

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

(Spectrochimie et méthodes d'analyse)

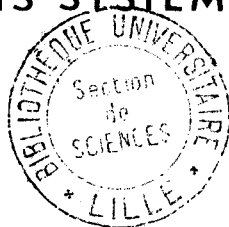
par Jean Michel BENY

REALISATION D'UN SPECTROMETRE RAMAN RAPIDE

COUPLE A UN ENSEMBLE D'ACQUISITIONS ET DE

TRAITEMENTS DE DONNEES .

APPLICATION A DIFFERENTS SYSTEMES PHYSICO - CHIMIQUES .



Soutenue le 27 juin 1978 devant la Commission d'Examen.

Membres du Jury :	M. M. DELHAYE	Président,
	M. F. WALLART	Rapporteur,
	M. J.P. BONNELLE	Examineur,
	Mme J. POTIER	Membre invité,
	M. M. LECLERCQ	Membre invité.

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, CORSIN, DECUYPER
DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE
KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT,
MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARO, 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. M. MIGEON.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
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.	LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
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.	PROUVOST Jean	Minéralogie
M.	SALMER Georges	Electronique
M.	SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M.	SEGUIER Guy	Electrotechnique
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M.	VIDAL 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.	BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
M.	BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M.	BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
Mme	DACHARRY Monique	Géographie
M.	DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mme	EVRRARD Micheline	Chimie Appliquée
M.	GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	HERMAN Maurice	Physique Spatiale
Mme	LEHMANN Josiane	Analyse
M.	LENTACKER Firmin	Géographie
M.	LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M.	LOUAGE Francis	Electronique
M.	MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle	MARQUET Simone	Probabilités
M.	MIGEON Michel	Chimie Physique
M.	MONTTEL Marc	Physique du Solide
M.	MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M.	NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M.	PAQUET Jacques	Géologie Générale
M.	RACZY Ladislas	Electronique
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	SLIWA Henri	Chimie Organique
M.	WATERLOT Michel	Géologie Générale

MAITRES DE CONFERENCES (Et Chargés d'Enseignement)

M.	ADAM Michel	Sciences Economiques
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie Animale
Mme	BATTIAU Yvonne	Géographie

M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CARREZ Christian	Informatique
M. COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Géologie
M. CROSNIER Yves	Electronique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
M. DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAKIR Sabah	Algèbre
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FONTAINE Hubert	Physique
M. FONTAINE Jacques	Electronique
M. FOURNET Bernard	Biochimie
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GERVAIS Michel	Gestion des Entreprises
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NOTELET Francis	Electrotechnique
M. NUSSEMBAUM Maurice	Sciences Economiques
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Physique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. RICHARD Alain	Biologie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SOMME Jean	Géographie

M ^{le} SPIK Geneviève	Biochimie
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLEZ Roger	Biologie
M. THERY Pierre	Electronique
M. TOP Gérard	Sciences Economiques
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TREANTON Jean-René	Sociologie
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VILLETTE Michel	Mécanique
M. WALLART Francis	Chimie
M. WERNER Georges	Informatique
M ^{me} ZIN-JUSTIN Nicole	Algèbre

Ce travail a été effectué à l'U.E.R. de Chimie de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, dans le laboratoire de Spectrochimie Infra-rouge et Raman que dirige Monsieur le Professeur M. DELHAYE.

Je le prie de trouver ici le témoignage de ma gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour avoir accepté la présidence du Jury de cette thèse.

Monsieur F. WALLART, Chargé d'Enseignement, a dirigé ce travail. Je lui suis très reconnaissant de m'avoir fait bénéficier de sa grande expérience et de sa continuelle attention. Je lui exprime ma plus respectueuse amitié.

Je remercie également Monsieur J.P. BONNELLE, Maître de Conférences, d'avoir bien voulu juger ce travail.

Madame J. POTIER, Maître de Recherches au C.N.R.S. à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc, désirant approfondir une étude entreprise à Montpellier, nous a permis de développer une collaboration fructueuse avec son équipe. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

J'adresse mes remerciements à Monsieur M. LECLERCQ, responsable du Laboratoire d'Applications M.O.L.E. (Société LIRINORD) pour sa participation au Jury. C'est grâce au travail qu'il a effectué au laboratoire sur un spectromètre à réseaux holographiques concaves, que nous avons pu envisager les études présentées.

Je tiens à remercier la Délégation à la Recherche Scientifique et Technique (Comité : Instruments de Mesure, décision d'aide 76.7.0810) pour l'aide matérielle apportée tout au long de cette étude.

J'associe enfin à ce travail tous les membres du laboratoire qui par leur accueil et leur aide m'ont permis de le mener à bien.

- INTRODUCTION -

- INTRODUCTION -

Avant même l'apparition des lasers qui permit à la spectrométrie Raman de prendre un essor considérable, de nombreuses études furent réalisées pour mettre au point des appareils de plus en plus performants et les recherches menées au laboratoire sur l'instrumentation se sont orientées vers le perfectionnement de spectromètres existants et la mise au point de nouveaux appareils.

Le but de ce mémoire est de présenter une nouvelle génération de spectromètres capables de fournir des spectres Raman dans des temps voisins de la seconde. Des améliorations apportées à un spectromètre, réalisé au laboratoire, utilisant des réseaux holographiques concaves, nous permettent d'étudier de nombreux problèmes physico-chimiques et des cinétiques en exploitant des informations délivrées en quelques secondes. Ces données peuvent être traitées éventuellement sur 2 miniordinateurs couplés à l'appareil.

Après un rappel succinct sur le monochromateur à réseaux holographiques concaves employé, nous décrivons les modifications réalisées pour l'extension de cet appareil à la spectrométrie Raman rapide (chapitre I).

Au chapitre II nous décrivons les miniordinateurs qui ont été couplés au spectromètre rapide pour le traitement des données.

Le chapitre III est consacré à l'étude de quelques applications à des évolutions rapides et nous exposons au chapitre IV des exemples d'utilisation de la spectroscopie rapide associée aux techniques informatiques pour des phénomènes pour lesquels l'enregistrement des spectres Raman par les techniques conventionnelles ne permettait pas d'obtenir un rapport Signal/Bruit suffisant

CHAPITRE I : LE RAMANOR HG.2

A. - SPECTROMETRE RAMANOR A BALAYAGE CONVENTIONNEL

1. - *Optique de l'appareil.*
2. - *Détection du signal lumineux.*
3. - *Mécanisme de balayage.*

B. - ADAPTATION D'UN SYSTEME DE BALAYAGE RAPIDE

1. - *Ensemble mécanique et implantation sur l'appareil existant.*
 - a) *Mode de fonctionnement.*
 - b) *Organes de fonctionnement.*
2. - *Amplification et filtrage des signaux.*
3. - *Visualisation, enregistrement et mémorisation des signaux.*
 - a) *Potentiomètre à rotation continue.*
 - b) *Oscilloscope à mémoire Tektronix.*
 - c) *Enregistreur Hewlett Packard 7004 A.*
 - d) *Enregistreur à stylet chauffant Gould Allco*
4. - *Utilisation de l'appareil - Capteur de déplacement linéaire*

- CHAPITRE I -

LE RAMANOR HG.2

Après une étude approfondie sur les conditions d'emploi des réseaux holographiques en spectrométrie Raman (1), le laboratoire a participé, en collaboration étroite avec la Société LIRINORD, à la création d'un prototype qui fut commercialisé ultérieurement sous l'appellation Ramanor HG.2 par Instruments S.A. (Sociétés LIRINORD et JOBIN-YVON). L'utilisation des réseaux holographiques concaves en spectrométrie Raman présente des avantages indéniables. Le procédé même de fabrication du réseau holographique supprime toute erreur de tracé d'où un taux de "ghosts" nul. La concavité du disperser minimise le nombre de pièces optiques ; chaque monochromateur en effet, ne comporte qu'un réseau concave et deux fentes, d'où une meilleure luminosité et surtout un taux de lumière parasite très faible. Compte-tenu de ces facteurs et malgré une efficacité moins bonne des réseaux holographiques, le rapport Signal/Bruit est meilleur qu'en utilisant des réseaux gravés.

A. - SPECTROMETRIE RAMAN A BALAYAGE CONVENTIONNEL

1. - Optique de l'appareil :

La figure 1 reproduit le montage optique adopté en "autocollimation". Dans ce double monochromateur, les deux fentes de chaque étage dispersif sont situées de part et d'autre du plan de symétrie passant par le centre du réseau.

R_1, R_2 = Réseau holographique concave (2000 traits/mm; focale de 1mètre)
 M_c = Miroir concave (focale de 50cm)

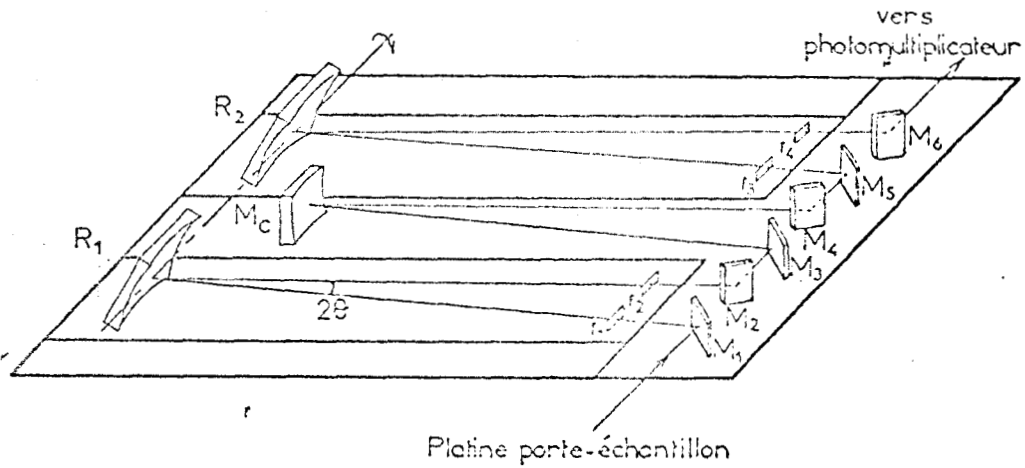


Fig:1 Schéma optique du double monochromateur Ramanor HG2

L'angle formé par les faisceaux incident et diffracté doit rester faible ($2\theta \approx 4^\circ$) car l'astigmatisme croît avec cet angle.

Les caractéristiques des réseaux utilisés sont reportées figure 2.

dimension support: 110x110mm
 dimension tracé: 105x105mm
 rayon de courbure: 920,5mm
 nombre de traits/mm: 2000
 Ghost % $< 10^{-10}$

	λ_1	λ_2	λ_3
	4900Å	5460Å	6400Å
flux diffracté	85	79	76
flux incident	100	100	100

Pour le rayon de courbure donné, la focale r vaut 1001 mm, en utilisant la formule citée par P. BISSON (2) $r = R \cos \alpha (1 + \sin^2 \alpha)$ où R est le rayon de courbure et α l'angle tel que $2 \sin \alpha = N \lambda$ ($N = 2000$ traits/mm) pour $\approx 5500 \text{ \AA}$

Conditions d'utilisation:

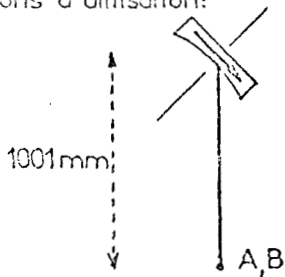
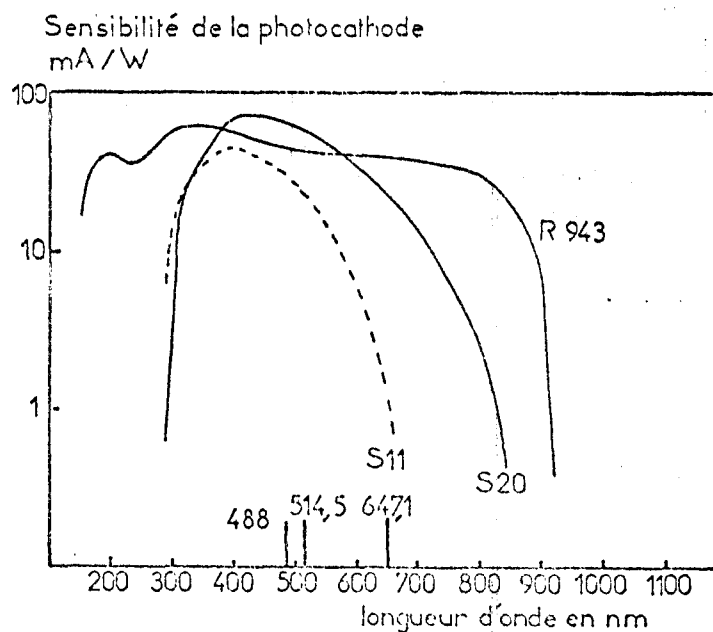


Fig:2 Caractéristiques du réseau holographique Ramanor V

Les deux étages sont couplés grâce à une optique intermédiaire comprenant un miroir concave M_c et quatre miroirs plans $M_2 M_3 M_4 M_5$ ce qui permet de placer les 2 réseaux sur un même axe de rotation. Les quatre fentes F_i sont droites ; leur ouverture (jusqu'à 15 mm) et leur fermeture sont commandées par des moteurs pas à pas asservis à des potentiomètres, réglables manuellement ; elles sont indépendantes et à ouverture symétrique.

2. - Détection du signal lumineux :

Elle est assurée par un photomultiplicateur "Hamamatsu, type n° R.943 de sensibilité cathodique $800 \mu A/lm$ et de courant d'obscurité valant $2 nA$ à la tension d'utilisation de $1500 V$. Les courbes de réponse de quelques photomultiplicateurs couramment employés sont données figure 3. Celle du R.943 est pratiquement constante sur un intervalle spectral large couvrant tout le domaine visible.



S20: photocathode NaK Sb Cs

S11: photocathode Sb Cs

R 943: photocathode Ga As (Cs)

Fig:3 Courbes de réponse spectrale de quelques photomultiplicateurs.

3. - Mécanisme de balayage spectral conventionnel :

La commande de rotation des réseaux est schématisée sur la figure 4.

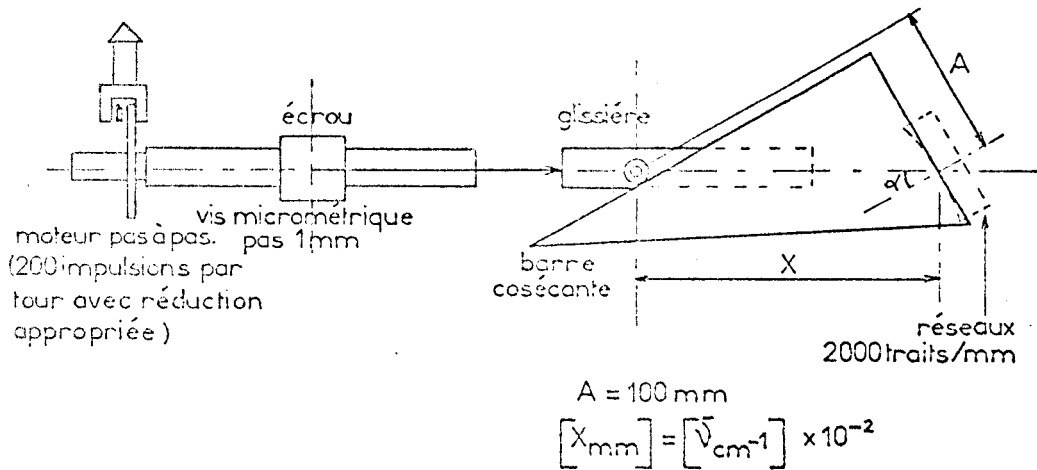


Fig:4 Commande de rotation des réseaux

Un moteur pas à pas muni d'une démultiplication de 5 entraîne une vis à pas fin sur laquelle se déplace un écrou. La glissière, solidaire de l'écrou, fait pivoter la barre cosécante et le bloc porte-réseaux assurant ainsi le balayage linéaire en nombre d'ondes $\bar{\nu}$. En bonne approximation $2 \sin \alpha = k N \lambda$; la relation liant X à $\bar{\nu}$ est :

$$X = \frac{2 A}{N} \bar{\nu} \text{ pour l'ordre } k = 1 \text{ puisque } \sin \alpha = \frac{A}{X} = \frac{N \lambda}{2}$$

Dans ces conditions $X_{\text{mm}} = 10^{-2} \bar{\nu} \text{ cm}^{-1}$ avec les réseaux utilisés. Cette relation linéaire, qui relie le nombre d'onde $\bar{\nu}$ à la position de l'écrou sur la vis micrométrique, permet l'affichage des nombres d'ondes absolus $\bar{\nu}$ sur des compteurs et celui des nombres d'ondes relatifs $\Delta \bar{\nu}$ par rapport à une excitatrice choisie, sur un compteur numérique commandé par un codeur optique incrémental à 200 impulsions par tour.

Le moteur d'entraînement fonctionne sur une gamme de vitesses importante⁸ les vitesses de balayage spectral varient entre 1 et 2000 cm^{-1} par minute.

B. - ADAPTATION D'UN SYSTEME DE BALAYAGE SPECTRAL RAPIDE

Dès 1960, M. DELHAYE (3) réalisa un spectromètre à balayage spectral rapide pour étendre les possibilités de la spectroscopie Raman à l'étude de systèmes réactionnels en évolution rapide. En 1970, F. WALLART (4) étudia des transformations physico-chimiques en fonction de la température par spectrométrie Raman Laser rapide à l'aide d'un spectromètre constitué de deux monochromateurs à réseaux plans gravés. Le choix des dispositifs mécaniques et électroniques a donc été grandement facilité par l'expérience du laboratoire dans ce domaine.

1. - Ensemble mécanique et implantation sur l'appareil existant :

Dans le spectromètre conventionnel, la rotation des réseaux et de la barre cosécante est assurée par le déplacement de la glissière solidaire du système vis-écrou entraîné par un moteur pas à pas. Par sa conception, ce montage ne permet pas d'inversion rapide du sens de rotation des réseaux. C'est pourquoi nous avons étudié et réalisé le mécanisme de balayage spectral rapide représenté schématiquement sur la figure 5. Ce mécanisme anime

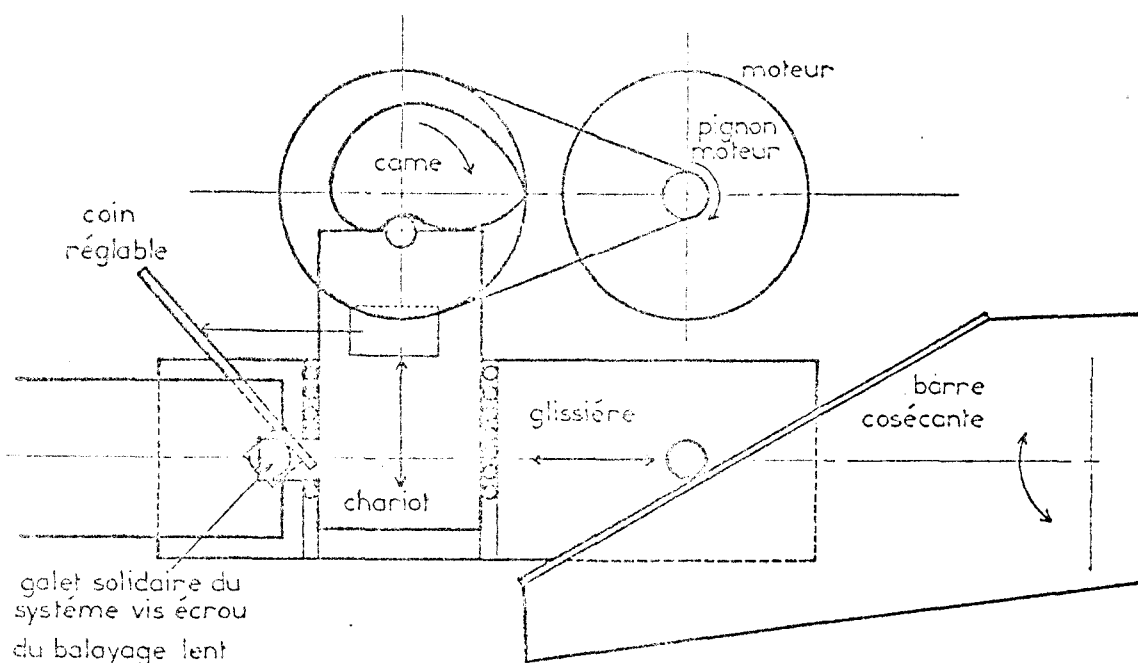


Fig: 5a) Mécanisme de balayage rapide Position haute

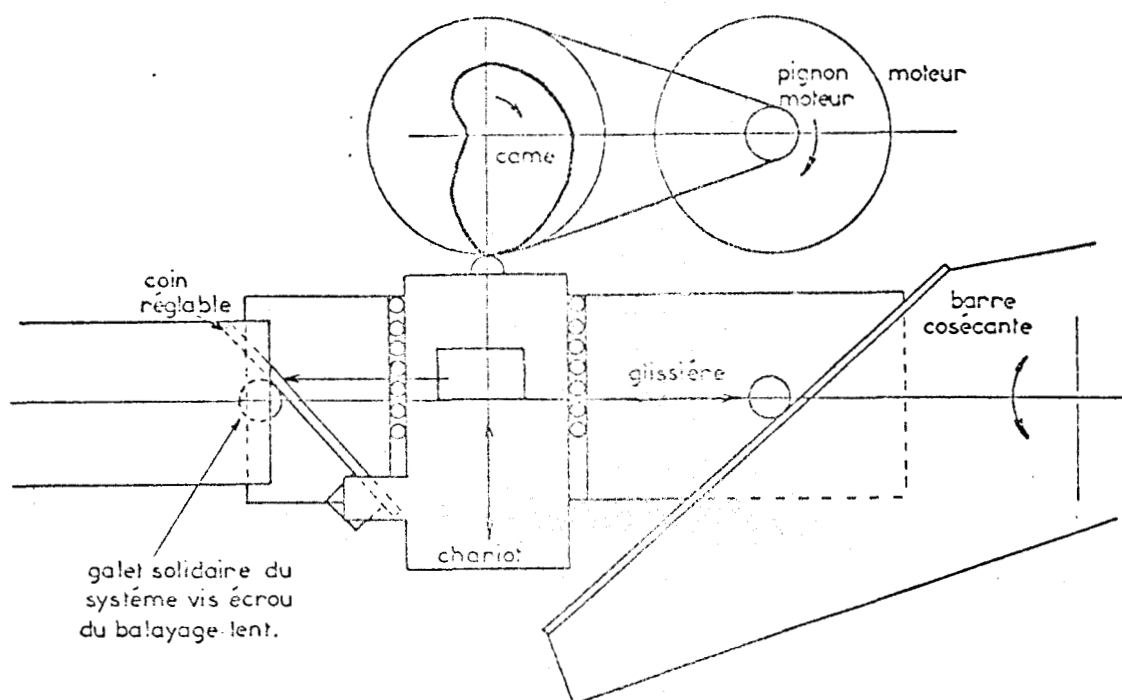


Fig: 5 b) Mécanisme de balayage rapide Position basse

la barre cosécante d'un mouvement de rotation alternatif pouvant atteindre des fréquences voisines de Hertz. Nous avons conçu ce système en nous fixant les objectifs suivants :

- adaptation relativement aisée sur l'appareil commercialisé
- conservation du mécanisme de balayage lent existant
- automatisation des dispositifs de balayage et de changement d'intervalle spectral.

L'ensemble compact réalisé se fixe très facilement sur la glissière existante entre la barre cosécante et le système vis-écrou de l'appareil.

a) Principe de fonctionnement :

Une came mue par un moteur pas à pas déplace un chariot dans le plan vertical. Ce chariot comporte un coin d'angle variable qui, en s'appuyant sur un galet fixe transmet à l'ensemble de la glissière un mouvement alternatif suivant un axe horizontal. Le bloc porte-réseaux lié à la barre cosé-

cante est donc animé d'un mouvement de rotation alternatif dont l'amplitude varie avec l'angle du coin articulé sur le chariot.

b. - *Organes de fonctionnement :*

La came est actionnée par un moteur pas à pas (200 impulsions par tour). Nous avons placé une démultiplication de rapport 5 de façon à obtenir une définition de 1000 pas par cycle au niveau de la came, compatible avec le nombre de canaux d'un miniordinateur.

La came asymétrique est réalisée en laiton. Pour amortir les vibrations du moteur des poulies lestées au plomb sont montées sur l'axe portecame. Avec le sens de rotation adopté et la forme de la came, le début du spectre correspond à la position basse de la barre cosécante et la fin du spectre à la position haute de la barre et du chariot. Le spectre Raman est balayé dans le sens des nombres d'ondes croissants. La géométrie de la came impose un retour trois fois plus rapide. Les durées d'enregistrement des spectres sont choisies parmi les valeurs 1, 2, 3, 4, 6, 12 secondes (ou plus si le phénomène étudié évolue lentement).

Le coin articulé se règle grâce à un système vis-micromoteur et l'inclinaison maximale atteint 25° ce qui correspond à un domaine spectral exploré maximum de 1500 cm^{-1} environ.

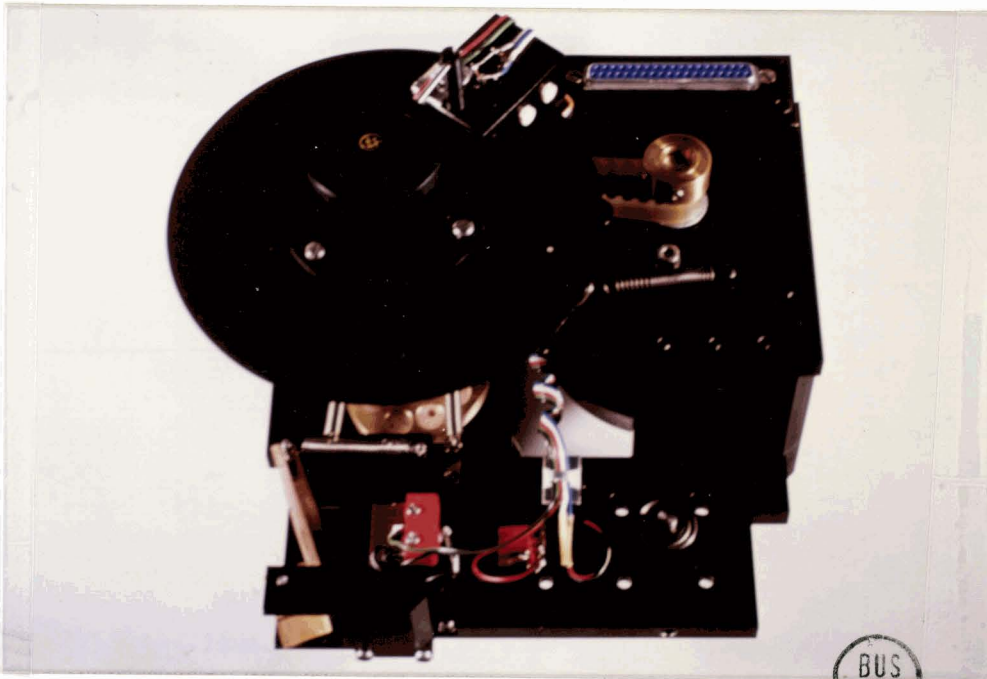
Deux microrupteurs coupent l'alimentation du micromoteur pour les valeurs extrêmes 0 et 1500 cm^{-1} de l'intervalle spectral.

Deux entretoises relient l'écrou et le galet dont l'axe coïncide avec l'axe d'articulation du coin sur le chariot quand ce dernier est en position haute.

Quel que soit le domaine spectral utilisé en balayage rapide, la valeur $\Delta\bar{\nu}$ minimum déterminée par la position du galet solidaire de l'écrou reste la même.

L'ensemble réalisé (Figure 6) comporte en outre :

- une poulie crantée qui, à chaque cycle, par l'intermédiaire d'un micro-rupteur provoque l'annulation du contenu de la mémoire ;
- un disque solidaire de l'arbre porte-came, comportant deux trous qui provoquent le déclenchement par des photodiodes du dispositif de synchronisation du miniordinateur ;
- un potentiomètre à rotation continue qui génère le signal de déflexion horizontale de l'oscilloscope.



2. - Amplification et filtrage des signaux :

Le courant de sortie du photomultiplicateur est envoyé dans un amplificateur à courant continu. Les conditions optimales d'enregistrement imposées par la largeur des fentes et la vitesse de balayage sont obtenues par commutation de filtres R.C. Pour éviter la déformation des raies et éliminer des bruits de fréquences élevées, le signal sortant de l'amplificateur est injecté à l'entrée d'un filtre passe-bas dont la pente d'atténuation vaut 48 dB par octave. Les fréquences de coupure s'échelonnent entre 10 et 1650 Hz.

M. DELHAYE (3) a montré que la limite extrême de la bande passante devait être prise égale à $\frac{5 V}{a}$ où a est la largeur de fentes et V la vitesse d'exploration du spectre pour obtenir une précision suffisante dans des mesures de rapport d'intensités. Dans notre cas, cette limite vaudrait 3750 Hz ce qui justifie le choix de ce filtre.

3. - Visualisation, enregistrement et mémorisation des signaux :

A la sortie du filtre passe-bas, le signal peut être envoyé sur un enregistreur rapide ou un miniordinateur (Fig. 7). Il est visualisé en permanence sur l'écran d'un oscilloscope à mémoire dont le balayage en X est assuré par un potentiomètre à rotation continue.

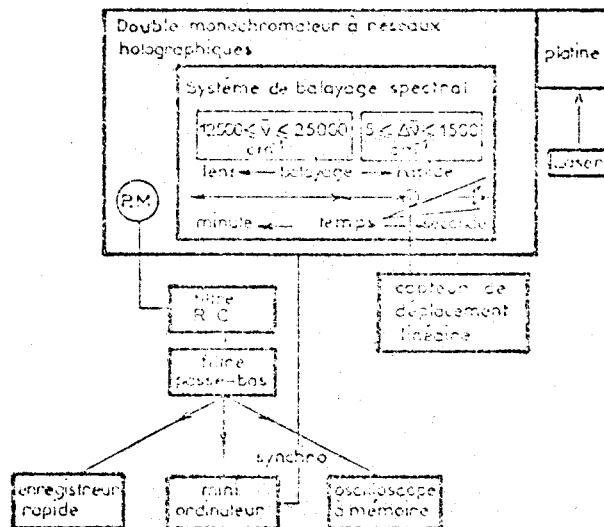


Fig:7 Schéma synoptique du Spectromètre

a) *Potentiomètre à rotation continue :*

Ce potentiomètre circulaire de grande précision (linéarité à $\pm 0,1 \%$) à piste plastique conductrice est monté sur l'ensemble mécanique. Le curseur solidaire de l'axe de la came engendre un signal en dents de scie d'amplitude constante utilisé pour la déflexion horizontale d'une table traçante et d'un oscilloscope.

Grâce à ce dispositif, l'écran est totalement couvert quelle que soit la valeur de l'intervalle spectral balayé.

b) *Oscilloscope à mémoire TEKTRONIX :*

L'oscilloscope à mémoire TEKTRONIX R.5111 permet une visualisation permanente des signaux issus de la chaîne de détection. L'écran est divisible en deux parties où la mise en mémoire et l'effacement sont indépendants. Nous pouvons ainsi conserver un spectre dans une première partie et visualiser les autres dans la seconde, ce qui est très intéressant dans le cas d'évolutions où l'on conservera le spectre Raman initial. L'effacement de la mémoire est commandé par un rupteur actionné par un disque cranté monté sur l'axe de la came. Le spectre reste visible environ $1/4$ de seconde après sa mémorisation complète à la vitesse d'exploration maximale. L'écran peut être photographié par un appareil Polaroid facilement adaptable.

c) *Enregistreur HEWLETT PACKARD 7004.A :*

La table traçante est utilisée en version X.Y. La déflexion horizontale est assurée par le potentiomètre à rotation continue. Pour les vitesses de balayage spectrales plus rapides (inférieures à 10 sec. par spectre), cette table traçante n'est pas assez rapide et déforme les signaux.

d) *Enregistreur à stylet chauffant GOULD ALLCO :*

L'enregistreur employé est du type galvanométrique à cadre mobile, ce qui lui assure une réponse en fréquence de 100 Hz. Le temps de montée vaut 10 ms pour une piste de papier thermosensible de 5 cm.

