



**HAL**  
open science

# Détermination des constantes atomiques du fluorure de magnésium et du bromate de sodium à partir de leurs rayons restants

René Lalauze

► **To cite this version:**

René Lalauze. Détermination des constantes atomiques du fluorure de magnésium et du bromate de sodium à partir de leurs rayons restants. Génie des procédés. Université de Montpellier, 1965. Français. NNT: . tel-01185750

**HAL Id: tel-01185750**

**<https://theses.hal.science/tel-01185750v1>**

Submitted on 21 Aug 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER  
FACULTÉ DES SCIENCES

**DÉTERMINATION DES CONSTANTES ATOMIQUES  
DU FLUORURE DE MAGNÉSIUM  
ET DU BROMATE DE SODIUM  
A PARTIR DE LEURS RAYONS RESTANTS**

**THÈSE**

soutenue devant la Faculté des Sciences  
pour l'obtention du grade de Docteur de 3<sup>e</sup> Cycle  
de Physique du Solide

par **René LALAUZE** 26<sup>e</sup> ES  
*Licencié ès Sciences*

JURY : M<sup>lle</sup> A.-M. VERGNOUX *Président*  
: M. R. DUVERNEY } *Assesseurs*  
: M. C. DELOUPY }

**SEPTEMBRE 1965**



UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

FACULTÉ DES SCIENCES

**DÉTERMINATION DES CONSTANTES ATOMIQUES  
DU FLUORURE DE MAGNÉSIUM  
ET DU BROMATE DE SODIUM  
A PARTIR DE LEURS RAYONS RESTANTS**

**T H È S E**

soutenue devant la Faculté des Sciences  
pour l'obtention du grade de Docteur de 3<sup>e</sup> Cycle  
de Physique du Solide

par **René LALAUZE**

*Licencié ès Sciences*

JURY :	M <sup>lle</sup>	A.-M. VERGNOUX		<i>Président</i>
	:	M.	R. DUVERNEY	} <i>Assesseurs</i>
	:	M.	C. DELOUPY	

**SEPTEMBRE 1965**



PROFESSEURS TITULAIRES (suite) :

M. R. LAFONT .....	Physique
M. R. JACQUIER .....	Chimie
M. J. FALGUEIRETTES .....	Minéralogie
Mme J. CHARLES .....	Mathématiques
M. P. CAILLON .....	Physique
M. J. ROUZAUD .....	Chimie
M. Ch. SAUVAGE .....	Botanique
M. P. DUMONTET .....	Physique
M. H. CHRISTOL .....	Chimie

PROFESSEURS SANS CHAIRE :

Mme M. DE POUQUES .....	Botanique (C. S. U.)
M. P. MURAOUR .....	Géophysique Appliquée
Mme M. LAFON .....	Mathématiques
M. M. MATTAUER .....	Géologie
M. G. TOURNE .....	Chimie
M. L. EUZET .....	Zoologie (C. S. U.)
M. J. REMY .....	Géologie
Mme G. VERNET .....	Biologie Animale
M. H. ANDRILLAT .....	Astronomie
M. P. DEMANGEON .....	Géologie
M. A. BONNET .....	Botanique
M. J. P. LAFON .....	Mathématiques
M. C. DELOUPY .....	Physique
M. L. GRAMBAST .....	Botanique
M. A. SAVELLI .....	Physique

MAITRES DE CONFERENCES :

Mlle N. PIREYRE .....	Botanique
Mme Ch. DUBOUL-RAZAVET .....	Géologie (C. S. U.)
M. E. GROUBERT .....	Physique
Mme H. GUASTALLA .....	Biologie Physico-Chimique
M. A. STEINER .....	Psychophysiologie
M. G. LAMATY .....	Chimie
M. R. GAUFRES .....	Chimie
M. F. PROUST .....	Géologie
M. A. BASSOMPIERRE .....	Physique
M. A. MARTINEAU .....	Mathématiques
M. R. MARTY .....	Physiologie Animale
M. M. MAURIN .....	Chimie
M. J.J. SOULIER .....	Chimie (S. S. U.)
M. J. PARIS .....	Biologie Animale (C. S. U.)
M. P. MOLINO .....	Mathématiques (C. S. U.)
M. N. ROBY .....	Mathématiques (C. S. U.)

CHARGES D'ENSEIGNEMENT :

M. LEFRANC ..... Mathématiques  
M. A. STURER ..... Mathématiques  
Mlle A. BAILLETTE ..... Mathématiques (C. S. U.)  
M. L. CECCHI ..... Physique ( C. S. U.)  
M. G. BOUGNOT ..... Physique

SECRETAIRE PRINCIPAL :

M. E. SLAU

## INTRODUCTION

Pour étudier dans de bonnes conditions expérimentales les monocristaux dans l'Infrarouge moyen, il est généralement nécessaire d'avoir recours à des mesures par réflexion.

En effet, les mesures d'absorption exigent des lames monocristallines de si faible épaisseur qu'il est souvent impossible de les réaliser.

Or les spectromètres du commerce sont destinés à des mesures par transmission, sur des substances non monocristallines.

Il est nécessaire de les modifier c'est ce que nous avons réalisé en utilisant un spectromètre Grubb Parsons DM2.DB3.

Cette adaptation nous a permis d'obtenir le spectre de réflexion de deux cristaux : le  $F_2$  Mg et le  $B_2O_3$  Na; dans de bonnes conditions expérimentales entre 15 et 45  $\mu$ .

L'interprétation de ces spectres a pu nous fournir les renseignements nécessaires à la détermination des constantes atomiques de ces deux corps.



## P L A N

### Chapitre I :

-Description du Spectromètre utilisé

### Chapitre II :

-Réalisations pratiques : adaptation du spectromètre à des mesures précises par réflexion.

