N° d'ordre : 666

50376

1978

THÈSE

50376 1978 3

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES

DE LILLE

pour obtenir le titre de DOCTEUR TROISIÈME CYCLE par

Brigitte BONIFACE-MESTAG

ADAPTATION D'UN INTERFEROMETRE EN INFRAROUGE LOINTAIN POUR L'ETUDE DE MOLECULES GAZ OU VAPEUR

CONTRIBUTION A L'ETUDE VIBRATIONNELLE ET ROVIBRATIONNELLE DU B-TRICHLOROBORAZENE





Soutenue le 9 janvier 1978 devant la Comission d'Examen

MM. M. DELHAYE G. JOURNEL P. LEGRAND Mme. N. FEBVAY-GAROT G. FLEURY Président

Examinateurs

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

08.03.1977

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
Μ.	BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
Μ.	BILLARD Jean	Physique du Solide
Μ.	BIAYS Pierre	Géographie
Μ.	BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M	BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M	BONTE Antoine	Géologie Appliqué
M.	BOUGHON Pierre	Algèbre
M.	BOURIOUET Robert	Biologie Végétale
Μ.	CELET Paul	Géologie Générale
M.	COEURE Gérard	Analyse
Μ.	CONSTANT Eugène	Electronique
Μ.	DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
Μ.	DELATTRE Charles	Géologie Générale
M.	DELHAYE Michel	Chimie Physique
M.	DERCOURT Jean	Géologie Générale
Μ.	DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
Μ.	FAURE Robert	Mécanique
Μ.	FOURET René	Physique du Solide
Μ.	GABILLARD Robert	Electronique
Μ.	GONTIER Gérard	Mécanique
Μ.	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
Μ.	GRUSON Laurent	Algèbre
Μ.	GUILLAUME Jean	Microbiologie
Μ.	HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
Μ.	LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
Μ.	LACOSTE Louis	Biologie Végétale
Μ.	LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
Μ.	LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
Μ.	LEBRUN Andre	- Electronique
Μ.	LEHMANN Daniel	Géométrie

Mme	LENOBLE Jacqueline
Μ.	LINDER Robert
Μ.	LOMBARD Jacques
Μ.	LOUCHEUX Claude
Μ.	LUCQUIN Michel
Μ.	MAILLET Pierre
Μ.	MONTARIOL Frédéric
Μ.	MONTREUIL Jean
Μ.	PARREAU Michel
Μ.	POUZET Pierre
Μ.	PROUVOST Jean
Μ.	SALMER Georges
Μ.	SCHILTZ René
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène
Μ.	SEGUIER Guy
Μ.	TILLIEU Jacques
Μ.	TRIDOT Gabriel
Μ.	VIDAL Pierre
Μ.	VIVIER Emile
Μ.	WERTHEIMER Raymond

M. ZEYTOUNIAN Radyadour

Physique Atomique et Moléculaire Biologie et Physiologie Végétales Sociologie Chimie Physique Chimie Physique Sciences Economiques Chimie Appliquée **Biochimie** Analyse Analyse numérique Minéralogie Electronique Physique Atomique et Moléculaire Géométrie Electrotechnique Physique Théorique Chimie Appliquée Automatique Biologie Cellulaire Physique Atomique et Moléculaire Mécanique

Physique Atomique et Moléculaire

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Algèbre

Biologie Végétale

Μ. **BELLET** Jean Μ. **BKOUCHE Rudolphe** Μ. BODARD Marcel **BOILLET Pierre** Μ. BOILLY Bénoni Μ. Μ. **BRIDOUX Michel** CAPURON Alfred Μ. Μ. **CORTOIS** Jean Mme DACHARRY Monique Μ. DEPREZ Gilbert M. **DEVRAINNE** Pierre Mme EVRARD Micheline **GOSSELIN** Gabriel Μ. M. GOUDMAND Pierre Μ. **GUILBAULT** Pierre Μ. **HERMAN Maurice** Mme LEHMANN Josiane M. LENTACKER Firmin LEROY Jean-Marie Μ. LOUAGE Francis Μ. **MAIZIERES** Christian Μ. M1e MARQUET Simone Μ. MIGEON Michel MONTEL Marc Μ. Μ. MONTUELLE Bernard NICOLE Jacques PAQUET Jacques Μ. Μ. RACZY Ladislas Μ. Μ. ROUSSEAU Jean-Paul Μ. SLIWA Henri WATERLOT Michel M.

Physique Atomique et Moléculaire **Biologie Animale** Chimie Physique **Biologie** Animale Physique Nucléaire et Corpusculaire Géographie Physique Théorique Chimie Minérale Chimie Appliquée Sociologie Chimie Physique Physiologie Animale Physique Spatiale Analyse Géographie Chimie Appliquée Electronique Automatique Probabilités Chimie Physique Physique du Solide Biologie Appliquée Chimie Appliquée Géologie Générale Electronique Physiologie Animale Chimie Organique

MAITRES DE CONFERENCES (Et Chargés d'Enseignement)

M. ADAM Michel M. ANTOINE Philippe M. BART André Mme BATTIAU Yvonne

Sciences Economiques Analyse Biologie Animale Géographie

../...

Géologie Générale

Μ. BEGUIN Paul Μ. **BONNELLE Jean-Pierre** Μ. BOSCQ Denis Μ. BREZINSKI Claude Μ. **BRUYELLE Pierre** Μ. CARREZ Christian Μ. COQUERY Jean-Marie CORDONNIER Vincent Μ. Μ. COUTURIER Daniel Μ. CRAMPON Norbert М **CROSNIER** Yves Μ. DEBRABANT Pierre Μ. DEGAUQUE Pierre Μ. **DELORME** Pierre Μ. DE PARIS Jean-Claude Μ. DHAINAUT André DELAUNAY Jean-Claude Μ. Μ. DERIEUX Jean-Claude DOUKHAN Jean-Claude Μ. Μ. DUBOIS Henri Μ. DUEE Gérard Μ. DYMENT Arthur Μ. ESCAIG Bertrand Μ. FAKIR Sabah Μ. FLAMME Jean-Marie Μ. FOCT Jacques FONTAINE Hubert Μ. Μ. **FONTAINE Jacques** FOURNET Bernard Μ. GAMBLIN André Μ. Μ. GERVAIS Michel Μ. GOBLOT Rémi Μ. **HECTOR Joseph** Μ. JACOB Gérard JOURNEL Gérard Μ. Μ. **KREMBEL** Jean LAURENT François Μ. Mle LEGRAND Denise Mle LEGRAND Solange Μ. LEROY Yves Μ. LHENAFF René Μ. LOCQUENEUX Robert Μ. MACKE Bruno Μ. MAHIEU Jean-Marie Μ. **MESSELYN** Jean Μ. MIGNOT Fulbert Μ. N'GUYEN VAN CHI Régine NOTELET Francis Μ. Μ. NUSSEMBAUM Maurice Μ. PARSY Fernand Μ. **PAUPARDIN** Colette Μ. PECQUE Marcel Μ. PERROT Pierre Μ. PERTUZON Emile Μ. **PETIT Francis PONSOLLE Louis** Μ. **POVY Lucien** Μ. Μ. RICHARD Alain Μ. **ROGALSKI Marc** Μ. **ROY Jean-Claude** Μ. SIMON Michel Μ. SOMME Jean

Mécanique Chimie Probabilités Analyse Numérique Géographie Informatique Psycho-Physiologie Informatique Chimie Organique Géologie Electronique Géologie Appliquée Electronique Physiologie Animale Mathématiques **Biologie Animale** Sciences Economiques Microbiologie Physique du Solide Physique Géologie Mécanique Physique du Solide Algèbre Technologie de Construction Génie Mécanique Physique Electronique Biochimie Géographie Gestion des Entreprises Algèbre Géométrie Informatique Physique Atomique et Moléculaire Biochimie Automatique Algèbre Algèbre Electronique Géographie Physique théorique Physique Physique Atomique et Moléculaire Physique Atomique et Moléculaire Analyse Numérique Géographie Electrotechnique Sciences Economiques Mécanique Biologie Physiologie Végétales Chimie Physique Chimie Appliquée Physiologie Animale Chimie Organique Chimie Physique Automatique Biologie Analyse Psycho-Physiologie Sociologie Géographie

. . . / . . .

Mle SPIK Geneviève M. STANKIEWICZ François Μ. STERBOUL François TAILLEZ Roger Μ. Μ. THERY Pierre Μ. TOP Gérard Μ. TOULOTTE Jean-Marc Μ. TREANTON Jean-René M. VANDORPE Bernard M. VILLETTE Michel M. WALLART Francis M. WERNER Georges Mme ZIN-JUSTIN Nicole

Biochimie Sciences Economiques Informatique Biologie Electronique Sciences Economiques Automatique Sociologie Chimie Minérale Mécanique Chimie Informatique Algèbre

Cette thèse est dédiée

- A Michel
- A mes parents
- A Marc et Ariane
- A toute ma famille

Monsieur le Professeur M. DELHAVE me fait l'honneur d'accepter la présidence de ce jury, malgré les lourdes charges qu'impose la Direction du Service de Spectrochimie Infrarouge et Raman, Laboratoire propre du C.N.R.S. Il me donne aujourd'hui la caution de sa haute autorité scientifique, je le prie d'accepter l'expression de mon profond respect.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique et Biophysique de la Faculté de Pharmacie de Lille dirigé par Madame le Professeur N. FEBVAY-GAROT. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour l'intérêt bienveillant qu'elle m'a toujours porté depuis mon entrée au laboratoire et pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant du sièger parmi mes juges.

Monsieur le Professeur G. FLEURY, Professeur au Laboratoire de Physique et Biophysique Pharmaceutique, Maître de Conférences à l'Ecole Polytechnique, m'a proposé le sujet de cette thèse, m'a fait bénéficier tout au long de ce travail de l'étendue de ses connaissances, qu'il me soit permis d'exprimer ici ma sincère gratitude pour les conseils et encouragements qu'il m'a toujours prodigués.

C'est dans le cadre d'une collaboration étroite entre le Laboratoire de Chimie Minérale I que dirige Monsieur le Professeur J. HEUBEL et le Laboratoire de Physique et Biophysique Pharmaceutique que s'inscrit le sujet de ce mémoire. Que Monsieur le Professeur HEUBEL qui m'a donné accès à toutes les techniques utilisées dans son laboratoire ainsi que Monsieur P. LEGRAND, Docteur ès Sciences, qui m'a guidée et conseillée dans les réalisations pratique et théorique de ce travail, veuillent croire à ma profonde reconnaissance.

Je suis sensible à l'attention que me porte Monsieur le Professeur G. JOURNEL qui a accepté de se joindre aux membres de ce jury et l'assure de mon respectueux dévouement. Mes remerciements vont aussi à tous les membres du Laboratoire de Physique Pharmaceutique et du Centre de Technologie Biomédicale I.N.S.E.R.M., qui par leur activité et leur esprit amical ont bien voulu faciliter ma tache, tout particulièrement à Monsieur J.P. HUVENNE qui m'a initié aux spectrométries infrarouge et Raman ainsi qu'à Monsieur G. VERGOTEN.

Je tiens également à remercier,

Messieurs MAJOUB et CECCALDI du DRA SMIRMA du Commissariat à l'Energie Atomique de Saclay qui m'ont donné accès à un PERKIN ELMER 180, ainsi que Monsieur RIGNY pour le prêt d'une cuve thermostatée.

Messieurs R. DEMOL et B. PAPILLON pour leur collaboration technique de haute qualité.

Madame MORTREUX et Mademoiselle J. LI BOURAUX qui ont participé à la réalisation matérielle de cet ouvrage.

INTRODUCTION

L'infrarouge lointain est resté fort longtemps une zone inexploitée de la spectrométrie infrarouge. Pourtant, on peut y trouver des informations nécessaires à l'étude des structures moléculaires.

En effet, les fréquences d'absorption de molécules minérales contenant un ou plusieurs atomes lourds peuvent apparaître dans cette gamme de fréquences (\overline{v} < 300 cm⁻¹) et c'est aussi dans cette région que seront observés les modes de vibration relatifs à des liaisons de faible énergie.

Cependant les difficultés expérimentales de la spectroscopie en infrarouge lointain sont nombreuses. Par comparaison avec l'infrarouge conventionnel, elles sont caractérisées par :

- la faible énergie des radiations souhaitées dans l'émission des sources continues par rapport aux radiations indésirables de courtes longueurs d'onde.
- la faible valeur intrinsèque des coefficients de vibration moléculaire.
- la forte absorption dans cette région des composants de l'atmosphère.

La plupart des difficultés inhérentes au faible pouvoir de radiations des sources continues ont été levées par l'utilisation des techniques interférométriques (27, 28).

Il existe deux types d'interféromètres différant essentiellement par la vitesse de déplacement du miroir mobile : les interféromètres à balayage lent ou rapide. Dans le domaine de l'infrarouge lointain les deux types peuvent être indifféremment employés et si l'apparition des miniordinateurs a considérablement développé l'emploi des interféromètres à balayage rapide, elle a également facilité l'empérimentation dans le cas des interféromètres à balayage lent. En effet, les interférogrammes étaient dans ce cas stockés sur un support de bande papier, puis envoyés au centre de calcul où ils étaient enfin traités. Cette méthode faisait que le spectroscopiste devait attendre un certain nombre de jours avant d'obtenir les résultats de ses expériences.

On voit donc les avantages importants qu'amène la disposition d'un minicalculateur en spectrométrie par transformée de Fourier. De plus :

- la capacité de stockage peut être considérablement accrue par l'emploi de disques ou bandes magnétiques généralement associés à l'ordinateur
- la liaison directe en mémoire centrale est plus fiable que l'utilisasion d'un support papier.
- puisque l'ordinateur est programmable, il est d'un emploi plus souple : la transformée de Fourier peut être faite en temps réel.
- toutes les informations de l'interférogramme sont gardées en mémoire pendant la transformation digitale.
- l'ordinateur peut servir à contrôler l'expérimentation pendant l'acquisition des données.

Ces raisons ont fait que pour permettre l'utilisation conjointe d'un "Fourier Spec 2 000 Coderg" et d'un ordinateur "Lab 8E Digital Equipment" nous avons réalisé la connection de ces deux appareils et écrit le programme de saisie et de traitement des données (3).

Si cet ensemble a déjà donné des résultats (23, 24) les sujets d'études étaient essentiellement axés sur les composés minéraux à l'état solide, notre appareillage ne permettant pas l'étude de gaz ou de vapeurs corrosifs.

Or, pour mener à bien l'étude structurale d'une molécule, il est nécessaire d'avoir accès à son spectre à l'état libre, nous avons donc modifié l'interféromètre en réalisant une cuve étanche d' un mètre de trajet optique.

Nous avons donc à ce stade, une installation permettant l'étude en infrarouge lointain de molécules dans tous les états physiques possibles et ce, pendant un temps d'expérimentation relativement court (une vingtaine de minutes pour un spectre de routine).

- 3 -

Nous avons alors choisi d'étudier la molécule de B-trichloroborazène. Une étude des travaux antérieurs a montré que les attributions des modes fondamentaux de vibration proposées par les auteurs étaient en partie fausses. Nous avons alors repris les enregistrements des spectres déjà réalisés et compléter l'étude par l'enregistrement en infrarouge lointain du spectre de la molécule à l'état vapeur ainsi que des spectres Raman à l'état gaz et liquide.

- 4 -

L'étude spectroscopique complète ainsi réalisée nous a permis, par comparaison des spectres IR et Raman de la molécule obtenus sous des états physiques identiques, de formuler deux hypothèses d'attribution.

Pour lever l'indétermination subsistant nous avons effectué le calcul "a priori" du spectre de vibration du B-trichloroborazène et analysé les contours rovibrationnels de certaines raies à l'état vapeur.

Le présent travail sera décrit selon le plan suivant :

- couplage d'un interféromètre de Michelson et d'un miniordinateur.
- modification de l'interféromètre pour permettre l'étude de molécules à l'état gaz ou vapeur.
- étude vibrationnelle du B-trichloroborazène.
- analyse des contours de certaines raies dégénérées observées à l'état vapeur.

CHAPITRE I

COUPLAGE D'UN INTERFEROMETRE ET D'UN MINIORDINATEUR

1.1 - THEORIE DE L'INTERFEROMETRE

I.1-A Interféromètre de Michelson

I.1-B Limitation dans l'espace

I.1-C Méthode de calcul

1.2 - MATERIEL (HARDWARE)

I.2-A Liaisons

I.2-B Prise des points

1.3 - LOGICIEL (SOFTWARE)

I.3-A Prise des points

I.3-B Calcul et visualisation

1.3-C Fonctionnement du programme

I.3-D Sortie des résultats

I.3-E Accumulation

I.3-F Modus operandi

COUPLAGE D'UN INTERFEROMETRE ET D'UN MINIORDINATEUR

L'ensemble de l'installation interférométrique mis à notre disposition est un "Fourier Spec 2 000" Coderg. Elle ne nous permettait qu'un traitement en différé des spectres avec tous les inconvénients que ce mode apporte.

Notre premier travail a donc consisté à coupler cet interféromètre à un système Lab 8E de la Société Digital Equipment et à écrire le programme permettant l'acquisition et le traitement des données.

Pour situer ce travail informatique dans son contexte physique, nous allons d'abord faire un bref rappel du principe théorique de la spectrométrie par transformée de Fourier.

I.1 - THEORIE DE L'INTERFEROMETRIE (8, 23)

I.1-A Interféromètre de Michelson

1) Source monochromatique

La forme la plus simple de l'interféromètre est montrée figure (I,1) elle consiste en deux miroirs plans situés perpendiculairement l'un à l'autre.