Les quatre vitesses de défilement du papier, commandées par un moteur à courant continu, sont réglables dans les domaines 0,5 à 3, 1 à 6, 5 à 30 et 10 à 60 mm par seconde. Le gain, ajusté en fonction de l'intensité du signal Raman, varie entre 0,1 et 1,3 V/cm de papier. L'appareil fonctionne avec 3 stylets : le premier enregistre le spectre et le deuxième donne les temps en seconde. Le troisième stylet est utilisé comme marqueur d'événement ; il peut repérer un temps, une température ou un nombre d'onde $\Delta\bar{\nu}$.

4. - Utilisation de l'appareil - Capteur de déplacement linéaire :

L'expérimentateur ne dispose que de quelques paramètres réglables pour les études envisagées.

La largeur des fentes, le domaine spectral exploré et la durée d'un spectre sont déterminées en fonction du système chimique à étudier. Leur choix fixe la valeur de la constante de temps RC et celle de la bande passante utile. La tension d'alimentation du photomultiplicateur et la puissance du faisceau LASER au niveau de l'échantillon sont à régler de façon à obtenir le meilleur rapport Signal/Bruit.

Comme le système vis-écrou du balayage conventionnel est fixe quand nous travaillons en balayage rapide, le codeur optique circulaire ne sert qu'à indiquer la valeur $\Delta\bar{\nu}$ minimum. Il a fallu adapter un capteur de déplacement linéaire solidaire de la glissière pour en suivre les mouvements de translation (Fig. 8). Il se compose d'une règle de précision Dr. Johannes HEIDENHAIN et d'une unité d'affichage digital.

La mesure se fait par balayage photoélectrique de la règle à réseau DIADUR. Sur l'axe de translation, 1 cm correspond à 1000 cm^{-1} ; un affichage au pas de $1 \mu\text{m}$ nous donne donc en permanence le nombre d'onde $\Delta\bar{\nu}$ par rapport à une excitatrice sélectionnée avec une précision de $0,1 \text{ cm}^{-1}$.

L'utilisateur positionne l'ensemble en actionnant la commande du balayage conventionnel jusqu'à la valeur $\Delta\bar{\nu}$ minimum désirée, affichée sur la

visualisation. En balayage rapide, deux dispositifs électrooptiques alimentés par photodiodes peuvent arrêter le moteur sur les positions $\Delta\bar{\nu}$ minimum et maximum, ce qui permet à l'opérateur de régler le domaine spectral exploré en commandant l'ouverture ou la fermeture du coin articulé sur le chariot. Un autre dispositif électrooptique délivre le signal de déclenchement de l'horloge d'un miniordinateur.

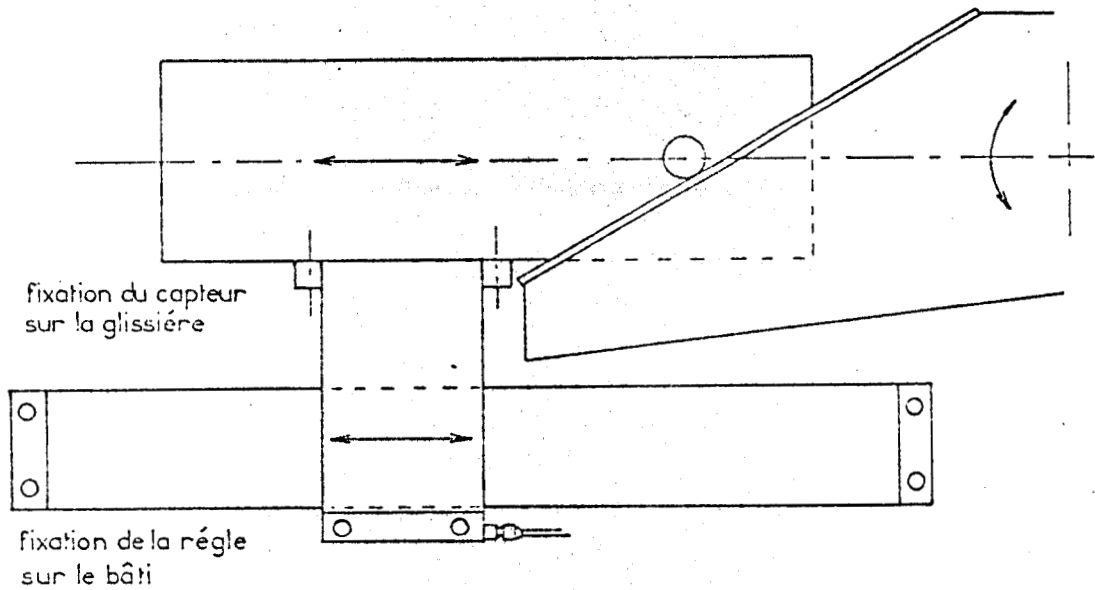


Fig: 8 Montage du capteur de déplacement

En effet, pour des cycles de balayage courts, le traitement de données sur un miniordinateur permet d'éliminer les fluctuations de très basses fréquences dues à des dérives de la source ou de l'échantillon. Le spectromètre rapide peut être couplé à deux miniordinateurs différents : le Plurimat S INTERTECHNIQUE ou l'Interzoom SEIN.

CHAPITRE II : LE PLURIMAT S INTERTECHNIQUE ET L'INTERZOOM SEIN

A. - LE PLURIMAT S INTERTECHNIQUE.

1. - Calculateur Multi 20.
2. - Convertisseur analogique digital et horloge.
3. - Unité de visualisation.
4. - Clavier spécialisé.
5. - Organisation des données.

B. - L'INTERZOOM SEIN.

1. - Microprocesseur.
 - a) Mémoire de travail.
 - b) Mémoire alphanumérique et graphique.
2. - Convertisseur analogique digital et horloge.
3. - Visualisation.
4. - Clavier.

C. - COUPLAGE AVEC LE SPECTROMETRE : NUMERISATION ET EXPLOITATION DES RESULTATS.

1. - Numérisation.
2. - Exploitation des résultats.
 - a) Machine à écrire télécype ASR.33.
 - b) Table traçante HP. type 7004.A.

- CHAPITRE II -

LE PLURIMAT S INTERTECHNIQUE ET L'INTERZOOM SEIN

Ces deux systèmes sont destinés à l'acquisition et à l'analyse de signaux analogiques ou numériques en provenance de divers capteurs. A la sortie de l'amplificateur à courant continu, le signal Raman est filtré puis injecté à l'entrée du convertisseur analogique digital des deux systèmes d'acquisitions.

A. - LE PLURIMAT S INTERTECHNIQUE

La configuration type comprend (fig. 9) :

- un ordinateur Multi 20 qui gère les acquisitions et les traitements
- un système d'acquisitions comprenant :
 - . une horloge et un convertisseur analogique digital
 - . une unité de visualisation
 - . un clavier fonctionnel
 - . des unités périphériques (5).

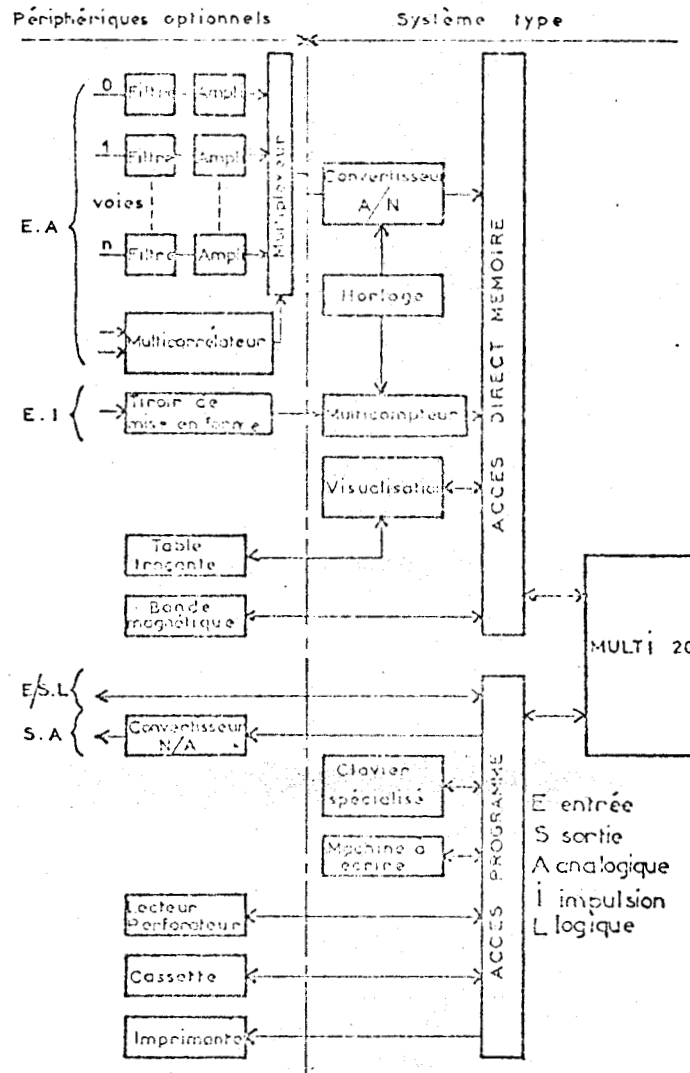


Fig:9 Configuration type

1. - Le calculateur Multi 20 (Fig. 10) :

C'est un calculateur numérique rapide à logique microprogrammable. Les instructions stockées dans la mémoire principale à tores sont acquises et interprétées par le microprogramme M.1305 qui en assure l'exécution grâce à des sous-programmes également inscrits en mémoire permanente.

L'architecture interne du Multi 20 est organisée sur la base de l'octet (8 bits).

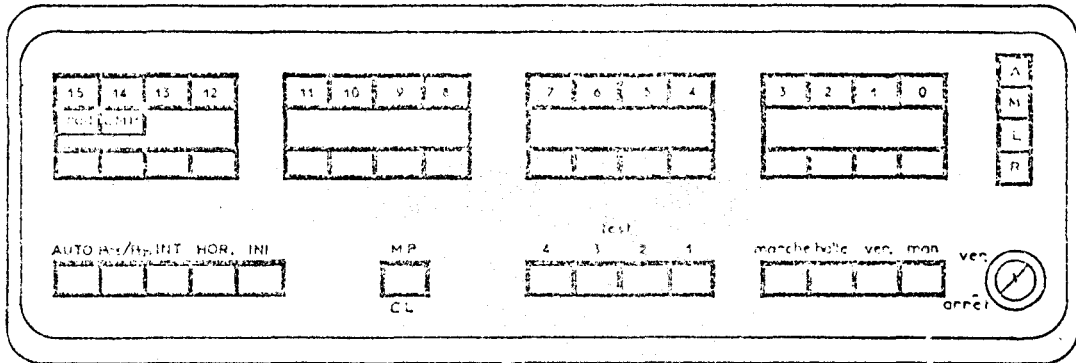


Fig:10 Multi 20 (panneau avant)

La mémoire principale à tores de ferrite a un temps de cycle (lecture ou écriture mémoire) de 1 μ s.

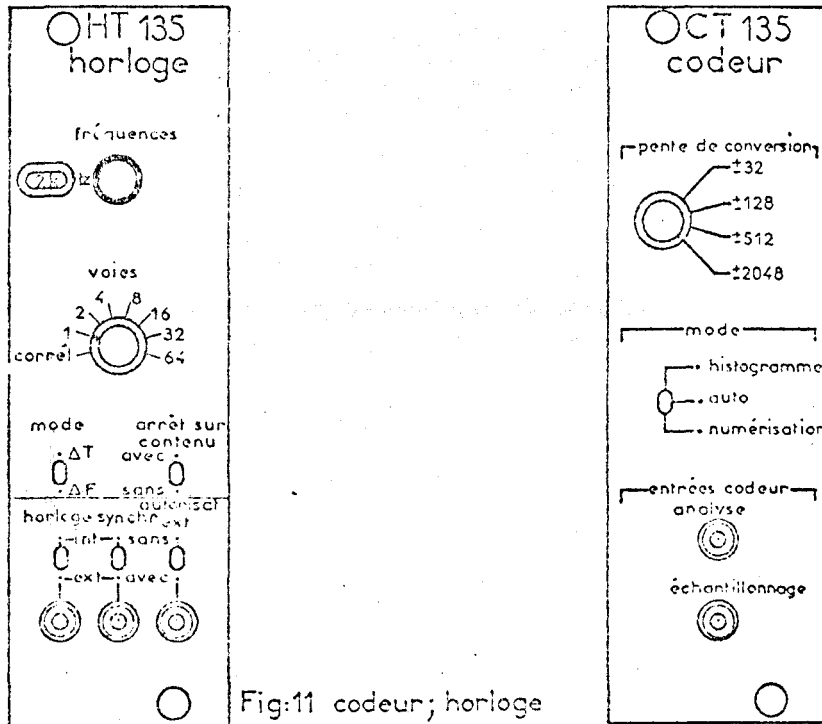
La mémoire permanente constitue le support des microprogrammes : son temps de cycle est de 200 ns. Le microprogramme M.1305 occupe 1 K mots de 16 bits soit 2048 octets.

A une instruction de la mémoire principale correspondent plusieurs micro-instructions de la mémoire permanente. Le temps d'exécution d'une instruction dépend donc de la séquence de micro-instructions qui lui correspond. Les acquisitions et la visualisation sont réalisées par un double accès direct à la mémoire. Le canal d'Accès Direct Mémoire communique avec la mémoire à tores sans le secours des registres et du bus d'entrée-sortie ; il permet aux unités périphériques de transférer les informations qu'elles reçoivent à la cadence de 10^6 octets par seconde.

Les programmes pour le Multi 20, en particulier les programmes Plurimat S sont écrits en langage assembleur et occupent 12, 16 ou 24 K octets, les instructions de 1 à 5 octets suivant le mode d'adressage et les informations 2 ou 3 octets. La capacité mémoire étant actuellement de 32 K, les acquisitions et les traitements se feront sur 8, 16 ou 20 K octets soient 4096, ou 8192 canaux.

2. - Le convertisseur analogique digital et l'horloge (Fig. 11) :

a) Convertisseur analogique numérique CT.135 :



Il admet à l'entrée analyse des signaux analogiques de ± 2 volts. L'appareil est constitué d'un échantillonneur bloqueur suivi d'un codeur de 12 bits fonctionnant par pesée et approximations successives. Le signal est injecté à l'entrée analogique du codeur. Un amplificateur est relié à une capacité dont la charge suit la valeur du signal d'entrée. A la réception d'un ordre d'échantillonnage donné par l'horloge, l'amplificateur est déconnecté ; la tension aux bornes de la capacité est envoyée dans l'amplificateur de lecture, puis comparée à des tensions obtenues en présentant des mots binaires successifs à un codeur numérique-analogique. La durée totale de conversion est inférieure à $5 \mu s$. La pente de conversion permet de choisir le nombre de niveaux en sortie : ± 32 , ± 128 , ± 512 , ± 2048 pour ± 2 V. Le mot binaire signé et complémenté à 2 est utilisé en numérisation pour une reproduction fac-similé ou moyennage.

b) L'horloge HT.135 :

Elle commande le convertisseur et possède en particulier :

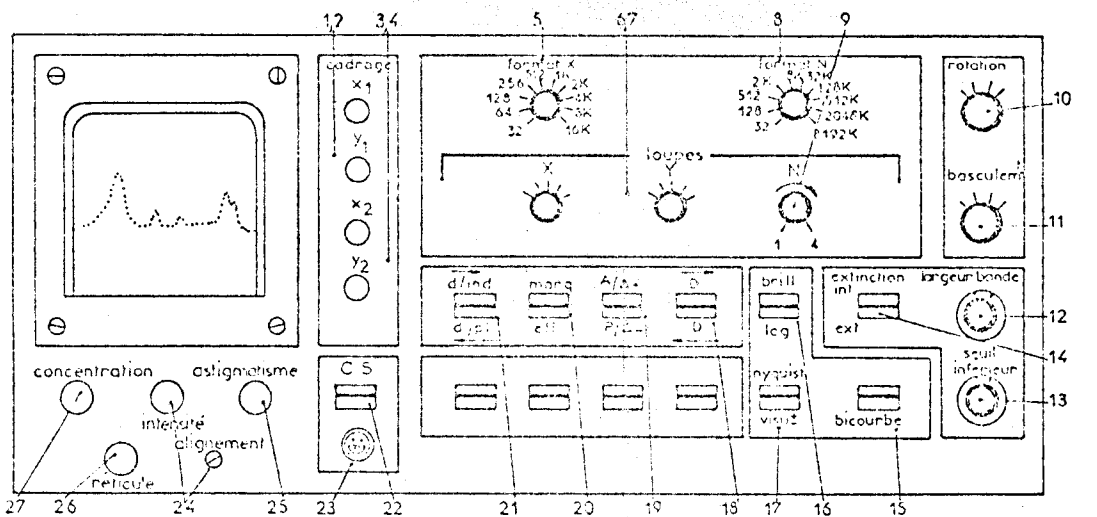
- un commutateur fréquence permettant, en horloge interne, de sélectionner des fréquences multiples du Hertz en mode ΔT ou de 1,024 Hz en mode ΔF ;
- un interrupteur horloge en position interne ou externe ;
- un commutateur permettant le choix du mode de synchronisation.

Pour la plupart de nos manipulations, nous avons utilisé une synchronisation externe et l'horloge interne.

3. - Unité de visualisation (Fig. 12) :

Le Plurimat S permet de visualiser toute la zone de données réservée aux traitements et aux acquisitions. L'utilisateur a constamment une image de l'état du système et peut ainsi intervenir à tout moment.

En fonctionnement monoparamétrique, les courbes sont représentées par des graphes $N = f(X)$ où X est l'abscisse ou nombre de canaux et N l'ordonnée ou contenu des différents canaux.



- | | |
|--|---|
| 1,2 X_1, Y_1 Cadrage sur écran | 15 Bicourbe Commandes X_2, Y_2 |
| 3,4 X_1, Y_1 Cadrage sur écran (bicourbe 15) | 16 Lin/Log Echelle verticale linéaire ou logarithmique |
| 5 Format X Nombre de canaux suivant X (Abscisse) | 17 Nyq. Visu. Nyquist du rectangulaire |
| 6,7 Loupe X,Y Rapport d'expansion: 0,5 1 2 4 8 | 18 Déplacement d'une courbe |
| 8 Format N Sensibilité verticale: 32 à 8192K (2^6 à 2^{23}) | 19 Point surbrillant A/Δ_4 Affichage de l'adresse et du contenu P/Δ |
| 9 Loupe N Variation linéaire 1 à 4 | 20 Marq/Ext. Marquage ou effacement d'un point sur dix |
| 10 Rotation $0^\circ 90^\circ 180^\circ 270^\circ$ | 21 Sens du déplacement du point surbrillant |
| 11 Basculement $0^\circ 45^\circ 60^\circ 90^\circ$ | 22,23 C.S. Crayon sensible |
| 12,13 Bande N Longueur de bande $\Delta N = N_2 - N_1$ seuil inférieur N_1 | 24,25,26,27 Réglage de la visualisation |
| 14 Extinction intérieure ou extérieure à la bande | |

Fig. 12 Visualisation

Parmi les nombreuses possibilités offertes par cette visualisation, nous avons utilisé le défilement du point surbrillant et les loupes en X et en N. Un point surbrillant peut se déplacer canal par canal en abscisse et il est possible d'en imprimer le contenu quand il occupe un canal particulièrement intéressant tel que le sommet d'une raie par exemple.

La présence de loupes, l'une par plots en abscisse, l'autre linéaire en ordonnée permet de dilater une courbe que l'on déplace à l'aide des boutons de cadrage. Un interrupteur bicourbe autorise la comparaison entre deux traces.

4. - Clavier spécialisé (Fig. 13) :

Il se compose de boutons poussoirs et de voyants qui permettent de piloter toutes les opérations de l'analyseur. Les touches de la console sont classées en 10 zones différentes regroupant des fonctions semblables telles que : visualisation, entrées-sorties, acquisition, traitement...

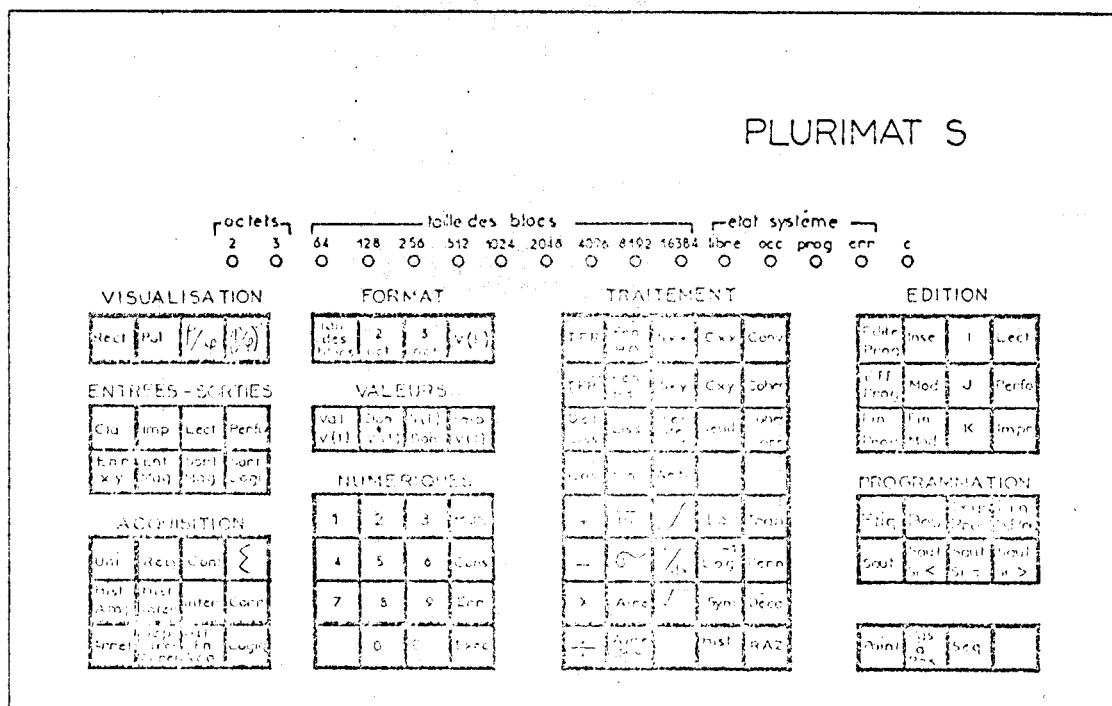


Fig.13 Clavier spécialisé

5. - Organisation des données :

L'information élémentaire traitée par le Plurimat S est le mot ou canal. Les traitements ainsi que les acquisitions peuvent porter sur des mots de longueur variable de 2 ou 3 octets.

Le mot ou canal représente selon le cas :

- le résultat d'un codage en numérique d'un signal analogique ;
- le résultat d'un traitement.

Le bloc de données est une suite de canaux dont le nombre est une puissance de 2 variant entre 64 et 16.384. Ce nombre est limité par la capacité mémoire du Plurimat ; l'acquisition peut se faire sur un bloc de 4.096 canaux ou éventuellement sur 64 blocs de 64 canaux en changeant la taille des blocs (cas limites).

Les signaux à analyser sont numérisés et rangés dans le premier d'entre-eux appelé bloc 0 quelle que soit sa taille.

B. - L'INTERZOOM SEIN

Il est entièrement conçu autour d'un microprocesseur (circuits Intel 8080) (Fig.14) qui assure la gestion des entrées-sorties, les échanges conversationnels avec l'opérateur et les traitements sur les données acquises et visualisées (6).

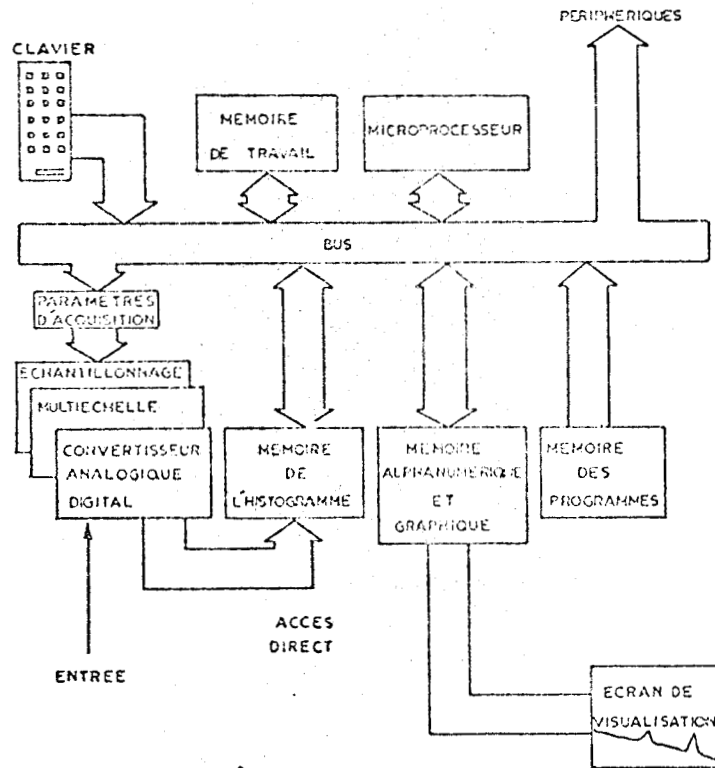


Fig:14 Structure d'interzoom

1. - Le microprocesseur :

Il n'intervient pas dans l'acquisition des données qui procède par accès direct à la mémoire. Il se charge de l'écriture du texte sur l'écran, de la modification des valeurs des paramètres, de l'affichage des mesures et de l'exécution des différentes fonctions disponibles.

a) *Mémoire de travail* :

La capacité mémoire est de 1024 canaux mais l'utilisateur peut travailler sur deux blocs de 512 canaux ou quatre blocs de 256 canaux.

La durée du cycle mémoire vaut 3 μ s par canal.

b) *Mémoire alphanumérique et graphique* :

Elle est constituée de deux mémoires dont l'une mémorise les caractères de la partie inférieure de l'écran et l'autre les 1.024 segments de la mémoire de travail.

2. - Convertisseur analogique digital, horloge :

La tension d'entrée du convertisseur doit être comprise entre ± 5 V (ou 0-10 V). La dynamique est de 10 bits (1.024 pas pour 10 V) et le temps de conversion vaut 1,88 μ s.

L'horloge incorporée a une période variant de 1 μ s à 65.535 secondes par pas de 1 μ s, 1 ms, 1 s, suivant la base de temps utilisée.

3. - Visualisation :

L'écran présente en permanence les résultats des acquisitions des données sous forme graphique et alphanumérique.

La moitié supérieure de l'écran est occupée par le spectre et la moitié inférieure est réservée à l'affichage des paramètres, des mesures et des fonctions disponibles. La sélection d'un paramètre ou d'une fonction se fait à l'aide d'un repère surbrillant que l'on déplace le long des colonnes de l'écran en agissant sur une touche du clavier.

4. - Clavier :

Il est utilisé :

- pour choisir une fonction, un paramètre et sa valeur ;
- pour exécuter une fonction ou arrêter le système.

Les principales fonctions sont l'accumulation, le lissage, le transfert des données d'une zone mémoire à une autre, l'effacement des contenus mémoires et la sortie des résultats sur une télécype ou sur un enregistreur graphique.

C. - COUPLAGE AVEC LE SPECTROMÈTRE : NUMÉRISATION ET EXPLOITATION DES RESULTATS

Le résultat n'est plus traité sous forme analogique mais échantillonné, c'est-à-dire observé à certains instants. Ces observations sont périodiques et si elles sont séparées de Δt dans le temps, l'échantillonnage se fait à une fréquence $F_e = \frac{1}{\Delta t}$. La fréquence d'échantillonnage minimale peut être déterminée par le théorème de SHANNON (7).

1. - Numérisation (Fig. 15) :

Soit $m(t)$ le signal à analyser et $M(\nu)$ sa transformée de Fourier limitée à F_M (fréquence maximale). Ces deux représentations du même signal sont reliées par la transformation de Fourier que nous écrivons pour les signaux apériodiques.

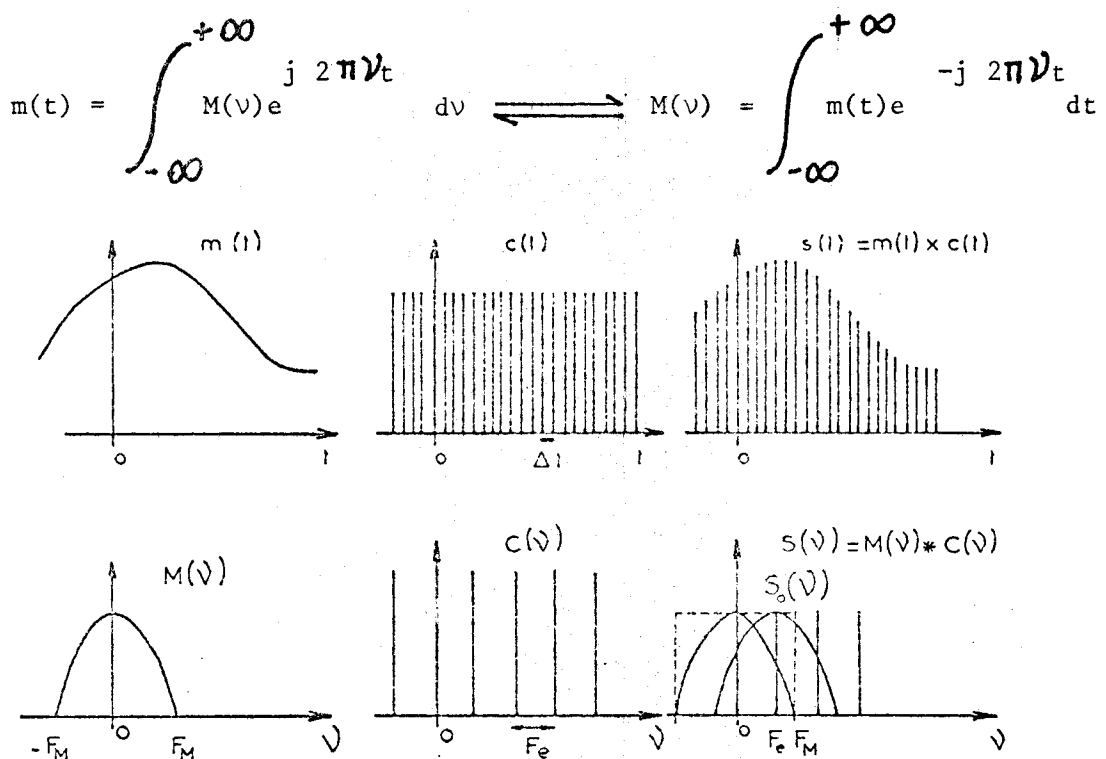


Fig:15 Numérisation

Dans le cas de l'échantillonnage idéal par la fonction "peigne" de Dirac $c(t)$ ayant pour transformée de Fourier $C(v)$, le spectre $M(v)$ peut être reconstitué à partir de $S(v)$ par un filtrage basse fréquence réalisé par une porte $S_0(v)$ telle que :

$$S_0(v) = 0 \text{ pour } |v| > F_M$$

$$S_0(v) = \frac{1}{2F_M} \text{ pour } |v| \leq F_M \text{ à condition de prendre } F_e \geq 2 F_M$$

Nous pouvons donc écrire :

$$M(v) = S(v) \times S_0(v) \text{ pour } F_e = 2 F_M$$

En prenant les transformées de Fourier de l'égalité précédente, avec

$$s_0(t) = \frac{1}{2F_M} 2F_M \frac{\sin 2\pi F_M t}{2\pi F_M t}$$

et $*$ comme symbole du produit de convolution, nous obtenons :

$$m(t) = s(t) * \frac{\sin 2\pi F_M t}{2\pi F_M t} = \int_{-\infty}^{+\infty} s(\theta) \frac{\sin 2\pi F_M (t - \theta)}{2\pi F_M (t - \theta)} d\theta$$

$$\text{avec } s(\theta) = m(\theta) \sum_n \delta(\theta - n\Delta t)$$

Finalement

$$m(t) = \sum_n m(n\Delta t) \frac{\sin 2\pi F_M (t - n\Delta t)}{2\pi F_M (t - n\Delta t)} \quad \text{avec } n\Delta t = \frac{n}{2F_M}$$

Le signal analogique $m(t)$ est donc parfaitement connu par ses valeurs aux instants $n\Delta t$ en prenant toutefois $F_e = 2 F_M = \frac{1}{\Delta t}$

Si a désigne la largeur des fentes du spectromètre et V la vitesse d'exploration en cm^{-1}/s , nous avons vu que $F_M \approx \frac{V}{a}$. Il nous faut donc prendre F_e telle que $F_e \approx \frac{2V}{a}$ ou $\Delta t \approx \frac{a}{2V}$. En choisissant un domaine spectral balayé $\Delta\bar{\nu}$ et une durée de spectre D , le nombre de canaux \mathcal{N} est déterminé par :

$$D = \mathcal{N} \Delta t \quad \text{d'où} \quad \mathcal{N} = \frac{D \cdot 2V}{a}$$

et le nombre d'éléments spectraux par $N = \frac{\Delta\bar{\nu}}{a} = \frac{VD}{a}$

d'où les relations :

$$\mathcal{N} = 2 N \quad \text{et} \quad \Delta\bar{\nu} = \frac{a}{2} \mathcal{N}$$

Le pas spectral doit valoir la moitié de la largeur des fentes et le nombre de canaux doit être le double de celui des éléments spectraux. Pour l'acquisition des signaux analogiques, l'utilisateur se fixe donc les paramètres F_e sur le Plurimat S et Δt sur l'Interzoom SEIN pour que les relations précédentes soient vérifiées.