### Chapitre III :

-Etude de Rayons restants entre 15 et 45  $\mu$

A.- Etude expérimentale et essai d'attribution des bandes

1°)-  $F_2Mg$  - caractéristiques du cristal  
- spectres  
- attribution des bandes

2°)-  $BrO_3Na$   
- caractéristiques  
- Spectres  
- attribution des bandes

B.- Détermination des constantes optiques

1°)- Rappel des théories  
2°)- Calcul des constantes optiques

C.- Détermination des constantes atomiques

1°)-  $F_2Mg$   
2°)-  $BrO_3Na$

## CHAPITRE I

---

### DESCRIPTION DU SPECTROMETRE UTILISE

Le spectromètre Grubb Parsons est constitué de deux blocs amovibles. Le premier portant la source et les supports de l'échantillon. Le second formant le spectromètre proprement dit.

#### I - DOMAINE SPECTRAL

Ce spectromètre est équipé d'un réseau travaillant dans le premier ordre, et d'un prisme séparateur d'ordre, en iodure de césium. Son domaine spectral est utilisable entre 15 et 45 microns, en fait, après 40 microns, il ya très peu d'énergie.

Le récepteur est un thermocouple avec fenêtre en iodure de césium.

Etant donné la nature du prisme et de la fenêtre du thermocouple une humidité relative de 50 % ne doit pas être dépassée. Notre climat ne réalise d'ailleurs que très rarement cette condition.

La source est une lampe spectrale à vapeur de mercure, de marque Philips, type H.P. 14., une circulation d'eau en permanence, permet son refroidissement. Le filament du bruleur chauffe son enveloppe de Quartz qui va émettre les radiations utiles. Cette lampe est dépourvue de son enveloppe en verre afin de permettre le passage des longueurs d'onde infra rouge étudiées.

## II - DISPOSITIF OPTIQUE

L'absorption par la vapeur d'eau étant très importante dans cette région spectrale, l'appareil a été réalisé en double faisceau. Toutefois la marche en simple faisceau a été aussi prévue.

Fonctionnement en double faisceau (fig.1) - Le rayon issu de la Source est décomposé en deux rayons identiques par deux miroirs  $M_1$  et  $M'_1$  juxtaposés, faisant un certain angle entre eux. En fait, ces miroirs  $M_1$  et  $M'_1$  ne sont que des surfaces réfléchissantes dépolies en vue d'éliminer, en partie, les courtes longueurs d'onde.

Les deux faisceaux sont ensuite repris identiquement par un miroir sphérique  $S_1$  ou  $S'_1$  et un miroir plan  $M_2$  ou  $M'_2$  afin de redonner deux images de la source.

Sur ces deux nouveaux trajets, alors parallèles, est prévu le support des échantillons. Les deux rayons sont à nouveau repris par un miroir  $M_3$  ou  $M'_3$ , un sphérique  $S_2$  ou  $S'_2$  et un dernier miroir plan  $M_4$  ou  $M'_4$  qui sera le dernier du bloc source. C'est au niveau de  $M_4$  ou  $M'_4$  que vont se recombinaison les deux faisceaux. En effet,  $M_4$  et  $M'_4$  sont disposés suivant un même axe vertical et peuvent osciller de façon à renvoyer alternativement le faisceau de droite puis celui de gauche. Ce dispositif servira en même temps de "Chopper" c'est-à-dire de modulateur de fréquence.

La réalisation  $M_3 S_2 M_4$  a aussi pour but de redonner une image de la source sur la fente d'entrée du deuxième bloc à laquelle fera suite le dispositif spectrométrique.

Ainsi le récepteur recevra alternativement l'énergie provenant du faisceau 1 puis celle du faisceau 2 pour une longueur déterminée. Ces signaux amplifiés fournissent après une détection synchronisée sur la fréquence de modulation, deux tensions continues dont la différence commande le déplacement d'un diaphragme en forme de peigne, ce diaphragme se déplace jusqu'à égalité des deux faisceaux. Le flux de référence est alors réduit dans un rapport :  $\epsilon$ , et on a :

$$\epsilon I_0 = I \quad \text{d'où} \quad \frac{I}{I_0} = \epsilon$$

Ce déplacement est relié à une tension rendue proportionnelle à l'obscurcissement  $\xi$ , et c'est cette tension qui est envoyée sur l'enregistreur.

Cet appareil enregistre donc directement le rapport  $\xi = \frac{I}{I_0}$

Cette manipulation suppose que les deux trajets optiques soient rigoureusement égaux, de façon à ce que l'absorption due à la vapeur d'eau soit égale sur les deux chemins.

### III - DISPOSITIFS MECANIQUES -

L'entraînement des longueurs d'onde peut se faire manuellement en agissant sur le tambour des longueurs d'onde gradué directement en microns. Il peut aussi se faire d'une manière continue en embrayant un moteur. La simplicité du système d'embrayage permet de changer très facilement de moteur.

Les différentes vitesses d'exploration du spectre se font d'ailleurs par un simple changement de moteur.

Cet entraînement commande à la fois la rotation du réseau et l'ouverture des fentes dont le programme est unique pour cet appareil.

Du point de vue électronique, le temps de réponse est assez rapide, on passe de 0 à 100 % d'absorption en 4 secondes.

Son bruit de fond est négligeable pour des gains moyens.

Gain	40	50	60	80	100
bruit de fond en pourcentage du signal	$< \frac{1}{2}$	1	1	3	5