Fig. (I,1) Diagramme schématique d'un interféromètre de Michelson Un de ces deux miroirs est mobile et se déplace le long de son axe. Entre le miroir fixe et le miroir mobile se trouve une séparatrice. Quand le faisceau parallèle émis par une source monochromatique (λ) arrive sur la séparatrice, il est partiellement réfléchi sur le miroir fixe et partiellement transmis sur le miroir mobile. De retour sur la séparatrice ces deux demi-faisceaux sont à nouveau réfléchis et transmis. Le signal reçu par le détecteur est mesuré quand le miroir se meut avec une vitesse constante, on montre qu'il est égal à

- 7 -

$$F(x) = B(v) \cos^2 \pi \, \vec{v} \, x$$

ou x est la différence de marche entre les deux faisceaux et $\overline{v} = (\lambda)^{-1}$

2) Source polychromatique

Un élément spectral de nombre d'onde moyen $\overline{\nu}$ et de largeur δ $\overline{\nu}$ apporte une contribution au flux de

$$d F(\mathbf{x}) = B(\overline{\nu}) \cos^2 (\Pi \overline{\nu} \mathbf{x}) d\overline{\nu}$$

l'interférogramme complet d'une source polychromatique est donc

$$F(\mathbf{x}) = \int_{0}^{\infty} B(\overline{\nu}) \cos^{2} (\Pi \ \overline{\nu} \ \mathbf{x}) \ d\overline{\nu}$$
$$= \frac{1}{2} \int_{0}^{\infty} B(\overline{\nu}) \ d\overline{\nu} + \frac{1}{2} \int_{0}^{\infty} B(\overline{\nu}) \ \cos (2\Pi \ \overline{\nu} \ \mathbf{x}) \ d\overline{\nu}$$
$$= \frac{1}{2} F(\mathbf{o}) + \frac{1}{2} \int_{0}^{\infty} B(\overline{\nu}) \ \cos (2\Pi \ \overline{\nu} \ \mathbf{x}) \ d\overline{\nu}$$
$$2F(\mathbf{x}) - F(\mathbf{o}) = \int_{0}^{\infty} B(\overline{\nu}) \ \cos (2\Pi \ \overline{\nu} \ \mathbf{x}) \ d\overline{\nu}$$

L'interférogramme s'exprime alors comme la transformée de Fourier du spectre et le spectre peut être calculé par la transformée de Fourier inverse

$$B(\overline{v}) = 2 \int_{0}^{\infty} \left[F(x) - \frac{1}{2}F(o)\right] \cos (2\pi \, \overline{v} \, x) \, dx$$

posons $F(x) - \frac{1}{2}F(o) = F(x)$ pour simplifier l'écriture

$$B(\overline{v}) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) \cos(2\pi \,\overline{v} \, x) \, dx$$

I.1-B Limitation dans l'espace

Pour des raisons physiques la différence de marche ne peut avoir une variation infinie ; elle est limitée à une région {-L, + L}

Le spectre est donné dans ce cas par

$$B'(\overline{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\mathbf{x}) D(\mathbf{x}) \cos (2\Pi \ \overline{\nu} \ \mathbf{x}) d\mathbf{x}$$

où D(x) = 1 pour $-L \leq x \leq +L$

= 0 sinon

Le spectre calculé est donc la transformée de Fourier du produit des fonctions F(x) et D(x) soit le produit de convolution des transformées de Fourier de chaque fonction



La fonction $f(\overline{v})$ apporte une certaine perturbation comme le montre la figure (I,2) courbe résultant de la transformation d'une seule ligne spectrale de fréquence \overline{v}_1 convoluée par la transformation de D(x).



Pour éviter les erreurs d'interprétation que peuvent engendrer ces oscillations situées de part et d'autre de chaque fréquence étudiée,

- 9 -

on est amené à utiliser non pas la fonction de troncation D(x) mais une pondération, nous avons retenu la fonction suivante:

 $A(x) = 1 - \frac{|x|}{L} \quad \text{pour} - L \leq x \leq + L$ $= 0 \qquad \text{sinon}$

(1)

Cette fonction est appelée fonction apodisation triangulaire, elle apporte une réduction de la limite de résolution théorique qui devient égale à $\frac{1}{r}$ mais réduit considérablement l'amplitude des oscillations.

I.1-C Méthode de calcul

L'interférogramme est la transformée de Fourier du spectre. Le calcul consiste donc à régénérer le spectre en effectuant la transformation inverse. Or, l'interférogramme est symétrique par rapport à l'origine ; on est donc amené à effectuer la transformée d'une fonction paire d'où les simplifications suivantes :

- il sera suffisant de transformer les données contenues dans un seul bras de l'interférogramme (condition nécessaire pour le calcul et la prise de points simultanés).
- seuls les coefficients des termes en cosinus seront non nuls.

Il est donc possible de calculer la transformée de Fourier de l'interférogramme à partir de N valeurs discrètes de F(x)

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

où Δx est l'intervalle d'échantillonnage soit $\Delta x = \frac{L}{N}$

- 10 -

La spectrométrie conventionnelle entraîne le calcul de plusieurs sommes pour chaque fréquence \overline{v}_i . La spectrométrie en temps réel utilise une autre méthode développée par VOSHINAGA (44): puisque l'ordinateur ne possède pas toutes les informations de l'interférogramme, il calcule les B (\overline{v}_i) pour chaque différence de marche atteinte. Les techniques de calcul du spectre pendant la prise de l'interférogramme ne sont possibles que si la vitesse d'acquisition des points est suffisamment lente et que le calcul de la contribution d'un point soit fini avant la prise du point suivant. Notre calculateur est de petite taille mémoire et n'est pas spécifiquement attaché à l'interféromètre aussi avons-nous adopté une méthode "pseudo-temps réel" que nous expliquerons dans le paragraphe (I.3-C).

Cette méthode permet de visualiser le spectre très souvent en début d'expérience, de suivre son évolution et donc de contrôler la manipulation en cours, sans toutefois étendre grandement le temps d'expérimentation.

I.2 - MATERIEL (HARDWARE)

I.2-A Liaisons

La prise des données pouvait se concevoir de deux façons : ou l'ordinateur asservit le spectromètre ou le spectromètre commande l'ordinateur. Nous avons choisi la deuxième solution qui a l'avantage de lier la prise des points au déplacement du miroir mobile et pallie aux éventuelles variations de la vitesse de translation de ce miroir le long de sa glissière.

Deux liaisons ont donc été nécessaires entre l'ordinateur et l'interféromètre.

- la première lie la sortie de l'amplificateur du spectromètre à un canal du convertisseur analogique digital existant dans le système Lab 8E. Ce convertisseur A/D permet l'entrée d'un signal analogique dans une échelle de <u>+</u> 1 volt et de mémoriser la valeur digitale équivalente. - La seconde liaison donne à l'ordinateur le signal de départ de cette conversion : le système de Moiré de l'interféromètre (chute d'un niveau constant de 5 volts à 0 volt), qui commandait la perforatrice de bande papier de notre ancienne installation, permet par sa variation de tension de faire basculer un "Trigger de Schmitt" et de déclencher ainsi la prise d'un point.

- 12 -

Le trigger de Schmitt fait partie intégrante du Lab 8E. Son fonctionnement est le suivant :

- un voltage situé entre - 5V et + 5V peut être sélectionné par un potentiomètre, la pente du front peut elle aussi être sélectionnée par un interrupteur : + pour un front ascendant, - pour un front descendant.

Une fois ce choix réalisé, chaque fois que le signal extérieur (ici donc le système de Moiré) atteint le voltage sélectionné dans la direction indiquée le trigger de Schmitt envoie un signal détectable par programmation.



Par exemple dans le schéma ci-dessus si le potentiomètre est mis sur la position + 1V et l'interrupteur sur + alors les croix indiquent qu'un signal sera envoyé par le trigger tandis qu'au point indiqué sur la figure rien ne se passera. Le signal envoyé par le trigger est détectable par programmation.

I.2-B Prise des points

La cadence d'acquisition des données est donc uniquement fonction de la vitesse de translation du miroir et de l'intervalle d'échantillonnage choisi, cet intervalle pouvant être de 5, 10 ou 20μ de différence de marche. Or le moteur qui commande ce miroir permet seulement la commande de vitesses allant de 40 mm à 40 μ de différence de marche par minute. On voit donc la limitation qu'apporte non pas l'ordinateur mais l'interféromètre lui-même, le miroir étant à déplacement lent (l point toutes les 7,5 ms dans le cas le plus rapide).

Selon un pas régulier en différence de marche, le signal analogique compris entre - ly et + lV est donc converti en une donnée numérique rangée en mémoire centrale, dans le champ l à partir de l'adresse 200. Chaque donnée est en simple précision, on peut donc acquérir au maximum 3968 points ce qui donne une résolution effective de $\sqrt{\frac{2}{r}}$ soit 0, 11 cm⁻¹.

I.3 - LOGICIEL (SOFTWARE)

La saisie des données devant être rapide et notre ordinateur étant de petite taille mémoire, le programme a été écrit non pas en langage évolué type Fortran ou Basic mais en langage machine (le langage symbolique de Digital s'appelle le Pal III). Nous avons nommé ce programme IRSPEC (3) et il utilise les routines du Floating Point Packages de chez Digital. Ce sont des programmes qui effectuent les opérations arithmétiques de base telles que addition, soustraction, multiplication et division en utilisant des nombres en virgule flottante ce qui permet de maintenir un haut degré de précision. Ces programmes risquant d'être détériorés par une interruption dûe au trigger, on ne teste ceux-ci qu'à la fin ce qui amène un retard à la prise d'une donnée qui atteint exceptionnellement 2, 45 ms dans le cas du cosinus. Généralement, la vitesse d'échantillonnage est telle que ce retard est négligeable par rapport au temps séparant la prise de deux points consécutifs.

I.3-A Prise des points

On peut distinguer deux étapes dans la phase d'acquisition des points.

Les calculs ne pouvant commencer que lorsque l'origine de l'interférogramme (point de différence de marche nulle) a été localisée, il est nécessaire d'acquérir un petit nombre de points (ici $(50)_8 = 40$) parmi lesquels doit se trouver le point d'intensité maximum. Son identification permet de calculer, par une extrapolation parabolique avec les 2 données voisines, l'intensité vraie du maximum ainsi que l'erreur commise sur l'abscisse de l'origine.



$$D = \frac{\delta x (A_2 - A_0)}{2(A_2 + A_0 - 2A_1)}$$
Intensité
$$\frac{A_0 D (D + \delta x) - 2A_1 (D - \delta x) (D + \delta x) + A_2 (D - \delta x)}{2(\delta x)}$$

 δx = intervalle d'échantillonnage

Cette origine ayant été calculée avec précision tant en ordonnée qu'en abscisse, IRSPEC entre dans une phase calcul qui sera détaillée dans le paragraphe suivant.

Dans cette première phase qui peut durer de une à plusieurs minutes suivant le pas d'échantillonnage et la vitesse choisie aucune interruption n'est admise. Dans la deuxième étape la prise des points a lieu de façon simultanée avec le calcul de la transformée de Fourier. En effet, l'utilisateur doit pouvoir contrôler son expérience par une visualisation régulière du spectre calculé et tester ainsi la valeur de son échantillon, détecter, ou une éventuelle destruction de celui-ci au cours de manipulation, ou encore une variation importante de brillance de la source. Donc, dans cette deuxième phase, le calcul commence avec les quarante premiers points acquis, il est interrompu régulièrement par le trigger qui déclenche la conversion A/D et la donnée est rangée dans le champ l à la suite des points précédents. Toutes les données sont ainsi maintenues en mémoire durant l'expérience. L'acquisition continue jusqu'à l'obtention du nombre de points désiré (le décompte n'ayant lieu qu'à partir du maximum) ou un arrêt éventuel commandé par l'utilisateur.

I.3-B Calcul et visualisation

Cet arrêt pouvant se produire à n'importe quel moment, nous empêchait d'utiliser pour le calcul de la transformée de Fourier l'algorithme généralement employé de la "Fast Fourier transform" qui exige un nombre de points égal à une puissance de deux.

Pour régénérer le spectre qui est la transformée de Fourier de l'interférogramme, nous avons divisé le programme en différents sous-programmes détaillés ci-dessous.

1) Moyenne

Pour rendre nul le niveau moyen de l'interférogramme on estime le fond continu par une moyenne d'un certain nombre de données. Cette estimation sera retranchée à chaque point.

2) Apodisation

Comme on l'a vu au paragraphe 1, la théorie de la spectrométrie par transformée de Fourier montre qu'il est nécessaire de multiplier l'interférogramme par une fonction A(x) apodisation triangulaire (1), les coefficients de cette fonction sont calculés par incrémentations successives de la quantité $\delta x/L$ à partir de la valeur l (δx étant l'intervalle d'échantillonnage, L la différence de marche maximum).

3) Transformée de Fourier

L'intensité d'un élément spectral de nombre d'onde md \overline{v} contenu dans l'intervalle désiré est fournie d'après (2) par l'équation

 $I(md\overline{\nu}) = \sum_{n=0}^{N} F(n\delta x) A(n\delta x) \cos (2\Pi(m\delta\overline{\nu})(n\delta x)) \delta x$

- δx est l'intervalle d'échantillonnage en différence de marche
- N le nombre de points acquis après le maximum
- $F(n\delta x)$ la valeur de la fonction interférogramme pour la différence de marche $n\delta x$

(cette valeur est diminuée du fond continu trouvé)

A(n δx) la valeur de la fonction apodisation pour la différence de marche n δx

Pour décrire tous les éléments spectraux m varie de 0 à M l'intervalle d'échantillonnage en nombre d'onde étant $\delta \overline{v}$

Pour diminuer le nombre d'opérations et donc le temps de calcul, nous avons été aménés à évaluer d'abord les termes les plus complexes et à travailler ensuite par incrémentation simple du nombre d'onde et de la différence de marche. La procédure de transformée de Fourier a été ainsi divisée en deux sous-programmes.

- TRANS 1 qui établit l'incidence sur tous les éléments spectraux (variation de m) des deux premiers points de l'interférogramme et range les valeurs trouvées dans un tableau I (\overline{v}) a partir de l'adresse 3600 du champ 0 et ce en virgule flottante. Ces deux premiers points donnent, en effet, des termes assez partie tions qui entrent difficilement dans la boucle du calcul général.

- TRANS 2 qui traite toutes les données expérimentales pour n supérieur à 1. Après un calcul préliminaire des coefficients constants et une initialisation des indices, le sous-programme prend une à une les mesures de l'interférogramme. Il lui soustrait la valeur estimée du fond continu, l'apodise, calcule la contribution de cette mesure à l'intensité de chaque fréquence et l'ajoute à la valeur correspondante du Tableau I (v) crée par TRANS 1. Cette boucle sur tous les nombres d'ondes est suivie par un calcul similaire pour la donnée expérimentale suivante avec un nouveau balayage selon v et ceci jusqu'au dernier point acquis.

On dispose alors d'un spectre qui peut être visualisé.

4) Visualisation

Le tableau I (\vec{v}) obtenu permet de visualiser le spectre calculé, la courbe est calibrée de façon à ce que l'amplitude de visualisation soit maximum tant en abscisse qu'en ordonnée.

Pendant l'acquisition le temps de visualisation a été volontairement limité à 6 secondes, il permet d'observer l'amélioration de la résolution et l'affinement des raies. Nous montrons figure (I,3)p.18 l'évolution du spectre de rotation de la vapeur d'eau au fur et à mesure de l'acquisition du nombre de points. Les conditions expérimentales choisies étaient de 10 μ en différence de marche, la vitesse d'acquisition 0,4 mm/mn, l'intervalle spectral 200 - 250 cm⁻¹

Remarque :

- en réalité les sous-programmes précédents tiennent compte du décalage du vrai maximum, ce qui complique un peu les formules données ci-dessus.
- la soustraction du fond continu et l'apodisation n'interviennent que dans la phase "transformée de Fourier".

On garde ainsi en mémoire les données initiales.



Fig. I,3

1.3-C Fonctionnement du programme

Pendant l'acquisition des 40 premiers points, le maximum est recherché (soit le K^{ième} point) corrigé en intensité, le décalage des abscisses est évalué. Le fond continu est estimé par la moyenne des 40-K points qui suivent le maximum et, après apodisation, la transformée de Fourier est calculée, les résultats sont mémorisés et visualisés pendant 6 secondes.

Pendant ce temps, l'ordinateur a acquis de nouveaux points grâce à la priorité accordée constamment à la routine d'interruption et de prise de données. A la cadence imposée par l'interféromètre, les informations ont été converties soit N_1 le nombre d'acquisitions supplémentaires alors IRSPEC effectue dès la fin de la première visualisation :

- l'estimation du bruit de fond par la moyenne des N1 points
- l'apodisation
- la transformée de Fourier des 40-K + N1 points.

A cette boucle correspond l'acquisition de N_2 points ($N_2 > N_1$ le temps de calcul ayant été plus long que le précédent) suivie de la même séquence d'opérations.

Notons que le calcul n'est pas effectué entre chaque prise de points, c'est pourquoi nous avons parlé d'un pseudo temps réel mais bien que les visualisations aillent en s'espaçant leur fréquence reste suffisante pour contrôler l'expérience.

Dès l'acquisition du N^{ième} point, l'ordinateur entre immédiatement dans la phase finale de calcul. Le schéma de celle-ci est identique aux précédentes, si ce n'est la moyenne qui est évaluée sur les cent derniers points acquis et la visualisation qui reste permanente.

Le fonctionnement et le système des interruptions sont résumés par les deux organigrammes figure (I,4,4bis)p.20, 21.





......

A tous moments, l'utilisateur peut interrompre l'acquisition en cours par des ordres venant de la télétype.

CTRL/C détruit l'expérience jugée défectueuse, il y a alors retour à l'adresse de départ.

CTRL/H arrête la prise des points et le programme entre dans la phase finale de calcul, ceci quand la visualisation fait apparaître un spectre suffisamment résolu.

I.3-D Sortie des résultats

La sortie des résultats fait appel à différents sous-programmes qui peuvent être appellés par la télétype, certains de ces ordres sont irréversibles, nous allons en donner le détail ci-dessous :

> 1) Pour marquer <u>la fin du calcul</u>, l'imprimante donne la valeur de quelques paramètres.

MOYENNE	: la moyenne des 100 derniers points acquis
ERREUR SUR ZERO	:l'incertitude sur l'abscisse de l'origine en $\rm cm^{-1}$
NOMBRE DE POINTS	: le nombre de points seulement acquis après le maximum
INTENSITE MAXIMUM	:l'intensité maximum corrigée comme on l'a vu dans

RESOLUTION EFFECTIVE : la résolution est donnée par $\frac{\sqrt{2}}{(N-1) \delta x}$ en cm⁻¹

le paragraphe (I.3-A)

Le spectre est alors visualisé. Pour cette visualisation finale, un sous-programme d'interpolation linéaire permet de donner à la courbe un un aspect continu.

2) PLOT

Le sous-programme PLOT commandé par la frappe de CTRL/P offre la possibilité de tracer le spectre sur un enregistreur XY. En effet, l'oscillographe possède une sortie analogique qui peut être connectée à un enregistreur travaillant dans une gamme de ± 5v.

- 22 -

L'ordinateur demande alors :

Temps de balayage : réclamant en secondes le temps que durera le tracé de la courbe I (\overline{v}) . Ce temps τ est fonction du nombre M de points à tracer et aussi de l'enregistreur utilisé mais il doit vérifier la relation

 $\frac{M}{100} < \tau < 4096 M$

La table traçante étant connectée et branchée, la frappe de la touche Return notée "CR" entraîne le tracé du spectre, à la fin l'ordinateur imprime Fin de plotage et attend avant de retourner au programme de visualisation que l'on déconnecte la table traçante dont la plume ne pourrait pas suivre la vitesse du spot. "CR" le sort de cette phase d'attente, l'échelle du tracé est alors imprimée soit :

 $1 \text{ cm} = \dots \text{ cm}^{-1}$

<u>3) TTY</u>

Le sous-programme TTY commandé par un CTRL/T entraîne l'impression des coefficients I (V) calculés en rappelant les **fréquences** correspondantes.