Il faut toutefois noter qu'un échantillonnage plus rapide permet de faire une interpolation linéaire plutôt que celle de SHANNON.

Le signal de synchronisation externe provient du mécanisme de balayage spectral rapide. L'impulsion nécessaire est fournie par le déclenchement d'une photodiode du système lampe, photodiode, disque percé solidaire de l'axe porte-came.

2. - Exploitation des résultats :

a) Machine à écrire ASR 33 télécype :

Les deux systèmes utilisent la télécype comme périphérique de sortie. Avec le Plurimat S, les contenus des canaux d'un bloc de données sont imprimés ou perforés sur ruban pour conservation et relecture éventuelle.

La télétype peut être couplée à l'Interzoom et dans ce cas, toute la mémoire alphanumérique est imprimée sur le papier avant le contenu des canaux.

b) *Table traçante HEWLETT PACKARD 7004 A :*

Les spectres acquis ou traités sont enregistrés sur papier pour l'exploitation commode des résultats.

Celle-ci fonctionne en Y, t avec base de temps interne et générateur d'impulsions externe pour l'avance adresse, c'est-à-dire le passage d'un canal à un autre avec l'Intertechnique.

Avec l'autre système, elle fonctionne en X, Y et le niveau de sortie varie entre 0 et 10 V sur les deux coordonnées, ce qui assure un bon cadrage du spectre.

-00000-

Après avoir décrit l'appareillage utilisé, nous consacrons les deux derniers chapitres à l'étude de quelques applications. Nous avons choisi des exemples d'évolutions physico-chimiques et de cinétiques mettant en oeuvre la spectrométrie Raman rapide seule, et nous présentons quelques résultats obtenus en associant à cette technique celle du traitement de données sur un miniordinateur.

CHAPITRE III : ETUDE DE SYSTEMES PHYSICO-CHIMIQUES EVOLUTIFS PAR SPECTROSCOPIE RAMAN RAPIDE.

A. - TESTS

1. - Spectres Raman de la raie à 459 cm^{-1} de CCl_4 .
2. - Spectres Raman du Soufre S_8 .
3. - Spectres Raman du 1, 2, 4-triméthylbenzène

B. - ETUDE DE SYSTEMES EVOLUTIFS

1. - Transition de phase de l'iodure mercurique HgI_2 .
2. - Contribution à l'étude dynamique du processus ETC (Echauffement, Transformation, Cristallisation) d'un verre complexe $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$.
 - a) Rappel des résultats obtenus à Montpellier par ATD, RMN et spectroscopie Raman conventionnelle.
 - . Analyse thermique différentielle.
 - . Résonance magnétique nucléaire large bande.
 - . Spectroscopie Raman conventionnelle.
 - b) Résultats obtenus par la technique Raman rapide.
 - c) Résumé de l'ensemble de ces résultats.
 - d) Domaine des basses fréquences.
3. - Cinétique d'addition d'acide chlorhydrique à des doubles liaisons conjuguées.
 - a) Conditions expérimentales
 - b) Résultats obtenus avec HCl dissous dans l'éthanol.
 - . Aspect qualitatif : expérience avec le 1,3-hexadiène.
 - . Aspect quantitatif : expérience avec le cis-2, trans-4-hexadiène.
 - . Etude en température, détermination de l'énergie d'activation.
 - c) Résultats obtenus avec HCl dissous dans le dichloroéthane.
4. - Cinétique de la réaction de réduction de l'ion persulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{=}$ par l'ion iodure I^- en milieu basique.
5. - Mise en évidence d'une espèce intermédiaire à courte durée de vie.

- CHAPITRE III -

ETUDE DE SYSTEMES PHYSICO-CHIMIQUES EVOLUTIFS PAR

SPECTROSCOPIE RAMAN RAPIDE

Avant l'étude de systèmes évolutifs, nous avons testé l'appareil pour définir les performances et la fiabilité de notre mécanisme de balayage spectral rapide. Nous montrons des tests de résolution et des spectres obtenus dans le domaine des basses fréquences en les comparant à ceux réalisés par spectrométrie conventionnelle.

A. - TESTS

1. - Spectres Raman de la raie à 459 cm^{-1} de CCl_4 :

Les quatre principales composantes de cette raie sont facilement mises en évidence sur le spectre enregistré de façon classique (Fig. 16). Elles sont attribuables aux vibrations d'élongation totalement symétrique ($\nu_{\text{C-Cl}}$) des liaisons carbone-chlore dans les composés $\text{C}({}^{35}\text{Cl})_4 \dots \text{C}({}^{35}\text{Cl})({}^{37}\text{Cl})_3$. La cinquième composante attendue n'est jamais observée à température ambiante.

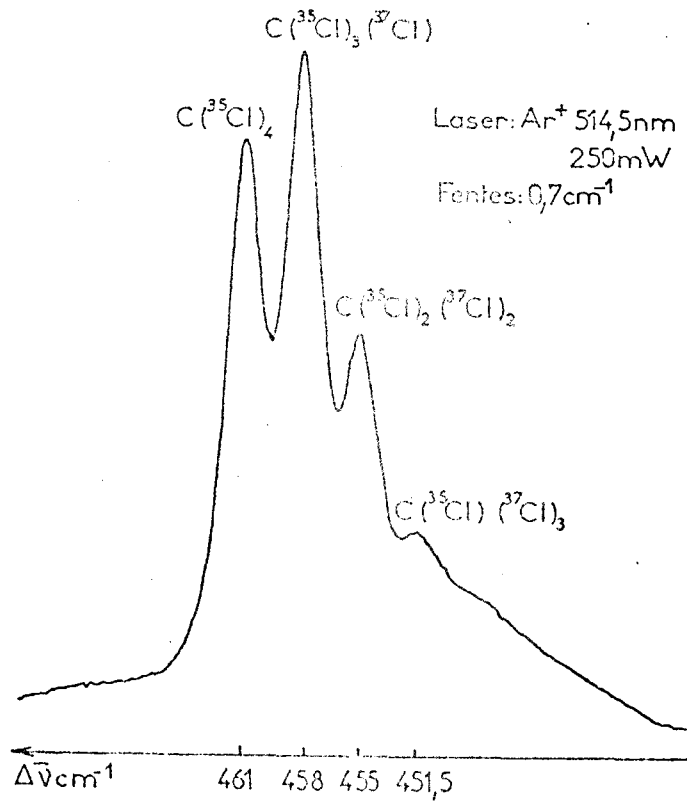


Fig:16 Structure isotopique de la raie de vibration totalement symétrique de CCl_4 Balayage conventionnel

Nous présentons sur la figure 17 les spectres Raman rapides correspondants. Ceux-ci ont été enregistrés respectivement en 3 et 1 s. ; la perte de résolution constatée due au filtrage électronique des signaux (spectre a) est faible mais elle s'accroît sur le spectre b en restant toutefois acceptable ; la structure isotopique y est encore bien définie.

Nous conservons donc une bonne résolution en balayage rapide.

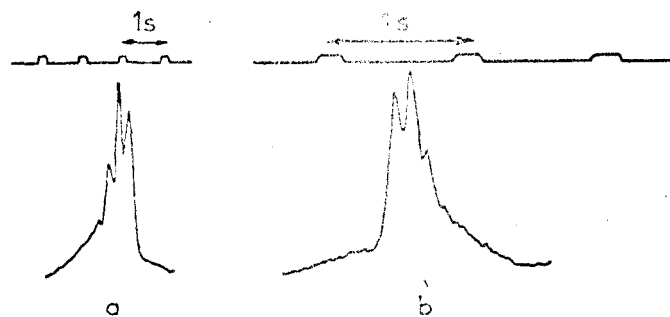


Fig:17 Structure isotopique de la raie de CCl_4 en balayage rapide Ar^+ 488nm 150mW Fentes 1 cm^{-1}

2. - Spectre Raman du soufre S_8 :

Dans le domaine des basses fréquences, nous montrons (fig. 18) les spectres Raman du soufre S_8 excité par la raie à 488 nm d'un laser à Argon ionisé.

Sur le spectre enregistré en balayage spectral rapide, nous retrouvons les raies simples attendues à 27, 43 et 61 cm^{-1} . Les composantes à 50, 83 et 152 cm^{-1} présentent une structure plus complexe. Malgré une vitesse d'exploration relativement rapide (4500 cm^{-1} /minute), il est possible de travailler près de l'excitatrice dans de bonnes conditions.

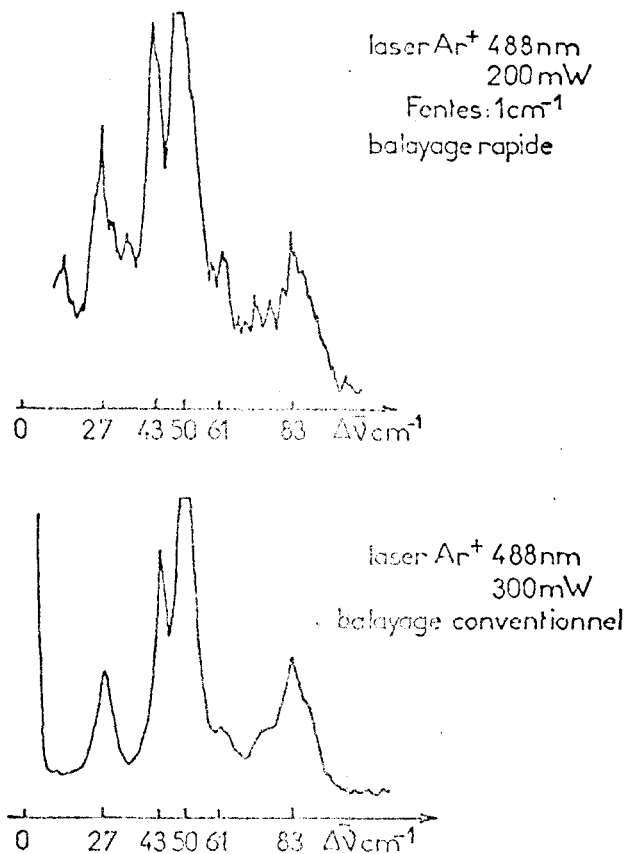
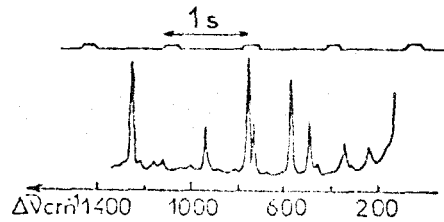


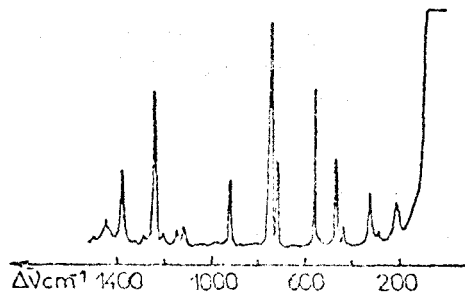
Fig:18 Spectre Raman du soufre S_8

3. - Spectre Raman du 1, 2, 4-triméthylbenzène:

Sur cet exemple, l'intervalle spectral exploré a été réglé près de sa valeur maximale (environ 1300 cm^{-1}). Le spectre enregistré (fig. 19.a) à une vitesse de $19\,500 \text{ cm}^{-1}/\text{minute}$ est comparable au spectre de référence (8) (fig. 19.b) où les raies principales se situent à 1246 , 925 , 746 et 555 cm^{-1} .



a) balayage rapide



b) balayage conventionnel

Fig:19 Spectre du 1,2,4-Triméthylbenzène

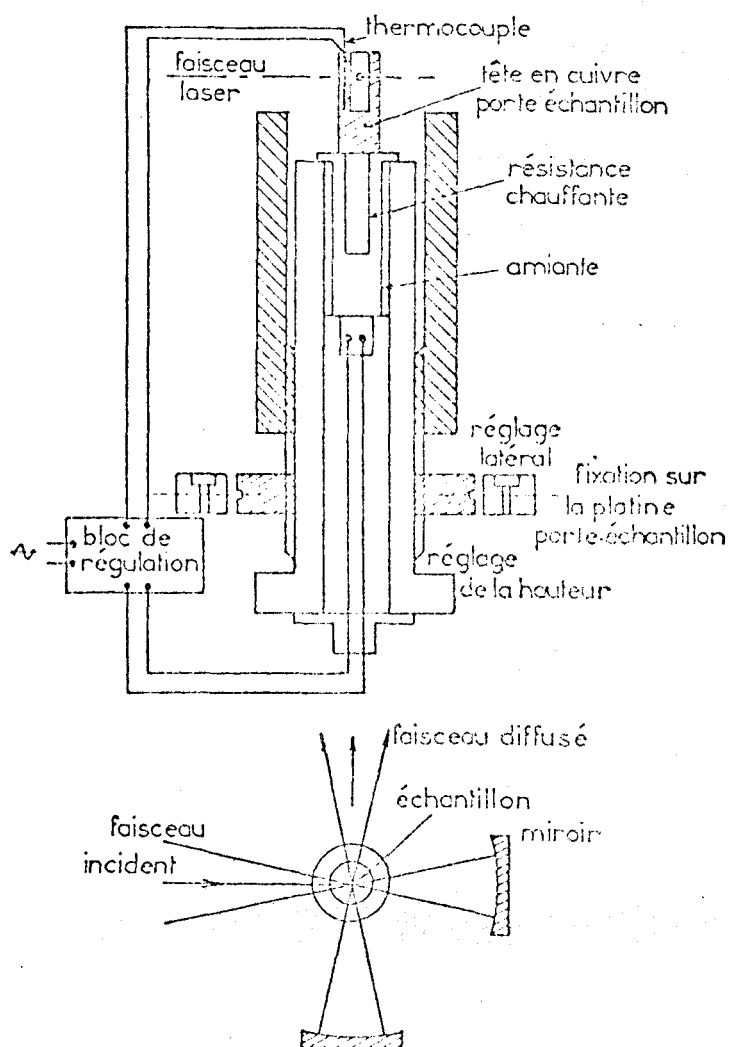
Ces tests nous montrent que les spectres Raman ne sont pas altérés bien que les enregistrements se fassent rapidement. Ce système est donc utilisable pour l'étude de systèmes évolutifs.

B. - ETUDE DE SYSTEMES EVOLUTIFS

1. - Transition de phase de l'iodure mercurique HgI_2 :

Nous avons suivi par spectrométrie Raman rapide l'évolution du spectre durant la transition de phase solide-solide de l'iodure mercurique HgI_2 . A température ordinaire, la variété rouge de structure quadratique (groupe spatial D_{4h}^{15}) est la forme stable. A $126^\circ C$, se produit un changement de phase la forme jaune de structure orthorhombique (groupe spatial C_{2v}^{12}) apparait (9).

Au cours de la transition, le spectre de basses fréquences dû aux modes externes sera profondément perturbé par la transformation du champ cristallin ce qui justifie le choix de l'intervalle spectral exploré ($190\text{ cm}^{-1} > \Delta\bar{\nu} > 2\text{ cm}^{-1}$)



L'échantillon placé dans un tube scellé en verre adaptable sur la tête en cuivre d'un four (fig. 20) est excité par la radiation $632,8\text{ nm}$ d'un laser Hélium Néon O.I.P. 181, réglé pour obtenir une puissance de 60 mW . La température est contrôlée par une résistance au platine située dans le porte-échantillon près de la zone observée soumise au faisceau laser. Chaque spectre est enregistré en 12 secondes sur l'enregistreur à stylet chauffant

Fig:20 Platine chauffante

A température ambiante le spectre de la forme rouge polycristalline se compose de trois raies très intenses situées respectivement à 17,5, 29 et 114 cm^{-1} (Fig. 21.1), ce qui est en bon accord avec les résultats précédents (9). Dès l'établissement du chauffage, l'intensité du spectre décroît fortement ce qui nécessite une modification des conditions d'enregistrement (Amplification) pour conserver des spectres exploitables.

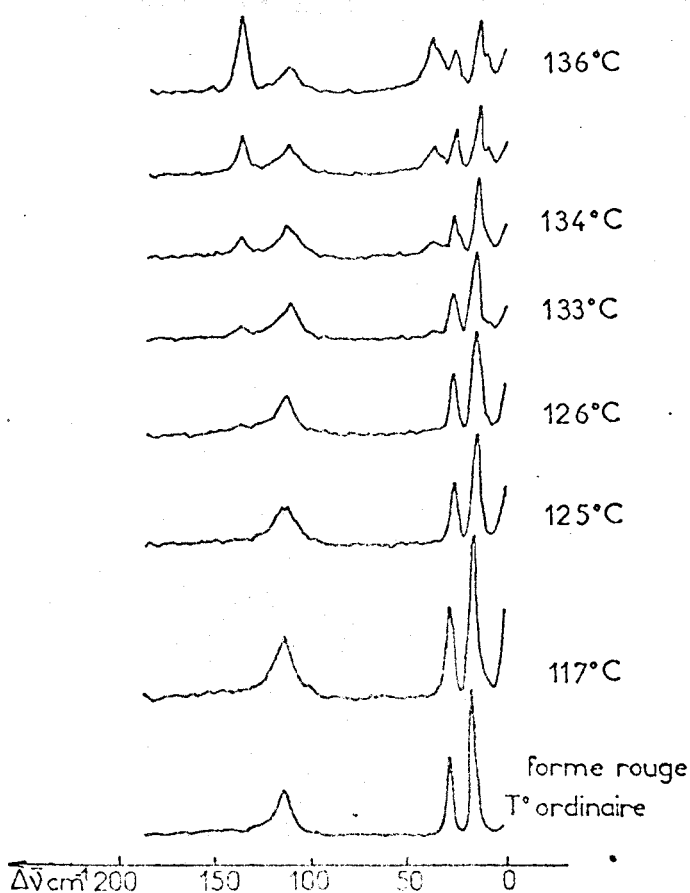


Fig: 21-1 Modifications du spectre Raman de l'iodure mercurique HgI_2 pendant la transition de phase Forme rouge \rightarrow Forme jaune
He-Ne 632,8nm 60 mW/ Fentes 1 cm^{-1}

A la température de transition (126°C) apparaissent trois raies à 10-11, 39 et 138 cm^{-1} attribuables à la forme jaune. Au-delà de cette température et jusqu'à 143°C, les raies de la forme rouge résiduelle décrois-

sent fortement en intensité alors que celles de la forme jaune s'exaltent (fig. 21.2). La bande à 39 cm^{-1} se sépare en deux composantes à 37 et 41 cm^{-1} .

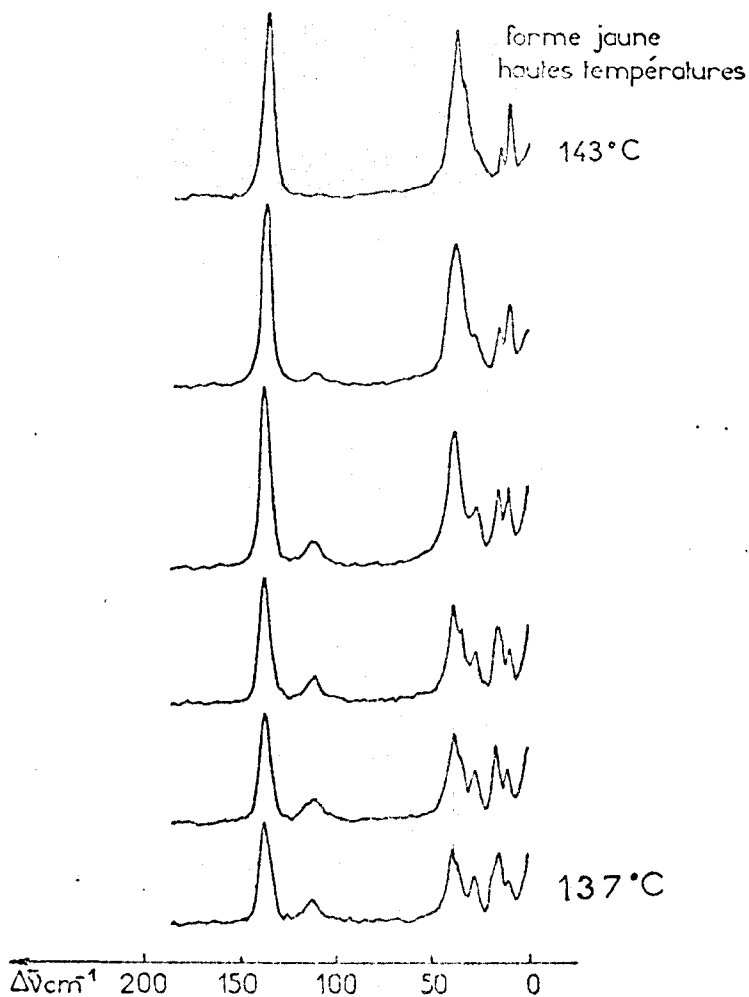


Fig:21-2

Par rapport aux études antérieures (4, 9) nous bénéficions de l'absence de "ghosts" au voisinage de l'excitatrice. Nous confirmons les résultats obtenus par d'autres auteurs (9, 10, 11) mais surtout, nous mettons en évidence une raie à $10-11\text{ cm}^{-1}$ attribuable à la forme HgI_2 jaune (12). En effet, dès l'apparition des bandes à $10-11$ et 138 cm^{-1} , le rapport des inten-

sités $r = \frac{I_{raie \text{ à } 10-11 \text{ cm}^{-1}}}{I_{raie \text{ à } 138 \text{ cm}^{-1}}}$ demeure constant pendant l'élévation de température.

2. - Contribution à l'étude dynamique du processus E.T.C. (Echauffement, transformation, cristallisation d'un verre complexe $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}$:

Ce travail nous a été proposé par le laboratoire des Acides Minéraux C.N.R.S. (L.A. 79) sous la direction du Professeur A. POTIER (Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier), de manière à apporter des données complémentaires à l'étude menée à Montpellier par analyse thermique différentielle, résonance magnétique nucléaire large bande du proton et spectroscopie Raman conventionnelle (13) sur le mélange $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}$ dans la proportion 1:1.

En R.M.N., les conditions d'expérience sont les mêmes qu'en Raman conventionnel ; chaque enregistrement à température constante dure environ 10 minutes.

En spectroscopie Raman rapide, nous obtenons des informations toutes les deux secondes ce qui multiplie par 300 le nombre de points de mesure par rapport aux deux méthodes précédentes.

a) Rappel des résultats obtenus à Montpellier par A.T.D., R.M.N. et spectroscopie conventionnelle :

Ces résultats ont été obtenus par M.H. HERZOG-CANCE, J. POTIER et A. POTIER (13, 14).

- Analyse thermique différentielle :

La courbe d'échauffement obtenue après une vitrification rapide dans l'air liquide (fig. 22) présente trois points singuliers T_g , T_c et T_f .

La fusion du verre ($T_g = 168 \text{ K}$) se manifeste par une rupture de pente tandis qu'à la cristallisation ($T_c = 184 \text{ K}$) correspond un accident de très forte intensité. Après une retombée brutale de température, l'évolution se

poursuit normalement jusqu'à la fusion $T_f = 235$ K.

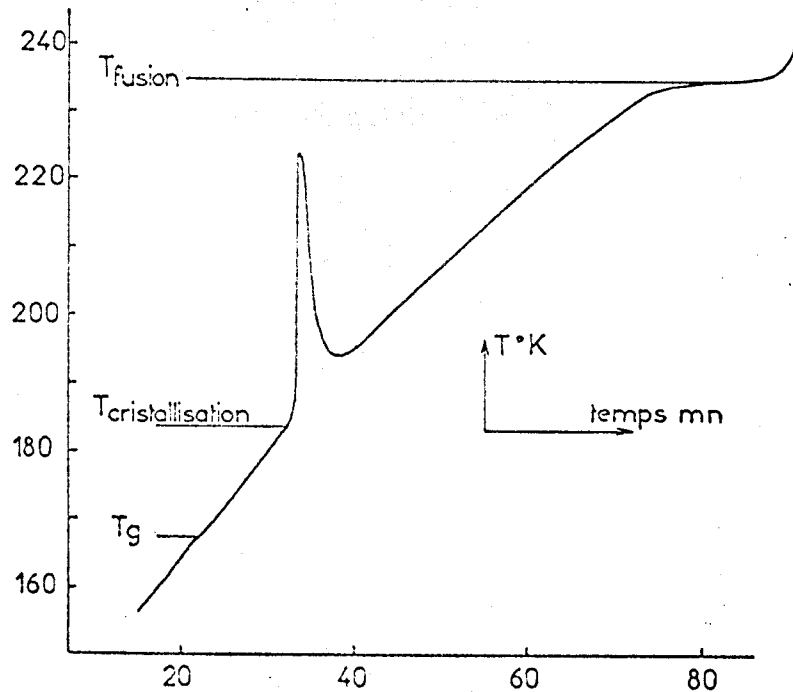
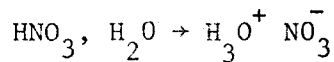


Fig:22 Courbe d'échauffement enregistrée par ATD

- Résonance magnétique nucléaire large bande :

L'échauffement est discontinu mais sur la durée de l'expérience $v \approx 0,42^\circ\text{C}$ par minute de 90 K à 190 K. Au cours d'un processus normal de fusion du verre-recristallisation, sans réaction chimique, la viscosité du verre décroît jusqu'à devenir celle d'un liquide. Des mouvements interdits dans le système rigide deviennent possibles. Ces mouvements permettent une réorganisation du milieu au cours de laquelle des germes (nucléation) apparaissent et se développent (croissance). L'ensemble du processus est explosif et conduit à la cristallisation totale.

Dans l'étude présentée, se superpose à ce phénomène la réaction :



dont la cinétique est elle aussi fonction de la température (13).

Le verre commence à se transformer à 140 K et ce jusqu'à $T_g = 168$ K ; dans le verre, mélange des espèces ionique ($\text{NO}_3^- \text{H}_3\text{O}^+$) et covalente ($\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{O}$), cette transformation serait due à une mise en mouvement de l'une des espèces (14). Entre T_g et T_c rien de caractéristique n'apparaît en R.M.N. mais à partir de 178,5 K, la cristallisation et la transformation totale (verre (mélange d'espèces) \rightarrow cristal (espèce ionique)) sont simultanées. Au-dessus de 179 K, les signaux observés sont pratiquement ceux de $\text{H}_3\text{O}^+ \text{NO}_3^-$ cristallisé.

- Spectroscopie Raman conventionnelle :

Les échantillons, placés dans des tubes scellés sont excités par la raie à 488 nm d'un laser à Argon ionisé. Ils sont placés dans un cryostat muni d'une régulation. Un thermocouple permet de suivre la température de l'enceinte contenant l'échantillon. Le spectre Raman est enregistré deux fois pour chaque température ; l'enregistrement dure environ 20 minutes.

Sur la figure 23 sont représentés les spectres Raman dans le domaine ($900-1100 \text{ cm}^{-1}$) mettant en évidence les raies à 950 cm^{-1} de HNO_3 ($\nu_{\text{N-OH}}$) et 1050 cm^{-1} de NO_3^- ($\nu_{\text{N-O}}$ valence symétrique) pour le liquide et celles à 955 et 1055 cm^{-1} pour le verre.

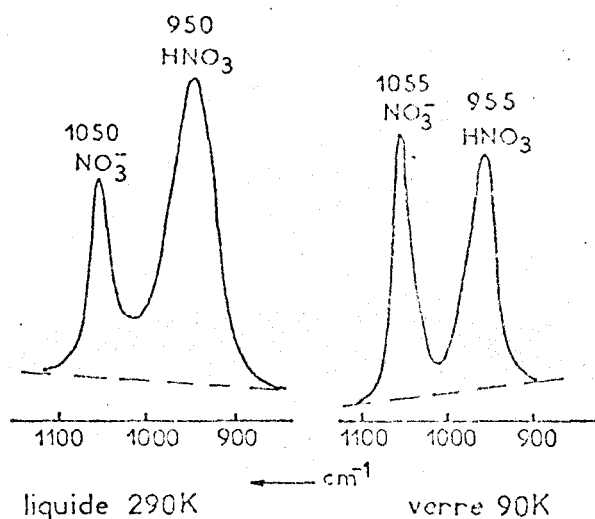


Fig:23 Spectres Raman conventionnel du mélange $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ dans la proportion 1:1

Au cours d'une expérience, l'équipe du Professeur POTIER a obtenu les résultats suivants (fig. 24) (14) :

Lors de la montée en température, les intensités des raies Raman décroissent jusqu'à ce que la température atteigne $T = 161$ K. A ce moment, les intensités des deux raies augmentent ce qui correspond à une diminution des diffusions optiques parasites dues aux fissures du verre : le milieu se réarrange, le verre devient plus transparent et l'intensité maximale est observée pour $T_g = 168$ K.

Les deux raies diminuent à nouveau d'intensité jusque $T = 182$ K. Ce phénomène lié à l'apparition d'une opalescence, correspond au début de la nucléation.

Pour des températures supérieures, la cristallisation se fait brutalement et se traduit par une exaltation de la raie attribuable à la forme ionique NO_3^- (1055 cm^{-1}) et une disparition de celle attribuable à la forme covalente HNO_3 (955 cm^{-1}).

