. Chem. Phys. 7, 1939, 880.
- 38 - F. RASETTI
Phys. Rev., 34, 1929, 367.
- 39 - J.U. WHITE
J. Opt. Soc. Of Amer., 41, 1959, 732.
- 40 - H.L. WELSH, C. CUMMING et E.J. STANBURY
J. Opt. Soc. of Amer., 41, 1951, 712.
- 41 - H.L. WELSH, E.J. STANBURY, J. ROMANKO, T. FELMAN
J. Opt. Soc. of Amer., 45, 1955, 338.
- 42 - B.P. STOICHEFF
Can. J. Phys., 32, 1954, 330.
- 43 - A. CHAPPUT..... 48
Bull. Soc. Chim. Fr., 1966, 486.
- 44 - M. DELHAYE..... 50
Thèse Doctorat, Fac. Lille, 1960.
- 45 - A. WEBER, S.P.S. PORTO, Léonard E. CHEESMAN et J.J. BARRET..... 52
J. of The Opt. Soc. of Amer., Vol. 57, 1, 1967, 19.
- 46 - MORET-BAILLY et BERGER..... 54
C.R. Acad. Sc. Paris, 269 B, 1969, 416.
- 47 - G.E. WALRAFEN et J. STONE
Applied Spectroscopy, Vol. 26, 6, 1972, 585.
- 48 - F. RASETTI..... 58
Proc. Nat. Acad. Sc., 15, 1929, 515.

- 49 - W.V. HOUSTON et C.M. LEWIS
Proc. Ind. Acad. Sc. Am., 17, 1931, 229.
- 50 - C.M. LEWIS et W.V. HOUSTON
Phys. Rev., 44, 1933, 903.
- 51 - H. BABCOCK, L. HERZBERG..... 60
Astrophys. J., 108, 1948, 167.
- 52 - J.H. BURKHALTER, R.S. ANDERSON, W.V. SMITH et W. GORDY
Phys. Rev., 79, 1950, 651.
- 53 - M. MIZUSHIMA et R.M. HILL
Phys. Rev. 93, 1954, 745.
- 54 - S.L. MILLER, C.H. TOWNES
Phys. Rev., 90, 1953, 537.
- 55 - K. ALTMANN, G. STREY, J.G. HOCHENBLEICHER et J. BRANDMULLER
Z. Naturforsch, 27 a, 1972, 56-64.
- 56 - D.L. RENSCHLER, J.L. HUNT, T.K. Mc. CUBBIN Jr. et S.R. POLO..... 62
J. of Mol. Spectry, 31, 1969, 173-176.
- 57 - S. BRODERSEN et J. BENDTSEN..... 63
J. of Raman Spectroscopy, 1, 1973, 97-107.
- 58 - G. AMAT et M. PIMBERT..... 65
J. Mol. Spectros., 16, 1965, 278.
- 59 - H.R. GORDON et T.K. Mc. CUBBIN Jr.
J. of Mol. Spectros., 19, 1966, 137.
- 60 - H.E. HOWARD-LOCK et B.P. STOICHEFF
J. of Mol. Spectros., 37, 1971, 321-326.
- 61 - C.N. RAO, R. VANKATARAGAVAN..... 66
Spectrochimica Acta, 18, 1962, 273.

- 62 - C.P. COURTOY
Can. J. Phys., 35, 1957, 608.
Am. Soc. Sc. Bruxelles, 73, 1959, 5.
- 63 - Y. MORINO et T. NAKAGAWA..... 67
J. of Mol. Spectros., 26, 1968, 496.
- 64 - A. CHAPPUT, M. DELHAYE, J. WROBEL..... 70
C.R.Acad.Sc.Paris, 272 B, 1971, 461.
- 65 - M. BRIDOUX, A. CHAPPUT, M. DELHAYE, H. TOURBEZ et F. WALLART..... 72
Laser Raman gas diagnostics, Plenum Press, N.Y. 1974, p.249
- 66 - H. INABA et T. KOBAYASI
Nature, 224, 1969, 170.
- 67 - T. KOBAYASI et H. INABA
Appl. Phys. Lett., 17, 1970, 139.
- 68 - A. CHAPPUT..... 74
Nouv. Rev. d'Optique Appliquée, n°3, 1972, 155.
- 69 - HOCHBLEICHER, SCHRÖTTER..... 75
Appl. Spectroscopy, 25, n°3, 1971, 360.
- 70 - G. FLEURY, S. SPORTOUCH, A. CHAPPUT..... 78
Bull. Soc. Chim. Fr. 1972, p. 80.
- 71 - G. DELLEPIANNE et J. OVEREND..... 79
Spectrochimica Acta 22, 1966, 593.
- 72 - M.T. FOREL et M. FOUASSIER
J. Chem. Phys., 67, 1970, 1132.
- 73 - M. MIKAMI
Thèse, Tokyo 1969.
- 74 - T. SHIMANOUCI
National Bureau of Standards, Washington NSRDS-NBS 17, p.36