NU	1 (NU)
$\overline{\nu}_1$	$I(\overline{v}_1)$
$\overline{v}_1 + \delta \overline{v}$	$I(\overline{v}_1 + \delta \overline{v})$
$\overline{v}_1 + 2\delta \overline{v}$ \vdots \overline{v}_2	$I(\overline{v}_{1} + 2\delta \overline{v})$ \vdots $I(\overline{v}_{2})$

4) PUNCH

Le sous-programme PUNCH commandé par CTRL/B permet de perforer sur bande papier le spectre, d'où la possibilité de se constituer une bibliothèque de spectres. La perforation est faite par le perforateur lent de la télétype, l'opération commence par la perforation d'un "Leader code", puis de l'adresse de la zone mémoire où se trouvent rangés les coefficients du spectre, enfin ces coefficients eux-mêmes. Le code utilisé est le code binaire à 6 canaux.

Notre équipement informatique s'étant récemment augmenté d'une unité de lecture écriture de bandes magnétiques, nous pensons modifier le programme pour permettre la constitution d'une bibliothèque de spectres non pas sur papier mais sur bandes magnétiques qui sera d'un emploi plus souple.

5) TRANSF

Commandé par CTRL/R, transfert le spectre visualisé dans une zone mémoire préservée de toute remise à zéro et permet de sauver un spectre qui pourra servir de référence par exemple pour plusieurs autres échantillons.

6) QUOTIE

Commandé par CTRL/Q permet le calcul des transmissions $I(\overline{v})/I_{O}(\overline{v})$, ceci après l'obtention d'un spectre référence et d'un spectre échantillon. Le spectre de transmission peut lui aussi être visualisé, tracé, imprimé, perforé.

7) LOG

Commandé par CTRL/L, calcule lui, les absorbances LOG $(I_O(\overline{v})/I(\overline{v}))$. Ces deux dernières commandes détruisent le spectre échantillon et sont donc irréversibles.

- 24 -

I.3-E Accumulation

En modifiant le contenu d'une seule case mémoire du sous-programme QUOTIE, on peut effectuer l'accumulation de plusieurs spectres. Les commandes pour effectuer ces accumulations sont dont CTRL/Q suivie de CTRL/R puis nouvelle prise d'un interférogramme et ainsi de suite jusqu'au nombre d'accumulations voulu.

Dans la figure (I,6) nous montrons un spectre de cristal de Na Cl en réflexion pris dans de mauvaises conditions expérimentales et ce même spectre après une accumulation de 10 interférogrammes. La raie située à 212 cm⁻¹ non discernable du bruit de fond dans le premier spectre apparaît de façon certaine après accumulations.



- 25 -

I.3-F Modus opérandi

Le programme existe sous forme de bande papier mais peut aussi être appelé par bandes magnétiques. Il fonctionne alors sous le système OS/8 de Digital; dans les deux cas, on utilise les routines du Floating Point Packages (F.P.P.).

1) Entrée du programme

- par bande papier :

L'utilisateur doit d'abord charger dans l'ordinateur le "Binary Loader" qui permet à l'ordinateur de lire un ruban perforé en code binaire ensuite on introduit le F.P.P. dans le champ O ainsi que le programme proprement dit.

- par bande magnétique :

Les opérations sont moins nombreuses : l'utilisateur appelle un programme "Absolute Loader" existant sur bande magnétique qui charge en mémoire d'autres programmes binaires.

La commande est :

. R ABSLDR

★ (réponse de l'ordinateur)

Pour charger et initialiser le programme l'opérateur répond :

FPP . BN , IRSPEC.BN /G

2) Dialogue initial

IRSPEC indique qu'il a été chargé avec succès dans l'ordinateur en inscrivant le message

IRSPEC TITRE :

Ici un commentaire de n'importe quelle longueur peut être tapé : cette information n'est pas gardée en mémoire, elle est utilisée uniquement pour référencer l'expérience qui va avoir lieu. En tapant CTRL/A on sort de cette phase titre et l'ordinateur imprime alors :

NUI = demandant le premier nombre d'onde du spectre à calculer en cm⁻¹ "CR" la question suivante est :

NU2 = on tape alors le dernier nombre d'onde toujours en cm⁻¹ suivi de "CR" ensuite l'ordinateur demande l'intervalle spectral

DELTA NU = le nombre d'intensités à calculer ne devant pas être supérieur à 213, la relation

ensuite le pas d'échantillonnage est demandé, la question est :

DELTAX = ce nombre est en micron soit 5,10 ou 20 correspondant à la valeur affichée sur le spectromètre "CR"

la question suivante est :

NOMBRE DE POINTS : la réponse est le nombre de points à acquérir après le maximum, ce chiffre doit être inférieur à 3968

le message suivant est :

BANDE ? si la réponse est oui taper 0, cette option permet de rentrer en mémoire de l'ordinateur un spectre précédemment enregistré et que l'on a perforé sur bande papier; si la réponse est non on tape N et l'ordinateur demande alors

CALCUL ? la réponse est encore du type oui ou non (O ou N)

- O l'ordinateur calcule à partir de l'interférogramme qu'il a encore en mémoire la zone spectrale demandée précédemment.
- N il commence l'acquisition d'un nouvel interférogramme, il faut donc auparavant avoir préparé l'instrument pour l'expérimentation et connecté le signal analogique ainsi que le trigger de Schmitt.

3) Prise de points

La prise des points commence alors pendant laquelle deux commandes sont permises

COMMANDES	ACTION
CTRL/H	Le programme saute à la phase finale de calcul avec le nombre de points acquis à l'instant de cette interruption.
CTRL/C	Réinitialise le programme à son adresse de départ.

4) Sortie des résultats

L'ordinateur signale la fin des calculs en imprimant les paramètres caractéristiques du spectre comme le montre, ci-dessous , la copie de la bande imprimée lors de l'enregistrement du spectre de la vapeur d'eau.

> MOYENNE =-0.438907E+002 ERREUR ZERO =-0.722891E-004 NOMBRE DE POINTS =+0.300000E+004 INTENSITE MAXIMUM =+0.350664E+003 RESOLUTION EFFECTIVE =+0.471561E+000

- 28 -
Il entre ensuite dans la phase de visualisation.

Nous résumons par le tableau ci-dessous les différentes commandes permises alors : une fois celle-ci exécutée le spectre est à nouveau visualisé; seul l'ordre CTRL/C réinitialise le programme à son adresse de départ.

SORTIE DES RESULTATS

COMMANDES	ACTION	
CTRL/T	Impression sur télétype des fréquences et des intensités correspondantes	
CTRL/B	Perforation du spectre, sous forme binaire, d'un ruban papier	
CTRL/P	Tracé du spectre sur un enregistreur X.Y	
CTRL/R	Transfert le spectre visualisé dans une zone mémoire référence	
CTRL/Q	Calcul des transmissions	
CTRL/L	Calcul des absorbances	
CTRL/C	Réinitialisation du programme	

(BUS) ULLE

- 29 -

CHAPITRE II

MODIFICATION DE L'INTERFEROMETRE POUR L'ETUDE DE MOLECULES A L'ETAT GAZ OU VAPEUR

11.1 - DESCRIPTION DE L'INTERFEROMETRE

11.2 - IMPERATIFS DE CONSTRUCTION

II.2-A Etanchéité

II.2-B Non limitation du faisceau lumineux

II.2-C Vide

II.2-D Chauffage

II.3 - REALISATION

II.3-A Choix du matériau

II.3-B La cuve

II.3-C Les fenêtres

II.3-D Modes d'introduction de l'échantillon

II.3-E Unité de pompage

II.3-F Unité de chauffage

II.4 - LES TESTS

ri sa 🗂 t r

II.4-A Etanchéité

II.4-B Chauffage

II.4-C Enregistrement de spectres

MODIFICATION DE L'INTERFEROMETRE POUR L'ETUDE DE MOLECULES

A L'ETAT GAZ OU VAPEUR

Un grand nombre de molécules minérales et en particulier celles possédant un ou plusieurs atomes lourds ont leur spectre de vibration déplacé dans la région des basses fréquences d'où l'intérêt de notre interféromètre pour certaines classes de molécules.

Notre groupe étant équipé d'un spectromètre Raman à bas taux de lumière parasite permettant d'accéder facilement au domaine de très basse fréquence, il nous a semblé intéressant de spécialiser notre équipement à des études structurales plutôt qu'à des fins analytiques. Or il est essentiel dans ce domaine de comparer les spectres de vibration Raman et infrarouge obtenus dans des états physiques identiques. Il était donc nécessaire de pouvoir étudier la molécule sous forme libre (gaz ou vapeur) en infrarouge lointain.

L'interféromètre mis à notre disposition nous offrait peu de possibilités dans ce cas, rappelons brièvement sa constitution.

11.1 - DESCRIPTION DE L'INTERFEROMETRE

Le spectromètre se compose de deux ensembles : l'un renfermant la partie optique qui seule nous intéresse pour l'instant et l'autre la partie électronique.

La partie optique est elle-même constituée de deux compartiments indépendants communiquant par une fenêtre en TPX (marque déposée pour les polymères de méthylpentène fabriqués par Mitsui & Co. Ltd).

Pour éliminer au maximum l'absorption dûe aux composants de l'atmosphère, les deux compartiments peuvent être mis sous vide et cela indépendamment l'un de l'autre.

- 31 -

Dans le premier compartiment se trouvent la source,l'interféromètre de Michelson avec le chopper, dans l'autre, le détecteur, la platine échantillon et 8 miroirs permettant de réaliser une référence (100%) ou l'étude de la substance en transmission ou réflexion.

Cet ensemble optique est représenté figure (II,1) p.33.

Nous constatons que l'espace réservé à l'échantillon ne permet que l'utilisation de cellules de très court trajet optique (de l'ordre de 10 cm), ce qui s'avère insuffisant si nous nous limitons à l seul passage.

Aussi, avons nous décidé de construire une cuve de 1 m de trajet optique spécialement adaptée à notre spectromètre.

11.2 - IMPERATIFS DE CONSTRUCTION

Les impératifs de construction sont de deux ordres :

- garder à notre spectromètre toutes ses possibilités initiales
- étendre nos études à des produits qui, en Chimie minérale, sont souvent corrosifs et hygroscopiques.

II.2-A Etanchéité

Pour répondre à ce deuxième critère, il est nécessaire de disposer d'une cuve parfaitement étanche, d'autant plus qu'il convient d'éviter toute corrosion des parties optiques ou électriques de l'appareil. En effet les miroirs sont aluminés et traités spécialement pour travailler dans le domaine des basses fréquences et le cablage électrique est important puisqu'ils sont montés sur des moteurs miniatures dont les commandes sont externes. Enfin, le détecteur de Golay doit être particulièrement protégé étant donné sa grande fragilité.



II.2-B Non limitation du faisceau lumineux

Dans l'infrarouge lointain les rayonnements émis sont de faible énergie et le diamètre du faisceau lumineux dans son parcours de la source au détecteur est important (de l'ordre de 6 cm dans notre spectromètre). Nous devions donc prévoir une cuve qui ne limiterait pas ou presque pas ce faisceau afin d'éviter toute perte de signal.

II.2-C Vide

Travailler sous vide est impératif pour deux raisons essentielles : - en I.R. lointain, il est nécessaire d'éliminer le spectre d'absorption intense des composés de l'atmosphère. Or quand on établit un spectre référence et un spectre échantillon pour exploiter le rapport des intensités transmises, il faut que le trajet optique soit identique dans chacun des cas ; le processus expérimental consiste donc à enregistrer une référence avec la cuve maintenue sous vide avant de réaliser le spectre de l'échantillon gazeux.

- la deuxième raison est que nos échantillons ne sont pas forcément gazeux à température ambiante ; il nous faut dans ce cas, mettre la cuve sous vide de manière à pouvoir vaporiser la substance dans certaines conditions de température et de pression, ce qui nous amène au dernier impératif.

II.2-D Chauffage

Pour maintenir la substance à l'état de vapeur pendant l'échantillonnage on doit pouvoir chauffer uniformément et contrôler la température.

Nous allons décrire dans les paragraphes suivants la cuve telle qu'elle a été construite et les appareils de mesure et de contrôle annexes.

11.3 - REALISATION

Nous pouvions concevoir une cuve extérieure à l'interféromètre en ajoutant des miroirs supplémentaires, mais nous avons préféré désolidariser les deux compartiments optiques et monter ceux-ci sur deux glissières, ce qui permet, en respectant l'alignement initial, de travailler avec ou sans cuve. Celle-ci s'intercale entre les deux compartiments.

Nous disposons de plus d'un certain nombre d'accessoires pour l'introduction des échantillons, d'une unité de pompage et d'un système de chauffage avec contrôle de la température.

II.3-A Choix du matériau

Nous avons choisi comme matériau de construction l'acier inoxydable qui présente une bonne conductibilité thermique et une grande résistance à la corrosion. De plus ce métal se travaille avec une grande précision, ce qui était nécessaire pour répondre aux critères d'étanchéité et de vide.

II.3-B La cuve

Le corps de la cuve représentée figure (II,2)p.36 est constitué de deux cylindres de diamètre intérieur de 58 mm réunis par un soufflet métallique destiné à faciliter l'alignement optique lorsque les deux compartiments sont séparés.

Un des deux cyclindres a une longueur de 48 cm, l'autre, sur lequel est soudé le soufflet d'acier inox ou Tombax, est long de 40 cm. Ces deux parties sont réunies par une bride dans laquelle vient s'insérer un joint torique qui assure l'étanchéité. La cuve est elle-même fixée sur les compartiments par des brides identiques sur lesquelles viennent se poser les fenêtres, figure (II,3)p. 37.

Du corps du plus petit partent deux canalisations dont l'une sert à l'introduction de l'échantillon et l'autre au branchement de la ligne de vide. Nous avons aussi aménagé deux orifices pour les sorties de la résistance chauffant la cuve.







II.3-C Les fenêtres

Nous avions le choix entre différents matériaux classiques transparents en infrarouge lointain : quartz, silicium, diamant, polymères de carbures aliphatiques. Le diamant, le silicium, le quartz sont des matériaux présentant une excellente transmission et une bonne résistance aux chocs thermiques ou mécaniques mais nous avons dû les éliminer en raison de leur prix de revient élevé. Nous avons finalement choisi le TPX qui présente une bonne rigidité, résiste assez bien aux agents chimiques et posséde un point de fusion relativement élevé (200°C).

Les fenêtres sont donc constituées par deux disques de 60 mm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur. Elles se fixent aux extrémités de la cuve à l'aide de deux bagues vissées. L'accès se fait à l'intérieur des compartiments de l'interféromètre et permet un nettoyage et un remplacement facile.

II.3-D Modes d'introduction de l'échantillon

L'introduction de l'échantillon s'effectue de la manière suivante : un raccord verre-métal se visse sur le corps principal de la cuve, on y adapte ensuite différents montages en verrerie, permettant, suivant les besoins, l'introduction de poudres, liquides ou gaz.

Pour ces derniers, l'introduction se fait par l'intermédiaire de tubes ou d'ampoules isolés de la cuve par une robinetterie classique comme l'indique la figure (II,4a)p.39.

Les poudres sont placées dans un tube surmonté d'une vis sans fin figure (II,4b)p.40 ce qui nous permet, lorsque le vide est suffisant et la température de sublimation atteinte, d'introduire progressivement le solide dans la cuve à l'aide de la vis.

II.3-E Unité de pompage

Nous utilisons : soit une pompe à palettes pour un vide limite



FIG. II,4a

BUS





moyen de 10^{-2} mm de mercure généralement suffisant, soit une pompe à diffusion d'huile (Edwards high vacuum) permettant d'atteindre un vide limite de 5 10^{-6} mm de mercure.

La lecture du vide peut se faire à l'aide d'un manomètre à mercure pour les pressions supérieures à 5T. Nous avons ensuite interposé entre la sortie de la cuve et la pompe, une jauge (Hasting) reliée à une unité de contrôle RC 200 Coderg pour les pressions variant de 10 mT à 5T. Nous disposons enfin d'une jauge (Penning) sur la pompe à diffusion pour la mesure du vide secondaire.

Un piège à azote liquide, interposé entre la cuve et la pompe, est destiné à améliorer le vide ou à recueillir l'échantillon en fin de manipulation.

Les différents éléments sont reliés entre eux par des tuyaux métalliques flexibles.

L'ensemble réalisé, que nous présentons figure (II,5)p.42, nous offre aussi la possibilité de travailler en vide statique à l'aide de pièges à zéolites grâce à un système by-pass.

II.3-F Unité de chauffage

Le chauffage de la cuve est réalisé par un enroulement en spirale d'une résistance chauffante "Thermocoax" de la Société Philips Industrie. Celui-ci est constitué par un fil conducteur en Nichel-chrome gainé par de la poudre de magnésie enrobée d'acier inoxydable. L'épaisseur totale du conducteur est 2 mm. Nous avons réalisé un enroulement régulier à l'intérieur de la cuve pour avoir une répartition homogène de la température. A chaque extrémité une connection étanche est fixée sur la cuve dans les orifices prévus initialement. Le chauffage est commandé et régulé de façon continue par une sonde en platine reliée à la cuve.



FIG (II,5) Schéma de l'unité de pompage

- J Jauge de vide Hasting
 C Contrôleur de vide
 F Jonction metallique flexible
 M manomètre à mercure
 A Piège à azote liquide
 VM Raccord verre-metal
- Z Pièges a zéolites
- P Pompe à palettes
- V Vannes
- RA rentrée d'air
- D Pompe à diffusion et jauge de vide Penning



Ce mode de chauffage interne était le seul qui nous permette de maintenir les fenêtres à la température désirée et d'éviter ainsi toute redéposition de la substance vaporisée sur les parties froides.

11.4 - LES TESTS

II.4-A Etanchéité

Les tests d'étanchéité ont été les premiers à nous préoccuper. Nous avons d'abord réalisé le vide dans la cuve ainsi que dans les compartiments optiques de l'interféromètre.

Nous avons alors mesuré le vide à l'aide de la jauge J avant et après fermeture de la vanne V_1 et isolation des compartiments de la pompe. C'est de cette manière que nous avons pu remédier à toutes les causes de fuite.

II.4-B Chauffage

La régulation de température permet de maintenir des régimes stationnaires pendant plusieurs heures.

La mesure est faite à l'extérieur de la cuve car la conduction à travers la faible épaisseur de métal ne nous paraît pas être une cause d'erreur significative par rapport aux difficultés d'homogénéisation au sein du gaz sous de faibles pressions. En fait ce problème s'est avéré peu important par la suite puisque l'enregistrement d'un spectre nécessite des pressions de l'ordre de plusieurs centimètres de mercure.

Nous avons néanmoins déplacé une deuxième sonde au platine en différents points de la cuve, ce qui nous a permis de constater une distribution homogène de la température.

II.4-C Enregistrement de spectres

Il nous a semblé que le meilleur moyen de tester la fiabilité de notre installation était d'enregistrer les spectres d'absorption de molécules connues et référencées. Nous avons commencé par celui de la vapeur d'eau bien que l'apport de la cuve n'y soit pas indispensable étant donnée la présence dans l'atmosphère de cette molécule. Cependant cet essai nous permet de vérifier l'étalonnage de notre spectromètre ainsi modifié.