Le calcul du facteur d'ionisation $\alpha = \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{HNO}_3] + [\text{NO}_3^-]}$ se fait suivant la méthode de KRAWETZ décrite par YOUNG, MARANVILLE et SMITH (14, 15, 16) : on compare les intensités intégrées des raies caractéristiques des espèces ($I_{\text{NO}_3^-} = I_{1055}$ et $I_{\text{HNO}_3} = I_{955}$) en posant que l'intensité d'une raie suffisamment isolée est proportionnelle à sa concentration dans le milieu.

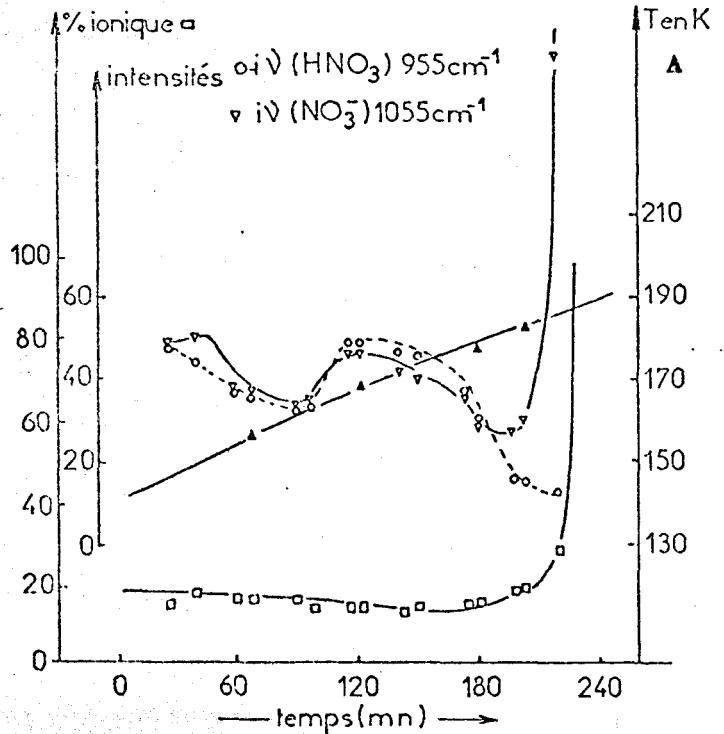


Fig: 24 Variation en fonction du temps
 - de la température (Δ)
 - des intensités des raies à 955 cm^{-1} et 1055 cm^{-1} (o et ∇)
 - du % ionique $\alpha = \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{NO}_3^-] + [\text{HNO}_3]}$ (\square)

Ce facteur d'ionisation α décroît lentement jusqu'à T_g (transformation du verre), demeure constant entre T_g et T_c puis croît au fur et à mesure du degré d'avancement de la cristallisation.

b) Résultats obtenus par la technique Raman rapide :

Pour les expériences réalisées à Lille sur notre spectromètre, le réacteur placé à l'intérieur d'un Dewar transparent se compose de deux tubes concentriques (fig. 25). Le premier contient le mélange liquide $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}$; le second de faible diamètre plonge dans le premier ; nous y avons placé la sonde au platine pour les mesures de température.

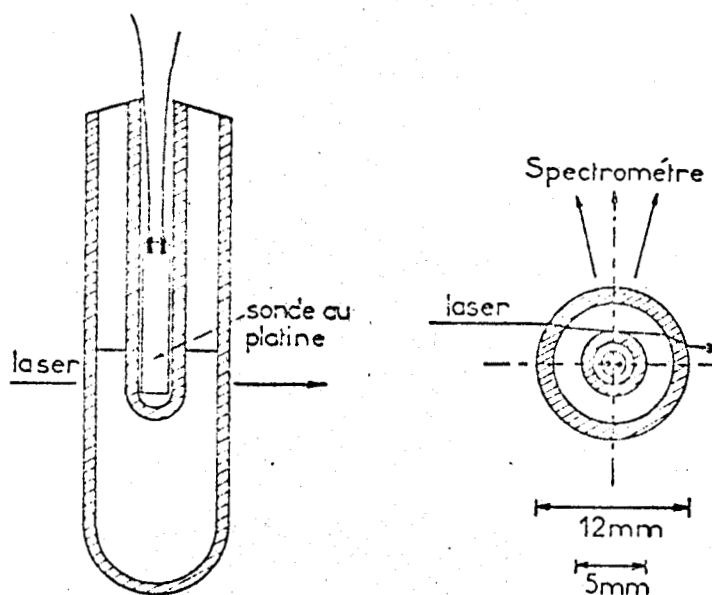


Fig:25 DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le faisceau laser traverse la partie supérieure du réactif le plus près possible du doigt contenant la sonde.

Après une trempe brutale dans l'azote liquide, nous suivons l'évolution d'un verre gercé au cours du réchauffement. L'expérience présentée dure 75 minutes et la vitesse d'échauffement ($1,33^\circ\text{C}$ par minute) est comparable à celle de l'analyse thermique différentielle.

L'intervalle spectral choisi ($900-1100\text{ cm}^{-1}$) est balayé en 2 secondes. Le spectre est enregistré sur l'enregistreur galvanométrique, la température sur une table traçante montée en parallèle. Le marqueur d'événement nous permet de corréler spectre et température en délivrant un signal bref simultanément sur les deux enregistreurs.

L'exploitation de l'évolution des spectres au cours de l'échauffement (fig. 26) a permis de tracer les courbes représentées sur les figures 27 et 28. Nous y avons porté les intensités des deux raies Raman étudiées et la loi de température.

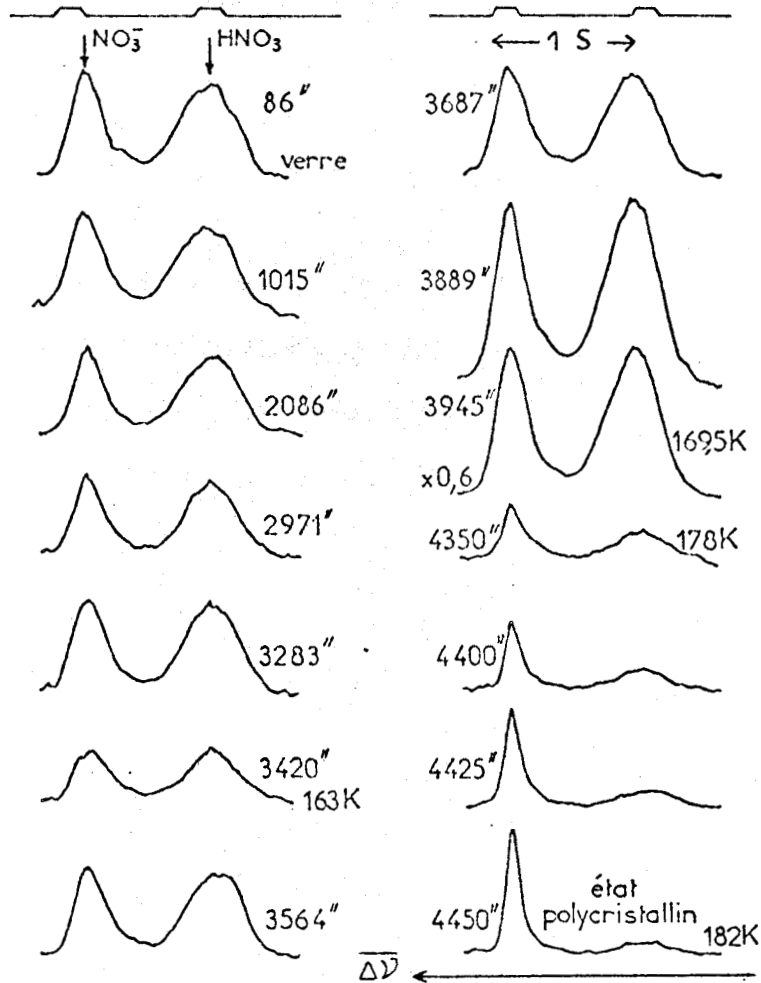


Fig:26 Evolution des spectres Raman lors du processus E.T.C. (échauffement, transformation, cristallisation d'un verre complexe $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ domaine $900-1100\text{cm}^{-1}$).

Sur la loi d'échauffement observée, la fusion du verre (T_g) se manifeste par une légère variation de pente alors que la cristallisation (T_c) se traduit par une brisure très nette. L'écart en température observé par rapport à une analyse thermique indépendante est voisine de $1,5^\circ\text{C}$.

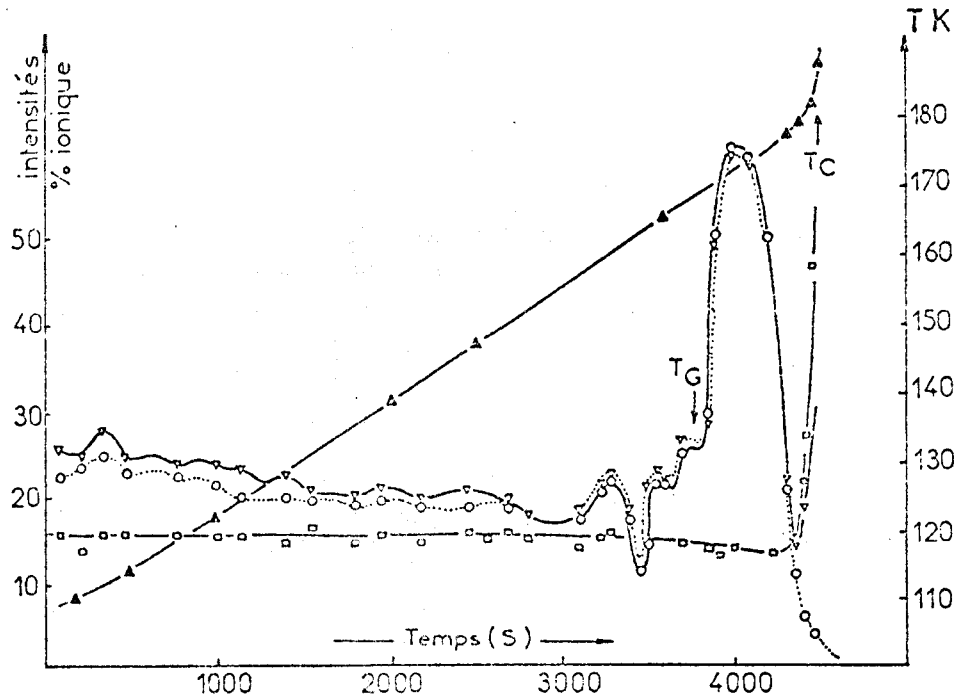


Fig : 27 Variations en fonction du temps de la loi d'échauffement Δ , des intensités des raies à 955cm^{-1} \circ et 1055cm^{-1} ∇ , et du pourcentage ionique \square

La courbe d'évolution du taux d'ionisation du verre, calculée par M. HERZOG (13) est obtenue par la méthode des rapports des intensités intégrées des raies. Légèrement au dessus de T_g , vers $171,5\text{ K}$, le taux d'ionisation reste pratiquement constant et ce jusqu'à $178,5\text{ K}$. Entre ces deux températures, se produit donc une initiation à la formation de $\text{H}_3\text{O}^+ \text{NO}_3^-$. La fraction ionique croît ensuite brutalement lors de la cristallisation. Le $\text{H}_3\text{O}^+ \text{NO}_3^-$ n'est plus libre mais sous forme cristalline.

Les intensités des raies Raman permettent de confirmer et de préciser ces points. A basse température (fig. 28) (domaine A), le verre vit mécaniquement. Des craquelures ou gerces dans le verre apparaissent et disparaissent lors du réchauffement. Ce phénomène se traduit évidemment par une augmentation ou une diminution des diffusions parasites. Le maximum de défauts

apparaît à 164 K. A partir de T_g (168 K), il y a diminution de ces diffusions parasites ; d'apparence craquelée avant T_g , le verre devient de plus en plus transparent jusqu'à 171,5 K (fig. 28) (domaine B).

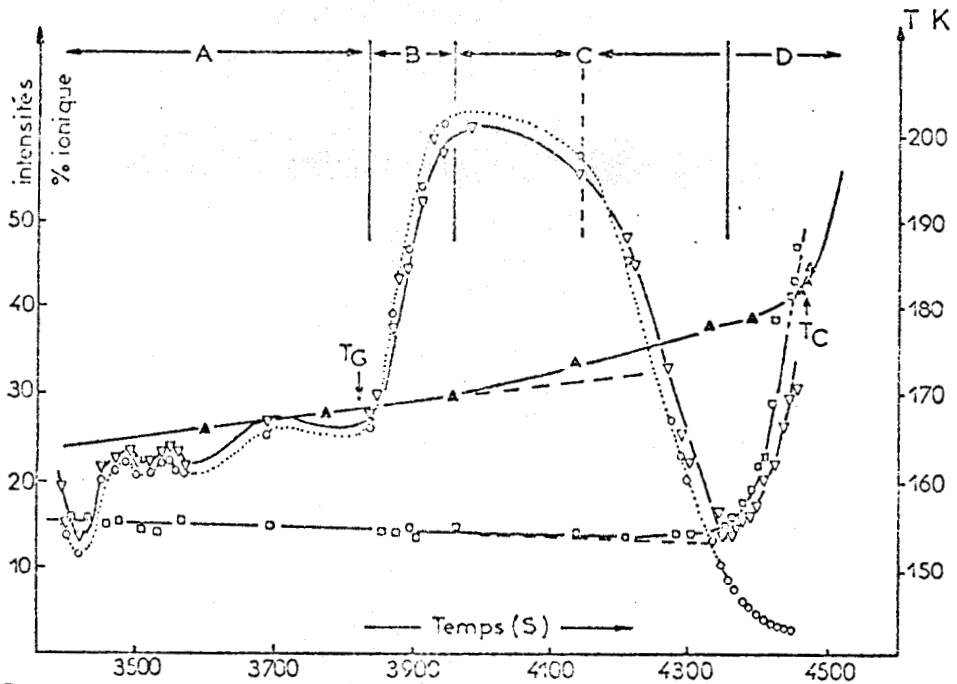


Fig:28 Variations en fonction du temps de la loi d'échauffement Δ , des intensités des raies à 955cm^{-1} \circ et 1055cm^{-1} ∇ , et du pourcentage ionique \square

Dans la région C, une opalescence apparaît, il est probable que l'on atteigne le domaine de nucléation. Dans cette zone, les intensités des deux raies décroissent fortement. Le dernier domaine (domaine D) est celui où se développe le processus nucléation-croissance caractérisé par une remontée brutale de la raie attribuable à la vibration de NO_3^- . Le milieu se cristallise en nitrate d'oxonium.

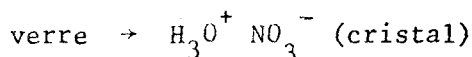
c) Résumé de l'ensemble des résultats :

A basse température, la R.M.N. indique une mise en mouvement progressive d'au moins une des espèces du verre. Les courbes d'intensité des raies Raman montrent que le verre "vit mécaniquement" ce qui conduit à lier ce phénomène aux mises en rotation proposées pour interpréter la R.M.N.

Aux environs de T_g (168 K), la R.M.N. met en évidence un processus de diffusion confirmé par l'exaltation de l'intensité des raies Raman à T_g . L'augmentation d'intensité est imputable à la disparition rapide des craquelures du verre lors de sa fusion. Le verre ressemble alors à un milieu mouillé de faible viscosité.

A partir de 171,5 K, la courbe d'ionisation se stabilise, les intensités Raman décroissent et l'on observe l'apparition d'un trouble dû à la formation de petites particules de $H_3O^+ NO_3^-$ (cristal). C'est le domaine où la nucléation domine par rapport à la croissance.

Vers 178,5 K la R.M.N. aussi bien que les intensités Raman et l'ionisation sont caractéristiques de la croissance explosive :



d) *Domaine des basses fréquences :*

La fusion du verre à T_g ne semble correspondre à aucune modification structurale particulière mais il est bien évident que les deux vibrations caractéristiques étudiées (ν_{N-OH} à 955 cm^{-1} de HNO_3 et ν_{N-O} à 1055 cm^{-1} de NO_3^-) ne peuvent en rendre compte. Nous avons donc fait une étude dans le domaine des basses fréquences de façon à suivre l'évolution du spectre lors de la transition verre \rightarrow cristal.

Cette première étude ne fait que confirmer les résultats obtenus précédemment. Le spectre du verre se présente sous la forme d'un massif mal résolu s'étendant de 150 cm^{-1} à 10 cm^{-1} de l'excitatrice (fig. 29). Le verre se transforme ensuite, devient plus transparent (les craquelures disparaissent) et le signal Raman s'intensifie.

Nous observons aussi une nucléation caractérisée par la chute brutale des intensités juste avant la cristallisation qui fut très rapide (quelques secondes). A ce moment apparaît le spectre du composé polycristallin, spectre qui ne fait que croître en intensité jusqu'à la transformation totale du milieu en cristallites de nitrate d'oxonium $H_3O^+ NO_3^-$.

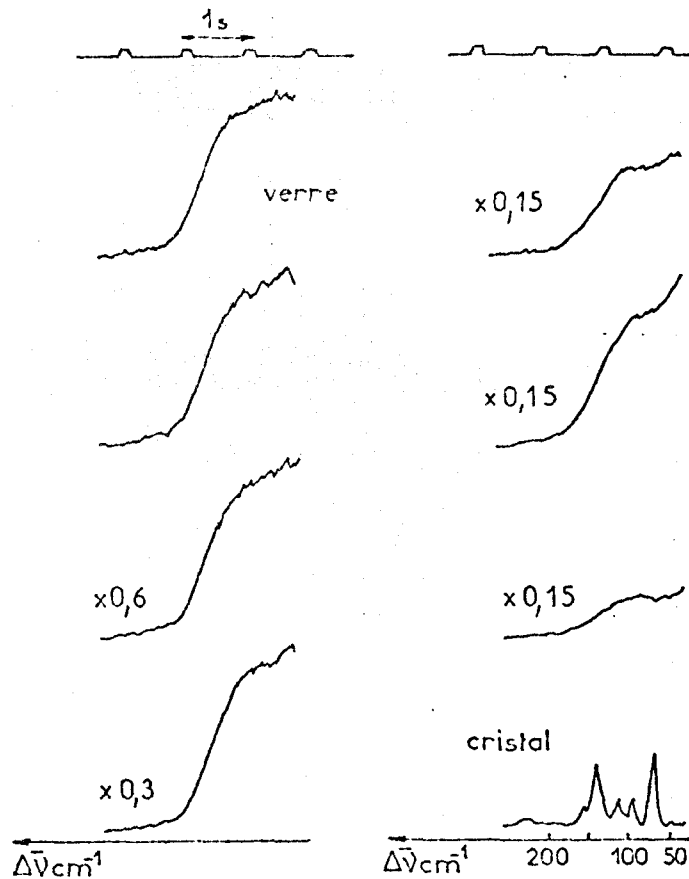


Fig: 29 Évolution des spectres Raman lors du processus E.T.C. (échauffement, transformation, cristallisation) d'un verre complexe $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ domaine $250 - 20\text{cm}^{-1}$

Ces résultats montrent clairement l'intérêt de l'utilisation conjointe de la R.M.N. et de la technique Raman rapide pour de tels systèmes. En collaboration avec le laboratoire du Professeur POTIER, nous envisageons d'ailleurs l'extension de ces méthodes à l'étude d'autres verres.

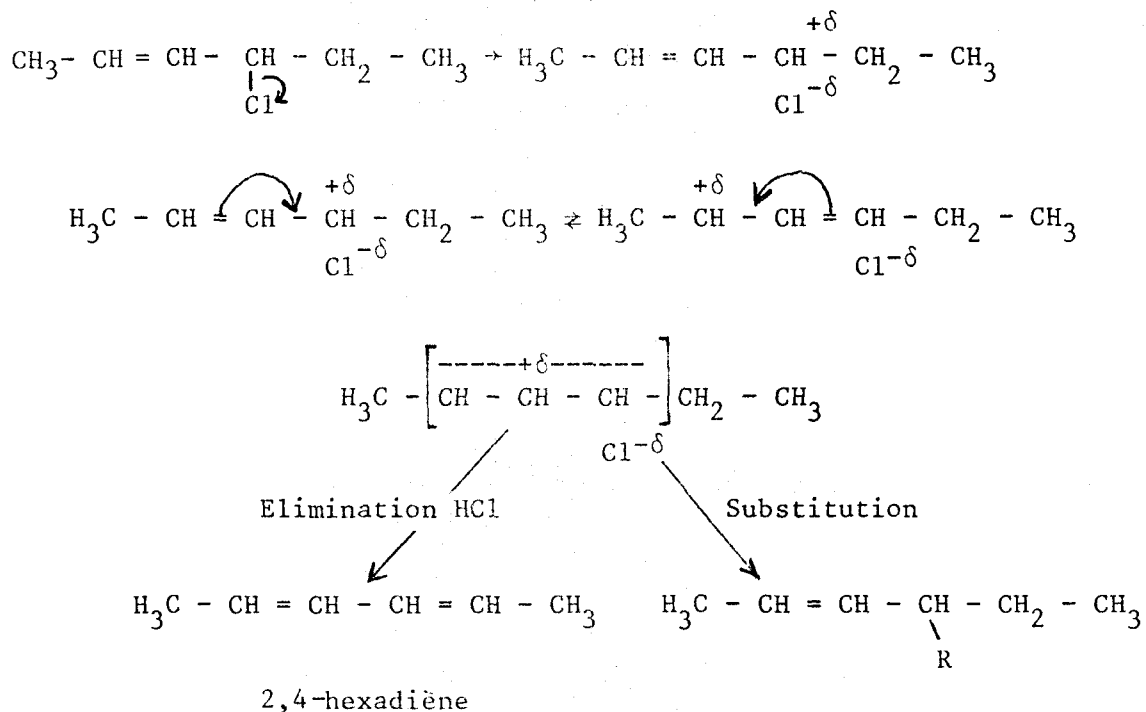
3. - Cinétique d'addition d'acide chlorhydrique à des doubles liaisons conjuguées :

Dans le cadre d'une recherche sur la stabilisation du polychlorure de vinyle TRAN VAN HOANG (17) a étudié la dégradation thermique du composé modèle chloro-4-hexène-2 en solution dans divers solvants.

La deshydrochloruration donne naissance à des structures allyliques chlorées lors du départ de la première molécule d'acide chlorhydrique.

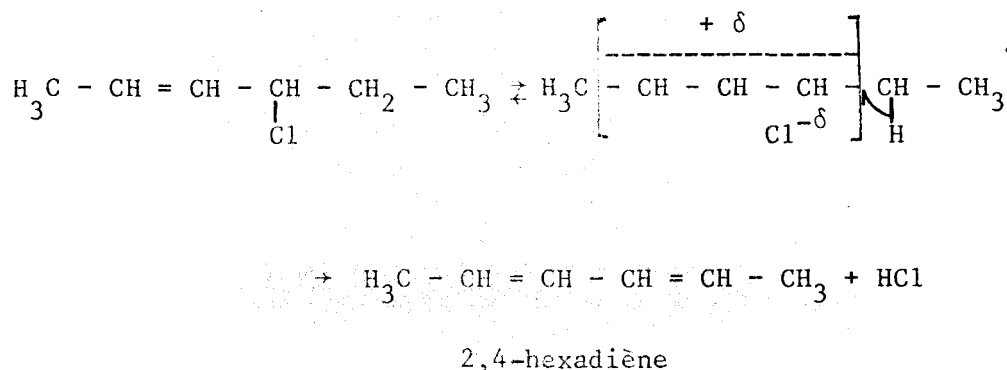
Ces composés allyliques sont actifs car ils conduisent à un carbocation allylique qui peut être le siège de réactions d'élimination ou de substitution.

Dans le cas du chloro-4-hexène-2 par exemple, la réaction d'élimination conduit à la formation d'hexadiène suivant le schéma réactionnel suivant :



En suivant la deshydrochloruration du chloro-4-hexène-2 par chromatographie en phase gazeuse, TRAN VAN HOANG (17) a montré que la vitesse de formation d'hexadiène (donc le taux de dégradation) est proportionnelle aux concentrations initiales de chloro-4-hexène-2 (forme abrégée C_4H_2) ; elle diminue ensuite jusqu'à s'annuler ce qui laisse supposer une réaction équilibrée. L'auteur a noté, dans le milieu, l'apparition d'une coloration tout d'abord rose puis violette qui s'intensifie au fur et à mesure que le taux de dégradation augmente.

Enfin l'étude de la cinétique de dégradation dans plusieurs solvants, a permis de montrer que la constante de vitesse K ($V = K[\text{C}_4\text{H}_2]$) augmentait avec la constante diélectrique du solvant. TRAN VAN HOANG en a déduit que la réaction d'élimination d'HCl obéissait à un mécanisme ionique de type E_1 dont l'étape déterminante est la formation d'un carbocation allylique.



La réversibilité de la réaction peut être directement prouvée en étudiant la réaction inverse : addition d'acide chlorhydrique sur l'hexadiène que nous avons suivie par spectrométrie Raman rapide dans deux solvants organiques : l'éthanol et le 1,2-dichloroéthane. Ces solvants et les deux hexadiènes utilisés (1,3-hexadiène mélange des isomères cis et trans, cis-2 trans, 4-hexadiène) sont des produits d'origine commerciale.

a) Conditions expérimentales :

La solution contenant l'acide chlorhydrique est obtenue par passage de gaz chlorhydrique dans le solvant approprié ; le dichloroéthane est maintenu à basse température (- 20°C environ) pendant l'opération préliminaire car la solubilité du gaz chlorhydrique est très sensible aux variations de température. Il est d'ailleurs nécessaire de faire deux dosages de cette solution, avant et après manipulation pour connaître la molarité en acide chlorhydrique.

Tous les réactifs sont conservés à basse température et manipulés dans une boîte à gants sous atmosphère inerte d'azote. Pour les études en fonction de la température, nous avons réalisé un petit réacteur, adaptable sur la tête en cuivre du four décrit précédemment. Ce réacteur en verre pyrex se compose de deux tubes coudés réunis par un rodage muni d'un joint en téflon.

L'hexadiène et l'acide chlorhydrique dissous dans le solvant choisi sont introduits dans chaque tube. Le réacteur est ensuite fermé dans la boîte à gants.

Pour les études en fonction de la température, le tube contenant le solvant et l'acide chlorhydrique dissous est chauffé jusqu'à l'équilibre thermique désiré. Le réglage optique s'effectue ensuite sur la raie du solvant de façon à optimiser le rapport Signal/Bruit. Le mélange est alors réalisé, par rotation de l'un des tubes devant la fente d'entrée du spectromètre.

Les premiers spectres sont obtenus 15 à 30 secondes après le mélange. Ils sont enregistrés en 5 secondes.

b) Résultats obtenus avec HCl dissous dans l'éthanol :

Aspect qualitatif : expérience avec le 1,3-hexadiène.

Nous avons fait une expérience préliminaire avec l'hexadiène 1,3. Comme le diène se présente sous forme d'un mélange des isomères trans et cis, deux raies sont mises en évidence à 1642 et 1651 cm^{-1} dans la zone des vibrations des doubles liaisons conjuguées ; elles sont attribuables aux modes d'élongation symétrique ($\nu_s \text{ C=C}$) de ces deux isomères trans et cis.

Au cours de l'évolution (fig. 30) la raie à 1651 cm^{-1} de la forme cis disparaît beaucoup plus rapidement que celle de la forme trans à 1642 cm^{-1} ce qui confirme des différences de stabilité dans le sens attendu.

Au cours de la réaction d'addition, nous notons l'apparition et l'exaltation d'une raie à 1667 cm^{-1} attribuable à une vibration d'élongation symétrique ($\nu_s \text{ C=C}$) de la double liaison du produit d'addition (hexène chloré).

Afin d'exploiter quantitativement les résultats, nous avons effectué d'autres expériences avec le cis-2,trans-4-hexadiène dont la raie simple ($\nu_s \text{ C=C}$) se trouve à 1656 cm^{-1} .

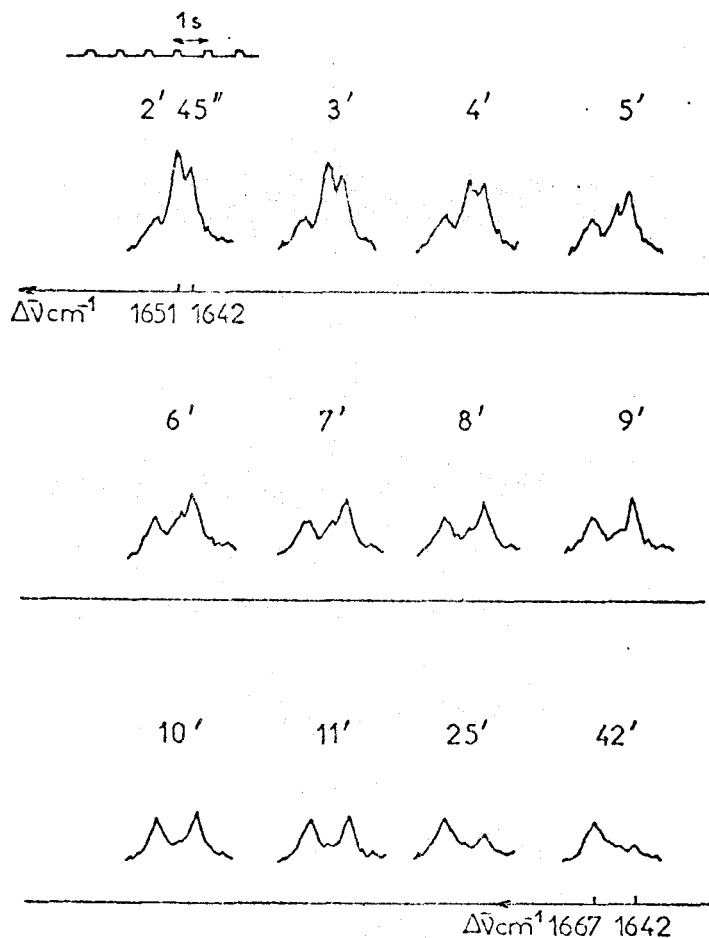


Fig:30 Evolution du spectre Raman au cours de l'addition d'HCL à l'hexadiène 1,3 (mélange des isomères cis et trans) dans l'éthanol (HCl 7mole/l dans l'éthanol) @ ambiante.

Aspect quantitatif : expériences avec le cis-2,trans-4-hexadiène

La raie de l'éthanol située à 1454 cm^{-1} , attribuable à la vibration de déformation δ (cisaillement) du groupement $> \text{CH}_2$, sert de référence interne. Nous avons enregistré en balayage conventionnel le domaine $1300\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ de deux solutions dans l'éthanol (fig. 31). A concentrations égales ($15\ \mu\text{l}$ dans $500\ \mu\text{l}$ de solvant), le rapport

$$\frac{I_{\nu_{\text{C=C}} \text{ hexadiène}}}{I_{\delta_{\text{CH}_2} \text{ solvant}}} \text{ est 12 fois plus grand que celui } \frac{I_{\nu_{\text{C=C}} \text{ hexène}}}{I_{\delta_{\text{CH}_2} \text{ solvant}}}$$

E.B. SOBOLEV et V.T. ALEKSANYAN (18) supposent que cet effet est dû à une interaction spécifique des électrons des doubles liaisons, ce qui se traduit par un changement dans les propriétés du nuage électronique de la double liaison conjuguée.