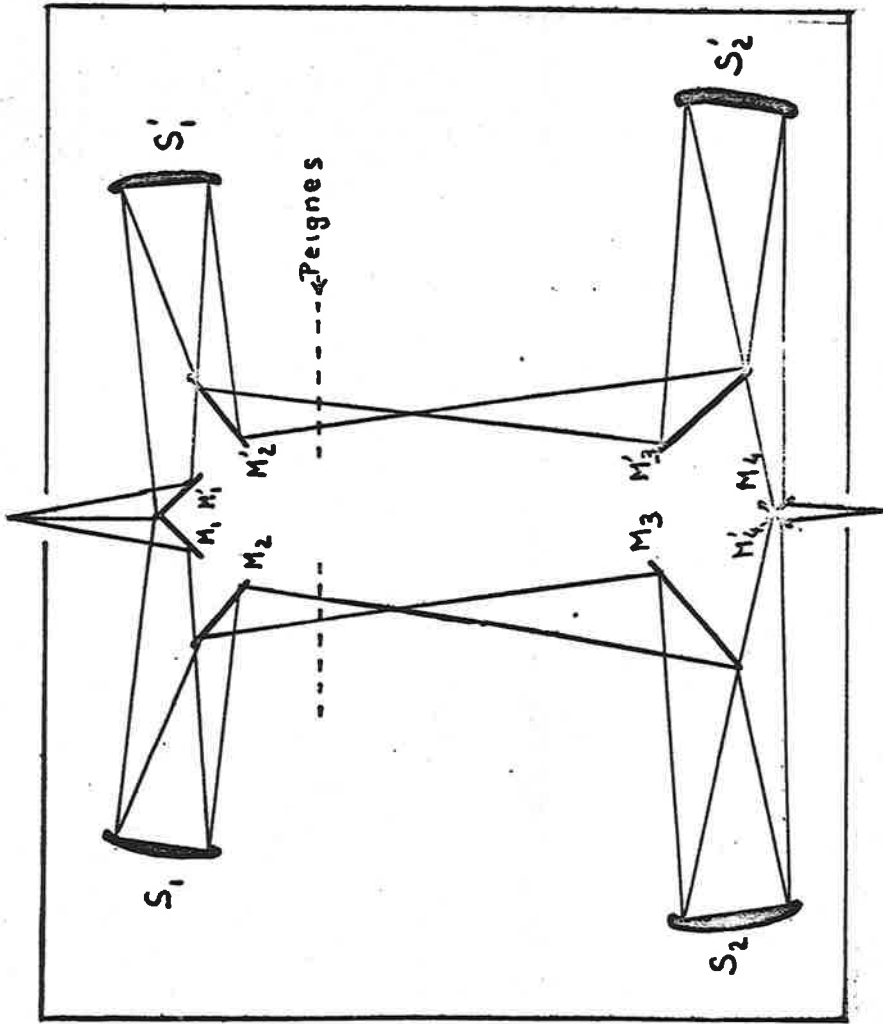
Un dispositif de topage est prévu. Chaque longueur d'onde est enregistrée.

IV- PERFORMANCES DE L'APPAREIL -

Son pouvoir séparateur est de  $3\text{cm}^{-1}$

Le contrôle de l'étalonnage a été fait en repérant la bande d'absorption de  $\text{CO}_2$  située à  $14,98 \mu$ . Le contrôle de la linéarité par un repérage des bandes d'absorption de l'eau, et une identification avec celles trouvées par HADNI.

Nous avons déjà parlé des mauvaises conditions d'utilisation entre 40 et  $45\mu$ ; un spectre de l'eau permet de constater, en effet, que l'énergie reçue dans ce domaine reste très faible et qu'une mesure, même en double faisceau, conduit pratiquement à calculer  $\frac{I}{I_0} = \frac{0}{0}$ . Seule l'étude en transmission est donc possible pour cet appareil; Il était nécessaire de le modifier pour l'étude des pouvoirs réflecteurs.



Bloc Source - Fonctionnement en double faisceau

Fig I

CHAPITRE II

REALISATIONS PRATIQUES :

Adaptation du spectromètre à des mesures par réflexion

I - REALISATION D'UN MONTAGE PAR REFLEXION PERMETTANT UNE MESURE ABSOLUE DU POUVOIR REFLECTEUR

La réalisation d'un tel montage trouvait sa première difficulté dans le fait que la place disponible à cet effet sur le spectromètre est réduite à une plate forme de 11 cm sur 40 cm. Malgré cela, un premier montage a pu être réalisé suivant la figure 2. On exploitait dans ce cas le double faisceau de l'appareil. Sur chaque faisceau, un premier miroir plan de renvoi ( $M_1$  et  $M'_1$ ), un miroir sphérique aluminé de 165 mm de rayon ( $M_4$  et  $M'_4$ ) disposés de telle façon qu'ils redonnent des images de S et S' avec un grandissement égal à un. Ensuite, sur le faisceau de référence, un miroir plan  $M_2$  le cristal C et un dernier miroir plan  $M_3$ . Sur l'autre faisceau deux surfaces réfléchissantes seulement  $M'_2$  et  $M'_3$ . Tous ces plans réflecteurs disposés de telle façon que les triangles I J K et I'J'K' qu'ils forment soient égaux.

Cette condition réalisait un chemin optique égal pour les 2 trajets de la lumière et un même angle d'incidence pour la réflexion sur le miroir de référence et sur le cristal. Elle conservait en outre l'ouverture initiale du faisceau et la position de l'image sur la fente d'entrée.

Les deux faisceaux étant égaux à l'entrée - à la sortie du

dispositif leur rapport est :

$$\frac{I}{I_0} = \frac{R_{M_1} R_{M_4} R_{M_2} R_{M_3} R_C}{R_{M'_1} R_{M'_4} R_{M'_2} R_{M'_3}} = R_C$$

Avant d'exposer ce travail effectué au Laboratoire d'Infrarouge, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur C. DELOUPY qui n'a cessé de m'encourager et de me prodiguer ses précieux conseils.

Je tiens aussi à remercier Monsieur DUVERNEY pour son aide amicale et pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Je remercie également Mademoiselle le Professeur VERGNOUX d'avoir bien voulu me faire l'honneur de présider ce jury.



Simplification rendue possible du fait que le pouvoir réflecteur est le même pour tous les miroirs identiques utilisés sous la même incidence.

Le rapport des intensités réfléchies par les deux faisceaux nous donnait donc le pouvoir réflecteur absolu du cristal.

Telle était l'originalité de ce montage.

Cependant, trois difficultés ne nous ont pas permis de retenir ce montage.