- 75 - P. COSSEE et J.M. SCHACHTSCHNEIDER
J. Chem. Phys. 46, 1966, 97.
- 76 - J.R. ALLKINS et E.R. LIPPINCOT
Spectrochimica Acta, 25 A, 1969, 761.
- 77 - J. LECOMTE, M.L. JOSIEN et J. LASCOTTE
Bull. Soc. Chim. Fr., 1956, 163.
- 78 - GINZBURG..... 82
Optics and Spectry, 26, 1969, 98
31, 1971, 169.
- 79 - G. FLEURY, S. SPORTOUCH, A. CHAPPUT, V. TABACIK..... 83
*Proceeding of the third International Conference on
Raman Spectry, Sept. 1972.*
- 80 - G. LUCAZEAU et C. SANDORFY
Canadian J. of Chemistry, 48, 1970, 3695.
- 81 - H. HOLLENSTEIN et H.S. GÜNTARD
Spectrochimica Acta, 27 A, 1971, 2037.
- 82 - A. LANGSETH et R. LORD..... 84
Kgl DAUSKE VID SELSK MAT Phy. MEDD, 16, 1938, 3.
- 83 - G. FLEURY et A. CHAPPUT..... 86
J. of Mol. Spectroscopy, 46, n°5, 1973.
- 84 - B.D. SAKSENA et R.E. KAGARISE
J. Chem. Phys. 19, 1951, 987.
21, 1953, 1613
- 85 - J.S. ZIOMEK, A.G. MEISTER, F.F. CLEVELAND et C.E. DECKER
J. Chem. Phys., 21, 1953, 90.

- 86 - J.L. HENCHER et G.W. KING
J. Mol. Spectry, 16, 1965, 158
16, 1965, 168
- 87 - W.J. BALFOUR et G.W. KING
J. Mol. Spectry, 25, 1968, 130
26, 1968, 384
27, 1968, 482
- 88 - J.R. DURIG et HANNUM
J. Chem. Phys., 12, 1970, 52
- 89 - P. GROTH et O. MASSEL..... 87
Acta Chem. Scand. 16, 1962, 2311
- 90 - G.T.O. MARTIN et J.R. PARTINGTON
J. Chem. Soc., 1178, 1936
- 91 - K.E. HJOORTASS
Acta Chim. Scand., 21, 1967, 1319
- 92 - G. FLEURY et L. BARDET..... 88
J. Mol. Struct., 2, 1968, 67
- 93 - H.J. BERNSTEIN..... 89
J. Chem. Phys., 17, 1949, 258
- 94 - T. SHIMANOUCI, Y. ABE, M. MIKAMI
Spectrochimica Acta, 24 A, 1968, 1037
- 95 - J. DURIG..... 90
Communication privée
- 96 - A. CHAPPUT, B. ROUSSEL, G. FLEURY
J. of Raman Spectroscopy, 1, 1973, 507
- 97 - T. SHIMANOUCI
National Bureau of Standards, Washington NSRDS-NBS 11
- 98 - T. NAKAGAWA, H. KASHIWAGI, H. KURIHARA, Y. MORINO
J. Mol. Spectros. 31, 1969, 436