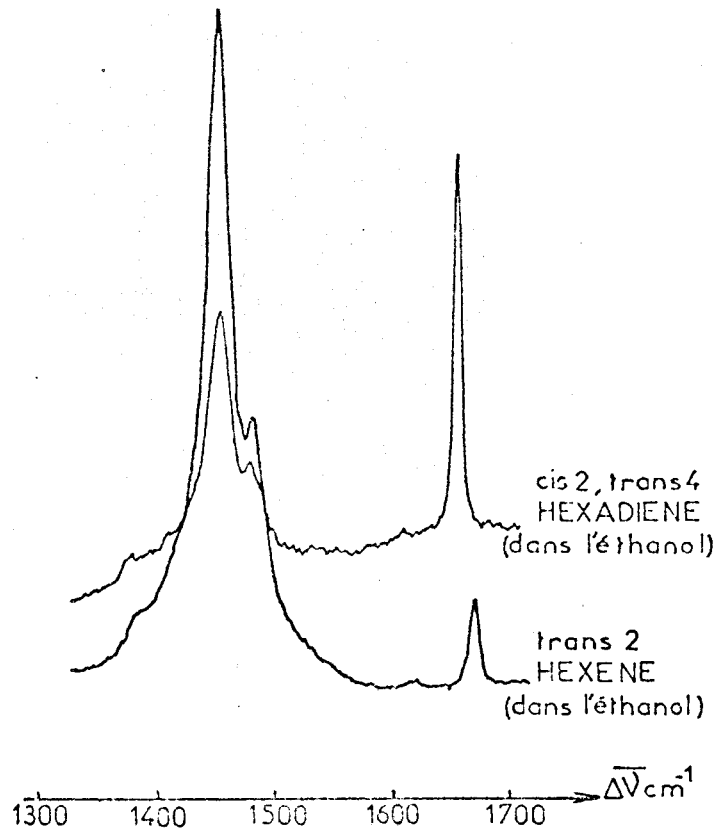


Fig:31 Solutions d'héxène et d'hexadiène dans l'éthanol. 0,254 mole/l

A cause de la forte concentration en acide chlorhydrique (7 à 8 mole/l), l'équilibre est complètement déplacé vers la formation d'hexène chloré : le spectre du produit final après addition (fig. 32) met en évidence une raie à 654 cm^{-1} attribuable aux vibrations d'élongation des liaisons C-Cl ($\nu_{\text{C-Cl}}$) et une bande vers 1670 cm^{-1} due aux vibrations d'élongation ($\nu_{\text{C=C}}$) de la double liaison.

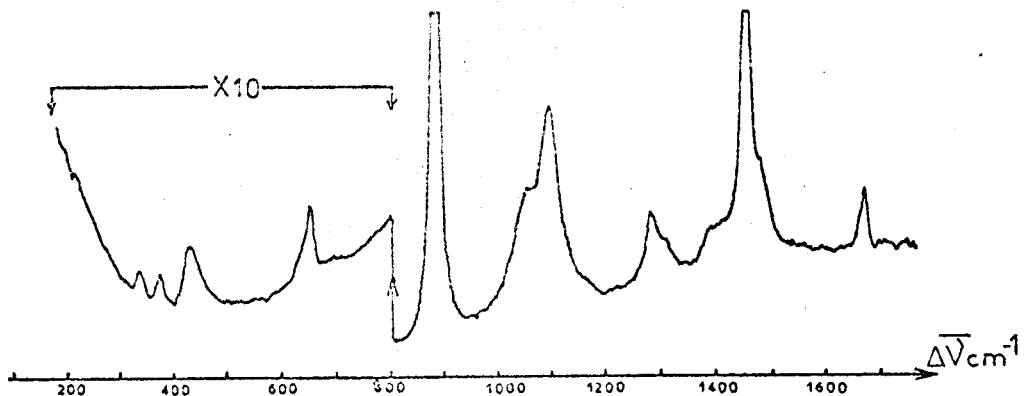


Fig:32 Spectre Raman du chloro HEXENE

En conservant le produit final dans le réacteur fermé, nous notons aussi l'apparition d'une teinte rosée qui évolue ensuite jusqu'à la couleur violette. TRAN-VAN-HOANG attribue cette coloration à l'existence d'un complexe à transfert de charge entre le diène et l'acide chlorhydrique. Le spectre électronique du complexe est caractérisé par deux bandes principales à 480 et 570 nm (17). Nous n'avons pu pour l'instant en obtenir le spectre Raman car il se décompose et se décolore sous l'effet du faisceau LASER.

Les spectres présentés (fig. 33) sont relatifs à une expérience où les concentrations en diène et en acide chlorhydrique valent respectivement 0,254 mole/l et 6,93 mole/l.

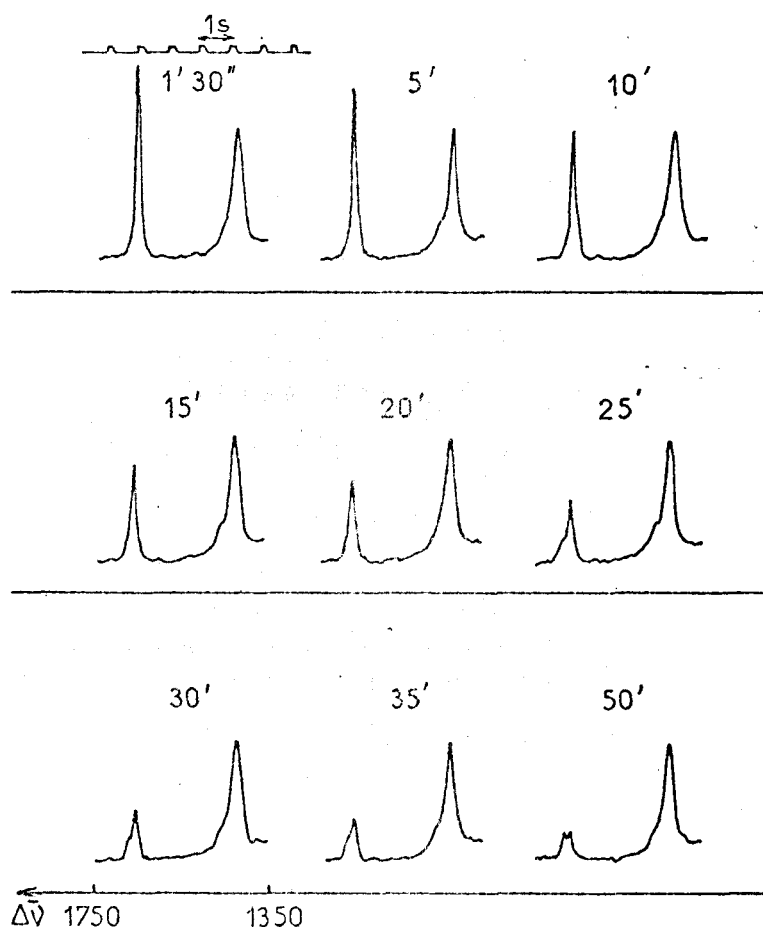
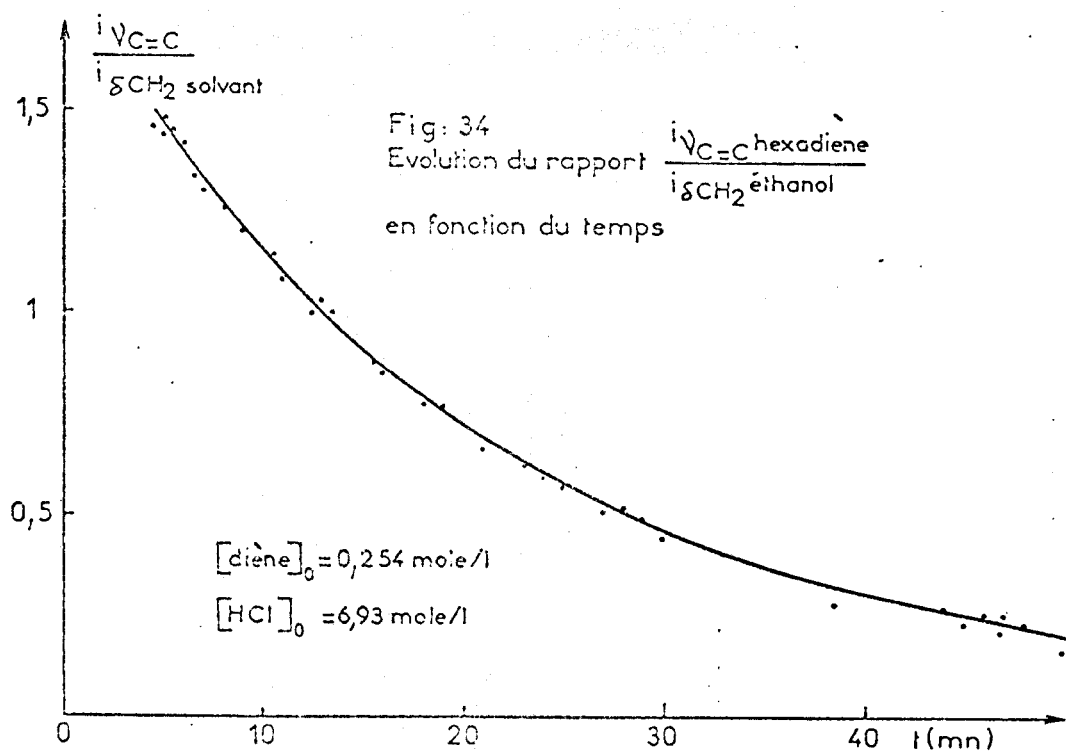


Fig:33 Evolution du spectre Raman au cours de l'addition d'acide chlorhydrique (6,93mole/l) au cis-2,trans-4 hexadiène (0,254mole/l) dans l'éthanol.
 θ ambiante
laser Ar^+ 488nm.

L'exploitation de ces spectres nous permet de tracer la courbe

$\frac{\text{Intensité } \nu_{\text{C=C}} \text{ hexadiène}}{\text{Intensité } \delta_{\text{CH}_2} \text{ solvant}}$ en fonction du temps (fig. 34). Une courbe d'éta-
lonnage relie la valeur du rapport précédent à la concentration en cis-2,
trans-4 - hexadiène.



Soient V la vitesse de la réaction, n et n' les ordres partiels par rapport au diène et à l'acide chlorhydrique. Nous avons :

$$V = K [\text{HCl}]^{n'} [\text{diène}]^n$$

d'où $\ln V = n \ln \text{diène} + \ln K'$ en posant $K' = K [\text{HCl}]^{n'}$
puisque la concentration en HCl peut être considérée comme une constante au cours de la réaction.

Les résultats présentés (fig. 35) nous donnent :

$$n = 1,04 \pm 0,08$$

La réaction est d'ordre 1 par rapport au diène ce qui confirme les résultats obtenus par TRAN-VAN-HOANG (17) dans le dichloroéthane par chromatographie en phase gazeuse.

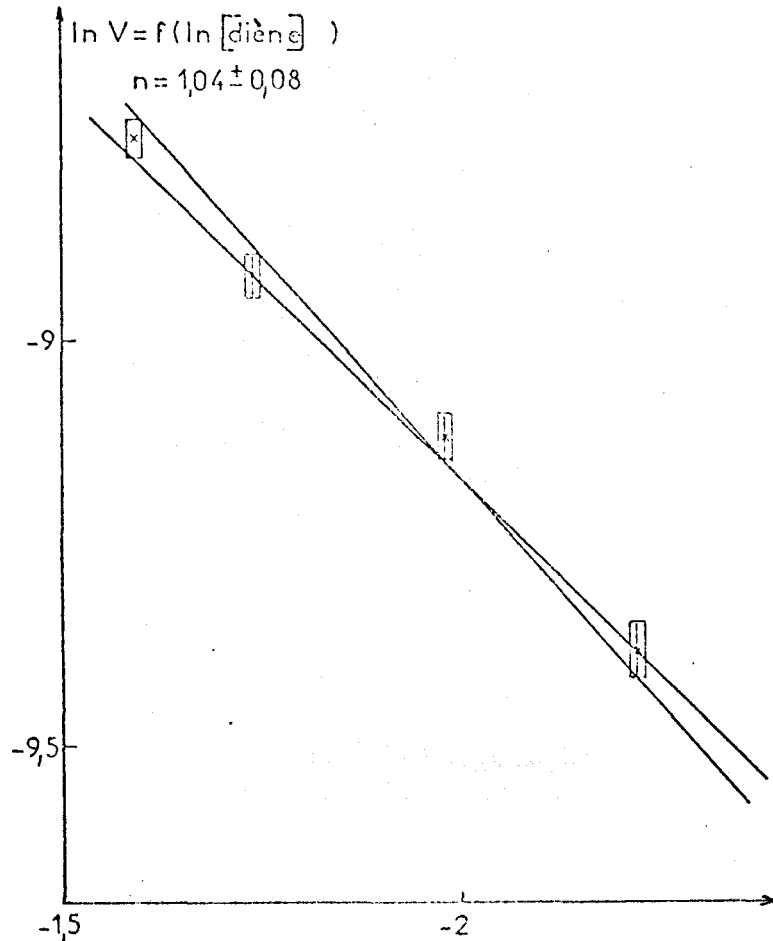


Fig:35 Détermination graphique de l'ordre partiel n de la réaction par rapport au diène.

$$[\text{diène}]_0 = 0,254 \text{ mole/l} \quad [\text{HCl}]_0 = 6,93 \text{ mole/l}$$

Si a, b et x sont respectivement les concentrations initiales en hexadiène, HCl et à l'instant t d'hexène chloré formé :

$$\frac{dx}{dt} = K (a-x) \cdot (b-x)^{n'}$$

En assimilant $K (b-x)^{n'}$ à une constante K'

$$\frac{dx}{dt} = K' (a-x) \text{ d'où } K't = \ln \frac{a}{a-x}$$

La droite obtenue pour des concentrations initiales $a = 0,172 \text{ mole/l}$ et $b = 7 \text{ mole/l}$ est reproduite sur la figure 36. Elle nous permet de déterminer la valeur de K' égale à $8,42 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ à 23°C .

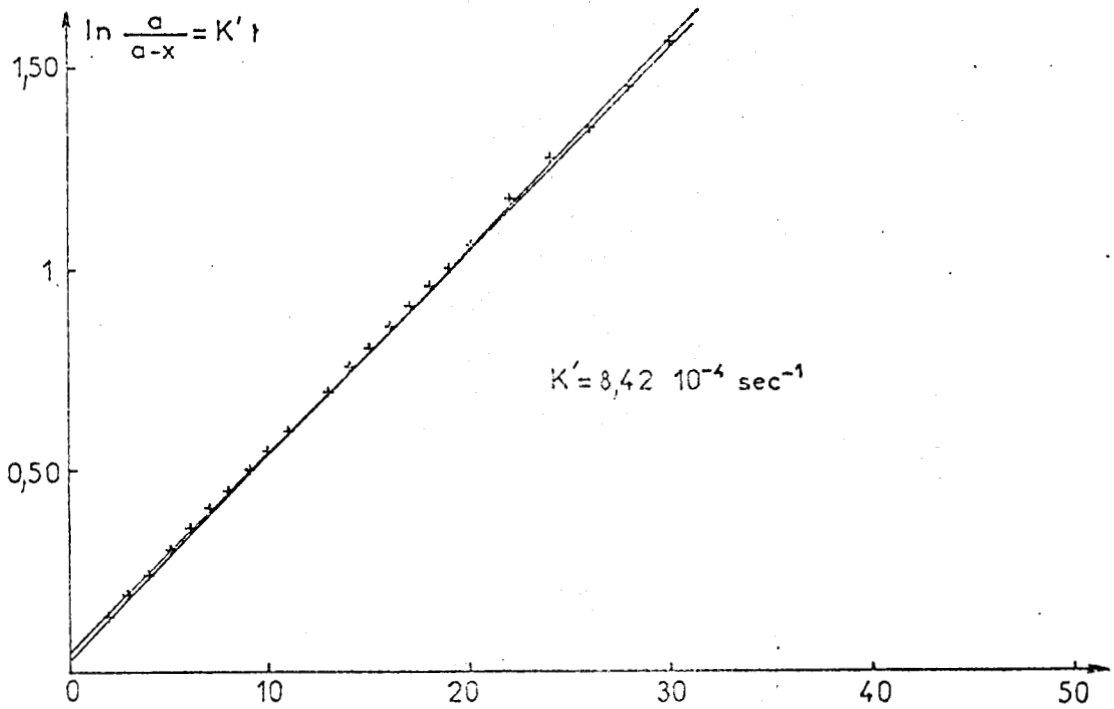


Fig: 36 Détermination de la constante de vitesse K' pour $a = [\text{hexadiène}]_0 = 0,172 \text{ mole/l}$ et $b = [\text{HCl}]_0 = 7 \text{ mole/l}$

Etude en température ; détermination de l'énergie d'activation :

Nous avons suivi l'évolution des spectres Raman à différentes températures (fig. 37) de façon à déterminer une valeur de l'énergie d'activation ΔE .

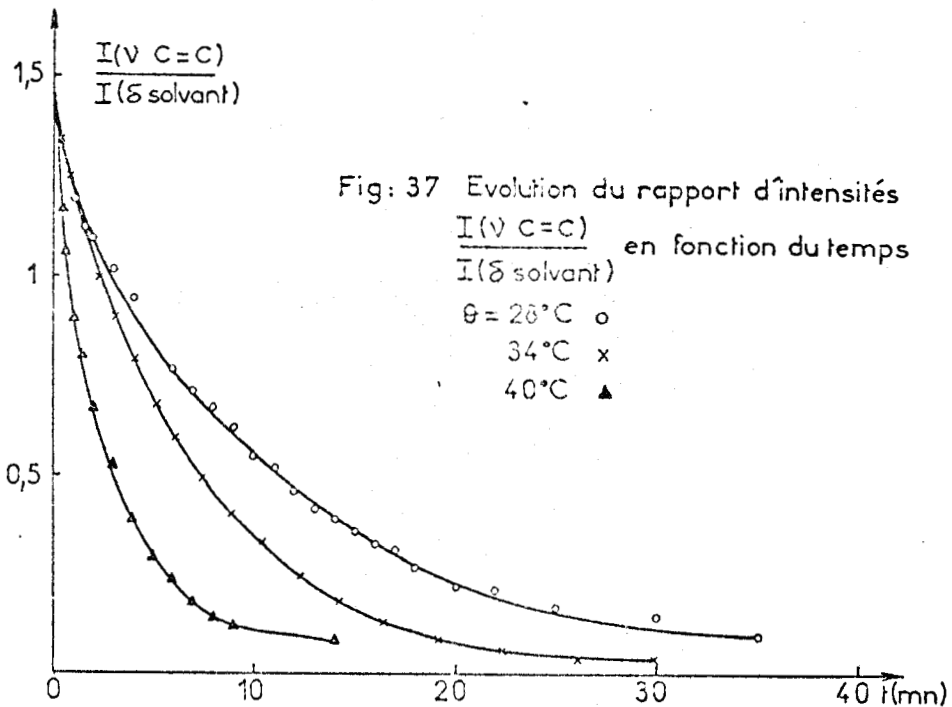


Fig: 37 Evolution du rapport d'intensités $\frac{I(\nu \text{ C=C})}{I(\delta \text{ solvant})}$ en fonction du temps
 $\theta = 28^\circ\text{C}$ o
 34°C x
 40°C ▲

L'acide chlorhydrique étant comme précédemment en grand excès (7,7 mole/l), nous utilisons la loi cinétique :

$$K't = \ln \frac{a}{a-x}$$

Le tracé de ces droites à différentes températures (fig. 38) nous donne les valeurs suivantes :

$$K'_{28^{\circ}\text{C}} = 1,46 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}, K'_{34^{\circ}\text{C}} = 2,44 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}, K'_{40^{\circ}\text{C}} = 4,34 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}.$$

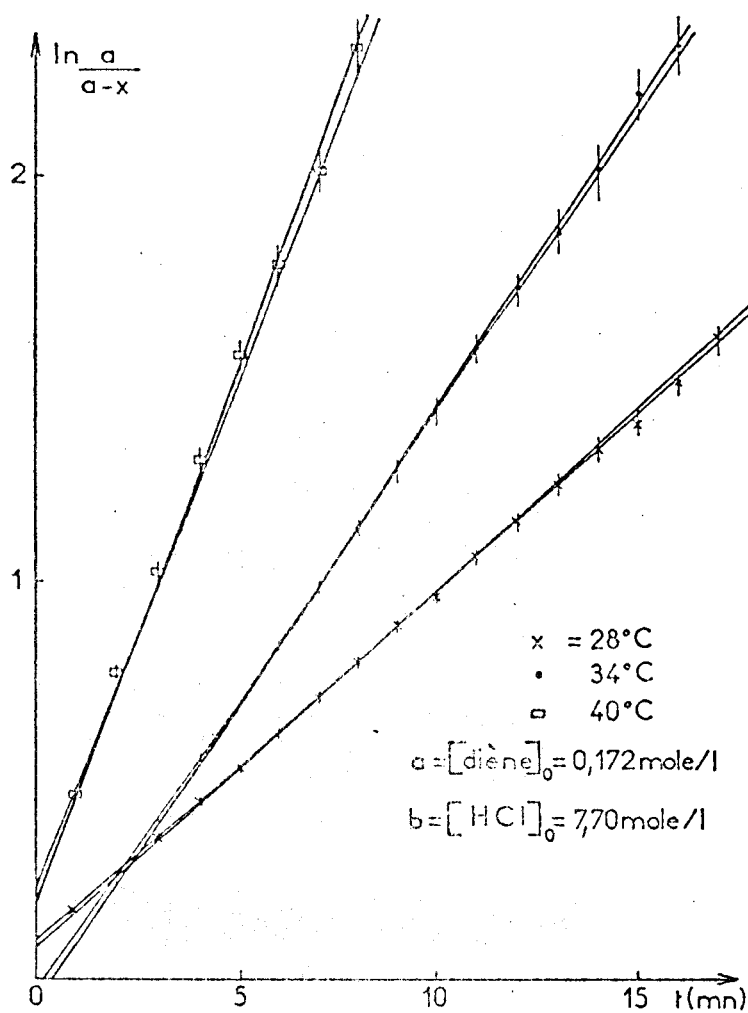


Fig:38 Détermination des constantes de vitesse K' à différentes températures pour la loi cinétique $K't = \ln \frac{a}{a-x}$

En partant de la loi d'Arrhénius $K'_T = A e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$, nous déterminons la valeur de l'énergie d'activation ΔE en traçant $\ln K_T$ en fonction de $\frac{1}{T}$ (fig. 39).

Le calcul nous donne :

$$\Delta E = 17 \pm 2,5 \text{ kcal/mole}$$

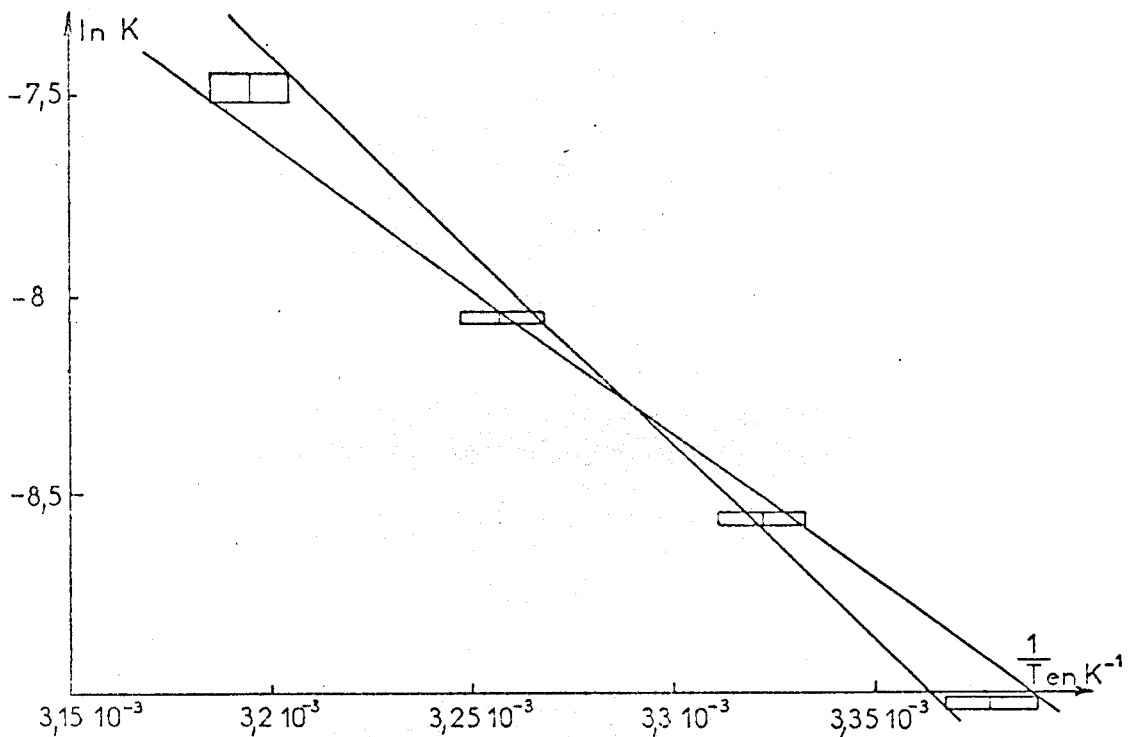


Fig:39 Détermination de l'énergie d'activation ΔE dans l'éthanol

Puisque $K'_T = K (b-x)^{n'}$, nous bénéficions d'un point supplémentaire en utilisant la valeur $K'_T = 8,42 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ trouvée précédemment pour une concentration initiale en acide chlorhydrique égale à 7 mole/l à 23°C.

En divisant les valeurs de K' par $b^{n'}$ puisque x est négligeable devant b , les quatre points sont alignés pour une valeur $n'=1$ ce qui justifie un ordre partiel de 1 par rapport à l'acide chlorhydrique. Ce résultat a également été trouvé par TRAN-VAN-HOANG (17) par chromatographie en phase gazeuse dans le dichloroéthane.

c) Résultats obtenus avec HCl dissous dans le dichloroéthane :

Nous avons travaillé avec le cis-2,trans-4-hexadiène et l'acide chlorhydrique dissous dans le dichloroéthane à différentes températures pour déterminer une valeur de l'énergie d'activation dans ce solvant. Les solutions d'acide sont beaucoup moins concentrées que dans l'éthanol et l'addition se fait plus lentement.

La raie à 1429 cm^{-1} (δCH_2) sert de référence interne pour nos expériences. Les spectres obtenus sont comparables à ceux que nous avons exploités en utilisant l'éthanol comme solvant.

A l'aide de solutions étalons, nous traçons l'évolution du rapport des intensités $\frac{I_{\nu_{\text{C}=\text{C}} \text{ diène}}}{I_{\delta_{\text{CH}_2} \text{ solvant}}}$ en fonction du temps à différentes températures

(fig. 40) pour des concentrations initiales a et b.

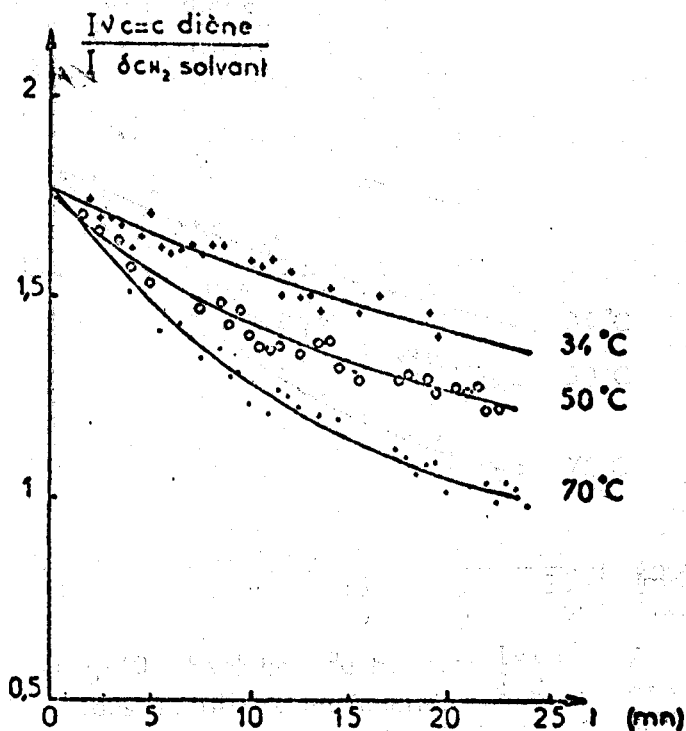
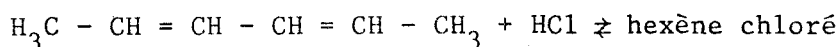


Fig:40 Evolution du rapport $\frac{I_{\nu_{\text{C}=\text{C}} \text{ diène}}}{I_{\delta_{\text{CH}_2} \text{ solvant}}}$ au cours du temps en fonction de la température. $[\text{HCl}]_0 = 0,755 \text{ mole/l}$
 $[\text{cis-2,trans-4-Hexadiène}]_0 = 0,164 \text{ mole/l}$

$$a = [\text{cis-2, trans-4-hexadiène}]_0 = 0,164 \text{ mole/l}$$

$$b = [\text{acide chlorhydrique}]_0 = 0,755 \text{ mole/l}$$

Dans ces conditions, un équilibre s'établit entre l'hexadiène, l'acide chlorhydrique et le produit d'addition formé.



Comme précédemment, nous notons l'apparition d'une coloration rose qui s'intensifie au cours du temps.

Nous nous sommes intéressés aux premières minutes de la réaction d'addition pour déterminer un ordre de grandeur de l'énergie d'activation. Si a désigne la concentration initiale en hexadiène, b celle de l'acide chlorhydrique et x celle de l'hexène chloré formé, l'équation cinétique qui régit l'évolution est :

$$\frac{dx}{dt} = k (a-x)^n (b-x)^{n'}$$

en négligeant la réaction inverse de deshydrochloruration de l'hexène chloré au départ. Les ordres partiels n et n' par rapport au diène et à l'acide chlorhydrique valent 1 dans l'éthanol ; TRAN-VAN-HOANG (17, 19) ayant aussi trouvé les mêmes valeurs dans le dichloroéthane, nous prendrons également $n = n' = 1$.

$$\text{Dans ces conditions : } \frac{dx}{dt} = k (a-x) (b-x)$$

L'intégration de l'équation précédente nous donne :

$$kt = \frac{1}{b-a} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$$

Les valeurs de k déterminées à partir des courbes obtenues (fig. 41) nous permettent de donner un ordre de grandeur de la valeur de l'énergie d'activation. En portant $\ln K = \ln k (b-a)$ en fonction de $1/T$, nous trouvons une droite à partir de laquelle nous déduisons (fig. 42) :

$$\Delta E = 8,8 \pm 1,2 \text{ kcal/mole}$$

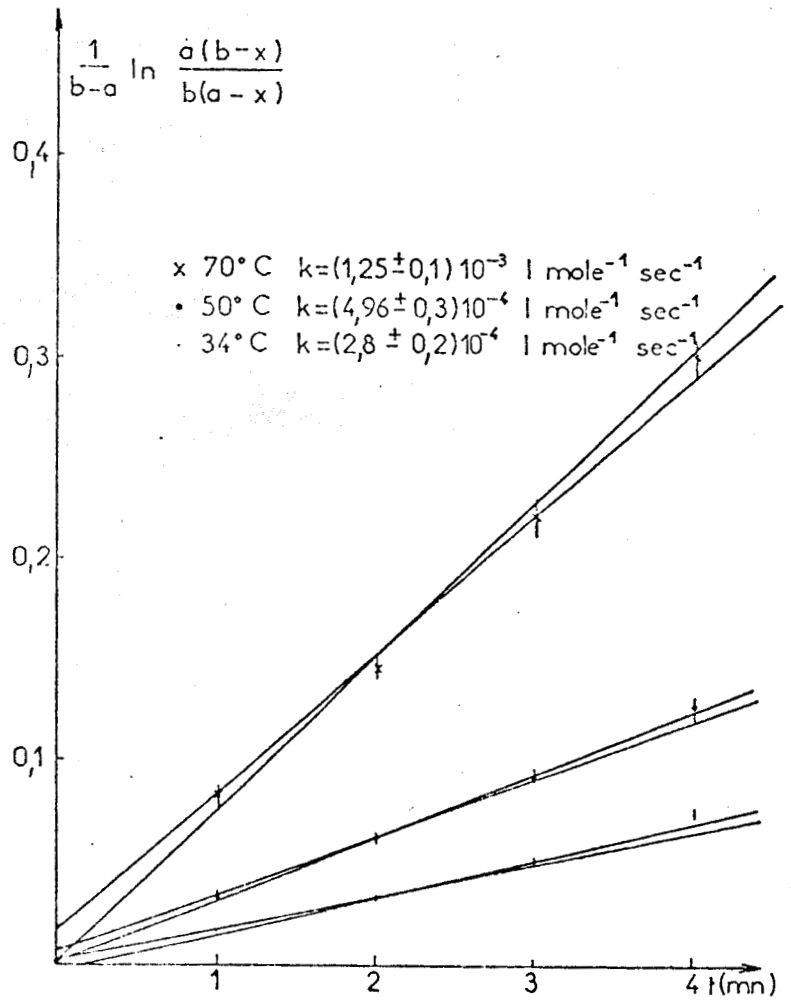


Fig:41 Détermination des constantes de vitesse k pour $a=0,164 \text{ mole/l}$ et $b=0,755 \text{ mole/l}$.