- 1° - Une difficulté technique : les performances annoncées du spectromètre n'étaient pas entièrement réalisées et plus particulièrement vers les grandes longueurs d'onde où par suite d'un dérèglement électronique ou optique, ou peut-être, tout simplement, par manque d'énergie, comme nous l'avons déjà signalé, les résultats d'un spectre en double faisceau sans aucune substance ont donné un spectre dans lequel on retrouve encore des bandes de l'eau, et non une droite comme l'on devait s'y attendre.
- 2° - Il fallait réaliser l'égalité des deux faisceaux avant le bloc réflecteur ce qui pratiquement imposait l'enlèvement préalable de ce bloc.
- 3° - La conservation de l'identité des deux faisceaux excluait toute diaphragmation par les miroirs, le manque de place ne nous a pas permis de satisfaire cette condition.

## II- REALISATION D'UN MONTAGE PAR REFLEXION EN MESURE RELATIVE (Fig.3)

L'exploitation du spectromètre en double faisceau n'étant plus possible, il fallut revenir à une mesure en simple faisceau et, par suite, à une mesure relative du pouvoir réflecteur par comparaison à celui d'un miroir étalonné.

Dans une telle manipulation, on compare pour chaque longueur d'onde, l'intensité réfléchie par le cristal et celle réfléchie par un miroir de référence que l'on suppose parfait, c'est à dire, ayant un pouvoir réflecteur constant et égal à 1.

Une telle manipulation sous entend d'une part, de pouvoir faire alternativement la mesure de l'intensité réfléchie sur le cristal et sur le miroir, d'autre part, de pouvoir s'arrêter sur une longueur d'onde pour les deux mesures successives précédentes.

Etant donné la disposition de l'appareil les différentes conditions mécaniques ont pu être réalisées en même temps.

#### 1° - Réalisation optique

Du point de vue optique nous avons pu conserver une partie du montage précédent. Les miroirs  $M'_1$ ,  $M'_4$  et  $M'_3$  n'ont pas bougé. Pour  $M'_2$ , il fallait que cette surface réfléchissante devienne, alternativement, miroir et cristal.

Cela a été réalisé à l'aide d'un secteur circulaire sur lequel sont montés le miroir et le cristal. Le secteur est solidaire d'un axe perpendiculaire à son plan. Cet axe est soutenu par deux supports, chacun possédant un roulement à billes de façon à faciliter le mouvement de rotation de l'axe et du secteur; à son autre extrémité l'axe est solidaire d'un bras de levier équipé d'une roulette (Fig.4)

Sur un deuxième axe, parallèle au précédent et pouvant tourner de la même façon, se trouve à son extrémité et du même côté que le bras de levier, une came sur laquelle vient reposer la roulette du bras de levier. L'entraînement de la came se faisant par un engrenage qui lui est solidaire.

La rotation de cette came permet donc au secteur de passer alternativement d'une position (1) à une position (2). La forme de la came et la longueur du bras de levier réalisent la coïncidence de la position (1) avec celle du miroir, et de la position (2) avec celle du cristal.

La réalisation des supports d'axe a pu être faite avec du matériel F.A.C.

## 2°- Réalisations mécaniques -

Deux réalisations mécaniques étaient nécessaires :

- a)- un entraînement moteur pour la came
- b)- une modification de l'entraînement des longueurs d'onde.

Toutefois, ces deux conditions ne sont pas indépendantes car à chaque tour de la came doit correspondre une seule longueur d'onde.

Etant donné la disposition de l'appareil, il suffisait d'utiliser le même moteur pour les deux entraînements. Cette unicité motrice réalisait, en même temps, la condition de non indépendance des deux mouvements.

L'arrêt sur les longueurs d'onde a été réalisé en ne conservant que 5 dents sur la roue menante. (fig.5)

Avec l'aide de M.Collomer, les questions mécaniques et les légères modifications sur l'emplacement du moteur ont pu être rapidement menées à bien.

Ainsi pour chaque tour du moteur, la came fait elle aussi un tour, le secteur passe par les deux positions désirées, tandis que la longueur d'onde reste constante.

La relation entre la came et le moteur se fait par chaîne. Pour donner plus de souplesse au mouvement, nous avons placé sur le parcours de cette chaîne une roulette servant d'une part de tendeur, d'autre part elle permet d'éviter le tambour des longueurs d'onde (Fig.5).

Etant donné la forme de la came l'effort de montée est assez important, alors que le retour à la position la plus basse se fait brutalement. Nous avons remédié à cela en faisant coïncider la chute du bras avec l'entraînement des longueurs d'onde, ce qui permet, d'une part, l'avantage de freiner cette chute, d'autre part de ne pas faire travailler simultanément le moteur sur deux entraînements résistants.

Autre avantage : le changement du domaine spectral se fait pendant le changement de la position du secteur, ce qui n'altère pra-

tiquement pas le temps de réponse prévu.

### 3°- Réalisations pratiques -

Les supports de miroirs ou d'axes sont fixés sur une plate forme de 11 cm sur 40 cm, en laiton de 5 mm d'épaisseur. Un nervurage sur les bords augmente sa rigidité.

La détermination de sa position sur le spectromètre a été faite par la méthode des trois points : un plan, un point, une droite.

Trois vis fixées sur cette plate forme et taillées en V lui servent de points d'appuis. Le premier repose directement sur le spectromètre, le deuxième se loge dans une cavité percée sur l'appareil, le troisième s'appuie dans une rainure. Cette dernière a été taillée dans un morceau de métal que l'on a fixé sur le spectromètre.

La position étant entièrement définie, la position des miroirs fixes l'est aussi.