Les normes d'étalonnage de l'I.U.P.A.C. (25) donnent pour la région 300-180 cm⁻¹ 20 raies que nous avons observées sur le spectre reproduit figure (II,6)p. 45.

SPECTRE DE ROTATION DE LA VAPEUR D'EAU			
	Fréquences (cm ⁻¹)		
Référence I.U.P.A.C.	Etalons	Observées	
•			
n 8	298,4	298,4	
9	289,4	289,6	
10	282,13	282,2	
11	280,30	280,4	
12	278,3	278,4	
13	276,14	276,2	
14	266,23	266,4	
15	253,86	253,8	
16	247,90	247,8	
17	245,54	245,4	
18	227,80	227,6	
19	223,71	223,8	
20	221,68	221,8	
21	212,56	212,6	
, 22	208,47	208,6	
23	202,70	202,8	
24	197,53	197,6	
25	194,38	194,4	
26	188,15	188,2	
27	183,48	183,4	
28	181,39	181,4	





Il est nécessaire d'éviter toutes traces de vapeur d'eau sur les autres spectres aussi convient-il de sécher au maximum les échantillons avant leur introduction dans la cuve.

2) Ammoniac

Cette molécule a déjà été étudiée par de nombreux auteurs puisqu'elle est un exemple classique de molécule non rigide (13,32).

Elle nous a paru de plus intéressante pour tester le comportement de notre installation vis-à-vis des gaz corrosifs.

Nous avons enregistré le spectre dans la région 180-75 cm⁻¹, les conditions expérimentales sont les suivantes :

- pression dans la cuve:6 cm de mercure

- température ambiante
- séparatrice utilisée:12 µ
- intervalle d'échantillonnage:10 µ
- nombre de points acquis:3500

Les deux dernières conditions entraînent une résolution effective de 0,4 cm^{-1} .

Nous reproduisons figure (II,7) p.47, le spectre obtenu. Nous observons bien une série de raies intenses régulièrement espacées et dédoublées du fait de la rotation inversion de l'ammoniac.

Les raies pointées à 98,5 et 100 cm⁻¹ correspondent à la transition $J = 5 \leftarrow 4$ d'après **D**OWLING (13).

Les autres raies observées sont 118-119,5 cm⁻¹, 138-139 cm⁻¹, 157-158 cm⁻¹, 177-179,5 cm⁻¹ qui correspondent respectivement aux transitions J = 6 + 5, J = 7 + 6, J = 8 + 7 et J = 9 + 8

- 46 -



3) Chlorure de nitrosyle

Nous avons étudié ensuite le chlorure de nitrosyle également corrosif et facilement décomposable par l'eau.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- pression:25 cm de mercure

- température ambiante

- résolution effective: 0,4 cm^{-1}

- spectre calculé entre 140- 95 cm^{-1}

La figure (II,8) p.49 reproduit le spectre enregistré. Les raies du spectre de rotation pure apparaissant à 96 - 109,5 - 123 et 136 cm⁻¹ sont en bon accord avec la littérature (14).

Nous ne voyons pas apparaître dans cette région les raies de la vapeur d'eau dont l'intensité est au plus de l'ordre du bruit de fond. L'écart constant entre 2 raies est de 13 cm⁻¹ soit une constante rotationnelle B = 6,5 cm⁻¹. Ce résultat est en bon accord avec les mesures effectuées antérieurement (29,6).

4) Tétrachlorure de sicilium

La dernière molécule test est SiCl4, liquide incolore dont le point d'ébullition est 60°C. Là encore il s'agit d'un composé très hygroscopique et particulièrement corrosif.

Nous avons introduit SiCl4 à l'état gaz dans la cuve préalablement chauffée et sous vide pour atteindre une pression de 30 cm.

Cette molécule tétraédrique de poids moléculaire élevé présente deux raies en infrarouge dont l'une est déplacée vers les basses fréquences. Celle-ci, caractéristique du mode v4 triplement dégénéré a été observée

- 48 -





récemment à l'état gaz en IR par SOECKLI-EVANS H. (37) à 221 cm⁻¹. Nous confirmons ce résultat comme le montre le spectre de la figure (II, 9) p.50.

A l'issue de ces différents tests nous pouvons conclure au bon fonctionnement de notre interféromètre équipé à présent pour l'étude de molécules à l'état vapeur, nous avons donc entrepris l'étude vibrationnelle du B-trichloroborazène.

- 51 -

CHAPITRE III

ETUDE VIBRATIONNELLE DU B-TRICHLOROBORAZENE

III.1 - ETUDE VIBRATIONNELLE EXPERIMENTALE

III.1-A Spectrométrie Raman

III.1-B Spectrométrie infrarouge

III.1-C Résultats

111.2 - ANALYSE DES TRAVAUX ANTERIEURS

III.2-A Résultats expérimentaux antérieurs

III.2-B Attributions proposées

III.2-C Discussion

111.3 - ATTRIBUTION PROPOSEE

III.4 - CALCUL A PRIORI

III.4-A Principe

III.4-B Construction de la matrice G

III.4-C Construction de la matrice F

III.4-D Choix des constantes de force

III.4-E Fréquences calculées

ETUDE VIBRATIONNELLE DU B-TRICHLOROBORAZENE

Nous avons choisi d'étudier le B-trichloroborazène composé qui s'intègre dans un des thèmes de recherche du Laboratoire de Chimie Minérale I de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, à savoir l'étude des oligomères et polymères minéraux.

Le B-trichloroborazène est un intermèdiaire très réactif qui peut servir en vue de l'obtention de composés nouveaux à liaison B-N. Or, si les spectrométries Raman et infrarouge peuvent être d'un grand apport dans l'analyse et la caractérisation de ces dérivés, il est important de connaître le plus complètement possible les produits de départ. Nous avons donc entrepris l'étude vibrationnelle du B-trichloroborazène.

111.1 ETUDE VIBRATIONNELLE EXPERIMENTALE

Les échantillons ont été préparés et analysés selon les méthodes décrites par J.M. DEVYNCK (12). Le B-trichloroborazène est un composé solide constitué par de longues aiguilles transparentes, son point de fusion est 84°C (4). Nous l'avons conservé en atmosphère exempte d'humidité.

111.1-A Spectrométrie Raman

Nous avons enregistré tous les spectres Raman à l'aide d'un spectromètre à triple monochromateur T 800 "Coderg". Les sources excitatrices sont d'une part, un laser Argon "Spectra Physics" dont nous avons utilisé la raie d'émission à 5 145 Å et un Krypton de la même marque dont nous avons employé la raie à 6 471 Å.

<u>1) Etat solide</u>

Pour l'enregistrement des spectres à température ambiante, nous avons utilisé la platine Coderg du T 800, l'échantillon étant placé dans un tube Pyrex scellé de 6 mm de diamètre.

Nous reproduisons figure (III,1) p.55 le spectre de basse fréquence et figure (III,1 bis) p.56 les zones où apparaissent les raies les plus intenses.

2) Etat liquide

Le point de fusion du B-trichloroborazène est 84°C.

Nous avons en réalité travaillé à une température de 100°C. Pour amener l'échantillon à l'état liquide, nous disposons d'un four dans lequel vient s'insérer le tube scellé contenant l'échantillon. Une sonde au platine, placée au contact du tube, commande un relai galvanomètrique qui agit selon la température désirée sur une résistance chauffante. La régulation ainsi obtenue entraine une précision sur la température de l'échantillon de plus ou moins un degré.

Nous avons pu mettre en évidence 14 raies dont 7 d'intensité très faible. La mesure des taux de dépolarisation fait apparaitre trois raies polarisées situées à 3 440, 860, 357 cm⁻¹.

Le spectre obtenu est reproduit figure (III,2) p.57.

3) Etat vapeur

Pour l'étude de la molécule à l'état vapeur, nous disposons d'un autre four constitué par un cylindre en cuivre percé de quatre orifices circulaires latéraux pour permettre le passage des faisceaux excitateurs et







diffusé. La cellule est constituée par un ballon en quartz, dans lequel on introduit le solide, le col du ballon est scellé sous vide. La montée en température et la régulation se font comme indiqué précédemment.

La manipulation est conduite de la manière suivante :

le spectromètre est positionné sur une raie connue du composé (par exemple 356 cm⁻¹) et la température est élevée progressivement jusqu'au moment où un signal est détecté. En fait, il s'est avéré que la température à atteindre pour observer le spectre est très proche de la température de décomposition du composé, aussi pour obtenir l'enregistrement complet du spectre de diffusion (0 - 3500 cm⁻¹) nous avons dû procéder en plusieurs étapes, ce qui implique de changer à chaque fois l'échantillon et de reprendre tous les réglages.

Sur le spectre reproduit figure (III,3) p.59, nous pouvons observer 9 raies dans le domaine inférieur à 500 cm⁻¹. Le massif à 162 cm⁻¹ présente une structure complexe. L'analyse du contour de bande développée au chapitre IV a permis de mettre en évidence la quasi dégénérescence des modes v_{17} (E') à 168 cm⁻¹ et v_{19} (E") à 150 cm⁻¹, voir figure (IV,4) p.116, les épaulements indiqués dans le tableau (III,1) p.69 à 135, 145, 170 cm⁻¹ non visibles sur la figure (III,3) p.59 ont été mis en évidence lors de cette analyse.

III.1-B Spectrométrie infrarouge

Pour l'étude dans l'infrarouge moyen plusieurs spectromètres ont été utilisés dans cette expérimentation, nous en donnerons ultérieurement la précision. En infrarouge lointain (FIR) nous avons mesuré les spectres au moyen de notre interféromètre Coderg.

Les échantillonnages ont été évidemment, différents suivant les états physiques de la molécule et le domaine spectral à étudier.

- 58 -







1) Etat solide

En infrarouge moyen, nous utilisons une cellule classique munie de fenêtres en AgCl. Le solide est mis en suspension dans le nujol ou dans le fluorolube de manière à couvrir la région (4000 - 400 cm⁻¹). Les spectres sont reproduits figures (III,4,5)p.60,61. Nous avons marqué d'un astérisque les bandes d'absorption dues aux supports.

En infrarouge lointain, nous avons travaillé avec une cellule du même type équipéecette fois de fenêtres en polyéthylène. La zone 250 - 80 cm⁻¹ a été étudiée avec la séparatrice de 6 μ , nous avons ainsi pointé deux raies dont une éclatée en deux composantes respectivement à 117 et 170 - 178 cm⁻¹, figure (III, 6).



- 62 -



2) Etat liquide

Les spectres de la molécule en solution dans le tétrachlorure de carbone ou dans le sulfure de carbone ont été mesurés à l'aide d'une cellule à épaisseur variable, à fenêtres de NaCl. Les spectres de ces solutions sont reproduits figures(III,7,8)p.63,64. Nous avons fait paraître en pointillé les spectres des solvants.

Pour l'étude de la zone 600 - 250 cm⁻¹, nous avons équipé la cellule précédente de fenêtres en polyéthylène. Le spectre obtenu est reproduit ci-dessous (figure III, 9) seule la raie à 375 cm⁻¹ est imputable au B-Trichloroborazène, les autres raies sont celles du solvant CCl₄.



Figure (III, 9)


En interféromètrie, nous avons choisi comme solvant le benzène ou le cyclohéxane moins absorbants dans cette région.

Cependant l'échantillonnage pose un problème puisque l'on doit travailler sous vide et aucune cellule du commerce ne s'est révélée étanche durant le temps d'acquisition d'un spectre.

3) Etat vapeur

En infrarouge moyen, nous avons utilisé une cellule à gaz du commerce de 10 cm de trajet optique. Une très faible quantité de solide est introduite dans le corps de la cellule et une température de 50°C obtenue au moyen d'un cordon chauffant est suffisante pour obtenir le spectre de la figure (III, 10) p. 66.

On peut d'ailleurs y remarquer la présence dans la région (3 000 - 2 800 cm⁻¹) du spectre de rotation du chlorure d'hydrogène preuve de la décomposition partielle du B-Trichloroborazène dès cette température.

Dans le domaine (600 - 300 cm⁻¹), nous avons utilisé un Perkin Elmer 180 du service de la DRA SMIRMA à SACLAY. Pour obtenir le spectre reproduit figure (III,11), nous avons porté la cuve à une température de 150°C.



Figure(III, 11)

Spectre d'absorption de B3 Cl3 N3 H3 à l'état gaz.

A cette température, là encore nous obtenons entre 200 et 50 cm⁻¹ le spectre de rotation pure du chlorure d'hydrogène.

Cette décomposition nous a d'ailleurs posé de gros problèmes dans l'enregistrement des spectres en interféromètrie.

En effet, quelle que soit la température où l'on portait la cuve de l'interféromètre, le B-Trichloroborazène se décomposait pendant le temps d'enregistrement du spectre.

Nous avons après beaucoup d'essais, conclu que la faible pression constante dans la cuve favorisait cette décomposition.

Nous avons donc rempli la cuve d'un gaz inerte (azote par exemple) et introduit le B-Trichloroborazène après un très léger chauffage (30°C) le spectre obtenu est reproduit figure (III, 12), on peut y observer une raie très fine à 170 cm⁻¹.



	GAZ	: LI	QUIDE	1	i SOLIDE			
R	: IR	; R	I IR	1	R	* Nujol	IR	Fluorolu
3475 mF	≭ 3475 F	t	8	t		2		
	:	1	1	1				-
	1	: P 3440 mF	: 3440 F	1		: 3440		,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,
	1	: 3435 ep	T	:		1		
	1	t :	:	1	3421 ep	:		
	:	t :	1	3	3415 tF	: 3410		3415 F
	:	•	:	:		: 2710		2750 f
	2	:	2	:		: 2580		2560 f
	: 2335 m	: 1	1	1		t		
	: 2325 m	1 1	r	1		: 2310		
	I	1 1	1	t		: 2080		2080 f
	1	1 1	1	:		: 1890		1890 r
	1 1590 m	1 1	-	1	1595 tf	: 1590 m		
	* 1575 m	: 1	1	:		1		
	. 1400 ()	1 1112 1	1460 ep	:		1		
	• • 1388 F	: 1440 f :	1440 F	:		t		1435 ti
	: 1900 F	1 1760.0	1375 m	3		:		1375
	1342 m	1 1302 f :		:	1350 f	:		
		. 1	1335 m	:		i 1335 f		1335
	: 1233 m	1 1		:		:		
		: 1129 f :		:	1155 f	:		
	• • 1034 F	; 1075 f	1040 ep	:	1055 f	: 1045 F		1045 tF
860 F			1035 m	:	0	: 1030 F		1030 tF
	1 794 m			:	852 F	1		
	1			*		:		
	: 747 m	1 1	740 f			t 755 m		
	: 728 ep	1 .	,	:		: 745 m		
	: 715 F	: :	710 F			1		
	•	. 675	/10 /	•		1 705 F		
	1 670 f	· · · · ·		:		2		
	1 660 £		655 6-	•		:		
	1		645 fm		679 6	: 660 fm		
	1	1 1	04) IM	•	030 1	: 650		
470 tf	:	1 1		:		1 565		
392 tf	: 375 m	1 374 m 1	375		380 m	;		
3 56 f	:	: P 357 tF ;			357 tF	• 550 = 570		
314 £	:	1 1			315			
	:	: 295 f :)_)	•		
272 f	:	1 I		:		. 270		
230 tf	:	1 I		1		. 270		
187 tf	:	: :		1		178		
170 ep	: 170	: 168 F :			171 F	170		
	1	1 1		:	165	1		
162 tF 145 ep	1	1 1				1		
135 ep	1	1 150 m 1		:	154 <u>m</u>	1		
105	1	1 11		:		: 117		
- • •	•	105 f ;		t	110 f	1		
	1	т т		1	72	: 72		
	1	• • •		1	68	:		
	:	· ·		*	60	: 56		
	t	· ·		1 .	52	1		~
	•	•		1	45	: 44	2	Cours .
	5	1 .					1	- <u>800 va</u>

III.1-C Résulters

Nous reportons dans le tableau (III, 1)p.69 les fréquences que nous avons observées tant en spectrométrie de diffusion qu'en spectrométrie d'absorption.

Nous n'avons pas fait figurer les intensités des raies observées en FIR , car il est difficile d'établir des comparaisons de transmission valables quand les conditions expérimentales sont différentes.

111.2 - ANALYSE DES TRAVAUX ANTERIEURS

Avant de commencer l'analyse des travaux antérieurs, il convient de rappeler les résultats du dénombrement des modes de vibration attendus pour l'édifice B₃ Cl₃ N₃ H₃.

Dans l'hypothèse d'une structure plane et symétrique du B-Trichloroborazène que COURSEN et HOARD (9) par l'analyse aux rayons X et COFFIN et BAUER (7) par diffraction électronique ont confirmée, la molécule possède la symétrie du groupe D_{3h}.



Les 30 modes de vibration se décomposent en :

 $4A_1' + 3A_2' + 3A_2'' + 7E' + 3E''$

dont 14 sont actifs en Raman : 4A1 + 7E' + 3E" : 3A" + 7E' 10 en I.R.

bien que l'étude de la molécule à l'état solide ne nous intéresse pas directement, l'éclatement de certaines raies peut guider le choix au cours d'une attribution.

COURSEN et HOARD (9) ont déterminé le groupe d'espace Pnma $\binom{16}{2h}$ D'autre part le groupe de site est C_s et la maille contient 4 motifs. La méthode du site d'HALFORD (18) conduit à la corrélation suivante.



Tableau (III, 2)

Nous pouvons donc attendre :

60 modes internes actifs en Raman

51 modes internes actifs en I R

- 12 modes externes (6 translations et 6 librations) actifs en Raman
- 6 modes externes (2 translations et 4 librations) actifs en I R

et, nous pouvons remarquer que, les raies d'espèces A'_1 et E' éclatent en deux composantes infrarouges et deux composantes Raman, et les raies d'espèces A''_2 et E' en deux composantes Raman et une infrarouge.

III.2-A Résultats expérimentaux antérieurs

Les spectres infrarouges et Raman du B-Trichloroborazène ont été enregistrés et étudiés par différents auteurs, citons dans l'ordre chronologique :

	AUTEURS	ANNEE	REFERENCE
[1]	WATANABE et Col.	1960	43
[2]	BUTCHER et Col.	1962	5
[3]	HESTER et Col.	1966	20
[4]	DAVIES et Col.	1966	11
[5]	HULER	1969	22
[6]	BLICK et Col.	1971	2

Dans le tableau ci-dessous, nous indiquons sous quels états physiques de la molécule les spectres ont été enregistrés et qu'elles ont été les techniques utilisées par ces auteurs.

Tableau (III. 3)

-		SOLIDE		S	OLUTIO	N		GAZ	
	R	IR	FIR	R	IR	FIR	R	IR	FIR
[1]					+				
[2]					+				
[3]	+			+					
[4]						+			
[5]								+	
[6]	+	+			+				

Nous pouvons donc constater, qu'aucun de ces auteurs n'a pu réaliser une comparaison des spectres I.R. et Raman obtenus sous des états physiques identiques de la molécule. Une exception toutefois pour *BLICK* qui a réalisé l'enregistrement du B-Trichloroborazène à l'état solide à la fois en infrarouge et Raman.