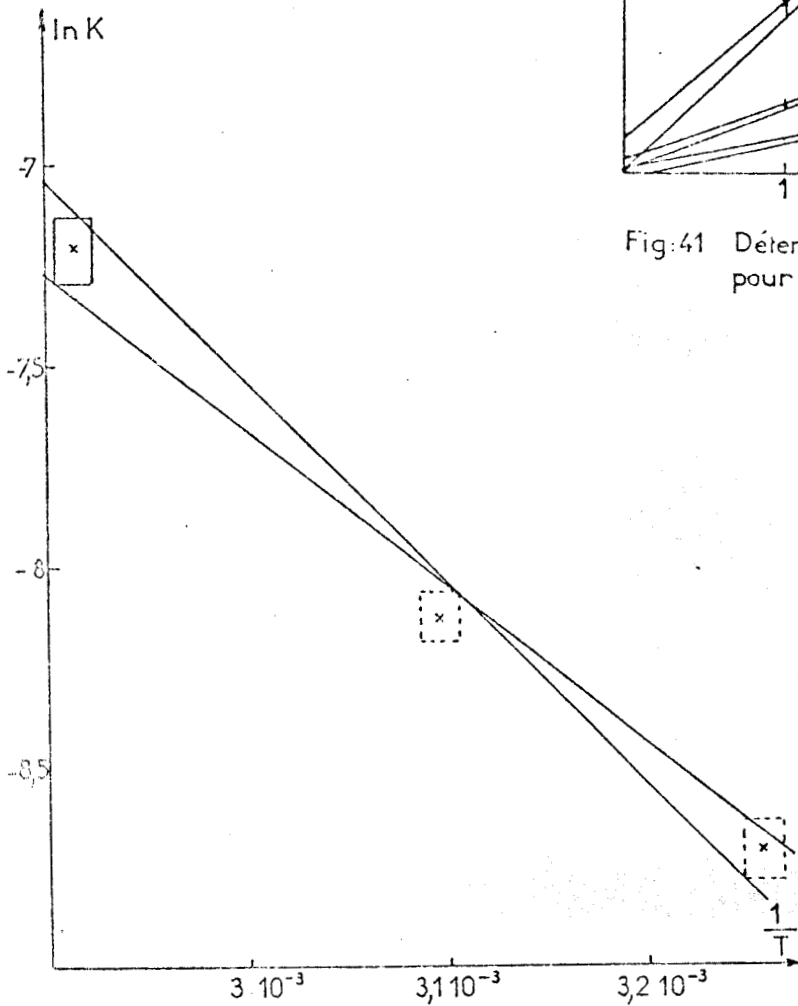


Fig:42 Détermination de l'énergie d'activation dans le dichloroéthane

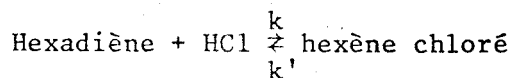


Le point obtenu pour la température de 50°C semble aberrant, et nous ne pouvons corrélérer cette valeur à celle trouvée par TRAN-VAN-HOANG (19) dans des conditions semblables. L'énergie d'activation calculée par cet auteur vaut en effet 2,4kcal/m dans le dichloréthane pour des concentrations en acide chlorhydrique et en hexadiène valant respectivement 0,9 et 0,16 mole/l. De plus, nous ne connaissons pas l'isomère de l'hexadiène qu'ils ont utilisé pour la réaction d'addition. Les expériences réalisées avec le cis-2,trans-4-hexadiène et les isomères du 1,3-hexadiène montrent une plus grande réactivité du 1,3 hexadiène. Ceci peut s'expliquer grâce aux mécanismes proposés (17, 19, 20) qui font intervenir la formation de carbocations.

Le carbocation symétrique formé à partir du cis-2,trans-4-hexadiène est plus stable que le carbocation antisymétrique obtenu à partir du 1,3-hexadiène.

Nous avons effectué une étude cinétique plus approfondie à 40°C dans le dichloroéthane pour des concentrations initiales $a = [\text{hexadiène}]_0 = 0,156 \text{ mole/l}$ et $b = [\text{HCl}]_0 = 1,92 \text{ mole/l}$.

La réaction d'addition étant réversible, on peut écrire l'équation suivante :



Si x désigne la concentration en hexène chloré formé, nous avons :

$$\frac{dx}{dt} = k [\text{hexadiène}]^n [\text{HCl}]^{n'} - k' [x]^{n''}$$

Nous avons montré que n et n' valent 1 ; nous prenons aussi $n'' = 1$ puisque la deshydrochloruration est d'ordre partiel 1 par rapport à l'hexène chloré (17, 19).

Dans ces conditions : $\frac{dx}{dt} = k [\text{hexadiène}] [\text{HCl}] - k'x$

En partant des concentrations a et b en hexadiène et en acide chlorhydrique :

$$\frac{dx}{dt} = k (a-x) (b-x) - k'x$$

A l'équilibre $k (a-x_{\infty}) (b-x_{\infty}) = k'x_{\infty}$ d'où :

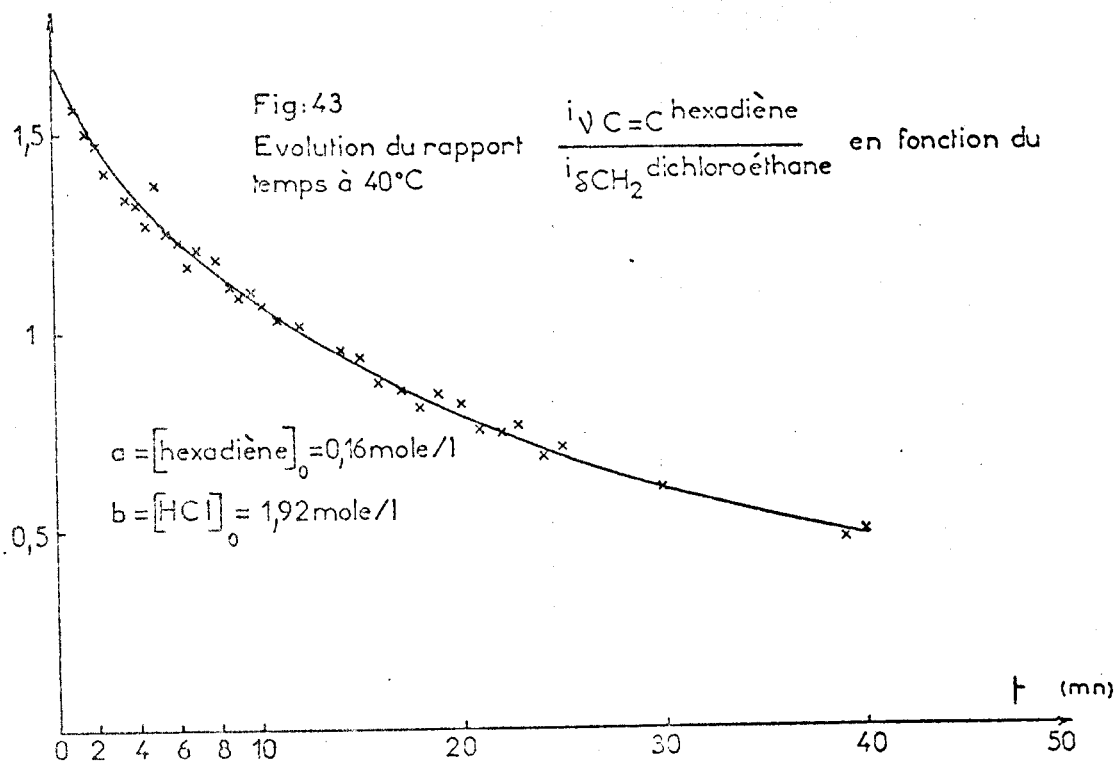
$$\frac{dx}{dt} = k \left(\frac{ab}{x_{\infty}} - x \right) (x_{\infty} - x)$$

L'intégration de cette équation conduit à l'expression :

$$kt = \frac{1}{\frac{ab}{x_{\infty}} - x_{\infty}} \ln \frac{x_{\infty} \left(\frac{ab}{x_{\infty}} - x \right)}{\frac{ab}{x_{\infty}} (x_{\infty} - x)} \quad (1)$$

L'exploitation de la courbe obtenue (fig. 43) nous permet de tracer :

$$\frac{1}{\frac{ab}{x_{\infty}} - x_{\infty}} \ln \frac{x_{\infty} \left(\frac{ab}{x_{\infty}} - x \right)}{\frac{ab}{x_{\infty}} (x_{\infty} - x)} = f(t)$$



La droite que nous obtenons (fig. 44) prouve que la relation (1) décrit correctement l'ensemble du processus pour une valeur $x_{\infty} = 0,13$ mole/l déterminée par extrapolation.

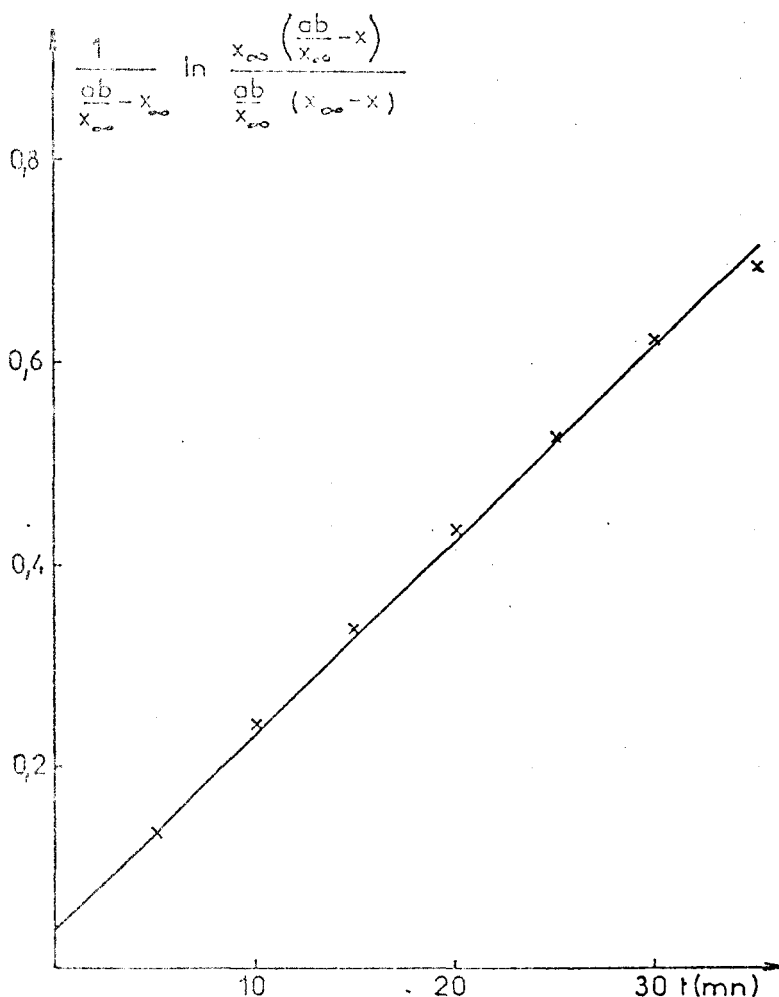


Fig.44 Détermination de la constante de vitesse K pour $a = [\text{hexadiène}]_0 = 0,16$ mole/l $b = [\text{HCl}]_0 = 1,92$ mole/l dans le dichloroéthane à 40°C.

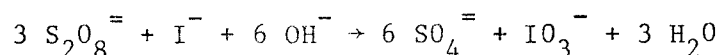
Cette étude de l'addition d'acide chlorhydrique à une double liaison conjuguée en phase liquide par spectrométrie Raman rapide, nous a permis d'accéder à la détermination de l'énergie d'activation de la réaction.

Nous avons mis en évidence la formation de l'hexène chloré et noté le développement d'une coloration rose qui serait due à l'existence d'un complexe à transfert de charge entre le diène et l'acide (17, 19, 21).

4. - Cinétique de la réaction de réduction de l'ion persulfate $S_2O_8^{=}$ par l'ion iodure I^- en milieu basique : En collaboration avec J.C. MERLIN et M. CRUNELLE-CRAS.

Cette manipulation nous a été proposée par le Docteur D.E. IRISH de l'Université de Waterloo (Canada) (22).

Pour la réaction étudiée :



nous utilisons une cellule à flux continu (23, 24) (fig. 45). La cellule Raman (Tube en verre pyrex) est située le plus près possible du récipient thermostaté contenant le mélange réactionnel dont la circulation est assurée par une pompe péristaltique.

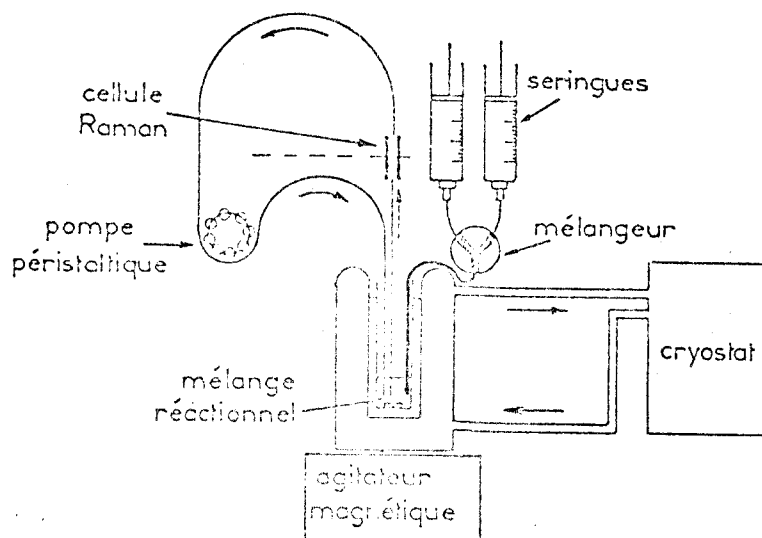


Fig:45 Cellule à flux continu

Nous avons suivi l'évolution des spectres Raman dans le domaine $600-1100\text{ cm}^{-1}$ et en particulier le comportement des raies situées à 983 cm^{-1} ($\nu SO_4^{=}$), 790 cm^{-1} (νIO_3^-), 840 cm^{-1} et 1080 cm^{-1} attribuables au persulfate $S_2O_8^{=}$.

Les spectres sont enregistrés en 12 secondes ; leur évolution durant les premières minutes de la réaction (fig. 46) montre la disparition du persulfate et l'apparition du sulfate et de l'iodate.

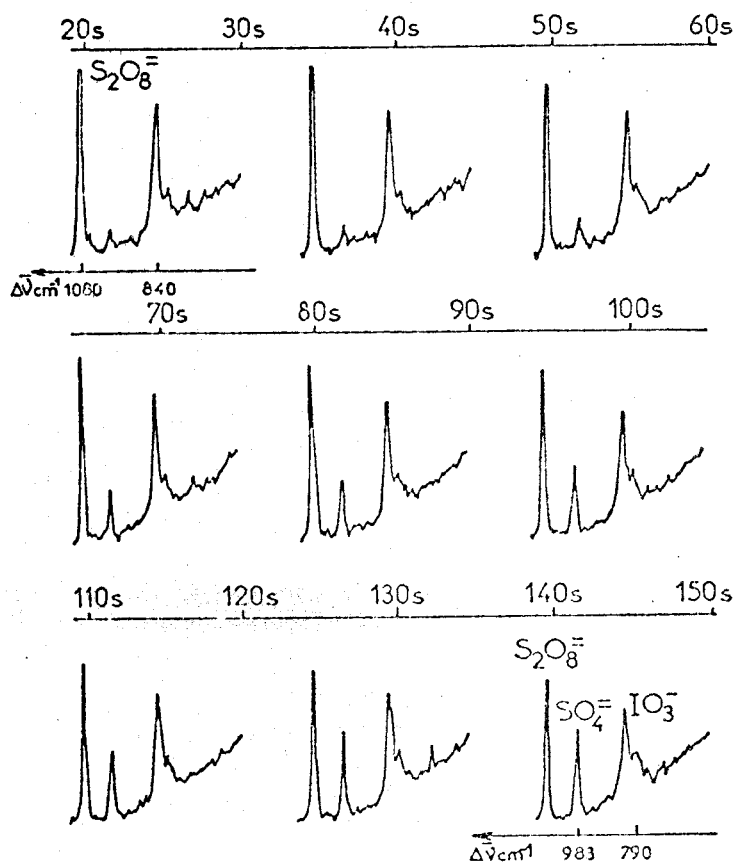
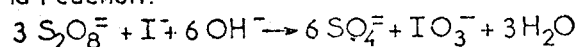


Fig:46 Evolution des spectres Raman lors de la réaction:



$$a = (\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_0 = 0,0584 \text{ mole} \quad b = (\text{I}^-)_0 = 0,24 \text{ mole}$$

$$(\text{OH}^-)_0 = 1,19 \text{ mole}$$

A partir des spectres présentés, nous pouvons tracer la courbe représentant les intensités des raies en fonction du temps (fig. 47).

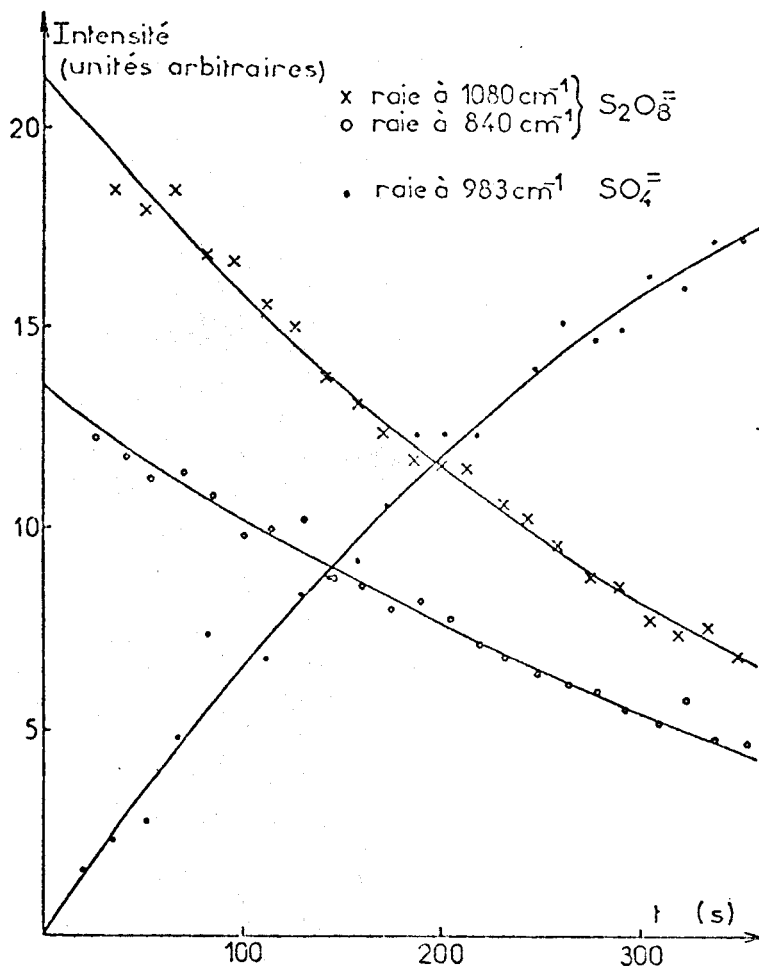


Fig:47 Evolution des intensités des raies de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ de SO_4^{2-} au cours du temps lors de la réaction:
 $3 \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{I}^- + 6 \text{OH}^- \rightarrow 6 \text{SO}_4^{2-} + \text{IO}_3^- + 3 \text{H}_2\text{O}$

Dans cette cinétique où nous suivons à la fois la disparition d'un réactif et l'apparition d'un autre, nous pouvons exploiter la courbe précédente de deux manières. En effet :

$$-\frac{1}{3} \frac{d}{dt} (\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = \frac{1}{6} \frac{d}{dt} (\text{SO}_4^{2-}) = k (\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) (\text{I}^-)$$

- Si x désigne le nombre de moles restantes de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ au temps t :

$$-\frac{1}{3} \frac{dx}{dt} = k x (\text{I}^-)$$

et $(\text{I}^-) = b - \left(\frac{a-x}{3}\right)$ d'où $-\frac{dx}{dt} = kx (3b - a + x)$

La loi intégrée s'écrit :

$$\frac{1}{3b-a} \ln \left(\frac{3b-a+x}{x} \right) \left(\frac{a}{3b} \right) = kt \text{ avec } x = a \frac{(\text{I S}_2\text{O}_8^=)}{(\text{I S}_2\text{O}_8^=)_0}$$

Le tracé de la courbe $\ln \frac{3b-a+x}{x}$ en fonction du temps (fig. 48) nous permet de calculer la valeur de la constante de vitesse k :

$$k \approx 4,92 \cdot 10^{-3} \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

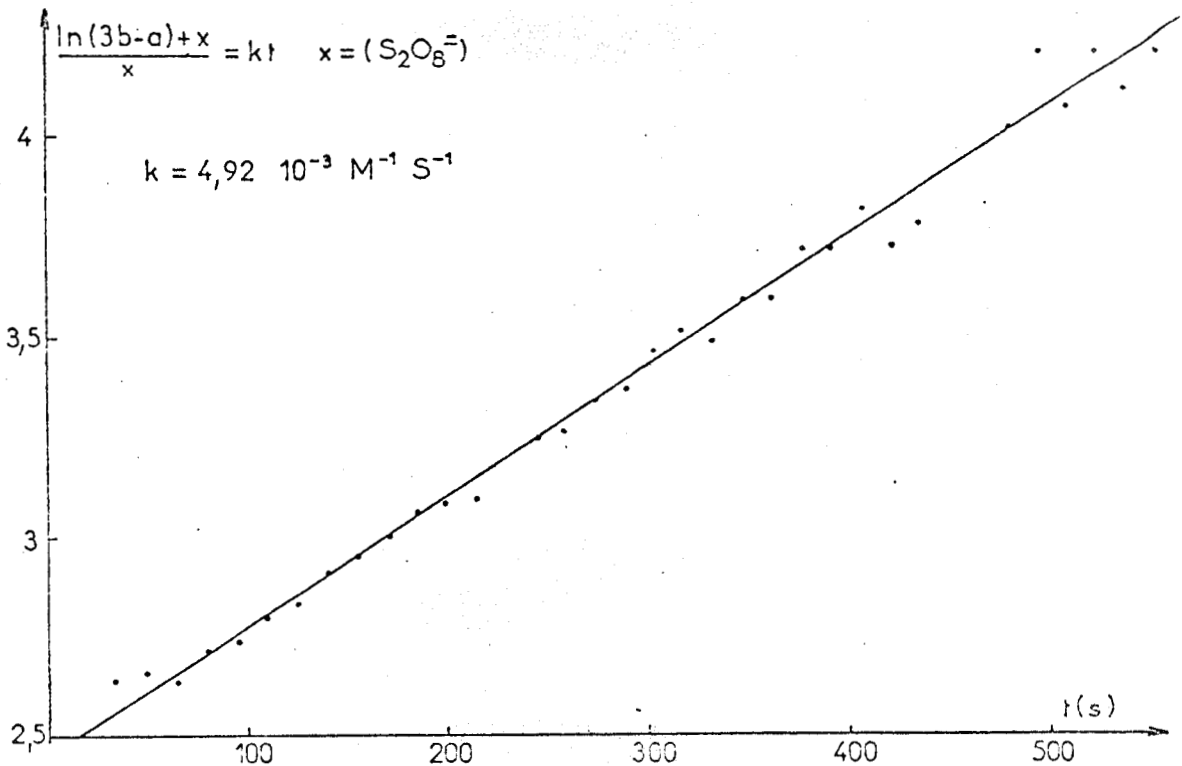


Fig:48 Détermination graphique de la constante de vitesse.

- Si x' désigne le nombre de moles de $\text{SO}_4^=$ apparues au temps t

$$\frac{dx'}{dt} = 6k \left(a - \frac{x'}{2} \right) \left(b - \frac{x'}{6} \right)$$

L'intégration conduit à l'expression

$$\frac{1}{3b-a} \ln \left(\frac{6b-x'}{a-\frac{x'}{2}} \right) \left(\frac{a}{6b} \right) = kt$$

En portant les variations de $\ln \frac{6b-x'}{a-x'/2}$ en fonction du temps (fig. 49) nous obtenons la valeur $k \approx 4,71 \cdot 10^{-3} \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ égale à la précédente à 5 % près.

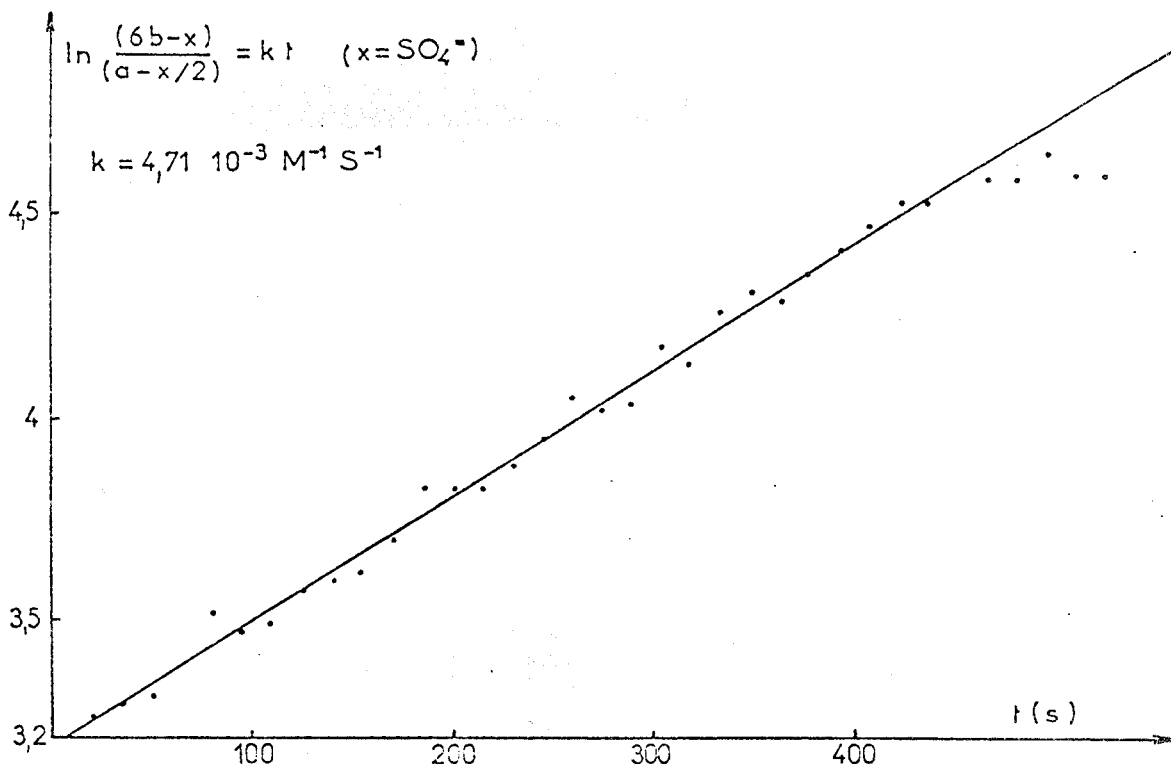


Fig: 49 Détermination graphique de la constante de vitesse

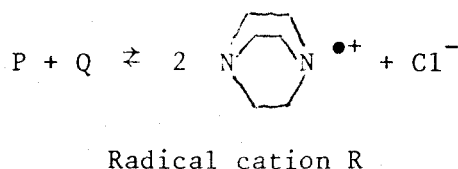
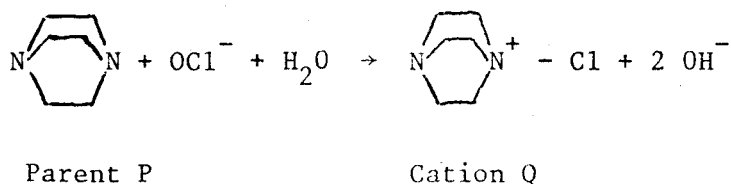
Cet exemple démontre clairement l'intérêt de la méthode qui consiste à suivre sur le même spectre l'apparition et la disparition de composés chimiques.

5. - Mise en évidence d'une espèce intermédiaire à courte durée de vie

En collaboration avec J.C. MERLIN (Etude proposée par R.E. HESTER) :

L'enregistrement rapide de spectres s'avère très utile dans le cas d'espèces intermédiaires à courte durée de vie :

- Le radical cation du diazabicyclooctane (DABCO ou TED triéthylène diamine) en milieu aqueux existe en tant qu'espèce intermédiaire dans les réactions d'oxydation du parent par les chlorates ou les hypochlorites (25, 26, 27).



Le radical cation R se décompose ensuite en libérant $\text{H}_2\text{C} = \text{O}$ (27).

Le spectre d'absorption du radical R présente un maximum d'absorption à 460 nm (27). Nous avons choisi la radiation excitatrice à 488 nm d'un LASER à Argon ionisé pour bénéficier de l'effet Raman de résonance puisque cette excitatrice coïncide avec une bande d'absorption du composé.

Le mélange des deux réactifs est réalisé grâce au montage à seringues et mélangeur vu précédemment.

L'intervalle spectral choisi ($550-1060\text{ cm}^{-1}$) est exploré en 2 secondes ; pour des concentrations initiales de 0,2 M en DABCO et 0,1 M en NaOCl, nous mettons en évidence le radical cation R grâce aux deux premiers spectres ; les suivants correspondent à sa décomposition (fig. 50). Seuls les deux premiers spectres sont significatifs et pour améliorer le rapport Signal/Bruit, nous pouvons les accumuler dans un système d'acquisitions et de traitements de données en répétant les expériences.