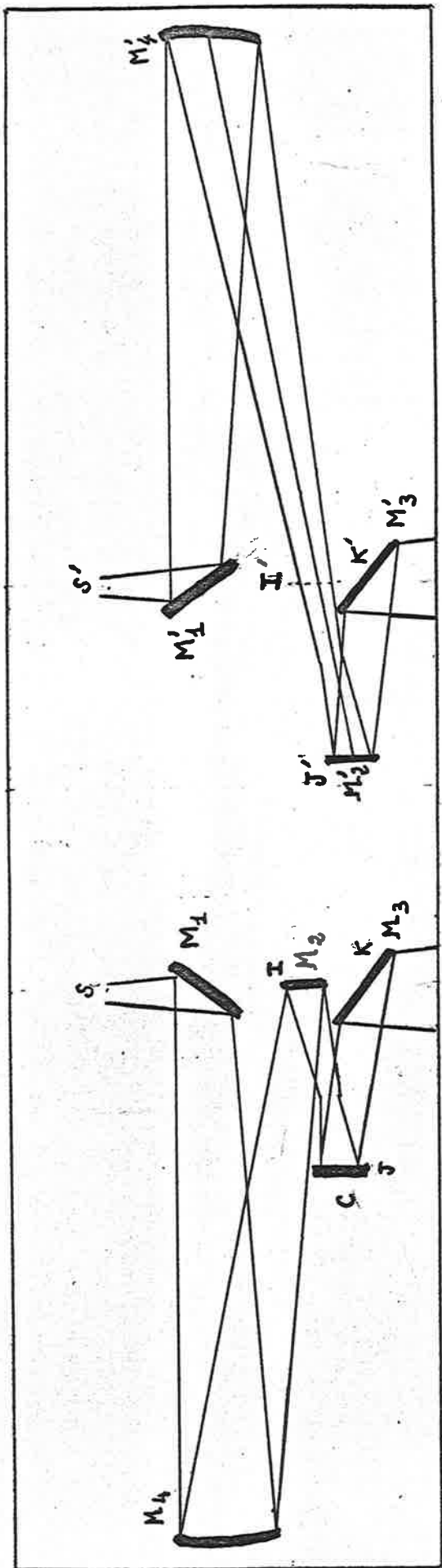
Seuls les miroirs sphériques possèdent un réglage réalisé par trois vis situées perpendiculairement. Tous les supports peuvent être orientés verticalement.

Un important problème de réglage se pose pour le secteur où le miroir doit venir se substituer exactement au cristal. Pour cela deux supports orientables ont été prévus. Les cristaux étudiés réfléchissant dans le visible, un réglage correct a pu être ainsi réalisé, sur la fente d'entrée. Pour parfaire ce réglage dans l'infra rouge, nous avons charché des maxima sur l'enregistreur.

Ce problème de substitution des deux surfaces réfléchissantes constitue un point capital dans la mesure précise des pouvoirs réflecteurs.

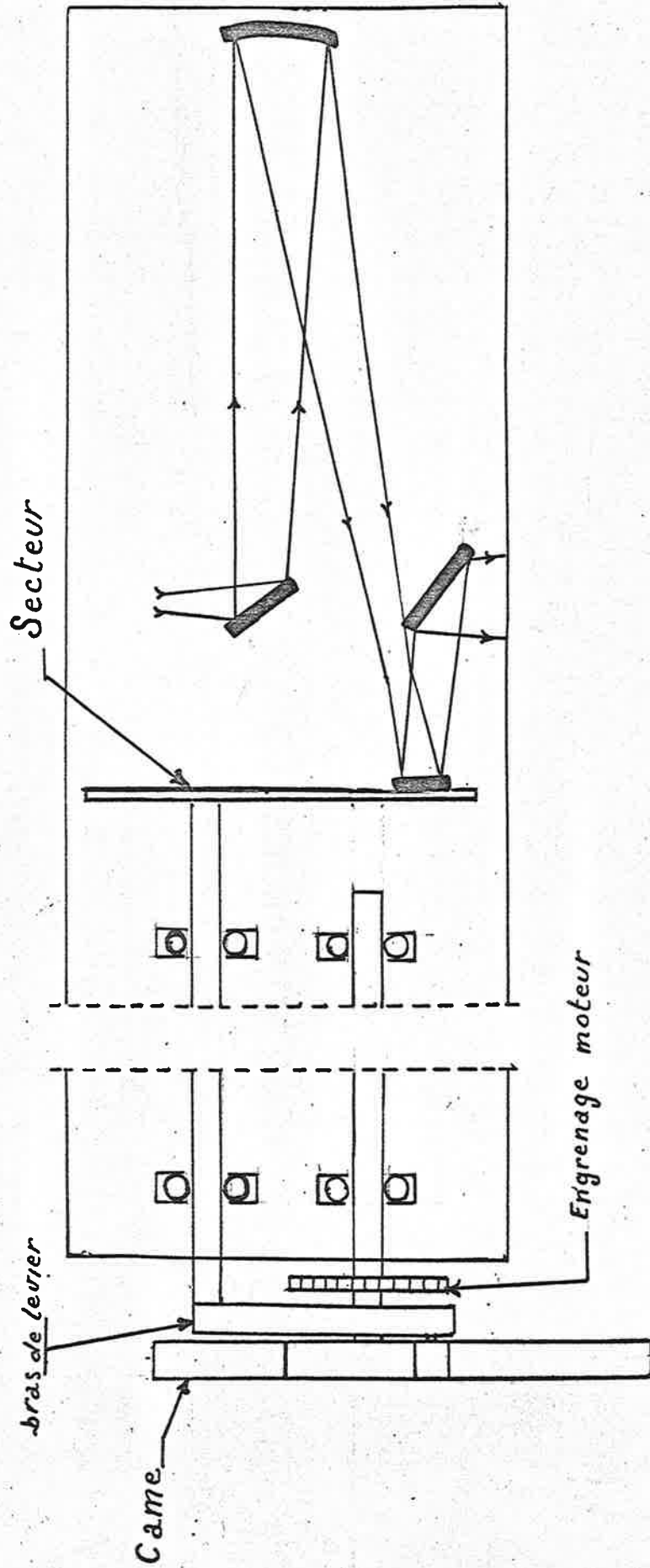
Un problème de diaphragmation s'est encore posé. La mesure de  $I$  et  $I_0$  ne peut être précise que si l'on est certain que le même flux rencontre le miroir et le cristal et qu'il ne sera pas diaphragmé par la suite. Or, le fait que les premières surfaces réfléchissantes après la source soient dépolies, produit énormément de la lumière parasite. Nous l'avons éliminé plus simplement que dans le montage précédent, en plaçant un diaphragme juste après le peigne; lequel est

d'ailleurs enlevé pendant la manipulation afin de gagner un peu d'énergie.