Nous reportons dans le tableau (III, 4) p.74, les fréquences mesurées et l'intensité des raies que ces différents auteurs ont indiquées dans leur publication.

III.2-B Attributions proposées

Une attribution partielle ou complète a été proposée par certains de ces auteurs, nous la faisons figurer dans le tableau (III, 5) p.75 avec les fréquences calculées éventuellement.

Les fréquences marquées entre parenthèses à 117 et 170 cm⁻¹ n'ont pas été observées directement par les auteurs eux-mêmes, mais ils pensent que ces raies observées par[4]peuvent être une "bonne sélection" pour v_{10} et v_{17} .

Les critères utilisés pour arriver à ces attributions sont les suivants :

- L'étude des dérivés isototopiques : [6]

- Le calcul a priori des fréquences de vibrations :[1], [3] et [6]

- L'étude des contours de bandes : [5]

De plus, ces auteurs se basent également sur l'étude vibrationnelle déjà réalisée du borazène (10), (31), (17). Ainsi *BLICK* attribue la raie observée à 1350 cm⁻¹ à v_2 (A₁') et non à une E" car dit-il "en comparaison avec le calcul obtenu sur le borazène, cette fréquence est trop élevée pour être attribuée à un mode E" de même "en comparaison avec le calcul obtenu sur le borazène les trois Aⁿ₂ vibrations actives en infrarouge doivent être observées en dessous de 1000 cm⁻¹".

ETUDE VIBRATIONNELLE DU B-TRICHLOROBORAZENE REALISEE ANTERIEUREMENT

1 511		. r.						
			• [2] • P Sol		• [2]	: [0] :	[6] TR 6-1	
· IR LIQ :				• IN DIQ			IR 501	: IR L1q
1		2	I	3		1 T		: 3506 mF
	• h h f	: 	1	\$: 3478 F	1 i	• •	2
3442 F 1	3440	:)442 F		1	2	1 1 1 1	3445 mF	2
1280 6				1	1	: 3412 .»° :		1
2015 f			•			1 1		:
2773 f								1
2725 f								1
2554 5			•		•			
2404 f			•	•	*	••••		
			I		I	••••	2310 £	• 2300 f
2062 f :		•	1	:	:	••••		. 2900 1
1887 f :		t	1	1	1	1 1	1886 tf	• 1898 tf
1792 f :		:	2	1	1	t 1		: 1795 tf
1773 f :		:	:	:	1	1 1	1773 tf	:
1613 f :	:	1 .	1	:	1	1 1	1606 tf	:
1	:	:	2	t 1	: 1462 tF	: :		: 1467 ep
1452 epF:	1453	:	:	1	:	1 1	1456 en	•
1442 F :	1443	•	1	2	• •	: 1445 f :	1443 tF	: 1441 tF
1376 m :	:	:	1	:	: 1385 F	: :	1375 fm	: 1375 m
	1368	1	1	:	: 1365 ep	: :		1
	1		:	:	:	: 1350 f :		1
1335 m :	1332	:	r	t	1332 m		1334 m	: 1334 m
1250 epf:	1	i :	T	1	: 1260 ep	: :	1250 ep	2
1217 m :	:	:	:	:	: 1228 f	: 1214 fm :	1216 fm	: 1217 îm
1143 f :	1	r :	:	2	2	: 1		:
1117 f :	1	E i	ŧ	1	1	: 1122 fm :	1117 tf	:
1093 f :	:	• _:	1	1	1		1094 tf	t - 1
1044 epf:	1041	: ;	1	8	:	1 . I	1044 tf	:
1037 epf:	:	1	:	1	: 1036 ep	: :	1039 ep	: 1038 ep
1032 mf :	1034 :	:	:	:	: 1032 F	: :	1032 mF	: 1031 F
1	:	1	:	:	: 870 m	: :		1
1	1	865 F	: 858 m	I	1 865	: 860 F :		:
	700	F	:	8	: 822 f	: 817 f :		:
750 856	790		1	1	:	: t	791 tf	:
	757 1	5	:	1	: 753 m	; ;	751 ep	: 750 ep
	730		1	1		1 1	743 E	: 741 mF
,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	/ 50			T .	1 727 ep	; ;	7 29 e p	: 726 fm
		•	•	•	716 F	т 1		8
706 mF 1	709	- t	-	•	• • • • •	· ·		•
654 epf,	653	- 1	- F	1	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	· 1	706 F 656 ed	: 704 mF 652 ep
647 m ;	646		-	1	645 f	640 f	648 m	* 644 f
	1	: 375 ₽ :	8	: 373 tF	- 277 CI	• I • I • I	7 76 -	1
	1		I	1	1 372.5 f	•)/0 m :	370 F	: 371 m
	:		r i	1	369 +	• •		T
÷ 1		360 f a	358 F	•	1	- 1 1 358 + F -		1
*	1	1	•	r :	I			T
:	:		۱ ⁻ ۱	1		- 1		1 274
:	:	1	: 1	170 F				: 181 m
1	1	1	· •	· · ·	1	-	172 tf	: 172 F
1	1	1	1	117 f			140 tī	: 147 tf
						· t		1

Tableau (III, 4)

BUS

		([1]		[3]		[4]	្រ)	[6	[
		FREQ CALC.	UENCES OBS.	FRE CALC. CA	EQUEN	CES OBS.	FREQ. OBS.	FREQ. OBS.	FREQUE CALC.	NCES OBS.
A¦ R	ν ₁ ν ₂ ν ₃ ν ₄	3433 1348 844 347		3440 3 1348 1 842 347	440 250 842 316	3442 865 360			3445 1329 854 345	3412 1350 860 358
A"2 IR	い8 い9 い10	1492 755 118	1217 706				117	716 372 (117)	711 650 87	706 648 (117)
E' IR-R	 ν11 ν12 ν13 ν14 ν15 ν16 ν17 	3433 1643 1380 1041 774 368 106	3430 1613 1442 1033 741 326				373 170	3478 1462 1384 1032 753 39 7 (170)	3443 1446 1321 1033 748 371 173	3445 1443 1334 1032 743 376 172
E" R	۷18 ۱۹ ۷20	1196 825 144							804 639 150	817 640 148

. .

TABLEAU III. 5

FREQUENCES OBSERVEES ET CALCULEES DES MODES FONDAMENTAUX DU B-TRICHLOROBORAZENE

(cm-1) : REPORTS BIBLIOGRAPHIQUES

 $\left(\frac{\partial HS}{\partial LE}\right)$

III.2-C Discussion

Nous nous proposons, dans ce paragraphe, de voir de quelle façon l'on peut se baser sur les différents critères précités.

1) Etude vibrationnelle du borazène

Le borazène a été étudié par de nombreux auteurs et le B-Trichloroborazène étant un dérivé de ce dernier, nous devons retrouver les fréquences de vibration spécifiques du cycle bore-azote. La dernière étude vibrationnelle du borazène a été réalisée par NIEDENZU (31) et l'analyse en coordonnées normales par BLICK (1).

Mais, comme l'a montré HULER (22), la règle du produit de fréquences de *TELLER* et *REDLICH* appliquée à (HBNH)₃ et (HBND)₃ d'une part et à (HBNH)₃ et (DBNH)₃ d'autre part, indique clairement qu'une fréquence au moins de l'espèce E'' est mal attribuée.

Donc avant de pouvoir se baser sur l'étude vibrationnelle du borazène, il faudrait réaliser une révision de l'attribution de certaines vibrations fondamentales, particulièrement de la classe E".

Nous avons d'ailleurs repris ces méthodes théoriques pour tenter de clarifier les attributions jusqu'alors proposées pour (B Cl NH)3.

2) Règle du produit de fréquences de TELLER et REDLICH

Dans une molécule AX_n où un certain nombre d'atomes X sont substitués par des isotopes Y, seul les changements de masse interviennent, la fonction potentielle reste inchangée puisque les constantes de forces interatomiques sont indépendantes des substitutions isotopiques.

Le produit des racines de l'équation séculaire de WILSON (30) est égal au produit des déterminants des matrices G (matrice inverse de la matrice énergie potentielle) et F (matrice des constantes de force) comme $|F_X| = |F_Y|$ nous pouvons écrire :

$$\frac{\lambda^{\mathbf{X}} \cdot \lambda^{\mathbf{X}} \cdots \lambda^{\mathbf{X}}}{1 \quad 2 \qquad \mathbf{k}} = \frac{\left|\mathbf{G}_{\mathbf{X}}\right|}{\left|\mathbf{G}_{\mathbf{Y}}\right|} = \begin{pmatrix} \mathbf{X} & \cdots & \mathbf{X} \\ \mathbf{U} & \mathbf{U} & \mathbf{U} \\ 1 & \mathbf{U} & \mathbf{U} \\ \mathbf{V} & \mathbf{U} \\ \mathbf{V} & \mathbf{U} \\ \mathbf{V} & \mathbf{U} \\ \mathbf{V} & \mathbf{U} \end{pmatrix}$$

TELLER et REDLICH (34) ont explicité ce rapport suivant l'équation $\frac{1}{1} = 1$ $\frac{1}{k} = \left(\frac{M_{AX_n}}{M_{AY_n}}\right)^{t} \left(\frac{I_x^X}{I_y^Y}\right)^{r_x} \left(\frac{I_y^X}{I_y^Y}\right)^{r_y} \left(\frac{I_z^X}{I_z^Y}\right)^{r_z} \left(\frac{m_y}{m_x}\right)^{n_x^Y}$ $\frac{1}{1} = 1$

où M_{AX_n} et M_{AY_n} représentent respectivement les masses atomiques de AX_n et AY_n

 $I_x^X I_y^X I_z^X$, $I_x^Y I_y^Y I_z^Y$ les moments d'inerties principaux

t, r_x , r_y , r_z , valent 1 ou 0 suivant l'existence d'une composante du vecteur translation ou du vecteur rotation de la molécule dans la représentation irréductible γ considérée.

k est le nombre de vibrations normales appartenant à cette représentation Y n^{γ}_{X} est le nombre de vibrations où interviennent seulement les atomes X m_{X} et m_y sont les masses de l'atome X et de son isotope Y.

$$\frac{\frac{k}{1-v_{1}}}{\frac{1-v_{1}}{\frac{1$$

Or, cette relation n'est pas satisfaîte exactement expérimentalement puisqu'elle a été déduite par approximation harmonique.

Les fréquences mesurées sont toujours plus basses que les fréquences harmoniques donc si Y est l'isotope le plus lourd, le rapport dynamique $\frac{\pi}{i}v^{\mathbf{x}}$ doit être inférieur au rapport cinématique. $\frac{\pi}{i}v^{\mathbf{y}}$

De plus, si une classe contient certaines fréquences fondementales très différentes des autres, par exemple des "hautes fréquences" (HF) telles que $\nu(OH)$, $\nu(NH)$, $\nu(CH)$ ou des basses fréquences (BF), on peut obtenir au lieu d'une seule relation entre les fréquences deux ou trois relations.

Si nous adoptons l'attribution proposée par BLICK (2) pour les fréquences fondamentales d'espèces E' de (B Cl N H)₃ et (B Cl N D)₃ en séparant la ν (N H) située à 3446 cm⁻¹ pour (B Cl N H)₃ et à 2594 cm⁻¹ pour (B Cl N D)₃ on obtient :

	Nombre de fréquences	Valeurs dynamiques	Valeurs cinématiques
Classe E'	1 H.F.	1.34	1.40
,	6 B.F.	1.43	1.40
	classe entière 7	1.92	1.98

- 78 -

On peut donc observer que pour les basses fréquences, le rapport dynamique est supérieur au rapport cinématique ce qui laisse supposer qu'une au moins de ces fréquences est mal attribuée.

Nous n'avons pas pu faire le calcul pour les autres classes en raison de l'absence de certaines fréquences dans l'attribution proposée.

3) Etude des contours de bandes

La molécule du B-Trichloroborazène est une molécule toupie symétrique. Deux de ces moments principaux d'inertie sont égaux.

 $I_A = I_B = 618.6831$ A.M.U. $(\mathring{A})^2$ $I_C = 1237.3661$ A.M.U. $(\mathring{A})^2$

(ces deux valeurs sont calculées par le programme Inertie (39) et nous joignons en annexe les paramètres d'entrée de ce programme ainsi que les autres sorties : coordonnées cartésiennes, constantes rotationnelles, paramètres d'asymétrie).

Dans cette classe de rotateur les vibrations peuvent être séparées en deux types : vibrations parallèles, pour lesquelles le moment dipolaire oscille parallèlement à l'axe de la molécule et vibrations perpendiculaires où le mouvement se fait dans la direction perpendiculaire à cet axe de plus haute symètrie.

Comme les règles de sélection sont différentes pour ces deux types de bandes, leurs contours seront différents et leur étude peut apporter une aide certaine à l'attribution.

C'est ainsi que HULER (22) attribue à l'espèce A₂ la raie à 372 cm⁻¹ en se basant sur la structure PQR de la bande, mais sans avoir calculé le contour par méthode analytique (38) ou numérique (26). Puisqu'il s'agit d'une branche de type parallèle, ce mode doit en effet présenter une structure PQR mais d'après les contours de bandes calculés par UEDA et SHIMANOUCHI (41) la branche Q centrale devrait être beaucoup plus intense.

En réalité UEDA calcule les contours de bandes de 40 rotateurs asymétriques.

Il utilise les paramètres :

$$x = \frac{2C}{B}$$
$$y = 1 - \frac{C}{A} - \frac{C}{B}$$

ou A, B, C, sont les constantes rotationnelles de la molécule, avec x variant de 1,025 à 1,975 et y variant de 0 à 0,95.

Pour le B-Trichloroborazène x = 1, y = 0, nous sommes donc à une limite d'utilisation du travail de *UEDA*, nous pensons cependant au regard du contour reproduit pour x = 1,025 et y = 0 que l'argumentation de *HULER* ne peut être retenue et nous présentons au chapitre IV une analyse complète.

4) Calcul a priori

Pour certains auteurs, le calcul a priori des fréquences est le support essentiel de leur attribution. En fait, nous pensons que si la connaissance de ces fréquences peut donner une certaine idée de l'attribution, il faut être conscient du danger que constitue cette référence utilisée seule, aussi il nous paraît logique de proposer maintenant notre attribution qui sera en partie justifiée par le calcul détaillé au paragraphe 111.4.

- 80 -

111.3 - ATTRIBUTION PROPOSEE

Espèce A

Aucune difficulté ne réside dans l'attribution de trois de ces quatre modes totalement symétriques, puisque le spectre Raman en phase liquide présente trois raies intenses et polarisées à 3440 cm⁻¹, 860 cm⁻¹ et 357 cm⁻¹.

La quatrième raie peut être choisie parmi celles observées en phase liquide à 1362 ou 1129 cm⁻¹.

Espèce A"

Les trois raies attendues sont actives uniquement en infrarouge. Elles sont en général d'intensité forte ou moyenne. D'autre part, ces espèces unidimentionnelles doivent être observées sous forme d'une seule composante à l'état solide. En tenant compte de ces critères, nous choisissons les nombres d'onde à 1460 ou 1388 cm⁻¹, 715 cm⁻¹ et 117 cm⁻¹.

Espèce E'

Ces modes sont actifs à la fois en Raman et en infrarouge et éclatent cette fois dans la phase solide en deux composantes Raman et deux composantes IR. C'est le cas des raies suivantes:

PHASE	GAZ	LÍQUIDE OU SOLUTION	SOLIDE
R	3475	3440	3421 - 3415
IR	3475	3440	3440 - 3415
R	_	1440	-
IR	1460	1440	1435 très large
R	-	1035	1055
IR	1034	1035	1030 - 104 5
R	-	374	380
IR	375	375	370 large
R	170	168	171 - 1 69
IR	170	170	178 - 170

En spectrométrie Raman à l'état gaz, les bandes E' sont généralement faibles ce qui pourrait expliquer que l'on ne les observe pas toutes dans cet état, déjà difficile à atteindre par cette technique. Ainsi par exemple, les raies à 1440 et 1035 cm⁻¹ qui sont déjà de faible intensité en phase liquide, n'apparaissent pas à l'état vapeur.

Pour la raie à 374 cm⁻¹ d'intensité moyenne en phase liquide, elle peut être masquée à l'état gaz par la raie intense A_1 à 356 cm⁻¹ qui présente d'ailleurs une certaine dissymétrie du côté des hautes fréquences.

Nous observons dans le spectre I R gaz un massif d'intensité moyenne à (1590 - 1575) cm⁻¹ que nous retrouvons à l'état solide. En solution, nous pensons que la forte absorption dans cette région des solvants utilisés (CS₂) et (CCl₄) nous masque cette bande.

Comme elle est observée sur le spectre Raman, nous l'attribuerons pour l'instant à une E', nous verrons plus loin une autre possibilité.

De la même manière, la raie située à 747 cm⁻¹ bien que non observée cette fois sur les spectres Raman, sera elle aussi attribuée à une E' puisque l'on constate l'apparition de deux composantes en IR solide (755, 745 cm⁻¹).

Espèce E"

Ce mode est actif uniquement en Raman. La raie située à 150 cm⁻¹ en phase liquide n'a pas de contrepartie dans le spectre infrarouge. En phase gaz, elle se trouve dans le massif (135 - 162 cm⁻¹) totalement dissymètrique dans la région des basses fréquences. D'autre part, la raie à 105 cm⁻¹ se trouve dans tous les spectres Raman (solide, liquide, gaz).

Ces différentes considérations nous amènent donc à une attribution que nous avons appellé I et figure dans le tableau (III, 6) p.83.

Nous pouvons toutefois considérer la raie observée à 1590 cm⁻¹ en I R gaz non comme une E' mais comme une A", ceci nous amène à envisager une autre attribution (II) où la raie à 1388 cm⁻¹ observée en I R vapeur serait alors une E' avec en contrepartie dans le spectre Raman la bande située à 1362 cm⁻¹ en phase liquide et à 1350 cm⁻¹ en phase solide. Nous reportons finalement dans le tableau (III, 6) les différentes attributions possibles.

		I		II
Ai	v ₁	3440	ov 1120	3440
R	v ₂	1502	ou 1129	1129
	v3	000		860
	V4	320		356
	ν8	1460		1590
A2	وە	715		715
IR	v ₁₀	117		117
	11	3475	•	3475
	12	15 9 0		1440
E'	v ₁₃	1440		1388
IR et	v_{14}	1034		1034
R	v ₁₅	747		747
	v16	375		375
	v ₁₇	170		170
				+
E"	ν18	?		?
R	19	150		150
n	v ₂₀	105		105
<u>l</u>				

TABLEAU (III, 6)

Attributions proposées pour les modes fondamentaux du B-trichloroborazène (cm-1)

Il subsiste, toutefois, un certain nombre de raies intenses non attribuées en infrarouge. Il s'agit problablement de combinaisons et nous proposons une attribution pour quelques unes de ces fréquences:

, At	tribu	tion	I	At	tri	butior	ı II
2335	=	v12	+ v ₁₅	660	=	v14 -	- ^v 16
660	=	v ₁₄	- v ₁₆	1342	=	ν ₈ -	- v10
1342	=	V8	- v10				

Nous allons à présent essayer de choisir parmi ces attributions possibles en employant conjointement deux des critères déjà utilisés à savoir:

- le calcul a priori des fréquences de vibration que nous allons maintenant aborder

- l'étude des contours de bandes qui fera l'objet du chapitre IV.