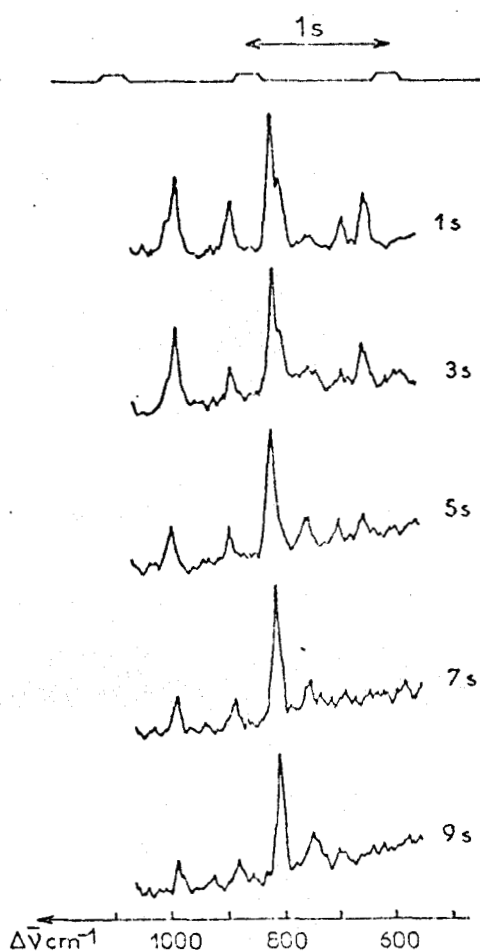


Fig:50 Evolution des spectres Raman du radical cation $[\text{N}\equiv\text{N}]^{+\bullet}$ dans le domaine $550-1060\text{ cm}^{-1}$ lors de l'oxydation de $\text{N}\equiv\text{N}$ par OCl^- .

CHAPITRE IV : SPECTROMETRIE RAMAN RAPIDE ASSOCIEE AUX TECHNIQUES INFORMATIQUES.

1. - Mode programmé : transition de phase du pentachlorure d'antimoine.
2. - Différence de deux spectres.
 - a) Solutions diluées.
 - b) Echantillons fluorescents.
3. - Aire sous pic.
4. - Amélioration du rapport Signal/Bruit.
 - a) Autocorrélation.
 - b) Intercorrélation.
 - c) Accumulation.
 - . Solutions diluées.
 - . Echantillons à raies Raman de faible intensité.
 - . Echantillons instables : trioxyde de chlore liquide pur à 10°C.
 - . Echantillons fluorescents.
 - . Espèces intermédiaires à courte durée de vie.
 - d) Lissage.
 - e) Lissage par Transformée de Fourier
 - f) Comparaison entre le lissage et l'ouverture des fentes du spectromètre.

- CHAPITRE IV -

SPECTROMETRIE RAMAN RAPIDE ASSOCIEE AUX

----- TECHNIQUES INFORMATIQUES -----

Le spectromètre Raman rapide peut être couplé à deux systèmes d'acquisitions et de traitements de données ; le Plurimat S et l'Interzoom SEIN. Nous présentons quelques applications de ce couplage.

1. - Mode programmé : transition de phase du pentachlorure d'antimoine :

Sans multiplexeur, l'acquisition sur le Plurimat S ne peut se faire que dans le premier bloc. Un petit programme permet de préserver cette acquisition en transférant le contenu de ce bloc dans un autre. Ce programme s'édite à l'aide de boucles, d'étiquettes, de sauts conditionnels ou non et d'indices incrémentables ou décrémentables. L'édition se contrôle par la télétype qui en fournit un ruban perforé ; l'exécution du programme est commandée par une touche "séquence".

Le fonctionnement du système d'acquisitions de données en mode programmé est illustré par l'étude de la transition de phase solide-solide de SbCl_5 qui s'effectue à 212 K.

L'échantillon est placé dans un cryostat qui nous permet de le refroidir jusqu'à la température de l'azote liquide. La zone spectrale utile, 0 à 400 cm^{-1} , est balayée en 5 secondes environ.

Grâce au petit sous-programme exécuté à l'approche de la température de transition, nous avons pu suivre l'évolution en enregistrant 8 spectres successifs (fig. 51). Les modifications observées du spectre Raman s'expliquent par l'apparition de la forme dimère obtenue par pontage d'éléments chlore donnant à basse température $\text{Sb}_2\text{Cl}_{10}$ (28). Le groupe facteur passe de D_{3h} (SbCl_5) à D_{2h} ($\text{Sb}_2\text{Cl}_{10}$), ce qui entraîne une modification complète du spectre.

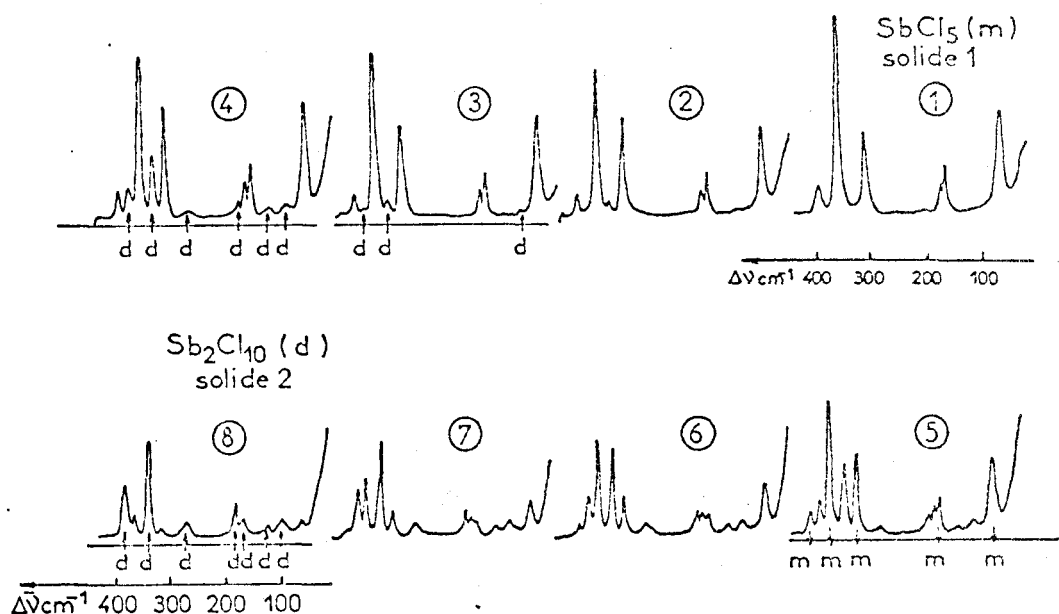


Fig:51 Evolution du spectre Raman de SbCl_5 en fonction de l'abaissement de la température pendant la transition solide. solide:



Pour la molécule isolée (groupe D_{3h}), nous obtenons la représentation irréductible de vibration :

$$\Gamma_v = 2 A'_1 (\text{R}) + 2 A''_2 (\text{IR}) + 3 E' (\text{R et IR}) + E'' (\text{R})$$

Les six raies attendues en Raman se situent à 392, 361, 311, 176, 167 et 68 cm^{-1} de l'excitatrice (28).

Pour la molécule dimère ($\text{Sb}_2\text{Cl}_{10}$ groupe D_{2h}), la représentation irréductible s'écrit :

$$\Gamma_v = 6 A_g(\text{R}) + 2 A_u(\text{IR}) + 4 B_{1g}(\text{R}) + 4 B_{1u}(\text{IR}) + 2 B_{2g}(\text{R}) + 5 B_{2u}(\text{IR}) + 3 B_{2g}(\text{R}) + 4 B_{2u}(\text{IR}).$$

Nous trouvons les raies principales à 381, 340, 277, 186, 173 cm^{-1} et deux bandes vers 130 et 108 cm^{-1} (28).

2. - Différence de deux spectres :

Il est possible sur les deux miniordinateurs couplés au spectromètre rapide de stocker deux spectres et d'en faire la différence.

a) Solutions diluées :

Dans le cas de solutions diluées, nous enlevons le spectre du solvant. Ainsi, par exemple (fig. 52), nous ôtons le spectre du tétrachlorure de carbone du spectre de la solution de benzène dans le CCl_4 . Seules subsistent la raie du soluté ainsi que les courbes en Λ caractéristiques des interactions soluté-solvant.

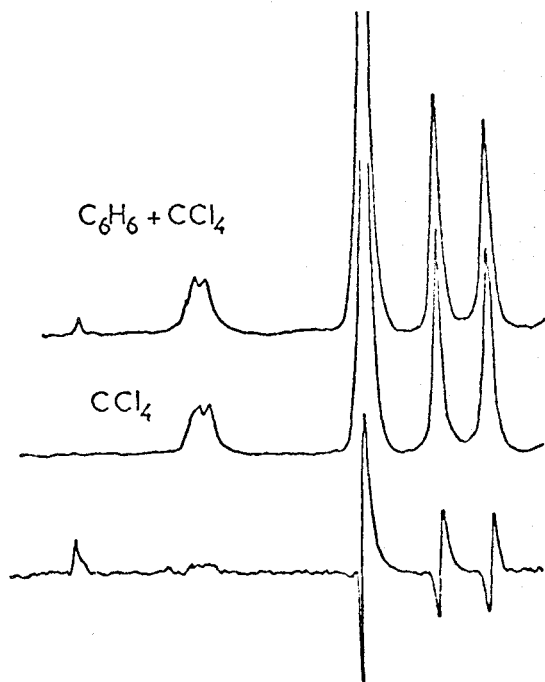


Fig:52 Différence de deux spectres (soluté+solvant) - (solvant)

La différence s'effectue canal par canal et comme les bruits correspondent à des phénomènes aléatoires, ils ne peuvent que s'ajouter lors de la soustraction.

Cette manipulation est néanmoins très intéressante dans le cas de raies du soluté ayant la même fréquence qu'une bande du solvant.

b) *Echantillons fluorescents :*

Pour les échantillons fluorescents, plusieurs méthodes de "suppression" de la fluorescence ont été présentées au Vème I.C.O.R.S. à Freiburg (29, 30). Elles sont basées sur l'utilisation de la transformée de Fourier et de la différence de spectres (29) ou sur la modulation de fréquence de la radiation excitatrice (30).

- En transformant un signal dans l'espace temps $x(t)$ en son image dans l'espace fréquence $X(\nu)$ par transformée de Fourier, nous obtenons une grandeur $X(\nu)$, en général complexe, comprenant donc une partie réelle et une partie imaginaire (7) :

$$\begin{aligned} R [X(\nu)] &= \int_{-\infty}^{+\infty} x(t) \cos 2\pi \nu t \, dt \\ I [X(\nu)] &= \int_{-\infty}^{+\infty} x(t) \sin 2\pi \nu t \, dt \end{aligned}$$

A un signal bref dans l'espace temps correspond un spectre de fréquences très étalé (fig. 53.a). Plus le signal s'étale dans le temps, moins son image comporte de hautes fréquences (fig. 53.b, c, d).

Dans la transformée de Fourier d'un spectre Raman, les basses fréquences proviennent de l'enveloppe du spectre, les moyennes et hautes fréquences du signal Raman lui-même et du bruit. Ceci nous laisse envisager deux méthodes différentes :

- . Nous effectuons la transformée de Fourier du spectre Raman ; nous supprimons ensuite les basses fréquences, ce qui revient à enlever l'enveloppe du spectre puis par transformée de Fourier inverse, nous restituons le spectre original sur un fond pratiquement plat (fig. 54.a).
- . En ôtant les moyennes et hautes fréquences du spectre transformé, nous restituons l'enveloppe du spectre par transformée inverse. Il suffit d'effectuer la différence entre le spectre initial et l'enveloppe pour obtenir le spectre Raman sur un fond plat (fig. 54.b).

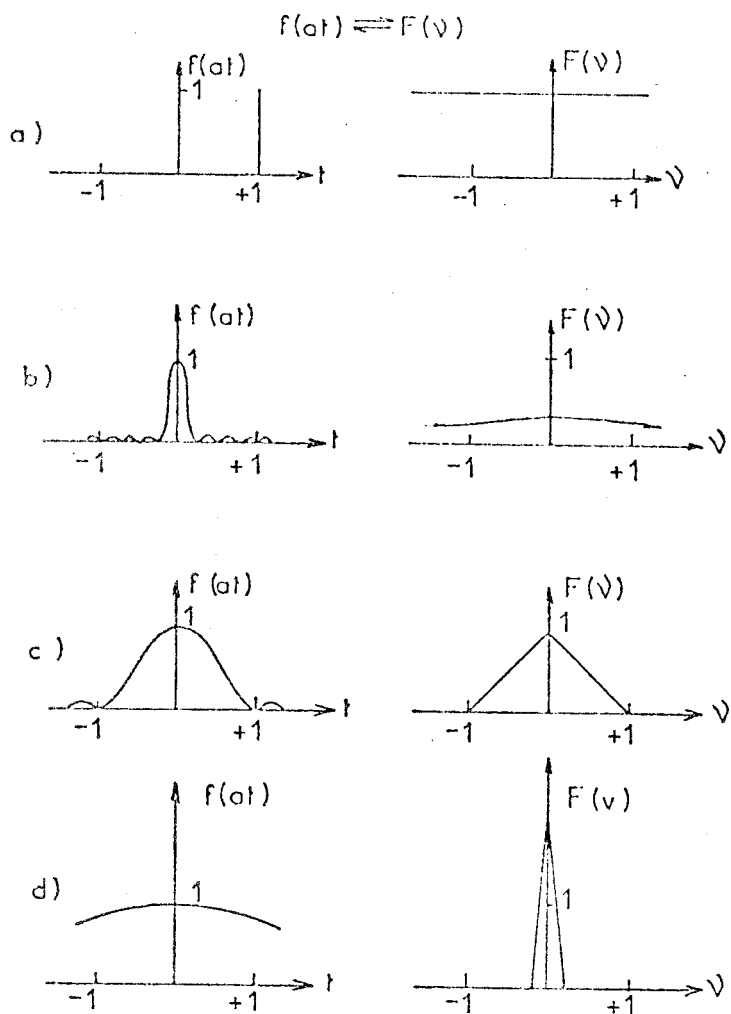


Fig:53 Transformée de Fourier d'après la référence (7)

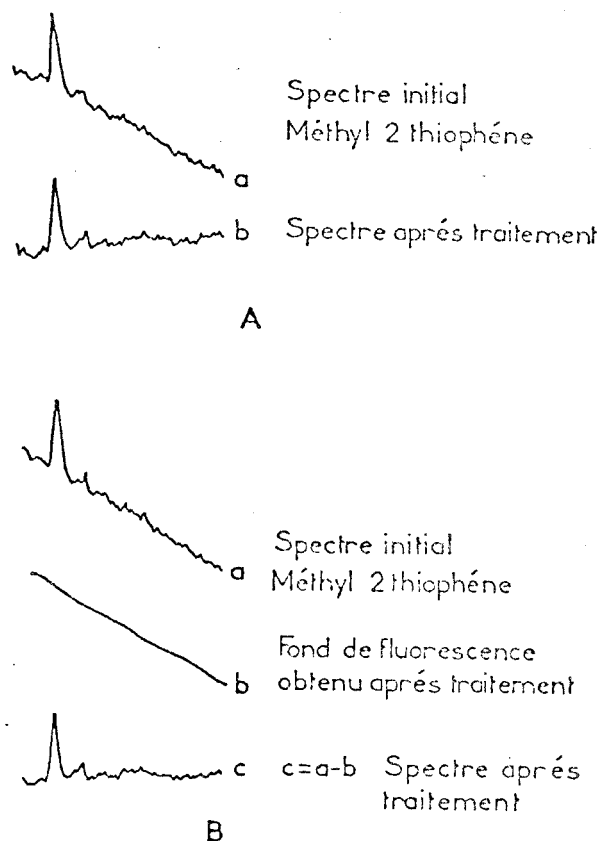


Fig:54 Traitement de la fluorescence

- La méthode de modulation de la fréquence excitatrice d'un LASER à colorant préconisée par GALEENER (30) est basée sur le fait que la position en fréquence de la bande de fluorescence observée dans un spectre Raman est indépendante de la longueur d'onde excitatrice choisie ; seule son intensité peut être modifiée.

En utilisant deux radiations excitatrices proches l'une de l'autre, nous considérons que le profil de la bande de fluorescence ne sera pas modifié dans le domaine spectral étudié.

Au lieu de réaliser une modulation de fréquence avec contrôle de la puissance de sortie sur les deux radiations LASER (30), nous avons changé manuellement la longueur d'onde excitatrice et ajusté l'intensité en sortie de façon à obtenir des rapports Signal/Bruit égaux. Les spectres du méthyl-2-thiophène (fig. 55) sont stokés dans deux blocs ; nous effectuons ensuite une différence entre les blocs de façon à faire apparaître les spectres sur un fond plat (fig. 55.c).

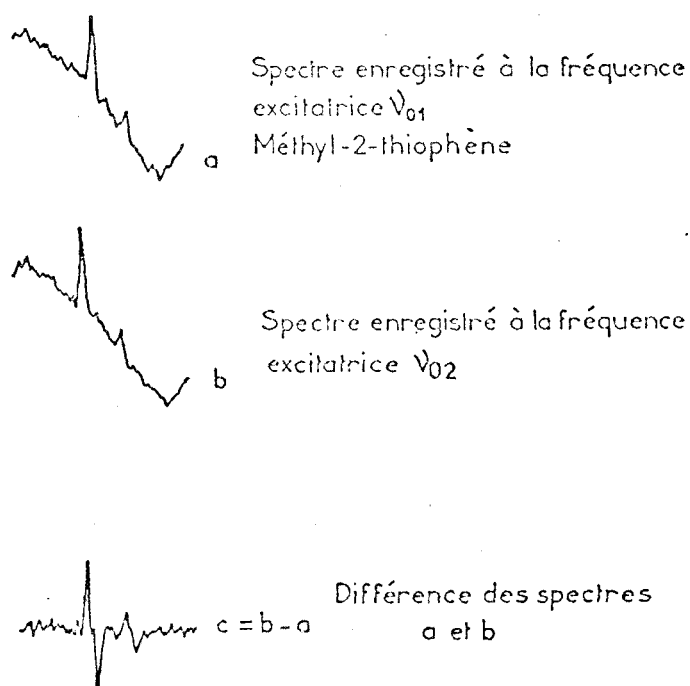


Fig:55 Traitement de la fluorescence

- Toutes ces méthodes de "suppression" de la fluorescence par traitement informatique ne visent qu'à améliorer la présentation du spectre. Nous pensons que seules les méthodes de discrimination temporelle entre l'effet Raman et la fluorescence pourront résoudre le problème.

3. - Aire sous pic :

Avec le Plurimat S, il est possible d'évaluer l'aire sous pic des raies Raman enregistrées.

Le point surbrillant de l'unité de visualisation est utilisé pour repérer le numéro des canaux relatifs aux limites spectrales de la raie. Par action sur la touche A/P, la valeur de l'aire comprise entre la courbe et la droite passant par les deux canaux sélectionnés est transférée dans la variable V(0). L'impression de la valeur de V(0) fournit l'aire demandée.

Nous avons pu comparer les résultats donnés par le Plurimat S à ceux obtenus en utilisant un planimètre. L'écart entre les deux mesures est de l'ordre de 3 %.

4. - Amélioration du rapport Signal/Bruit :

a) Autocorrélation :

La fonction d'autocorrélation de $f(t)$ ($C_{ff}(\tau)$) est la courbe de similitude entre $f(t)$ et $f(t+\tau)$ en tant que fonction du décalage τ ; elle fait passer de l'espace temps à l'espace retard. Si par exemple, $f(t)$ comporte une périodicité, lorsque le décalage τ sera égal à un nombre entier de fois la période, nous aurons un maximum de ressemblance entre $f(t)$ et $f(t + \tau)$ et donc une valeur maximale de $C_{ff}(\tau)$ (7).

Pour les bruits au contraire, un très léger décalage est suffisant pour détruire la similitude et celle-ci ne réapparaît plus (7) : leurs fonctions d'autocorrélation sont toujours très étroites (31) et décroissent rapidement à partir du maximum obtenu pour $\tau = 0$. La fonction $C_{ff}(\tau)$ s'exprime par :

$$C_{ff}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(t) f(t + \tau) dt$$

Elle peut être utilisée pour la détection de signaux périodiques noyés dans le bruit. Le principe de la méthode est le suivant :

soit $x(t)$ le signal composé du bruit $b(t)$ supposé indépendant du signal périodique $p(t)$.

Nous avons accès à $x(t) = b(t) + p(t)$.

$$\text{Calculons } C_{xx}(\tau) = \frac{1}{T} \int_0^T [b(t) + p(t)] [b(t + \tau) + p(t + \tau)] dt$$

En vertu de la distributivité :

$$C_{xx}(\tau) = C_{bb}(\tau) + C_{pb}(\tau) + C_{bp}(\tau) + C_{pp}(\tau)$$

$C_{bb}(\tau)$ est la fonction d'autocorrélation d'un bruit ; nous pourrions toujours trouver $\tau > \tau_1$ tel que $C_{bb}(\tau) = 0$ puisque ces fonctions sont étroites.

$C_{pp}(\tau)$ au contraire, est la fonction d'autocorrélation d'un signal périodique ; elle est donc de même période que le signal d'origine.

Les deux autres termes sont nuls si $b(t)$ et $p(t)$ sont indépendants et centrés.

Nous avons utilisé des solutions de benzène dans du tétrachlorure de carbone ; les spectres présentés, relatifs aux solutions 1 (1 mole de C_6H_6 pour 830 moles de CCl_4), 2 (1 mole de C_6H_6 pour 8300 moles de CCl_4) et 3 (1 mole de C_6H_6 pour 17000 moles de CCl_4) sont rendus périodiques (fig. 56.1.a, 2.a, 3.a), grâce à l'utilisation du programme décrit précédemment. Ils sont enregistrés en quelques secondes pour un domaine spectral s'étendant de part et d'autre de la raie à 992 cm^{-1} du benzène.

Les fonctions d'autocorrélation $C_{xx}(\tau)$ obtenues (fig. 56.1.b, 2.b, 3.b) mettent en évidence une périodicité égale à celle des spectres de départ et un bruit assimilable à un pic de Dirac pour $\tau = 0$ (Valeur maximale de $C_{xx}(\tau)$).

Nous pouvons en conclure que le bruit est pratiquement blanc dans le domaine de fréquence utilisé.

Le gain en rapport S/B vaut $\sqrt{\frac{n}{4 + \frac{2}{R_e^2}}}$

où R_e est le rapport Signal/Bruit d'origine en amplitude (7) et n le nombre de spectres autocorrélés.

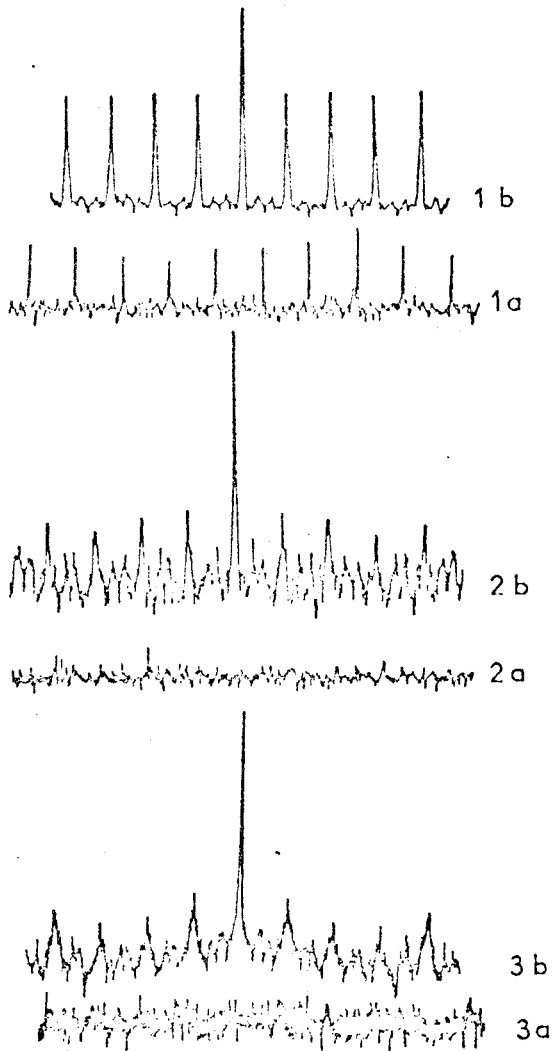


Fig:56 Autocorrélation

Nous avons considéré 16 périodes et $R_e \approx 3$ (fig. 56.1.a) d'où un gain peu différent de 2. Nous retrouvons cette valeur en comparant les spectres des figures 56.1.a et 1.b.

La fonction d'autocorrélation conserve donc la périodicité de ce signal mais elle ne peut en donner qu'une image déformée.

Nous pallions ce défaut en utilisant l'intercorrélation.

b) Intercorrélation :

Dans le but de détecter des signaux périodiques de période connue, noyés dans du bruit, nous considérons l'intercorrélation du signal $x(t) = b(t) + p(t)$ avec une fonction auxiliaire $y(t)$ de même période que $p(t)$. Le bruit $b(t)$ est supposé indépendant du signal utile $p(t)$.

$$\text{Nous écrivons donc : } C_{xy}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T x(t) y(t + \tau) dt$$

En fait nous calculons :

$$C_{xy}(\tau) = \frac{1}{T} \int_0^T [b(t) + p(t)] y(t + \tau) dt = C_{by}(\tau) + C_{py}(\tau)$$

Les signaux $b(t)$ et $y(t)$ étant indépendants, $C_{by}(\tau)$ est nul et $C_{xy}(\tau) = C_{py}(\tau)$.

Puisque $p(t)$ et $y(t)$ ont même période, la fonction d'intercorrélation $C_{py}(\tau)$ est périodique.

Le gain en rapport Signal/Bruit obtenu avec cette méthode varie comme $\sqrt{\frac{n}{2}}$ (7).

Avec le Plurimat S, les spectres Raman sont intercorrélés avec un signal $y(t)$ formé de créneaux larges ou étroits. Ces méthodes permettent de détecter un signal, d'améliorer le rapport Signal/Bruit mais déforment encore le profil des raies Raman du spectre d'origine.

Seule l'intercorrélation par des impulsions synchrones restitue la forme exacte du signal.

Considérons en effet, un signal périodique $p(t)$ auquel vient s'ajouter un bruit supposé indépendant $b(t)$. Nous avons accès à $x(t) = p(t) + b(t)$ et $x(t)$ est pseudo-périodique.

L'intercorrélation de $x(t)$ avec $y(t)$ de même période T tel que $y(t)$ soit assimilable à une impulsion de Dirac se calcule par :

$$C_{xy}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T [p(t) + b(t)] \delta(t - \tau) dt \text{ ou sur une période } T$$

$$C_{xt}(\tau) = \frac{1}{T} [p(\tau) + b(\tau)] \text{ pour } 0 < \tau < T$$

où $T C_{xy}(\tau) = x(\tau)$

En intégrant sur n périodes, nous obtenons un terme de la forme :

$$\sum_{i=1}^n [p_i(\tau) + b_i(\tau)]$$

Le signal étant reproductible, nous aurons pour le terme :

$$\sum_{i=1}^n p_i(\tau)$$

une somme réelle ; pour le terme $\sum_{i=1}^n b_i(\tau)$ qui est un bruit, la variance est multipliée par \sqrt{n} .

Le gain en rapport Signal/Bruit s'exprime par $\frac{n}{\sqrt{n}} = \sqrt{n}$

Cette méthode d'intercorrélation par des impulsions synchrones est utilisée sous le nom d'accumulation de données ou de moyennage. Les spectres (1.a, 1.b, 1.c, 1.d, fig.57) ont été accumulés (fig. 57.2), puis placés les uns derrière les autres dans un bloc de façon à former un signal pseudo-périodique.

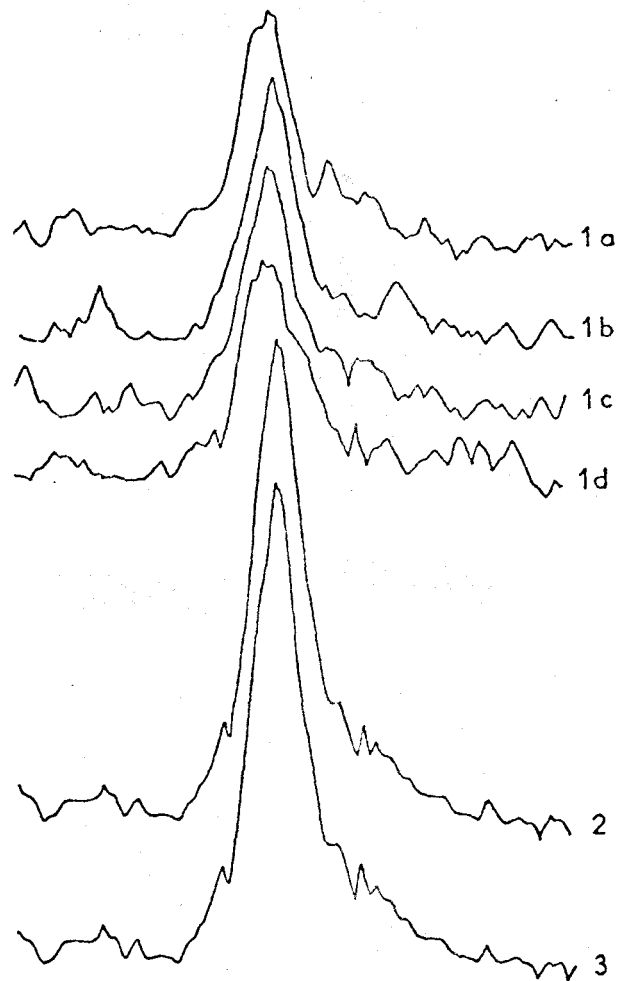


Fig:57 Intercorrélation avec des impulsions synchrones. Accumulation .

L'intercorrélation de ce bloc avec un bloc contenant 4 pics de Dirac (fig. 57.3) donne un spectre parfaitement superposable au précédent ce qui démontre l'identité des deux méthodes.

c) Accumulation :

L'intérêt de la méthode est la restitution du signal sans déformation avec un gain appréciable en rapport Signal/Bruit. Elle s'applique à tous les signaux répétitifs dont on connaît parfaitement l'instant d'origine.

A chaque début de cycle, le signal est échantillonné puis mis en mémoire. Chaque valeur d'un échantillon $x(k\Delta t)$ est ajoutée à la somme des $j-1$ valeurs précédentes de $x(k\Delta t)$. Le gain en rapport Signal/Bruit vaut \sqrt{n} où n est le nombre de spectres accumulés.

La technique s'applique aux échantillons de mauvais rapport Signal/Bruit, aux échantillons peu stables, aux échantillons fluorescents, pour éviter les fluctuations du fond lors de l'enregistrement.

- Solutions diluées :

Nous avons enregistré les spectres d'une solution de benzène dans le tétrachlorure de carbone (1 mole de benzène pour environ 42000 moles de tétrachlorure de carbone) et suivons l'amélioration du rapport Signal/Bruit de 200 à 700 accumulations par multiple de cent (fig. 58).