Montage optique utilisant le double faisceau

- fig 2 -



Montage en Simple faisceau - fig 3 -

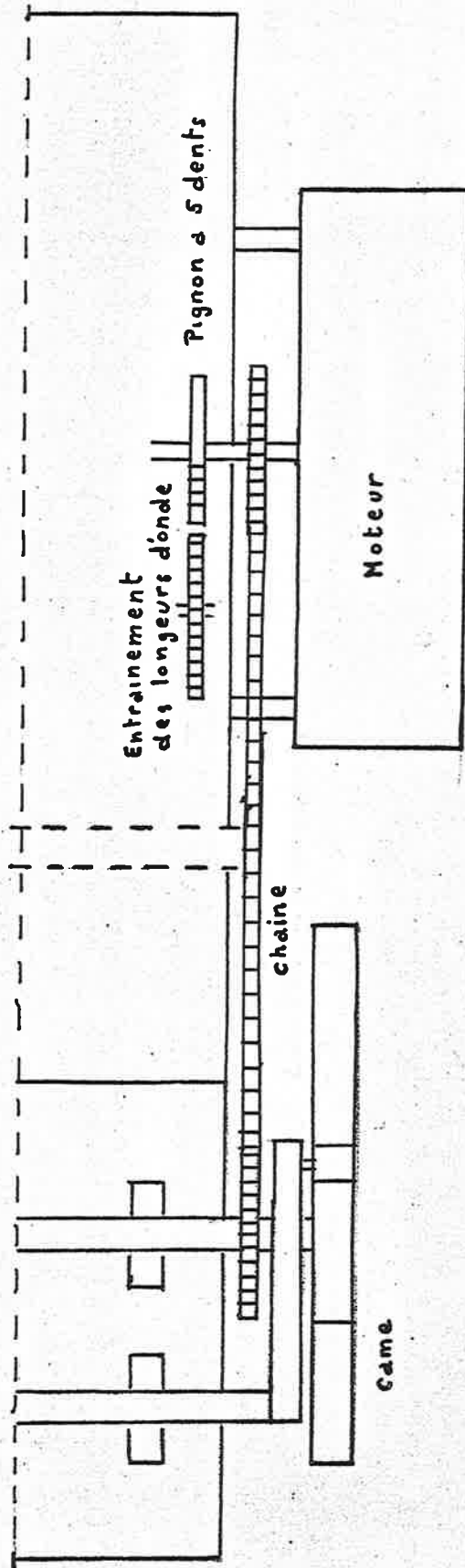
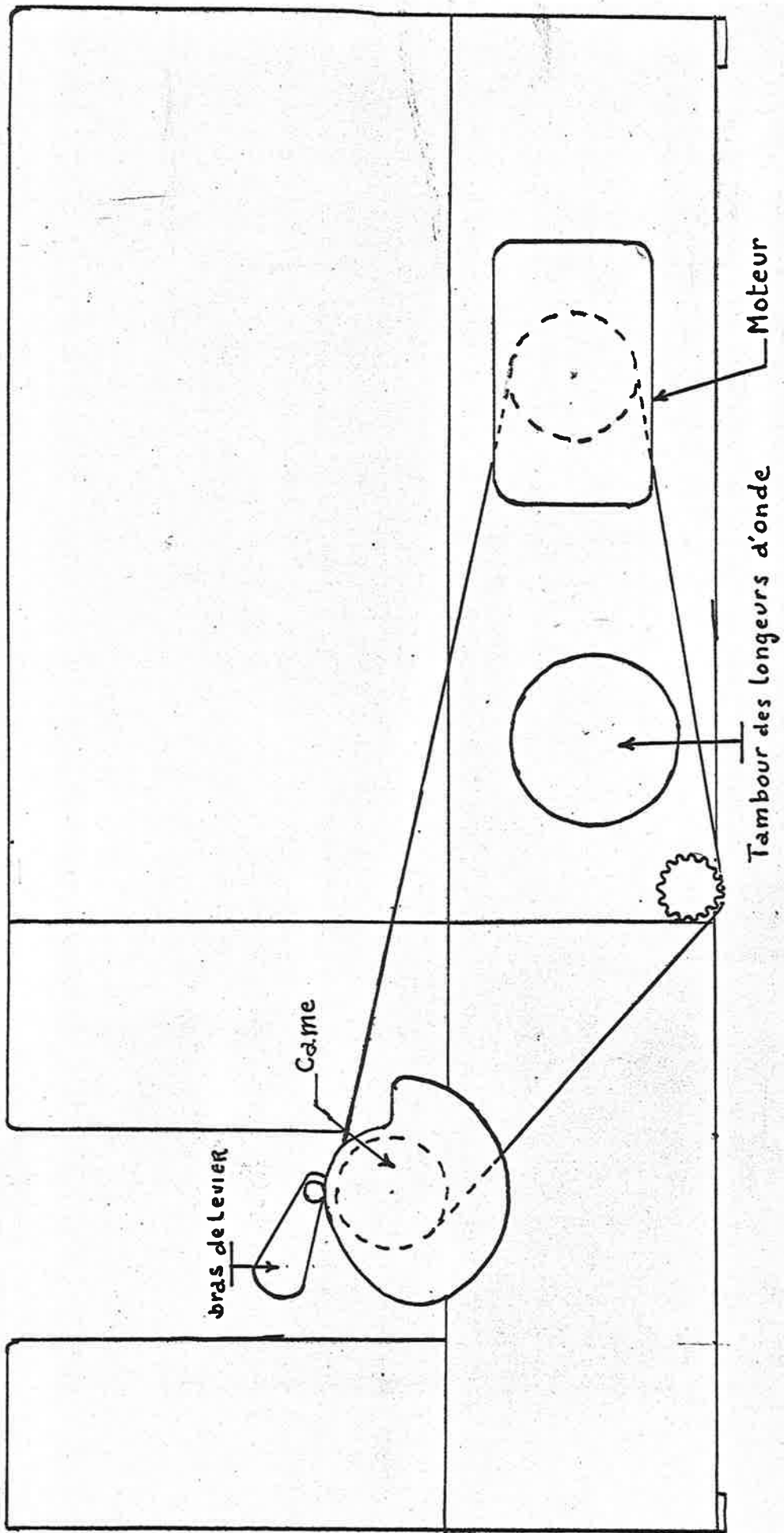


Fig 4





Entrainement de la Camme - fig 5 -

Pouvoir de résolution :

En marche continue le pouvoir de résolution de l'appareil est de  $3\text{cm}^{-1}$ . Dans notre montage l'exploration du spectre se fait de façon discontinue, et à chaque fois la longueur d'onde varie de  $\Delta\lambda$ . Ce  $\Delta\lambda$  devrait être petit par rapport à la bande passante de  $3\text{cm}^{-1}$ . Cependant plus  $\Delta\lambda$  est petit et plus est grande la durée d'exploration d'un spectre. Nous avons donc du adopter un compromis entre ces deux exigences.