111.4 - CALCUL A PRIORI

III.4-A Principe

Les masses mises en jeu sont, ici, relativement importantes et il est possible d'expliquer les mouvements vibrationnels en utilisant un modèle de la mécanique classique. Dans ce cas, nous pouvons considérer la molécule comme un ensemble de N points pesants reliés par des forces les conservant au voisinage de leur position d'équilibre. Dans l'étude des vibrations moléculaires seules interviendront les énergies cinétique et potentielle.

On montre ainsi, que le problème du calcul des fréquences de vibration d'une molécule donnée en coordonnées normales revient à résoudre l'équation de WILSON |G F - λE | = 0

- où G est la matrice inverse de la matrice énergie cinétique
 - F la matrice énergie potentielle
 - E la matrice unité
 - λ la matrice diagonale dont les éléments sont les valeurs propres λ_i liées aux nombres d'ondes $\overline{\nu}_i$ par l'expression

$$\lambda_{i} = 4\pi^{2} c^{2} \bar{v}_{i}^{2}$$

la géométrie de la molécule étant connue, nous avons accès à la matrice G, mais, pour de telles molécules cycliques, il faut tenir compte de coordonnées surabondantes dont la mise en équations peut s'avérer parfois délicate.

III.4-B Construction de la matrice G

1) Choix des coordonnées internes

Elles sont de 4 types

- les élongations de liaisons (Ari) au nombre de 12 (voir figure ci-dessous) et numérotées de 1 à 12
- les déformations angulaires (Δα) au nombre de 18 et numérotées de 13 à 30
- les déformations hors plan (γ), qui n'interviennent que pour une molécule plane, au nombre de 6 numérotées de 31 à 36
- les torsions (τ), au nombre de 6 également numérotées de 37 à 42





31

Mouvements hors

Mouvements dans le plan

2) Détermination des coordonnées de symètrie

Nous avons donc au total 42 coordonnées internes or il y a 3N-6 = 30 vibrations divisées en

2N-3 = 21 modes dans le plan $\Gamma = 4A_1^{\dagger} + 3A_2^{\dagger} + 7E^{\dagger}$ et N-3 = 9 modes hors plan $\Gamma = 3A_2^{\dagger} + 3E_2^{\dagger}$

donc parmi les 42 coordonnées choisies ci-dessus, 30 seulement sont indépendantes.

a - Symètrie locale

Cette surabondance de coordonnées peut déjà être diminuée en utilisant les coordonnées de symètrie locale.

En effet, la somme des angles autour de chacun des atomes de bore et d'azote est constante et égale à 2IL. C'est ainsi qu'en prenant les coordonnées t_i , s_i , ψ_i , ϕ_i , γ_i , δ_i , définies ci-dessous, on passe de 42 à 36 coordonnées.



Tableau (III, 7)

Coordonnées de symètrie locale du B-Trichloroborazène

- 86 -

b - Sélection des coordonnées de symétrie

Le traitement des coordonnées de symétrie locale par les opérations du groupe D_{3h} aboutit à 30 coordonnées de symétrie reproduite dans le tableau suivant :

$S_1 = (12)^{-1/2}$	$(t_1 - 2t_2 + t_3 + t_4 - 2t_5 + t_6)$
$S_2 = (2)^{-1}$	$(t_1 - t_3 + t_4 - t_6)$
$S_3 = (10)^{-1/2}$	$(t_1 - t_3 - t_4 + t_6) + (20)^{-1/2} (-2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 + \phi_5 - \phi_6)$
$S_4 = (30)^{-1/2}$	$(t_1 + 2t_2 + t_3 - t_4 - 2t_5 - t_6) + \left(\frac{3}{20}\right)^{1/2} (-\phi_1 - \phi_3 - \phi_5 + \phi_6)$
$S_5 = (6)^{-1/2}$	$(t_1 - t_2 + t_3 - t_4 + t_5 - t_6)$
$S_6 = (6)^{-1/2}$	$(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6)$
$S_7 = (6)^{-1/2}$	$(t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5 + t_6)$
$S_8 = (12)^{-1/2}$	$(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6)$
$S_9 = (2)^{-1}$	$(\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6)$
$\mathbf{S}_{10} = \mathbf{s}_1$	
$S_{11} = s_2$	
$S_{12} = s_3$	
$S_{13} = s_4$	
$S_{14} = s_5$	811
$s_{15} = s_6$	/

- 87 -

 $S_{16} = \psi_1$ $S_{17} = \psi_2$ $S_{18} = \psi_3$ $S_{19} = \psi_4 \, \cdot \,$ $S_{20} = \psi_5$ $S_{21} = \psi_6$ $S_{22} = (6)^{-1/2} (\delta_1 - \delta_2 + \delta_3 - \delta_4 + \delta_5 - \delta_6)$ $S_{23} = (2)^{-1} (\delta_1 - \delta_3 + \delta_4 - \delta_6)$ $S_{24} = (12)^{-\frac{1}{2}} (\delta_1 - 2\delta_2 + \delta_3 + \delta_4 - 2\delta_5 + \delta_6)$ $S_{25} = \gamma_1$ $S_{26} = \gamma_2$ $S_{27} = \gamma_{3}$ $S_{28} = \gamma_4$ $S_{29} = Y_5$ $S_{30} = \gamma_6$

Tableau (111, 8)

Coordonnées de symétrie du B-trichloroborazène



Ces coordonnées ont été choisies en tenant compte de l'expression des conditions de redondance.

Ces conditions ont été établies par VERGOTEN (42) pour le benzége, nous avons réalisé le même calcul pour le B-Trichloroborazène.

La structure des relations de redondance s'écrit dans ce cas :

red = $A_{1}^{i}(\phi) + E^{i}(t + \phi) + A_{1}^{ii}(\delta) + E^{ii}(\delta)$

Les équations de redondances suivantes s'obtiennent directement

red A' (
$$\phi$$
) \longrightarrow (6)^{-1/2} ($\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6$) \equiv 0
red A'' (δ) \longrightarrow (6)^{-1/2} ($\delta_1 + \delta_2 + \delta_3 + \delta_4 + \delta_5 + \delta_6$) \equiv 0
red A'' (δ) \longrightarrow (12)^{-1/2} ($\delta_1 + 2\delta_2 + \delta_3 - \delta_4 - 2\delta_5 - \delta_6$) \equiv 0
(2)⁻¹ ($\delta_1 - \delta_3 - \delta_4 + \delta_6$) \equiv 0

En considérant que la dérivée première de la relation vectorielle $R_{12}^{+} + R_{23}^{+} + R_{34}^{+} + R_{45}^{+} + R_{56}^{+} + R_{61}^{+}$ est identiquement nulle (R_{ij} représente la liaison entre les atomes ij) et en projetant cette relation sur deux axes perpendiculaires situés dans le plan de la molécule, nous obtenons pour red (E'(t + ϕ)) les deux relations suivantes :

$$\begin{cases} (20)^{-\frac{1}{2}}(t_1 + 2t_2 + t_3 - t_4 - 2t_5 - t_6) + (10)^{-\frac{1}{2}}(\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6) &\equiv 0 \\ (\frac{3}{20})^{-\frac{1}{2}}(t_1 - t_3 - t_4 + t_6) + (30)^{-\frac{1}{2}}(2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6) &\equiv 0 \end{cases}$$

III.4-C Construction de la matrice F

Nous avons choisi dans ce travail un champ de forces du type UREY - BRADLEY modifié (M.U.B.F.F.).

L'expression de l'énergie potentielle dans cette hypothèse est de la forme :

$$2 V = \sum \left[2K'_{i} r_{i} \Delta r_{i} + K_{i} (\Delta r_{i})^{2} \right]$$

+
$$\sum_{i < j} \left[2H'_{ij} r_{ij} \Delta \alpha_{ij} + H_{ij} (r_{ij} \Delta \alpha_{ij})^{2} \right]$$

+
$$\sum_{i < j} \left[2F'_{ij} q_{ij} \Delta q_{ij} + F_{ij} (\Delta q_{ij})^{2} \right]$$

r représente les distances interatomiques entre atomes liés.

 α les angles de liaison

q les distances entre atomes non liés

$$r_{ij} = (r_i r_j)^{1/2}$$

K', K, H', H, F' et F sont les constantes de force, les deux dernières étant les constantes de répulsion entre atomes non liés.

En tenant compte de la relation

$$q_{ij}^{2} = r_{i}^{2} + r_{j}^{2} - 2r_{i}r_{j} \cos \alpha_{ij}$$

nous pouvons exprimer Δq_{ij} en fonction des Δr_i , $\Delta \alpha_{ij}$ ce qui montre d'ailleurs que les coordonnées ne sont pas indépendantes.

Dans le champ de forces M.U.B.F.F. il est tenu compte du fait que l'élongation d'une liaison produit probablement une contraction sur les liaisons voisines.

- 90 -

Après passage aux coordonnées de symétrie locale, l'énergie potentielle s'écrit alors pour les mouvements dans le plan V_{ip}

$$2V_{ip} = 2V_{UB} + 2\left\{0 \begin{array}{c} 0 \\ \Sigma \\ i=1 \end{array} \\ s_{i} s_{i+1} + m \begin{array}{c} 0 \\ \Sigma \\ i=1 \end{array} \\ s_{i} s_{i+2} + p \begin{array}{c} 3 \\ \Sigma \\ i=1 \end{array} \\ s_{i} s_{i+3} \\ s_{i+3} \end{array} \right. \\ + 2\left\{0 \begin{array}{c} 0 \\ \Sigma \\ i=1 \end{array} \\ \psi_{i} \psi_{i+1} + m \begin{array}{c} 0 \\ \Sigma \\ i=1 \end{array} \\ \psi_{i} \psi_{i+1} + p \begin{array}{c} 3 \\ \Sigma \\ i=1 \end{array} \\ \psi_{i} \psi_{i+3} \\ + 2\left\{0 \begin{array}{c} 0 \\ \Sigma \\ i=1 \end{array} \\ t_{i} t_{i+1} + m \begin{array}{c} 0 \\ \Sigma \\ i=1 \end{array} \\ t_{i} t_{i+2} + p \begin{array}{c} 3 \\ \Sigma \\ i=1 \end{array} \\ t_{i} \psi_{i+3} \\ t_{i} \psi_{i+3} \end{array} \\ + 2\left\{0 \begin{array}{c} 0 \\ \Sigma \\ i=1 \end{array} \\ \psi_{i} \psi_{i+1} + m \begin{array}{c} 0 \\ \Sigma \\ i=1 \end{array} \\ \psi_{i} \psi_{i+2} + p \begin{array}{c} 0 \\ \Sigma \\ i=1 \end{array} \\ \psi_{i} \psi_{i+3} \\ t_{i} \psi_{i+3} \end{array} \right\} \\ + 2\left\{0 \\ 0 \\ 0 \\ \Sigma \\ i=1 \end{array} \\ \psi_{i} \psi_{i+1} + m \begin{array}{c} 0 \\ \Sigma \\ i=1 \end{array} \\ \psi_{i} \psi_{i+2} + p \\ \psi_{i} \end{array} \\ \left. \begin{array}{c} 3 \\ \Sigma \\ i=1 \end{array} \\ \psi_{i} \psi_{i+3} \end{array} \right\} \\ + 2\left\{0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{array} \right\}$$

et pour les mouvements hors plan :

$$2V_{\text{OP}} = A \sum_{i=1}^{6} \gamma_{i}^{2} + B \sum_{i=1}^{6} \delta_{i}^{2} + 2C \left\{ \sum_{i} \gamma_{i} \delta_{i} - \sum_{i} \gamma_{i} \delta_{i-1} \right\} + 2D \left\{ \sum_{i} \gamma_{i} \delta_{i+1} - \sum_{i} \gamma_{i} \delta_{i+3} \right\}$$
$$+ 2 \left\{ a_{\sigma} \sum \gamma_{i} \gamma_{i+1} + a_{m} \sum \gamma_{i} \gamma_{i+2} + a_{p} \sum \gamma_{i} \gamma_{i+3} \right\}$$
$$+ 2 \left\{ b_{\sigma} \sum \delta_{i} \delta_{i+1} + b_{m} \sum \delta_{i} \delta_{i+2} + b_{p} \sum \delta_{i} \delta_{i+3} \right\}$$

III.4-D Choix des constantes de force

Nous avons utilisé des constantes de force dérivées de la littérature, lorsqu'elles étaient transposables au champ d' UREY BRADLEY, et du benzène dans le calcul effectué par VERGOTEN (42).

Pour les mouvements dans le plan, nous avons choisi :

1	K (B-X)	=	4,6
2	K (N-H)	=	6,18
4	O (BX NH)	. =	0
6	M (BX BX)	=	Ò
7	M (NH NH)	H	-0,04
9	P (BX NH)	-	0
11	K (B-N)	=	5,4
12	O (BN BN)	=	0,5
13	M (BN BN)	=	-0,2
14	P (BN BN)	=	0,35
15	H (NBX)	=	0,15
16	H (BNH)	=	0,055
18	O (NBX BNH)	, =	0
20	M (NBX NBX)	=	0,15
21	M (BNH BNH)	-	0,10
23	P (NBX BNH)	=	0,10
25	H (BNB)	=	0,45
26	H (NBN)	=	0,67
27	O (BNB NBN)	=	0,5
28	M (BNB BNB)	=	0,15
29	M (NBN NBN)	=	0.175

30	Ρ	(NBN	BNB)	=	0
31	F	(NX)		=	0,2
32	F	(BH)		=	0,4
34	F	(NN)			0,25
35	F	(B B)		=	0,25

soit 26 constantes de force.

Pour les mouvements hors plan :

36	A	(X)	= 0,346
37	A	(H)	= 0,4
39	AO	(XH)	= 0,1
41	AM	(XX)	= 0,244
42	AM	(HH)	= 0,12
44	AP	(XH)	= -0,05
46	В	(BN)	= 0,4
47	BO	(BN)	= 0,173
48	BM	(BN)	= 0,18
49	BP	(BN)	= 0,086
50	С	(X BN)	= 0
51	С	(H BN)	= 0,03
53	D	(BN X)	= -0,01
54	D	(BN H)	= 0,26

soit 14 constantes de force.

Nous avons effectué le calcul sans raffinement.



III.4-E Fréquences calculées

Avec ce choix des constantes de force, nous obtenons les fréquences calculées (cm⁻¹) qui figurent dans les tableaux ci-dessous :

	Aʻ		Е'	
v1 v2 v3 v4	3440 1334 862 364	V11 V12 V13 V14 V15 V16 V17	3470 1548 1452 1023 819 372 159	

1) Mouvements dans le plan

2) Mouvements hors plan

	A''		Е''	
۳8	1457	۷18	680	
م9	692	۷19	154	
م10	96	۷20	89	



Au regard de ces fréquences et de celles proposées au paragraphe (111.3) le calcul a priori, sans toutefois permettre de conclure, viendrait conforter l'hypothèse I d'attribution.

Nous choisirions alors pour ν_{18} la raie à 675 \mbox{cm}^{-1} et nous aurions dans ce cas :

TYPE	FREQUENCE	FREQUENCES CALCULEES	FREQUENCES OBSERVEES	ATTRIEUTION	
	vl	3440	3440	Elongation symétrique NH	
	ν2	1334	1362	Elongation symétrique BN	
Ai	ν3	862	860	Déformation angulaire BNB et	
	νų	364	356	élongation BN	
	ν ₈	1457	1460	Torsion	
A''	νg	692	715	Torsion	
2	v10	96	117	Torsion	
	V11	3470	3475	Elongation symétrique NH	
	V12	1548	1590	Elongation BN	
	v ₁₃	1452	1440	Elongation BN et déformation angulaire BNB	
	v14	1023	1034	Déformation angulaire BNH	
Ε'	ν ₁₅	819	747	Elongation BC1 + élongation BN + de formation angulaire BNB	
	V16	372	375	Déformation angulaire BNB	
	v ₁₇	159	170	Déformation angulaire NBC1	
	V18	680	675	Déformation hors plan NH	
Е''	٧19	154	150	Déformation hors plan B Cl	
	^V 20	89	105	Déformation hors plan B Cl	

Alors que les mouvements de vibration du groupement NH sont fortement localisés, les modes mettant en jeu les atomes de chlore apparaissent dans la distribution d'énergie potentielle très couplés aux mouvements de déformation du cycle.

En résumé, nous avons enregistré pour la première fois les spectres Raman du B-Trichloroborazène sous les états gaz et liquide ainsi que le spectre en infrarouge lointain de la molécule à l'état vapeur, nous confirmons ainsi l'existence de la raie à 170 cm⁻¹.

L'étude des travaux antérieurs faisant apparaître certains désaccords, notamment en ce qui concerne les raies faibles, nous avons repris tous les autres enregistrements, c'est ainsi que nous notons dans le spectre I R gaz une nouvelle raie à 1590 cm⁻¹.

Nous avons tenté d'attribuer les fréquences aux modes de vibration de la molécule à partir de ces nouvelles données et si la connaissance des spectres I R et Raman dans tous les états physiques, nous a permis d'écarter quelques ambiguités dans les travaux antérieurs, nous restons néanmoins en présence de deux attributions.

La précision obtenue dans le calcul a priori des fréquences de vibration qui a été mené dans l'hypothèse d'un champ de forces de type UREY-BRADLEY est insuffisante pour trancher de manière certaine.

A ce stade, l'étude des contours de bandes nous a semblé intéressant, nous l'envisageons au chapitre IV.

CHAPITRE IV

ANALYSE DES CONTOURS DE BANDES DE ROTATION-VIBRATION

IV.1 INTRODUCTION

IV.2 IMPLANTATION D'UN PROGRAMME DE CALCUL DE CONTOURS DE BANDES DES ESPECES DEGENEREES DE TYPE E' ET E" IV.2-A Configuration

IV.2-B Système opérationnel

IV.3 PRINCIPE DE CALCUL DES CONTOURS DE BANDES

IV.3-A Théorie

IV.3-B Méthode de calcul

IV.3-C Essai du programme sur des bandes étudiées antérieurement

IV.4 APPLICATION AU B-TRICHLOROBORAZENE

IV.4-A Calcul des données d'entrée

IV.4-B Résultats

ANALYSE DES CONTOURS DE BANDES DE ROTATION VIBRATION

IV.1 - INTRODUCTION

Comme nous l'avons dit précédemment, l'analyse des contours de rotation-vibration est une méthode d'attribution. Les bandes d'absorption de la molécule présentent une structure fine caractéristique de la vibration mise en jeu, puisque les régles de sélection sont différentes suivant qu'il s'agit d'une bande de type parallèle ou de type perpendiculaire.

Le contour des espèces A (parallèles) en absorption infrarouge a d'abord été étudié par GERHARD et DENNISON (17).