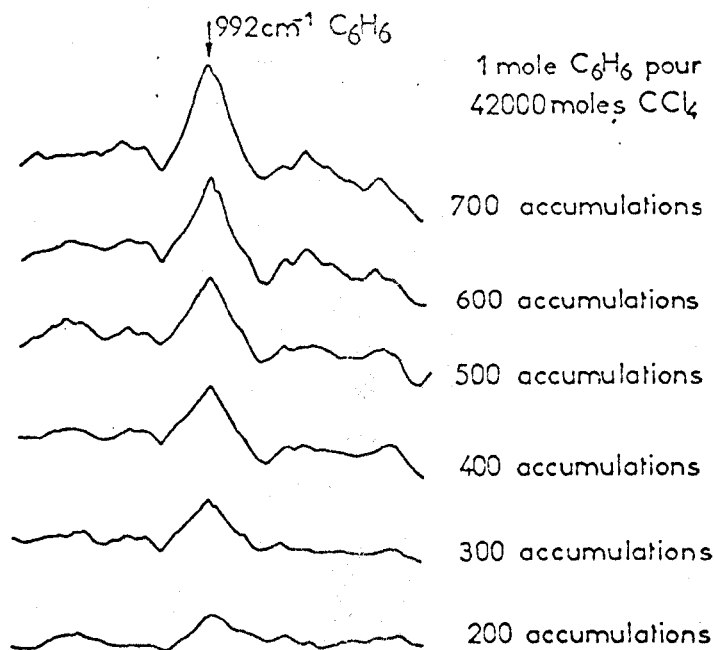


Fig:58 · Accumulations

- Echantillons à raies Raman de faible intensité :

Le spectre du PVC possède au moins une raie faible dont la fréquence indique que le polymère est légèrement dégradé. En effet, cette raie correspond au mode d'élongation des doubles liaisons conjuguées de séquences polyéniques formées par élimination de HCl. L'enregistrement des spectres par accumulation en facilite l'exploitation. Grâce au bon rapport Signal/Bruit obtenu (fig. 59), il est possible de calculer correctement les rapports des intensités intégrées $\frac{I_{\nu(C=C)}_n}{I_{\delta CH_2}}$ pour évaluer l'avancement de la dégradation (32).

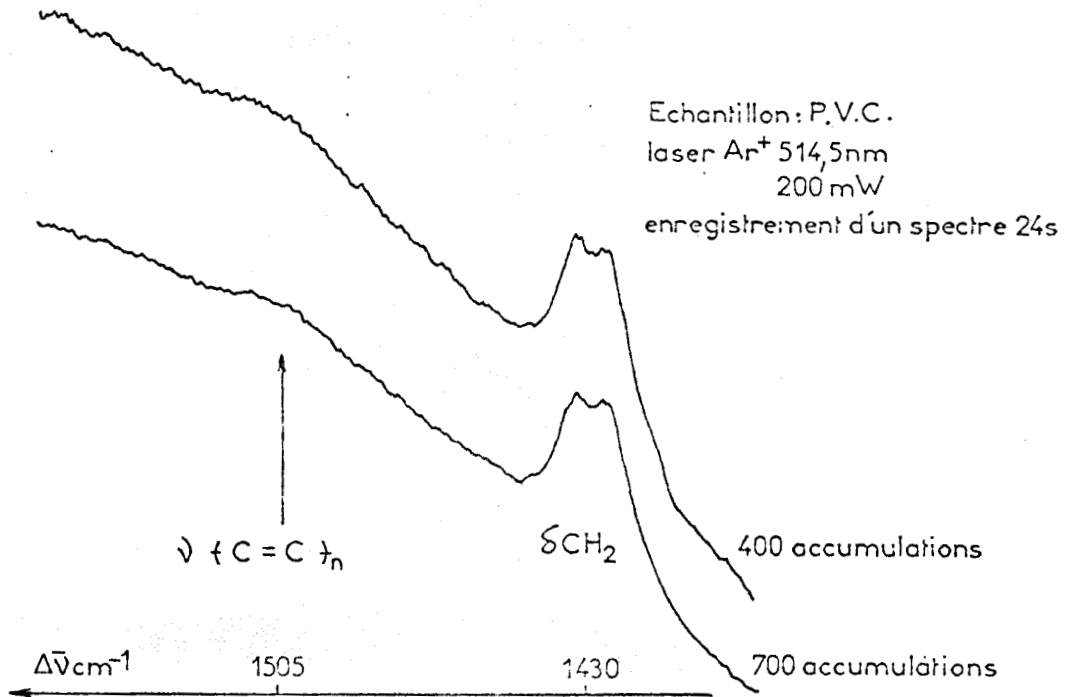


Fig:59 Accumulation

- Echantillons instables : trioxyde de chlore liquide pur à 10°C. :

Nous avons pu obtenir par accumulation le spectre du trioxyde de chlore liquide pur à 10°C (fig. 60). Ce spectre a permis de compléter une étude de ce composé en solution dans trois solvants peu ionisants (33). Les spectres sont enregistrés en 8 secondes et accumulés dans une mémoire électronique. La radiation excitatrice utilisée est celle d'un LASER à Krypton ionisé (647,1 nm) à cause de la forte coloration de la substance.

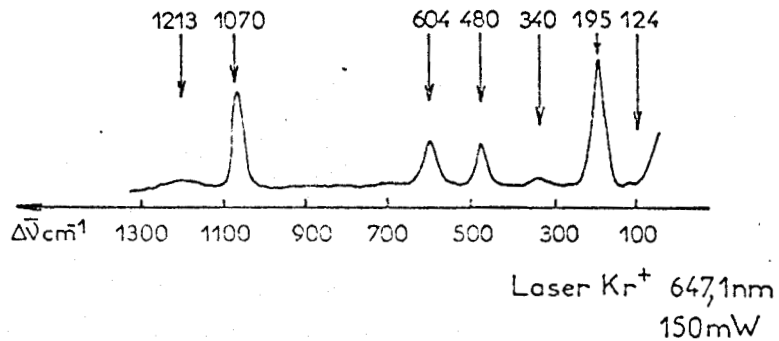


Fig:60 Spectre de Cl₂O₆ liquide pur à 10°C
d'après la référence 33

- *Echantillons fluorescents :*

Dans le cas d'échantillons fluorescents, l'accumulation de spectres enregistrés rapidement permet de minimiser les effets d'une fluctuation lente du fond de fluorescence.

- *Espèces intermédiaires à courte durée de vie :*

Lors de l'oxydation du diazabicyclo-octane par les ions ClO^- , nous avons mis en évidence le radical cation $[N_2C_8H_{12}]^{+•}$ dont la durée de vie est d l'ordre de quelques secondes pour les concentrations utilisées. Le spectre de cette espèce intermédiaire a pu être amélioré par la technique d'accumulation en mémorisant les deux premiers spectres de plusieurs manipulations jusqu'à l'obtention d'un rapport Signal/Bruit correct.

d) *Lissage :*

Cinq filtres numériques peuvent être composés et utilisés avec le Plurimat S. Chacun d'entre-eux peut comporter 3, 5, 7, 9 ou 11 coefficients. Le bruit est réduit approximativement comme la racine carrée du nombre de points utilisés (34).

Pour un lissage sur cinq points la procédure est la suivante : soient $C_{-2}, C_{-1}, \dots, C_{+2}$ les coefficients, $x_{-2}, x_{-1}, \dots, x_{+2}$ les abscisses, et $y_{-2}, y_{-1}, \dots, y_{+2}$ les ordonnées ;

la nouvelle ordonnée Y_0 s'écrira :

$$Y_0 = \frac{C_{-2} y_{-2} + \dots + C_{+2} y_{+2}}{C_{-2} + \dots + C_{+2}}$$

d'où en généralisant

$$Y_j = \frac{\sum_{i=-m}^{+m} C_i y_{i+j}}{\sum_{i=-m}^{+m} C_i}$$

où $\sum_i C_i$ est le facteur de normalisation.

Le point suivant Y_{j+1} est obtenu en déplaçant la fenêtre formée des $2m+1$ coefficients d'un rang.

Afin d'éviter un lissage qui risquerait de nous faire perdre de l'information, nous avons suivi l'évolution du spectre lissé respectivement par 5, 7, 9 et 11 points (35).

Nous avons fait des expériences sur le spectre de l'acide diméthyl-1, 2-succinique dans le domaine des vibrations des liaisons C-H entre 2820 et 3020 cm^{-1} .

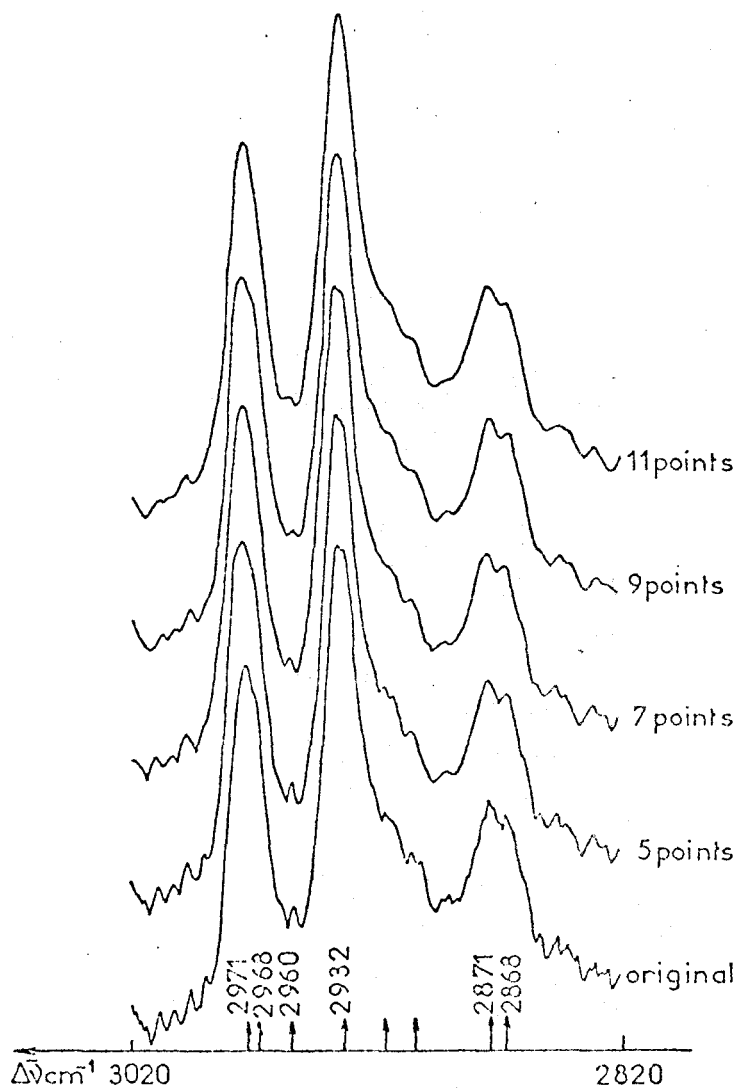


Fig:61 Lissage par la méthode des moindres carrés.

Les coefficients du filtre sont calculés par la méthode des moindres carrés et tabulés (34). Ils correspondent à des fonctions du 2^{ème} et 3^{ème} degré qui perturbent peu les sommets des raies (fig. 61). Nous constatons une diminution du bruit de fond d'autant plus important que le nombre de points est grand, ce qui est en bon accord avec la théorie. Néanmoins, le nombre maximal de coefficients est limité par le spectre à traiter ; la fenêtre ne doit pas recouvrir plus d'un point d'inflexion du spectre initial. Nous vérifions ceci sur une anomalie constatée à 2960 cm^{-1} attribuable à une fluctuation du bruit. De la même façon, un nombre plus important de points risquerait de ne plus mettre en évidence sur le spectre l'une des deux raies à

2868 ou 2871 cm^{-1} . Après lissage sur 11 points par cette méthode, nous ne

perdons aucune information et conservons les composantes dans le pied de la raie à 2932 cm^{-1} .

Un lissage par des fonctions triangulaires (fig. 62) ne permet plus l'observation de la rupture de pente à 2968 cm^{-1} à partir de sept points et diminue fortement la résolution dans la zone $2850-2970 \text{ cm}^{-1}$.

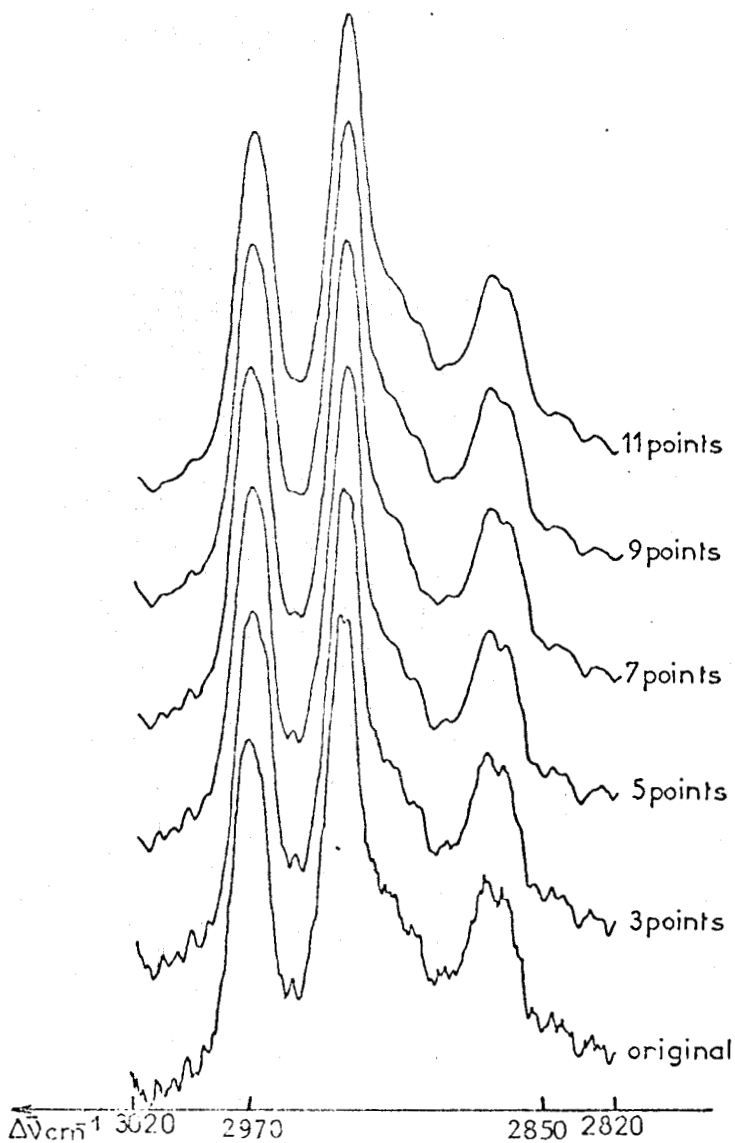


Fig:62 Lissage par des fonctions triangles

e) *Lissage par transformée de Fourier :*

Les fonctions d'autocorrélation des spectres Raman nous ont montré que le bruit était pratiquement blanc dans le domaine de fréquence utilisé . En

supprimant les fréquences les plus hautes de la transformée de Fourier du spectre Raman, nous multiplions cette transformée par une fonction porte, ce qui revient à convoluer le spectre Raman par la fonction $\frac{\sin x}{x}$. Les résultats obtenus par cette méthode (fig. 63) sont comparables à ceux du lissage classique. La fréquence maximale analysée est désignée par F_M .

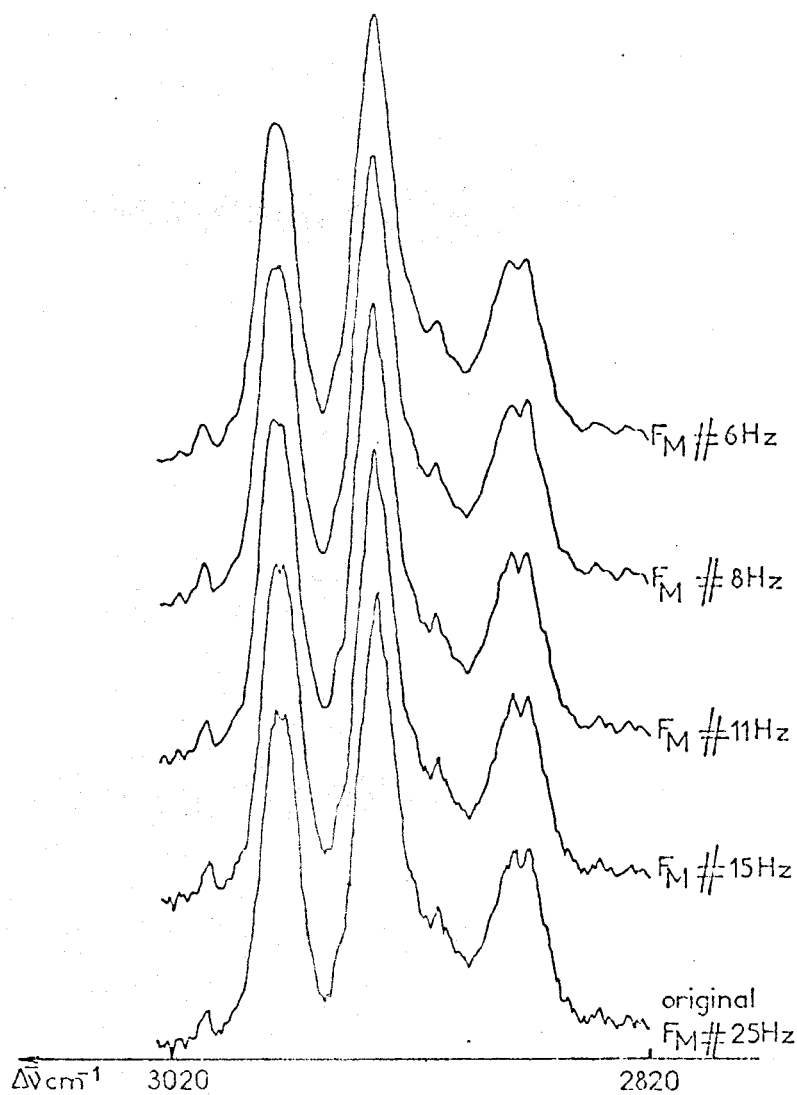


Fig 63 Lissage par transformée de Fourier

f) Comparaison entre le lissage et l'ouverture des fentes du spectromètre :

Lisser un spectre digitalisé, c'est corrélérer plusieurs points entre-eux. La perte de résolution par lissage peut donc être comparée à la perte de résolution obtenue par ouverture des fentes. La puissance du signal lumineux reçu

par le photomultiplicateur est proportionnelle à $(\Delta\lambda)^2$ où $\Delta\lambda$ est la largeur de l'élément spectral isolé par les fentes (3).

Une ouverture des fentes augmente donc le signal mais leur largeur est fixée par la résolution qu'exige le système étudié.

Nous n'avons pas entrepris d'étude comparative mais nous pensons que le résultat obtenu avec une largeur de fente adaptée à la résolution recherchée est préférable à celui obtenu par lissage d'un spectre enregistré avec des fentes plus fines. Comme dans les milieux optiquement vides, la trace du faisceau LASER est de faible section, l'image projetée sur la fente est souvent de petites dimensions ce qui limite la largeur de fentes à de très faibles valeurs.

Une augmentation de cette largeur n'a de sens que si on ne dépasse pas les dimensions de l'image. Au-delà, nous diminuons fortement le rapport Signal/Bruit.

- CONCLUSION -

CONCLUSION

Le spectromètre à balayage spectral rapide cyclique que nous avons réalisé, étend le champ d'application de la spectrométrie Raman aux phénomènes évolutifs.

Les exemples présentés montrent l'intérêt de l'emploi d'un spectromètre rapide pour l'étude de transformations physico-chimiques, de cinétiques en chimie organique ou en chimie minérale grâce à l'exploitation d'informations délivrées en quelques secondes.

De plus, l'enregistrement rapide de spectres Raman permet de caractériser des espèces intermédiaires à courte durée de vie ou des composés instables.

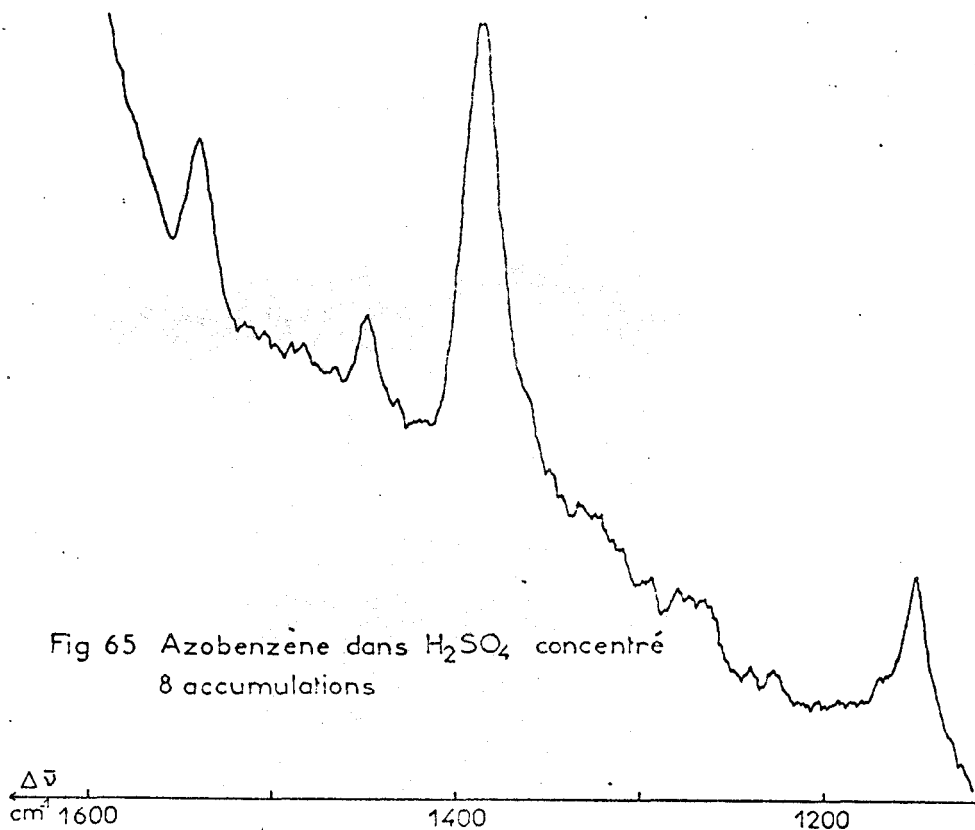
A titre d'exemple, nous présentons le spectre Raman rapide de l'azobenzène dans l'acide sulfurique concentré (fig. 64.1). Il est enregistré en 24 secondes



Fig:64 Azobenzène dans
 H_2SO_4 concentré

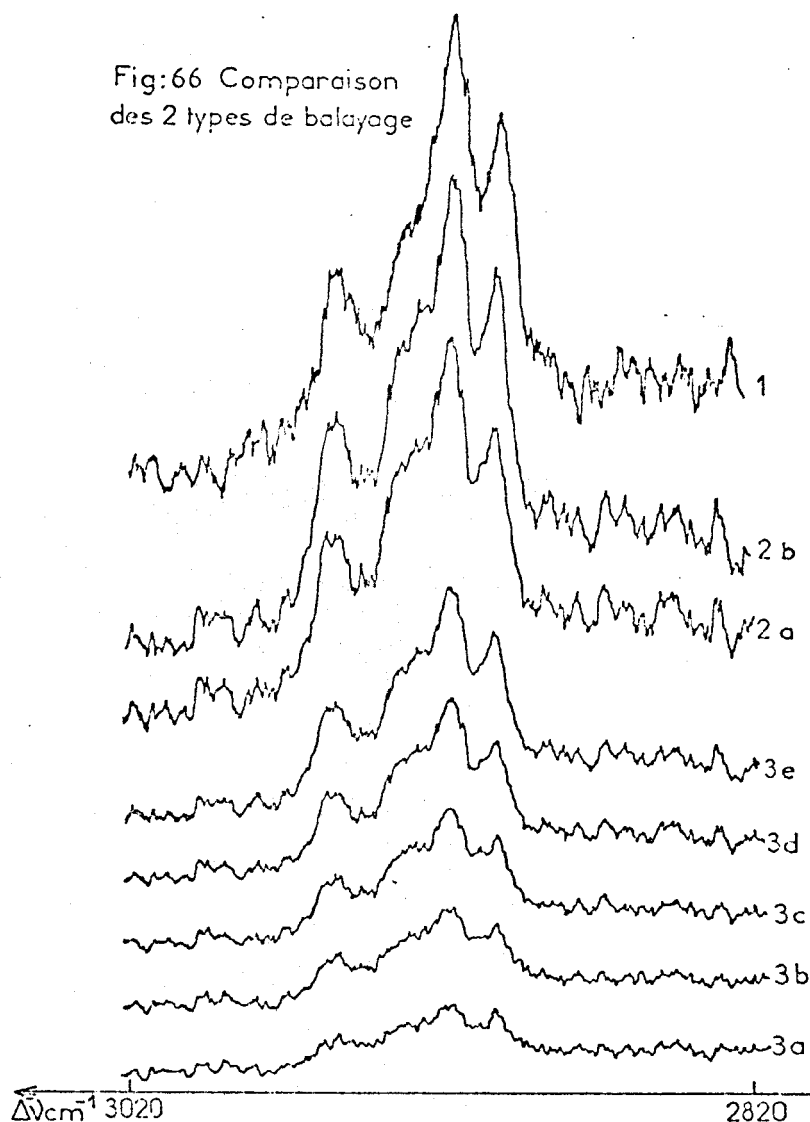
en cellule tournante, la radiation excitatrice utilisée est celle d'un LASER à Argon ionisé (488 nm, 50 mW). En balayage conventionnel, ce spectre n'a pas pu être enregistré car l'échantillon se transforme (fig. 64.2, 64.3). Cette transformation serait due à une cyclodeshydrogénation photochimique favorisée par l'équilibre très rapide trans \rightleftharpoons cis en milieu acide (36).

Le couplage du spectromètre rapide avec un système d'acquisitions et de traitements de données a permis d'améliorer le rapport Signal/Bruit du spectre de l'azobenzène par la technique de l'accumulation (fig. 65). Comme le spectre moyenné est constamment visualisé sur l'écran du Plurimat S ou de l'Interzoom SEIN, nous suivons l'amélioration du rapport Signal/Bruit en temps réel au cours de l'accumulation.



Il est bien évident que le résultat de l'accumulation de n spectres de durée t secondes avec une constante de temps τ est équivalent à un enregistrement conventionnel de durée nt avec une constante de temps $\tau = n\tau$ dans le cas d'un bon rapport Signal/Bruit initial. Nous le vérifions sur le spectre de

l'acide hexane tétracarboxylique 1, 2, 5, 6 dans le domaine $2820-3020 \text{ cm}^{-1}$ enregistré avec des largeurs de fentes identiques en balayage spectral conventionnel (fig. 66.1) et en balayage rapide (fig. 66.2.b et 66.3.e - 64 accumulations). Mais dans ce cas précis, le spectre (fig. 66.3.c - 40 accumulations) fournit les mêmes informations pour une durée d'utilisation moindre du spectromètre.



On pourrait penser que la valeur du domaine spectral maximal exploré cycliquement (1500 cm^{-1}) constitue une limitation des possibilités de cette technique vis à vis des spectromètres à balayage conventionnel qui, par conception, n'ont pas d'intervalle spectral limité.

Comme le montrent les nombreux exemples présentés dans ce mémoire, il est extrêmement rare de devoir suivre l'évolution de la totalité du spectre pour obtenir des informations exploitables.

Enfin, nous envisageons d'étendre l'emploi de cette technique à l'étude :

- d'autres verres ;
- de l'addition de HCl sur des triènes et des polyènes afin de tenter d'élucider la structure du complexe à transfert de charge qui, dans le cas de la dégradation du chloro-4-hexène-2, semble avoir un rôle important.

- BIBLIOGRAPHIE -

- 1) a. M. LECLERCQ, B. SOMBRET, F. WALLART
C.R. Acad.Sc.Paris, t.277, 377-380 (8 Octobre 1973)
- b. M. LECLERCQ
Thèse 3ème Cycle, Lille (1975)
- 2) P. BISSON
Thèse 3ème Cycle, Lille (1977)
- 3) M. DELHAYE
Thèse Doctorat ès Sciences Physiques, Lille (1960)
- 4) F. WALLART
Thèse Doctorat ès Sciences Physiques, Lille (1970)
- 5) Documentation INTERTECHNIQUE
- 6) Documentation S.E.I.N.
- 7) J. MAX
Méthodes et Techniques de traitement du signal et applications aux mesures physiques, 1, (1972)
- 8) F.R. DOLLISH, W.G. FATELEY, F.F. BENTLEY
Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds (1974)
- 9) A.J. MELVEGGER, R.K. KHANNA, B.R. GUSCOTT, E.R. LIPPINCOTT
Inorg. Chem., 7, 1968, 1630.

- 10) E.R. LIPPINCOTT
Molecular Spectroscopy, (P. Hepple, Ed.) 241, Elsevier
New York, 1968
- 11) E.R. LIPPINCOTT, G.L. CESSAE, J. NESTOR
Molecular Spectroscopy, edited P. Hepple, 313, Applied
Science Publishers Ltd, London, (1971)
- 12) G. ARIE, E. DA SILVA, Mlle H. ROZANSKA, G. SEBENNE
C.R. Acad. Sc. Paris, T.274, 536-539, (21 Février 1972)
- 13) M.H. HERZOG-CANCE
Thèse Doctorat d'Etat, Montpellier (1977)
- 14) M.H. HERZOG-CANCE, J. POTIER, A. POTIER
J.M. BENY, B. SOMBRET, F. WALLART
*Etude en Raman rapide et R.M.N. large bande du processus trans-
formation-dévitrication, cristallisation d'un verre complexe :
HNO₃, H₂O (à paraître).*
- 15) A.A. KRAWETZ
Thèse Chicago (1955)
- 16) T.F. YOUNG, L.F. MARANVILLE, H.M. SMITH
The structure of Electrolyt Solutions, Hamer Ed. (1959) Wiley
- 17) TRAN VAN HOANG
Thèse Doctorat d'Etat, Lyon, (1975)
- 18) E.B. SOBOLEV, V.T. ALEKSANYAN
Zhurnal Strukturnov Khimi, vol.4, n° 4, 527-534, July-August 1963
- 19) TRAN VAN HOANG, A. MICHEL, C. PICHOT, A. GUYOT
European Polymer Journal, vol.11, 469-474 (1975)

- 20) Z. MAYER, B. OBEREIGNER , D. LIM
J. Polymer Sci., Part.C, n°33, 289-305 (1971)
- 21) M. ONOZUKA , M. ASHINA
J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. C.3 (2), 235-280 (1969)
- 22) D.E. IRISH
Communication personnelle
- 23) W.H. WOODRUFF, T.G. SPIRO
Applied Spectroscopy, 28, 74, (1974)
- 24) E.F. DA SILVA, J.C. MERLIN
Raman Newsletters 63-89, (1974)
- 25) L.A. HULL, W.P. GIORDANO, D.H. ROSENBLATT, G.J. DAVIS, C.K. MANN,
S.B. MILLIKEN
J. Phys. Chem., 73, 2147, (1969)
- 26) G.J. DAVIS, M.M. DEMEK, D.H. ROSENBLATT
J. Amer. Chem. Soc., 94, 3321, (1972)
- 27) E.E. ERNSTBRUNNER, R.B. GIRLING, W.E.L. GROSSMAN, R.E. HESTER
J. Chem. Soc. Faraday Trans II, 74, 501, (1978)
- 28) R. HEIMBURGER , M.J.F. LEROY
Spectrochimica Acta, Vol.31.A, 653-660, Pergamon Press 1975
- 29) M.A.S. HAZLE, L.E. WOLFRAM, J. MOONEY, J.G. GRASSELLI
Proceedings of the Fifth International Conference on Raman Spectroscopy, 758, (1976)
- 30) F.L. GALEENER
Proceedings of the Fifth International Conference on Raman Spectroscopy, 754, (1976)

- 31) Documentation : An introduction to correlation
- 32) C. BASSEZ
Thèse Docteur Ingénieur, Lille (1978)
- 33) J.L. PASCAL
Thèse Doctorat d'Etat, Montpellier (1978)
- 34) A. SAVITSKY , J.E. GOLAY
Anal. Chem., 36, 1627, (1964)
- 35) J.F. MOORE
The Spex Speaker, XIX n°3, (1974)
- 36) G.M. BADGER, C.P. JOSHUA , G.E. LEWIS
Aust. J. Chem., 18, 1639-1647, (1965)

-00000-