Pour parcourir l'intervalle spectral de 15 à 45  $\mu$  soit 30  $\mu$ , de façon continue, 30 tours moteurs sont nécessaires. Un tour correspond à 1  $\mu$

Sur le pignon de 80 dents de la roue menante, 5 seulement sont conservées, ce qui correspond à une variation angulaire équivalente à 8 dents sur la roue menée, soit :

$$\frac{8}{80} = 1/10$$

La variation  $\Delta\lambda$  correspond donc à  $3\text{cm}^{-1}$  pour  $\lambda = 15 \mu$  et à  $1\text{cm}^{-1}$  pour  $\lambda = 45 \mu$

La vitesse du moteur est de l'ordre de 4 tours par minute. Chaque mesure de I et  $I_0$  doit donc s'effectuer en 15 secondes étant donné le temps de réponse égal à 4 secondes, cette amplitude de temps est suffisante. Le faisceau reste en moyenne 4 secondes sur le miroir et sur le cristal.

Dans un tel fonctionnement 480 tours moteur sont nécessaires ce qui équivaut à 120' de marche, soit 2 heures.

Ce temps n'est donc pas prohibitif.

### III - ESSAIS POUR LA SUPPRESSION DE LA VAPEUR D'EAU

Deux raisons nous ont poussé à lutter contre la vapeur d'eau :

- 1° - Préserver le prisme et la fenêtre d'entrée.
- 2°- Améliorer les spectres où les mesures deviennent très difficiles et peu précises pour des longueurs d'onde correspondant à des bandes d'absorption de l'eau

Le premier problème a pu être résolu en mettant le spectromètre dans un caisson. Les dimensions de l'appareil étant raisonnable ce caisson a pu être réalisé en matière plastique, sur la face avant transparente des trous à gants y ont été aménagés. Il suffit alors de dessécher ce volume réduit, on y parvient relativement avec des produits tel que l'actigel, mais cela est loin d'être suffisant pour l'amélioration des spectres. Des essais avec de l'azote R ont été faits, mais aucun résultat satisfaisant n'a été enregistré.

Seul le vide semblerait donner satisfaction. Toutefois, une étude préalable doit être faite sur les différents organes de l'appareil afin d'éviter des tensions d'amorçage.

### CHAPITRE III

---

#### ETUDE DE RAYONS RESTANTS ENTRE 15 ET 45 MICRONS

Nous avons étudié par réflexion deux cristaux :  
le fluorure de magnésium et le bromate de sodium.

Les liaisons intervenant dans la structure du premier ont un caractère ionique, tandis que dans le second on peut distinguer des liaisons de types moléculaires pour l'ion  $B_rO_3^-$  et de types ioniques entre  $B_rO_3^-$  et  $Na^+$ . Etant donné des forces plus grandes pour les premières, on peut poser l'approximation des vibrations internes et externes. Ainsi l'édifice  $B_rO_3^-$  possède une certaine individualité dans le cristal.

A partir de leur spectre de réflexion nous en avons déduit par utilisation d'une formule de dispersion et ajustement de ses paramètres les constantes optiques de ces deux corps.

Ces constantes macroscopiques nous ont ensuite permis de remonter aux constantes atomiques de ces cristaux.

A.- ETUDE EXPERIMENTALE ET ESSAI D'ATTRIBUTION DES BANDES

I - LE FLUORURE DE MAGNESIUM

Pouvant disposer d'un beau cristal synthétique de fluorure de magnésium mis aimablement à notre disposition par Melle le Professeur Vergnoux, il nous a paru utile de compléter les travaux de Duncanson et Stevenson (1), qui étudient ce cristal en lumière naturelle entre 400 et 700  $\text{cm}^{-1}$ .

-Caractéristiques du cristal  $\text{F}_2\text{Mg}$  (2)

Ce cristal quadratique appartient au groupe de symétrie  $D_{4h}$  sa maille renferme deux molécules soit  $\text{F}_4\text{Mg}_2$ , donc six atomes.

C'est un uniaxe positif ayant pour indice

$$n_o = 1,378 \quad n_e = 1,39$$

La maille a pour dimensions

$$a = 4,64 \text{ \AA} \quad c = 3,06 \text{ \AA}$$

a est l'un des côtés de la base perpendiculaire à l'axe  $A_4$   
Les distances fluor-magnésium sont toutes égales et valent 2,01  $\text{\AA}$

Ces plans de clivage se font suivant la direction :

$$(010) \text{ et } (110)$$

Etant donné l'anisotropie de ce cristal, il était nécessaire de l'étudier en lumière polarisée. On oriente successivement le vecteur champ électrique suivant l'axe d'ordre 4, et suivant une direction perpendiculaire à cet axe. La polarisation de la lumière a été obtenue par des polariseurs en sélénium, fabriqués par M. Duverney.

Un repérage des lignes neutres de cette lame cristalline n'a pu être obtenu à l'aide du microscope polarisant; l'épaisseur de la lame exigeait des compensateurs de très grand ordre que nous ne possédions pas. Nous avons du prendre un diagramme de Laue. Ce travail nous a été fait aimablement par le Laboratoire de Minéralogie. Après cette étude, nous étions assurés du parallélisme d'une certaine face naturelle avec l'axe d'ordre 4 et de la direction de cet axe.