La séparation entre la raie la plus intense de la branche positive (c'est-à-dire mettant en jeu la règle de sélection $\Delta J = -1$) est donnée par la formule :

$$\Delta v \ (cm^{-1}) = S \ (\beta) \left[\left(\frac{kT}{Ix} \right)^{\frac{1}{2}} II \right]$$

où $\beta = (\frac{I}{x}) - 1$ et log $S(\beta) = \frac{0,721}{(\beta+4)^{1,13}}$

Les contours des raies infrarouges doublement dégénérées d'une molécule toupie symétrique oblate ont été étudiées par EDGELL et MOYNIHAN (15) et ensuite par HOSKINS (21). Ces auteurs ont montré que la séparation P-R de ces bandes dépend de la constante de Coriolis Ç.

Pour l'étude de tel contour de bande, nous avons utilisé un programme écrit par MASRI et WILLIAMS (26) : VIBROTI légèrement modifié.

IV.2 - IMPLANTATION D'UN PROGRAMME DE CALCUL DE CONTOUR DE BANDES DES ESPECES DEGENEREES DE TYPE E' ET E".

Nous avons implanté ce programme écrit en FORTRAN sur l'ordinateur de la Faculté de Pharmacie de Lille qui est un PDP 11-10 de la Société Digital Equipment.

IV.2-A Configuration de l'ordinateur

Le PDP 11-10 est un ordinateur de 24 K mots de 16 bits de mémoire interne. En mémoire de masse, il est équipé de deux disques de 1,2 Megaoctet.

Les périphériques sont essentiellement une imprimante LS 11 (120 caractères /s, 120 colonnes) et un terminal vidéo de 9600 bauds.

IV.2-B Système opérationnel

L'opérating system de cet ordinateur est le RT-11. Le compilateur FORTRAN fourni à l'origine a exigé une cinquantaine de corrections avant d'être réellement opérationnel.

De plus, les programmes que nous devions implanter exigent une grande place en mémoire centrale et il s'est avéré que pour travailler en overlay : l'éditeur de lien "Link" des programmes Fortran n'était plus efficace au delà de 32 K.

Nous remercions à cette occasion Monsieur KATZ de Saclay qui nous a fourni un programme "Link" qui remédiait à cet inconvénient. Nous avons ainsi pu implanter VIBROT1.

Les autres programmes dont nous avons parlés précédemment, INERTIE, LSMB pour le calcul a priori des fréquences, tournent également sur cet ordinateur. IV.3 - PRINCIPE DE CALCUL DES CONTOURS DE BANDES

Ce programme utilise pour évaluer l'intensité des bandes d'absorption ou de diffusion de chaque fréquence v_i , le calcul direct à partir des formules données par la mécanique quantique.

IV.3-A Théorie

Pour une toupie symétrique oblate $(I_A = I_B, I_C \neq 0)$ qui est le cas du B-Trichloroborazène, le terme spectral de rotation vibration dégénéré est donné par la formule :

T = G + F (J, K)

ou
$$G = \sum_{i} \omega_{i} \left(v_{i} + \frac{d_{i}}{2} \right) + \sum_{i} \sum_{k \neq i} x_{ik} \left(v_{i} + \frac{d_{i}}{2} \right) \left(v_{k} + \frac{d_{k}}{2} \right)$$

+ $\sum_{i k < i} \sum_{k \in i} g_{ik} 1_i 1_k + \dots$

 $\omega_i = \frac{\nu_i}{c}$, v_i désignant les nombres quantiques de vibration d_i le degré de dégénérescence de la vibration considérée x_{ik} une constante d'anharmanicité

g_{ik} une constante

1_i prenant les valeurs $v_i, v_i^{-2...}$ 1 ou 0

et où F (J, K) = $B_v J(J + 1) + (C_v - B_v) K^2 \pm 2 C_v \zeta_{i K}$

La constante B_v constante rotationnelle du niveau de vibration (v) est reliée à la constante de rotation B_e à l'équilibre par

 $B_v = B_e - \Sigma \alpha_i \quad (v_i + \frac{di}{2})$

ou a; est un coefficient très petit devant B

J et K sont les nombres quantifiant respectivement le moment angulaire total et le moment angulaire rotationnel autour de l'axe de symétrie de la molécule K étant au plus égal à J.

 $\boldsymbol{\zeta}_i$ est la constante de Coriolis correspondant à la vibration dégénérée v

le signe - s'applique quant $\Delta K = +1$, + quand $\Delta K = -1$

1) Régles de sélection

Les régles de sélection entre deux niveaux F (J', K') et F(J",K") sont :

> - en infrarouge $\Delta J = 0, \pm 1$; $\Delta K = \pm 1$ avec $\Delta l = \pm 1$ - en Raman $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ et avec J' + J'' > 2

J' nombre quantique de rotation de l'état final

J" nombre quantique de rotation de l'état initial

sur K les trois possibilités suivantes peuvent intervenir :

 $\Delta K = \pm 1 \qquad \text{avec} \quad \Delta 1 = \pm 1$ ou $\Delta K = \pm 2 \qquad \text{avec} \quad \Delta 1 = \pm 1$ ou $\Delta K = \pm 1 \qquad \text{avec} \quad \Delta 1 = \pm 1 \text{ et } \Delta K = \pm 2 \text{ avec} \quad \Delta 1 = \pm 1$

La première possibilité régissant les composantes $(\alpha_{yz}, \alpha_{zx})$ de tenseur de polarisabilité, la deuxième les composantes $(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy})$

La dernière éventualité n'intervenant que pour les molécules appartenant aux groupes C_{3v} , C_{3} , D_{3} , D_{3d} et S_6

En Raman, une bande de vibration rotation E est donc composée de 5 branches appellées OPQRS.
INFRAROUGE

BANDE 🎢		BANDE 🔟	
	$\Delta K = 0$	$\Delta K = +1$	ΔK = -1
∆J = 0	Q	RQ	PQ
∆J = +1	a R	R	P R
$\Delta J = -1$	Q P	R P	P P

Restriction générale K < j



Tableau(IV, 1)

Régles de sélection des transitions de rotation pour un rotateur de type toupie symétrique.



RAMAN

BANDE	//		BANDE	-	₩. ₩. ₩.₩.₩.₩.₩.₩.₩.₩.₩.₩.₩.₩.₩.₩.₩.₩.₩.
	∆K = 0	∆K = +1	$\Delta K = -1$	$\Delta K = +2$	∆K = -2
ΔJ = 0	Q	RQ	PQ	s Q	° Q
∆J = +1	Q R	R R	P R	s R	o R
$\Delta J = -1$	۹ Р	R P	P	s P	о Р
$\Delta J = +2$	Q S	R S	P S	s S	° S
$\Delta \mathbf{J} = -2$	Q O	R O	Р 0	s 0	°0

Restrictions K&J

P S J > 0 0 S J > 1 Р R R R J>0 о s R J>1 R J>0, к<J J >0 PQ R Q J>0, K<J $\begin{array}{c} 0 \\ Q \\ J > 1 \end{array} \qquad \begin{array}{c} S \\ Q \\ J > 1, K < J-1 \end{array}$ J >0 Р Р R 0 S P J > 1, к < J-1 P J > 1 P J > 2, к < J-2 J >1

Tableau IV, 1 (suite)

2) Intensité des raies de rotation

L'intensité des bandes rotationnelles en infrarouge est donnée par :

I = A (K, J) g (J, K) e kT

où g (J, K) et F (J, K) sont respectivement le poids statistique et l'énergie de l'état fondamental.

Le facteur A (K, J) est donné par des expressions différentes selon les règles de sélection mise en jeu (26).

Nous avons négligé dans cette formule la valeur de la fréquence que l'on peut considérer constante tout au long de la bande.

Pour l'intensité des raies Raman, nous devons à PLACZEK et TELLER (40) que la distribution d'intensité est proportionnelle à :

 v^{4} (2J + 1) g(J, K) B (J, K) e $\frac{-F (J, K)hc}{kT}$

où (2J + 1) est le degré de dégénérescence en M

g (J, K) le poids statistique nucléaire

Les constantes B (J, K) facteurs d'intensité de rotation, qui ont été données par MASRI et WILLIAMS (26), GAUFRES et SPORTOUCH (16) varient selon la valeur de ΔJ et ΔK .

Nous reportons ces différents résultats dans les tableaux (IV, 2 et 3) p.105, 106.

IV.3-B Méthode de calcul

Les fréquences et les intensités de chaque raie sont calculées selon les expressions données ci-dessus et gardées en mémoire.

BANDES	FACTEURS
R P Ret R	$\frac{(J + 2 + K) (J + 1 + K)}{(J + 1) (2J + 1)}$
R P Qet Q	$\frac{(J + 1 \pm K) (J \mp K)}{J (J + 1)}$
R P Pat P	$\frac{(J - 1 \mp K) (J \mp K)}{J (2J + 1)}$

TABLEAU (IV. 2)

Facteurs A (J, K) d'intensité de rotation des raies infrarouges

- 105 -



BANDE S		FACTEURS
R O	P ()	$\frac{(J \pm K) (J \mp K - 2) (J \mp K - 1) (J \mp K)}{(J - 1) J (2J - 1) (2J + 1)}$
R P	P	$\frac{(J \pm 2K + 1)^2 (J \mp K - 1) (J \mp K)}{2 (J - 1) J (J + 1) (2J + 1)}$
RQ	PQ	$\frac{3 (2K \pm 1)^2 (J \mp K) (J \pm K + 1)}{2J (J + 1) (2J - 1) (2J + 3)}$
R R	P R	$\frac{(J \mp 2K)^2 (J \pm K + 1) (J \pm K + 2)}{2J (J + 1) (J + 2) (2J + 1)}$
RS	PS	$\frac{(J \mp K + 1) (J \mp K + 1) (J \pm K + 2) (J \pm K + 3)}{(J + 1) (J + 2) (2J + 1) (2J + 3)}$
s 0	°0	$\frac{(J \mp K - 3) (J \mp K - 2) (J \mp K - 1) (J \mp K)}{4J (J - 1) (2J - 1) (2J + 1)}$
s P	° P	$\frac{(J \pm K + 1) (J \mp K - 1) (J \mp K - 2) (J \mp K)}{2J (J - 1) (J + 1) (2J + 1)}$
SQ	°Q	$\frac{3 (J \mp K - 1) (J \mp K) (J \pm K + 1) (J \pm K + 2)}{2J (J + 1) (2J - 1) (2J + 3)}$
s R	°R	$(J \neq K)$ $(J \pm K + 1)$ $(J \pm K + 2)$ $(J \pm K + 3)$ 2J $(J + 1)$ $(J + 2)$ $(2J + 1)$
s S	°S	$\frac{(J \pm K + 1) (J \pm K + 2) (J \pm K + 3) (J \pm K + 4)}{4 (J + 1) (J + 2) (2J + 1) (2J + 3)}$
l	I	$\begin{pmatrix} \frac{\partial US}{\partial u_{LE}} \end{pmatrix}$

TABLEAU (IV. 3)

- 106 -

A la fin du programme est effectué une sommation sur l'intervalle spectral considéré, le résultat peut être tracé grâce au sous-programme PLOT2.

L'élargissement dù à la fonction d'appareil des spectromètres peut être aussi simulé,grâce à une procédure de convolution qui fait,que chaque raie est remplacé par un triangle dont la largeur à mi-hauteur dépend de la résolution spectrale expérimentale (largeur de fentes en spectrométrie Raman ou infrarouge moyen, nombre de points acquis et intervalle d'échantillonnage en interférométrie).

Cette procédure, ainsi que la mise en mémoire des intensités, est réalisée par le sous-programme ADD.

Nous reproduisons figure (IV, 1) pl08 l'organigramme de ce programme de calcul de contour de bande infrarouge et Raman.

La partie du programme utile en Raman a été décrite auparavant par ROUSSEL (35).

Les paramétres d'entrées sont :

CONT Nombre de contours de bande que l'on veut simuler (variation sur ζ)

PAZ Pas de variation de la constante de Coriolis

LL Paramètre relatif aux règles de sélection, peut prendre les valeurs 0, 1, 2, 3 ou 4

> LL = 1 conduit au calcul de la sous-bande $\Delta K = \pm 1$ LL = 2 $\Delta K = \pm 2$ LL = 3 $\Delta K = \pm 1$ branche Q LL = 4 $\Delta K = \pm 2$ branche Q



v _{oo}	Centre de la région à reproduire
vo	Origine de la bande
A'') B'')	Constantes rotationnelles du niveau fondamental
AA BB	Différence entre les constantes rotationnelles du niveau fondamental et excité
E, F, EE, FF	Poids statistiques du groupe D _{3h} ou C _{3v} appropriés aux différen valeurs de K et J
ĸ	Domaine de reproduction de la bande
G	Intervalle spectral entre deux points reproduits
S	Fonction d'appareil
Т	Température de l'expérience en degré Kelvin
	(nécessaire pour calculer les facteurs de Boltzmann)
D6	Option permettant de préciser le groupe de symétrie de la moléc étudiée
KMAX JMAX	Valeurs maximales des nombres quantiques J et K
ILIN	Option permettant le calcul du conrour Raman ou infrarouge

- 109 -

IV.3-C Essai du programme

Une fois le programme implanté, nous l'avons testé pour la partie infrarouge sur la bande v_4 du trifluorure d'azote. Nous trouvons des résultats identiques à ceux de MASRI (26)

Pour la partie Raman, nous l'avons testé sur la bande v_{19} du borazène étudié par ROUSSEL (36)

 $\zeta = 0,45$ $VOO = VO = 793 \text{ cm}^{-1}$ A'' = 0,087 B'' = 0,174 AA = 0,00180 AB = 0,0012 E = 4 R = 100 F = 6 G = 1EE = 3 S = 3

FF = 3

C = 1 $D_6 = 1$ J = K = 100P = 0.86

ILIN = 0

Les résultats sont comparables.

T = 400

IV.4 - APPLICATION DU B-TRICHLOROBORAZENE

Nous nous sommes attachés à simuler le contour des bandes Raman et infrarouge pour les vibrations des deux espèces E' et E" dans les spectres du B-Trichloroborazène.

IV.4-A Calcul des données d'entrée

- le premier paramètre d'entrée est relatif aux régles de sélection : LL nous verrons dans chaque cas sa valeur.
- la valeur de la constante de Coriolis est inconnue, nous simulerons
 les contours de bandes pour différentes valeurs de ζ

- Les constantes rotationnelles sont données par le programme Inertie -1 -1 0272 0126 A

$$L = B = 0, 02/2 \text{ cm}^2$$
 $C = 0, 0136 \text{ cm}^2$

Nous avons choisi de prendre :

$$A'' = 0,0136 \text{ cm}^{-1}$$
 $B'' = 0,0272 \text{ cm}^{-1}$

et A' = A''B' = B''

- les poids statistiques des niveaux de rotation

Les niveaux d'énergie de rotation des molécules sont spécifiés par les propriétés de symétrie de la fonction d'onde totale et pas seulement de sa partie rotationnelle

$$\psi = \psi_t \psi_e \psi_v \psi_s \psi_r$$

avec ψ_+ fonction d'onde de translation

- fonction d'onde électronique ψ_ fonction d'onde de vibration Ψ., fonction d'onde de spin ψs
- fonction d'onde de rotation Ψŗ

Les deux premières sont totalement symétriques et n'interviennent donc

pas.

est

Dans le groupe D_{3h} la représentation irréductible de la fonction d'onde

$$\Psi_{-} = 4A_1 + 3A_2 + 7E' + 3A_2' + 3E''$$

comme le sous groupe rotationnel est D₃ par corrélation

 $\psi_{\rm tr} = 4A_1 + 6A_2 + 10E$

- 111 -

Les propriétés de symètrie de la fonction d'onde de rotation sont obtenues à partir de la table des caractères.

	E	^{2C} 3	^{3C} 2	
K = 0	1	1	(-1) ^J	{J pair A ₁ {J impair A ₂
K≠3p	2	-1	0	E
K = 3p	2	2	0	$A_1 + A_2$

Nous trouvons comme poids statistiques

donc $\psi_{R} = (2J + 1) A_{1}$ K = 0 J pair $= (2J + 1) A_{2}$ K = 0 J impair $= (2J + 1) A_{1} + A_{2}$ K = 3p= (2J + 1) E $K \neq 3p$

Dans le programme le facteur (2J + 1) est englobé dans les coefficients A(K, J) et B(K, J)

Nous allons maintenant discuter des propriétés de symétrie des fonctions de spin nucléaire.

Le bore et le chlore, l'hydrogène sont des Fermions suivent les statistiques de Fermi Dirac puisque le spin vaut respectivement $\frac{3}{2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{1}{2}$ l'azote, est un boson suit les statistiques de Bose Einstein puisque son spin est entier et vaut l. La formule générale des caractères de la représentation réaliséepar les facteurs de spin est

$$X = \Pi (2i_a + 1) (-1)^{2i_a} (n_a - 1)$$

ou n_a est le nombre de noyaux de chaque groupe changeant leur place dans la transformation donnée.

donc

$$x_{E} = (2 \cdot \frac{3}{2} + 1)^{3} (2 \cdot \frac{3}{2} + 1)^{3} (2 \cdot 1 + 1)^{3} (2 \cdot \frac{1}{2} + 1)^{3}$$

= 4⁶ 3³ 2³ = 3³ 2¹⁵
$$x_{C_{3}} = (2 \cdot \frac{3}{2} + 1) (2 \cdot \frac{3}{2} + 1) (2 \cdot 1 + 1) (2 \cdot \frac{1}{2} + 1) = 4^{2} \cdot 3 \cdot 2 = 3 \cdot 2^{5}$$

$$x_{C_{2}} = 4^{4} 3^{2} 2^{2} = 3^{2} 2^{10} d'où$$

$$\psi_{S} = 2^{5} (4753 A_{1} + 4235 A_{2} + 9215 E)$$

Les propriétés de symétrie de la fonction d'onde totale sont donc celles du produit $\psi_s \psi_r \psi_v$

sachant que la table de multiplication du groupe D_3 est la suivante :

^D 3	A	^A 2	E
^A 1	^A 1	^A 2	E
^A 2	^A 2	A ₁	E
E	Е	E	$A_1 + A_2 + E$

- 113 -







₽ cm⁴

Fig. **I**,4

contour observé E' + E'' $E' = 168 \text{ cm}^{-1}$ $E'' = 150 \text{ cm}^{-1}$



Fig. IV. 5

contour IR calculé de la bande à 372 cm⁻¹ hypothèse E' J = -1



nous trouvons comme poids statistiques pour :

K	æ	0	J	impair	15
K	Ħ	0	J	pair	14
K		3p			32
K	ŧ	3р			32

- la température T est de 400°K.

IV.4-B Résultats

Bande à 170 cm^{-1}

Nous l'avons attribué à une E'.

Elle est observée en infrarouge vapeur à 170, 4 cm⁻¹, en Raman vapeur un massif dissymétrique dont l'intensité maximale est à 162 cm⁻¹ doit à notre avis être la superposition de cette E' et d'une E".