- 99 - K. YAMADA, T. NAKAGAWA, K. KUCHITSU, Y. MORINO
J. Mol. Spectros., 38, 1971, 70
- 100 - T. NAKAGAWA, Y. MORINO
J. Mol. Spectros., 38, 1971, 84
- 101 - D.W. DAVIDSON, B.P. STOICHEFF, H.J. BERNSTEIN
J. Chem. Phys., 22, (2), 1954, 289
- 102 - D. DANGOISSE..... 91
Thèse de 3ème Cycle, Lille, Mars 1973
- 103 - H.H. BLAU, H.H. NIELSEN
J. Mol. Spectros., 1, 1957, 124
- 104 - G. HERZBERG..... 94
Infrared Raman Spectra, p.48, t.2
D.VAN NOSTRAND Company, Inc. N.Y., 1945
- 105 - G. HERZBERG
Infrared Raman Spectra, p.53, t.2, 1945
- 106 - T. OKA, K. TAKAGI, Y. MORINO..... 95
J. Mol. Spectros., 14, 1964, 27
- 107 - J.J. BARRET et S.A. MYERS..... 97
J. of the Opt. Soc. of Amer., 61, n°9, 1971, 1246
- 108 - A. CHAPPUT, G. FLEURY, M. DELHAYE, R. DEMOL..... 99
Fourth International Conference on Raman Spectroscopy
BRUNSWICK, (U.S.A) 1974
- 109 - R. OUILLON
Thèse de 3ème Cycle, Paris, 1972
- 110 - D.K. COLES, E.S. ELYASHI et J.G. GORMAN..... 101
Phys. Rev., 973, 1947, 72
- 111 - D.K. COLES et R.H. HUGHES
Phys. Rev., 178 A, 1949, 76
- 112 - S.H. BAUER..... 102
J. Am. Chem. Soc., 60, 1938, 524

- 113 - B.L. CRAWFORD Jr. et J.T. EDSALL..... 103
J. of Chem. Phys., 7, 1939, 223
- 114 - K. NIEDENZU, W. SAWODNY, H. WATANABE, J.W. DAWSON, T. TOTANI, W. WEBER
Inorganic Chemistry, 6, n°8, 1967, 1453
- 115 - V. TABACIK et G. FLEURY
Vibrational Spectral Analisis Computer Programm n°1
Computer Programm Exchange Library
Sponsored by Perkin Elmer Corporation Norwalks
 CONNECTICUT (U.S.A)
- 116 - F.N. MASRI, I.R. WILLIAMS
Computer Physics Communication, 1, 1970, 349
- 117 - E.B. WILSON Jr.
J. Chem. Phys., 3, 1935, 276
- 118 - F.N. MASRI, W.H. FLETCHER..... 104
J. of Raman Spectry, 1, 1973, 221
- 119 - J. WROBEL, R. FACON..... 113
Bull. Soc. Chim. Fr., 1968, 13-14
- 120 - J.J. BARRET et N.I. ADAMS..... 116
J. of the Opt. Soc. of Amer., 58, n°3, 1968, 311
- 121 - N.OHASHI, H. WATANABE et MATSUOKA
Sci. Rep. Kanazawa Univ. 17, n°1, 1972, 1-6
- 122 - K.C. SHOTTON, A.G. LEE, W.J. JONES
J. of Raman Spectroscopy, 1973, 243-253
- 123 - G.B. BENEDEK et K. FRITSCH..... 120
Phys. Rev. 149, 1966, 647
- 124 - M. DELHAYE, M. MIGEON..... 125
C.R. Acad. Se. Paris, 262 B, 1966, 702

125 - M. DELHAYE, M. MIGEON	
	<i>C.R. Acad. Sc. Paris</i> , <u>262 B</u> , 1966, 1513
126 - D. BEYSENS.....	126
	<i>Revue de Physique Appliquée</i> , <u>8</u> , 1973, 175
127 - C. VEILLON et P. MERCHANT Jr.	
	<i>Applied Spectroscopy</i> , <u>27</u> , n° <u>5</u> , 1973, 361
128 - P. BOUSQUET.....	127
	<i>Spectroscopie Instrumentale</i> , Dunod, 1969
129 - V.G. COOPER.....	130
	<i>Applied Optics</i> , <u>10</u> , n° <u>3</u> , 1971, 525
130 - R. CHABBAL	
	<i>Rev. Opt.</i> , <u>37</u> , 1958, 49
131 - Per S. NYLEN OPTIK	
	<i>Sonderabdruck 37 band</i> , 1973, <i>seiten 123-127</i>
132 - JOBIN-YVON.....	131
	<i>Etudes particulières pour l'expérience 14060-F</i> , 1966
133 - P. CONNES	
	<i>J.Phys. Radium</i> , <u>19</u> , 1958, 262
134 - R.J. BUTCHER, D.V. WILLETS et W.J. JONES.....	132
	<i>Proc. Roy. Soc. A</i> , <u>324</u> , 1971, 231
135 - W.K. CONNES	
	<i>Contemp. Phys.</i> , <u>13</u> , n° <u>5</u> , 1972, 419-439
136 - C. VAUCAMPS, J.P. CHABRAT, P. LOZANO, J. ROUCH et B. SERENE.....	133
	<i>J. of Phys. E., Scientific Instrument</i> , <u>6</u> , 1973

- . SOMMAIRE . -

INTRODUCTION..... 2

CHAPITRE I : RAPPELS DE LA THEORIE DE L'EFFET RAMAN DANS LES GAZ.

1.1 - *Energie et spectre de rotation dans l'hypothèse du rotateur rigide*..... 5

1.1 - Cas des molécules linéaires.

1.2 - Cas des toupies symétriques.

1.3 - Cas des toupies sphériques.

1.4 - Cas des toupies asymétriques.

1.2 - *Intéraction vibration-rotation*..... 14

2.1 - Expression de l'énergie rovibrationnelle.

2.2 - Règles de sélection rovibrationnelles.

2.3 - Poids statistiques des niveaux rovibrationnels.

1.3 - *Intensité des raies de diffusion Raman*..... 30

1.4 - *Facteurs de dépolarisation*..... 33

- Intérêt de l'étude des phases gaz en spectrométrie Raman.

- Justification du choix des molécules.

CHAPITRE II : PRINCIPES GENERAUX DE L'INSTRUMENTATION.

II.1 - Vue d'ensemble des problèmes instrumentaux.....	39
1.1 - Cas de la diffusion isotrope.	
1.2 - Cas de la diffusion non isotrope.	
1.3 - Accroissement de la luminosité des spectromètres.	
1.4 - Réduction de la lumière parasite.	
1.5 - Emploi d'un interféromètre.	
1.6 - Evolution des dispositifs expérimentaux au cours de ce travail.	
II.2 - Montage utilisant des lampes à mercure.....	47
2.1 - Historique.	
2.2 - Description de la cuve à passages multiples.	
2.3 - Source de lumière.	
2.4 - Protection contre la lumière parasite.	
2.5 - Spectrographe et récepteur.	
II.3 - Utilisation des sources Lasers.....	51
3.1 - Avantages des sources lasers.	
3.1.1 - Densité d'énergie.	
3.1.2 - Monochromaticité.	
3.2 - Montage intracavité dans un laser Hélium-Néon.	
3.3 - Technique extracavité "semi-longitudinale".	

CHAPITRE III : ETUDE DES SPECTRES ROTATIONNELS ET VIBRATIONNELS DE PETITES MOLECULES EN PHASE GAZ.

III.1 - Spectres de rotation pure de petites molécules en phase gaz..... 59

- 1.1 - Spectre de rotation pure de l'azote. —
- 1.2 - Spectre de rotation pure de l'oxygène —
Structure triple.
- 1.3 - Spectre de rotation pure du gaz carbonique. —
- 1.4 - Spectre de rotation pure de l'acétylène. —
- 1.5 - Spectre de rotation pure de l'ammoniac.

III.2 - Spectres de vibration..... 65

- 2.1 - Bandes chaudes et résonance de Fermi de CO₂
- 2.2 - Spectre de vibration de OCS : bandes chaudes de la ν_1 .

CHAPITRE IV : APPLICATION D'UN MONTAGE SEMI-LONGITUDINAL A L'ETUDE DES GAZ, DES VAPEURS ET DES SOLUTIONS DILUEES.