Les bandes de type perpendiculaire sont régies en infrarouge par la transition $\Delta K \pm 1$ ce qui conduit à une valeur de LL égale à 1.

Nous avons simulé les contours de bandes infrarouges pour différentes valeurs de ζ variant de -1 à +1 avec un pas de 0,1.

Un paramètre important agit sur le contour calculé : le paramètre S il s'agit de la largeur de la fonction de triangulation.

Cette raie ayant été observée en interféromètrie, nous avons une résolution effective égale à la largeur des raies observables à mi-hauteur soit ici 0,40 cm⁻¹, nous avons donc pris pour valeur de S : 0,4.

Nous reproduisons figure (IV, 2) p.114, les bandes observées et calculées.

Nous pouvons remarquer que les branches P et R sont pertubées par un bruit de fond assez important mais le niveau moyen de l'enregistrement suit à peu près le profil calculé.

La similitude du tracé expérimental et théorique, nous conduit donc pour cette bande v_{17} à une valeur $\zeta_{17} = -1 \pm 0, 1$.

Si nous simulons le contour que doit avoir la bande de Raman correspondante grâce à cette valeur de la constante de Coriolis, nous obtenons le profil reporté figure (IV, 3) p.115

Le tracé Raman est complexe, figure (IV, 4) p.116, car il y a en fait deux raies distinctes à 168 cm⁻¹ et 160 cm⁻¹ avec superposition des bandes de vibration rotation. Il faudrait à ce stade pour faire une comparaison valable du contour calculé et observé disposer d'une programme de déconvolution.

De tels programmes d'optimisation de contours de bandes ont notamment été écrits par PITHA et JONES (33) mais ne sont pas encore opérationnels sur notre calculateur.

Bande à 375 cm^{-1}

Nous l'avons attribué à une E', alors qu'HULER l'attribue à une A_2'' Son argumentation est basée uniquement sur la séparation des branches PR $\Delta v_{PR} = 9 \text{ cm}^{-1}$

Or, si là encore nous simulons les contours de bandes infrarouge pour différentes valeurs de ζ variant de -1 à +1 avec un pas de 0,1, nous trouvons pour $\zeta = -1$ une bande où la branche Q est large et la séparation PR égale à 9 cm⁻¹ comme l'a observée HULER.

Nous reportons les contours observés et calculés figure (IV, 5) p.117. Il semble donc que l'attribution de cette raie à 375 cm⁻¹ à v_{16} soit justifiée ($\zeta_{16} = -1$). Malgré un enregistrement très lent, nous n'avons p**as** pu observer de structure susceptible d'être exploitée pour les autres bandes tant en infrarouge qu'en Raman.

En résumé, nous pouvons dire que l'étude des contours de bande, nous permet de confirmer l'attribution des raies infrarouges à 170 cm⁻¹ et 375 cm⁻¹ à l'espèce E', les valeurs ζ_{16} et ζ_{17} sont toutes deux égales à -1.

En Raman, nous avons été considérablement limités par les coincidences accidentelles des vibrations E' et E", E' et A_2' . La mise au point de programmes de déconvolution pourra lever ces difficultés et nous comptons reprendre cette étude lorsqu'ils seront opérationnels.

CONCLUSION

La spectrométrie moléculaire en vibration nécessite l'utilisation conjointe des techniques Infrarouge et Raman. Si la gamme des basses fréquences est atteinte relativement facilement en spectrométrie Raman, elle est restée longtemps d'accès difficile en Infrarouge.

L'utilisation de miniordinateurs a révolutionné la spectrométrie par transformée de FOURIER et permis d'atteindre facilement le domaine de l'infrarouge lointain (FIR).

Aussi, nous avons réalisé la connection d'un ordinateur et d'un interféromètre de MICHELSON. Nous décrivons dans le chapitre I les liaisons effectuées et le programme d'acquisition des signaux et de traitement des données.

Si l'on désire effectuer une étude structurale complète, il est nécessaire de mesurer les spectres IR et Raman des molécules sous le même état physique. Afin d'étudier les molécules à l'état libre, nous avons modifié l'interféromètre en réalisant une cuve permettant la mesure des spectres. FIR de produit à l'état gaz ou vapeur. Le chapitre I d'écrit la construction de cette cuve et les tests réalisés.

Le chapitre III présente l'application de cet ensemble au problème de l'étude vibrationnelle du B-trichloroborazène molécule clé du programme de recherche du Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences. En effet, les hétérocycles boro-azotés voient leur domaine d'application s'élargir (polymères minéraux) et le B-trichloroborazène en raison de sa grande réactivité se trouve être un produit de départ de cette série.

Nous avons réalisé pour la première fois l'enregistrement FIR de cette molécule à l'état vapeur ainsi que l'enregistrement des spectres Raman vapeur et liquide. L'étude des travaux antérieurs avait montré certaines différences dans les spectres observés, nous avons donc également repris les spectres de la littérature. Une fois les spectres IR et Raman connus , nous pensions pouvoir donner une attribution des modes fondamentaux de vibration. Mais en se basant uniquement sur des critères expérimentaux (coincidences IR et Raman, intensité des raies, éclatement en plusieum composantes à l'état solide) nous aboutissons à deux hypothèses d'attribution.

Afin de choisir entre ces deux possibilités, nous avons réalisé un calcul à priori des fréquences de vibration. Ce calcul a été mené sans raffinement des constantes de force dans l'hypothèse d'un champ de force de type UREY-BRADLEY mais il n'a pas permis de lever toutes les indéterminations.

Le chapitre IV présente une analyse détaillée des contours rovibrationnels de certaines raies à l'état vapeur. Pour ce faire, il a fallu mettre au point les programmes de calcul et les appliquer aux raies v_{16} (E') v_{17} (E') du B-trichloborazène. Cette analyse nous permet d'attribuer les bandes mesurées à 170 et 375 cm⁻¹ à l'espèce E', et de déterminer $\zeta_{16} = \zeta_{17} = -1$.

En conclusion, nous nous sommes dotés d'une installation permettant la mesure en IR lointain de molécule à l'état gaz ou vapeur. Nous avons étudié à l'aide de cet ensemble la molécule du B-trichloroborazène à l'état libre.

Nous avons pu rejeter les attributions antérieures et en proposer une nouvelle.

Malgré toutes les méthodes utilisées une certaine incertitude existe encore quant à l'attribution.

La phase ultérieure de ce travail pourrait être un raffinement des spectres de la série Borazène, Borazène d₆ et B-trichloroborazène d₃.

ANNE XE

La structure du B-trichloroborazène a été déterminée par diffraction des R.X (9) et des électrons (7).

	ANALYSE AUX RAYON'X	DIFFRACTION ELECTRONIQUE
B−N (Å) B−C1 (Å)	$1, 413 \pm 0, 013$ $1,754 \pm 0,019$	$1,41 \pm 0,02$ $1,78 \pm 0,03$
N-H (Å)	118°5 + 1 2	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
BNB (°)	120°8 ± 0,9	

Pour respecter la symétrie nous avons simplifié la géométrie et choisi NBN = 120° = BNB, nous avons pris pour longueur de la liaison NH 1,01 Å

Le programme Inertie nous donne les coordonnées cartésiennes des atomes du B-trichloroborazène



Numérotation des atomes du B-trichloroborazène

Le programme permet d'entrer un treizième atome que nous avons pris comme étant l'atome 1 pour vérifier la fermeture du cycle.

COORDONNEES PAR RAPPORT AU REFERENTIEL DE DEPART

1	0.0	0.0	0.0
2	1.413000	0.0	0.0
3	2.119500	1.223694	0.0
7	-0.880000	-1.524205	0.00000
6	-0.706500	1.223694	0.0
8	1.923000	-0.883346	0.0
9	3.879500	1.223694	0.000000
4	1.413000	2.447388	0.0
10	1.923000	3.330734	0.000000
5	-0.000000	2.447388	0.0
11	-0.880000	3.971593	0.000000
12	-1.726500	1.225694	0.000000
13	0.000000	0.000000	0.0

Dans un repère translaté du précédent au centre de gravité de la molé-

cule

COORDONNEES DU CENTRE DE GRAVITE

	XG= 0.706500	YG=	1.223694	ZG=	0.00000
I	COORDONNEES P	AR RAPPORT	AU CENTRE DE	GRAVI	TE
ŀ	-0.706500	-1.223694	-0.000000		
2	0.706500	-1.223694	-0.000000		
2	1.413000	0.000000	-0.00000		
	0.706500	1,223694	-0.000000		×
-	-0.706500	1.223604	-0.000000		
2		0 00000	-0.000000		
07	-1.413000				
<u> </u>	-1.366300	-2+141033			
8	1.210500	-2-107040	-0.000000		
9	3.173000	0.000000	0.000000		
10	1.216500	2.107040	-0.000000		
11	-1.586500	2.747899	0.000000		
12	-2.433000	0-00000	-0.000000		
13	-0.706500	-1.223694	-0.000000		

TENSEUR D INERTIE

I	TT(I.1)	TT(1,2)	17(1,3)
1	618-683073	0.000000	0.00000
2	0.000000	618.683073	-0.000000
3	0.000000	-0.000000	1237.366147
-	•••	· · · · · · ·	,
	TENSEUR PR	INCIPAL D INE	RTIE

1	618.683073	-0.000000	0.000000
2	0.0	618.683073	-0.00000
3	、 0.000000	-0.000000	1237.366147

COORDONNEES PAR RAPPORT AUX AXES PRINCIPAUX

INDICE = 13

1	-0.000000	1.413000	-0.000000
2	-1.223694	0.706500	-0.000000
3	-1.223694	-0.706500	-0.000000
4	0.000000	-1.413000	-0.00000
5	1.223694	-0.706500	-0.000000
6	1.223694	0.706500	-0.000000
7	-0.000000	3.173000	0.000000
8	-2.107040	1.216500	-0.000000
9	-2.747899	-1.586500	0.000000
0	0.000000	-2.433000	-0.000000
1	2.747899	-1.586500	0.00000
2	2.107040	1.215500	-0.000000
3	0.000000	1.413000	-0.000000

MATRICE DE TRANSFORMATION

1	-0.866025	0.500000	0.0
2	-0.500000	-0.866025	0.0
3	0.0	0.0	1.000000

Le programme permet de calculer aussi les moments principaux d'inertie, les constantes rotationnelles et les paramètres d'asymétrie.



PARAMETRES D'ASYMETRIE

RO(A)	RO.(C)	RO	BETA (PRO)	BETA(OBL)	BETA	KAPA	BE	DELTA
1	1	0,5	0	-0,5	-0,5	1	-1	0,9999

BIBLIOGRAPHIE

- 1 K.E. BLICK, J.W. DAWSON et K. NIEDENZU Inorg. Chem. 9 (1970) 1416
- 2 K.E. BLICK, K. NIEDENZU, W. SAWODNY, M. TAKASUKA, T. TOTANI et H. WATANABE Inorg. Chem. 10 (1971) 1133
- 3 M. BONIFACE, B. BONIFACE et J.P. HUVENNE Programme IRSPEC DECUS Library, Maynard Mass. U.S.A. (1974)
- 4 C.A. BROWN et A.W. LAUBENGAYER J. Amer. Chem. Soc. 77 (1955) 3699
- 5 I.M. BUTCHER, W. GERRARD, E.F. MOONEY, R.A. ROTHENBURY et H.A. WILLIS. Spectrochim. Acta. 18 (1962) 1487
- G. CAZZOLI, R. CERVELLATI et A.M. MIRRI
 J. Mol. Spectrosc. 56 (1975) 422
- 7 K.P. COFFIN et S.H. BAUERJ. Chem. Phys. 59 (1955) 193
- 8 J. CONNES Thèse Paris (1960)
- 9 D.L. COURSEN et J.L. HOARD J. Amer. Chem. Soc. 74 (1952) 1742
- 10 B.L. CRAWFORD et J.T. EDSALL J. Chem. Phys. 7 (1939) 233
- 11 P.G. DAVIES et M. GOLDSTEINJ. Organometal. Chem. 6 (1966) 323

- 12 J.M. DEVVNCK D.E.A. Lille (1975)
- 13 J.M. DOWLING

J. Mol. Spectrosc. 27 (1968) 527

- 14 J.E. DURIG et R.C. LORD Spravoochim. Acta. 19 (1963) 421
- 15 W.F. EDGELL et R.E. MOYNIHAN J. Chem. Phys. 45 (1966) 1205
- 16 R. GAUFRES et S. SPORTOUCH J. Mol. Spectry. 29 (1971) 527
- 17 S.L. GERHARD et D.M. DENNISON Phys. Rev. 43 (1933) 197
- 18 R.S. HALFORD J. Chem. Phys. 14 (1946) 8
- 19 G. HERZBERG

Infrared ans Raman Spectra of Polyatomic Molecules D. Van Nostrand New York (1945)

- 20 R.E. HESTER et C.W. SCAIFE Spectrochim. Acta. 22 (1966) 455
- 21 L.C. HOSKINS

J. Chem. Phys. 45 (1966) 4594

22 - E.J. HULER

These Vanderbilt University (1969)

23 - J.P. HUVENNE

Thèse 3ème cycle Lille (1973)

- 24 J.P. HUVENNE, B. BONIFACE, F. WALLART et P. LEGRAND Spectrochim. Acta. 31A (1975) 1937
- 25 I.U.P.A.C. Tables of wavenumbers for the calibration of infrared spectrometers London (1964)
- 26 F.N. MASRI et I.R. WILLIAMS Computer Phys. Comm. 1 (1970) 349
- 27 A.A. MICHELSON Phil. Mag. Ser. 5 31 (1891) 256
- 28 A.A. MICHELSON Phil. Mag. Ser. 5 34 (1892) 280
- 29 A.M. MIRRI et E. MAZZARIOL Spectrochim. Acta 22 (1966) 785
- 30 K. NAKAMOTO

Infrared Spectra of inorganic and coordination compounds Wiley Interscience 1970

- 3] K. NIEDENZU, W. SAWODNY, H. WATANABE, J.W. PAWSON, T. TOTANI et W. WEBER Inorg. Chem. 6 (1967) 1453
- 32 D. PAPOUŠEK, J.M.R. STONE et V. ŠPIRKO J. Mol. Spectrosc. 48 (1973) 17
- 33 J. PITHA et R.N. JONES NRC Bulletin n°12 (1968) Ottawa
- 34 O. REDLICH J. Physik Chem. B 28 (1935) 371
- 35 B. ROUSSEL Thèse 3ème cycle Lille (1975)

- 36 B. ROUSSEL, A. CHAPPUT et G. FLEURY J. Mol. Struc. 31 (1976) 371
- 37 H. SOECKLI-EVANS, A.J. BARNES &t W.J. ORVILLE-THOMAS J. Mol. Struc. 24 (1975) 73
- 38 S. SPORTOUCH Thèse Montpellier (1972)
- 39 V. TABACIK et G. FLEURY
 "Vibrational Spectra analysis " n°1
 COMPUTER PROGRAM exchange Library
 Perkin-Elmer Corporation
 Norwalk, Connecticut U.S.A.
- 40 E. TELLER et G. PLACZEK Z. für Physik 81 (1933) 209
- 41 T. UEDA et T. SHIMANOUCHI J. Mol. Spectrosc. 28 (1968) 350
- 42 G. VERGOTEN Thèse 3ème cycle Lille (1975)
- 43 H. WATANABE, N. NARISADA, T. NAKAGAWA et M. KUBO Spectrochim. Acta 16 (1960) 78
- 44 H. YOSHINAGA et Col. Appl. Opt 5 (1966) 1159

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE 1	COUPLAGE D	'UN INTERFEROMETRE ET D'UN L	AB 8 E	
	1.1 - THEC	RIE DE L'INTERFEROMETRIE		6
	I.1-A	Interférométrie de Michelso	n	6
	I.1-B	Limitation dans l'espace		8
	I.1-C	Méthode de calcul		10
	1.2 - MATE	RIEL (HARDWARE)		11
	I.2-A	Liaisons		11
	I.2-B	Prise des points		12
	1.3 - LOGI	CIEL		13
	I.3-A	Prise des points		13
	I.3-B	Calcul et visualisation		15
	I.3-C	Fonctionnement du programme	2	19
	I.3-D	Sortie des résultats		22
	I.3-E	Accumulation		25
	I.3-F	Modus Opérandi		26
CHAPITRE II	MODIFICATI	ON DE L'INTERFEROMETRE POUR	L'ETUDE DE MOLECULES	
		A L'ETAT GAZ OU VAPEUR		30
	11.1 - DESC	RIPTION DE L'INTERFEROMETRE		31
	11.2 - IMPE	RATIFS DE CONSTRUCTION		32
	II.2-A	Etanchéité		32
	II.2-B	Non limitation du faisceau	lumineux	34
	II.2-C	Vide		34
	II.2-D	Chauffage		34

•

	11.3 - REALI	SATION	35
	II.3- A	Choix du matériau	35
	II.3-B	La cuve	35
	II.3-C	Les fenêtres	38
	IJ.3-D	Modes d'introduction de l'échantillon	38
	II.3E	Unité de pompage	38
	II.3-F	Unité de chauffage	41
	II.4 - TESTS		43
	II.4-A	Etanchéité	43
	II.4-B	Chauffage	43
	II.4-C	Enregistrement des spectres	44
CHAPITRE III	ETUDE VIBRAT	IONNELLĘ DU B-TRICHLOROBORAZENE	52
	III.1 - ETUDE	VIBRATIONNELLE EXPERIMENTALE	53
	III.1-A	Spectrométrie Raman	53
	III.1-B	Spectrométrie Infrarouge	58
	III.1-C	Résultats	70
	111.2 - ANALY	SE DES TRAVAUX ANTERIEURS	70
	111.2-A	Résultats expérimentaux	72
	III.2-B	Attributions proposées	73
	III.2-C	Discussion	76
	111. 3 - ATTRI	BUTION PROPOSEE	81
	111.4 - CALCU	IL A PRIORI	84
	III.4-A	Principe	84
	III.4-B	Construction de la matrice G	85
	III.4-C	Construction de la matrice F	9 0
	III.4-D	Choix des constantes de force	92
	III.4-E	Fréquences calculées	94

CHAPITRE 1V ANALYSE DES CONTOURS DE BANDES DE ROTATION-VIBRATION

IV.1 - INTRODUCTION

IV.2 - IMPLANTATION D'UN PROGRAMME DE CALCUL DE CONTOURS 99 DE BANDES DES ESPECES DEGENEREES DE TYPE E' ET E"

IV.2-A	Configuration	99
IV.2-B	Système opérationnel	99

IV.3 - PRINCIPE DE CALCUL DES CONTOURS DE BANDES 100 IV.3-A Théorie 100 IV.3-B Méthode de calcul 104 IV.3-C Essai du programme sur des bandes étudiées 110 antérieurement

IV.4	- APPLI	CATION AU B-TRICHLOROBORAZENE	110
	IV.4-A	Calcul des données d'entrée	110
	IV.4-B	Résultats	118

IV.4-B Résultats

CONCLUSION

ANNEXE

128