IV.1 - Description du montage..... 70

- 1.1 - Cuve à un passage.
- 1.2 - Cuve à deux passages.
- 1.3 - Estimation du gain.
- 1.4 - Résultats.

IV.2 - Simulation en laboratoire de la détection des gaz atmosphériques..... 72

2.1 - Extension du montage précédent.

2.2 - Résultats expérimentaux.

IV.3 - Application du montage semi-longitudinal à l'étude des vapeurs et des solutions diluées..... 74

3.1 - Cas des vapeurs.

3.2 - Cas des solutions diluées.

3.3 - Exemples d'application.

CHAPITRE V : ETUDE VIBRATIONNELLE DES VARIETES ISOTOPIQUES DE MOLECULES MONOCARBONYLEES DE TYPE X-CO-Y EN PHASE VAPEUR.

V.1 - Spectres de diffusion Raman à l'état vapeur des acétones d_0 , d_3 , d_6 : analyse des résonances de Fermi 78

1.1 - Vibrations du squelette.

1.2 - Vibrations d'élongation des carbonyles.

1.3 - Vibrations d'élongation des CH_3 et CD_3

V.2 - Analyse particulière des résonances de Fermi des trois variétés isotopiques de l'acétaldéhyde à l'état solide et vapeur..... 83

2.1 - CH_3CHO

2.2 - CD_3CHO

2.3 - CH_2DCHO

V.3 - Structure du chlorure d'oxalyle à l'état vapeur..... 86

3.1 - Analyse vibrationnelle

3.2 - Discussion des conformères de rotation

V.4 - Analyses vibrationnelles et rotationnelles des trois espèces deutérées du formaldéhyde..... 90

4.1 - Spectres de vibration.

4.1.1 - H₂CO.

4.1.2 - D₂CO.

4.1.3 - HDCO.

4.2 - Spectres de rotation.

4.2.1 - H₂CO.

4.2.2 - D₂CO.

4.2.3 - HDCO.

CHAPITRE VI : ETUDE PAR INTERFEROMETRIE DE PEROT-FABRY DES SPECTRES DE ROTATION ET DE ROTATION-VIBRATION DE CO₂, N₂O, B₃H₆N₃, C₆H₃D₃.

VI.1 - Méthode interférométrique de Barret..... 97

1.1 - Eléments du problème.

1.2 - Description du montage.

VI.2 - Résultats expérimentaux.....100

2.1 - Interférogramme de la bande de rotation pure de CO₂.

2.2 - Interférogramme de la bande de rotation pure de N₂O.

- 2.3 - Interférogramme de la bande de rotation-vibration de N_2O .
- 2.4 - Etude à haute résolution de la bande E'' (ν_{20}) de $B_3H_6N_3$.
- 2.5 - Etude à haute résolution de la bande E'' (ν_{16}) de $C_6H_3D_3$.

- Commentaires et conclusion sur la méthode interférométrique..... 106

CONCLUSION..... 109

ANNEXE I.

I.1 - Description du montage expérimental intracavité..... 112

- 1.1 - La cellule.
- 1.2 - Le spectromètre.
- 1.3 - Réduction des bruits du récepteur.
- 1.4 - Réduction des raies parasites : amplificateur alternatif à porte.
- 1.5 - Mesure de la puissance intracavité du laser.

I.2 - Electronique de mesure..... 116

- 2.1 - Le photomultiplicateur.
- 2.2 - Le compteur de photons.

ANNEXE II.

II. - Techniques expérimentales..... 119

- 1 - Description du four porte-échantillon.
- 2 - Problème de la focalisation du faisceau laser dans l'échantillon.

ANNEXE III.

III.1 - Rappels théoriques de l'interféromètre de PEROT-FABRY..... 126

- 1.1 - Résolvance théorique de l'instrument.
- 1.2 - Intervalle spectral libre et coefficient de finesse.
- 1.3 - Calcul de l'intensité lumineuse.
- 1.4 - Causes d'élargissement de la fonction de l'appareil.
- 1.5 - Etendue instrumentale du PEROT-FABRY.

III.2 - Utilisation de l'interféromètre..... 132

- 2.1 - Interféromètre fixe.
- 2.2 - Balayage de l'interféromètre.

BIBLIOGRAPHIE.



-00000-