Le réglage fin a été obtenu sur le spectromètre, c'est à dire nous avons pris les deux spectres principaux I et II de réflexion du cristal, nous avons ensuite repéré une longueur d'onde pour laquelle le spectre I présentait un maximum tandis que le spectre II présentait un minimum. Il restait alors à chercher les variations du maximum dans le spectre I pour la longueur d'onde choisie en faisant tourner la lame dans son plan; le maximum d'intensité correspondait au parallélisme du vecteur électrique et de la direction choisie.

Nous avons vérifié que le spectre principal pour E perpendiculaire à l'axe était bien identique au spectre de réflexion pris en lumière naturelle sur une face perpendiculaire à cet axe.

#### - Description des spectres (voir figures 7 & 8)

Pour le vecteur champ électrique orienté suivant l'axe d'ordre 4 nous avons obtenu un seul rayon restant dont le maximum se situe vers  $440 \text{ cm}^{-1}$  et vaut 92%. Cette bande large présente un léger minimum vers  $550 \text{ cm}^{-1}$ , qui peut être comparé à celui observé sur le fluorure de lithium. On peut alors penser qu'il existe deux fréquences très voisines, cette hypothèse est actuellement écartée pour FLi (3), et la bande doit être considérée comme unique. L'anharmonicité serait à la base de ce phénomène.

Suivant la direction isotrope trois rayons restants apparaissent. Ils ont leur maximum en 270, 410 et  $500 \text{ cm}^{-1}$ , et ont pour valeur respective  $R = 87 \%$ ,  $38 \%$  et  $82 \%$ .

#### - Essais d'attribution des bandes

Il n'est pas possible ici de distinguer les vibrations internes et externes, toutes les liaisons sont de même nature. Il faut raisonner sur l'ensemble du cristal ou ce qui revient au même, pour les vibrations principales, sur la maille.

En utilisant les caractères de symétrie de cette maille, il est possible de dénombrer et de déterminer le type de ces oscillations

a) Symétrie propre des atomes (voir figure 6)

Dans le paragraphe qui suivra je désignerai par :

$C_a^Z C_a^X C_a^Y$  : des axes d'ordre 4 parallèles aux directions oz, ox, oy

$\sigma_z \sigma_x \sigma_y$  : des plans de symétrie perpendiculaires aux directions  
oz, ox, oy

Le trièdre oxyz étant orienté de façon que oz soit parallèle à l'axe d'ordre 4 dans le cristal.

Le dénombrement des oscillations exige la connaissance de la symétrie propre de chaque famille d'atome. Dans  $F_2Mg$ , deux familles, celle du Fluor et celle du Magnésium.

- Symétrie propre du Fluor : chaque fluor est situé sur un axe d'ordre deux ( $C_2^X$ ), et sur deux plans perpendiculaires  $\sigma_x$  et  $\sigma_z$  passant par l'axe  $C_2^X$ . Ces éléments sonnent la symétrie  $C_{2v}$  d'ordre 4.
- Symétrie propre du magnésium : chaque magnésium est situé sur un axe d'ordre deux ( $C_2^Z$ ), et sur trois plans perpendiculaires  $\sigma_x$   $\sigma_y$  et  $\sigma_z$  passant par l'axe  $C_2^Z$ . Ces éléments donnent la symétrie  $D_{2h} \equiv V_h$  d'ordre 8.

A partir de ces résultats nous pouvons vérifier qu'effectivement le nombre d'atome par maille est égal à six.

Ce nombre N est égal à

$$4 C_{2v} + 2 V_h$$

or  $C_{2v}$  et  $V_h$  n'étant représenté que par une seule famille on retrouve bien  $N = 6$  atomes par maille.

b) Fréquences distinctes actives en infrarouge

La symétrie propre de ces atomes va nous permettre de déterminer le nombre des oscillations possibles (tableau XXI [4]).

Dans notre travail seules les vibrations produisant un moment électrique non nul dans le cristal, et par ce fait actives en infrarouge, seront dénombrées.

Il nous faudra déduire les degrés de liberté correspondant aux translations.

Vibrations type  $A_{2u}$  :

$$1 (F) + 1 (Mg) - 1 \text{ translation} = 1 \text{ fréquence}$$

Vibrations type  $E_u$  :

$$2 (F) + 2 (Mg) - 1 \text{ translation} = 3 \text{ fréquences}$$

Les vibrations de type  $A_{2u}$ , sont des vibrations symétriques par rapport à un axe et antisymétrique par rapport à un centre.

Les vibrations de type  $E_u$ , sont des vibrations doublement dégénérées par rapport à un axe, et antisymétrique par rapport à un centre.

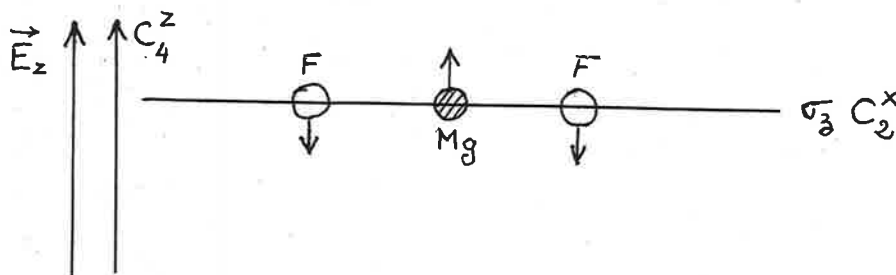
Pour déterminer le nombre des oscillations, il faudra multiplier par deux le nombre des fréquences distinctes dans le cas des dégénérées doubles. Ce qui donne :

$$1 \text{ type } A_{2u} + (2 \times 3 \text{ type } E_u) = 7 \text{ oscillations possibles}$$

c) Essai de représentation de ces mouvements dans l'espace réel

Vibrations type  $A_{2u}$  : cette vibration unique doit être symétrique par rapport à  $C_4^z$ , antisymétrique par rapport à  $C_2^x$  et  $\sigma_z$

Elle peut être représentée dans l'espace suivant le schéma :

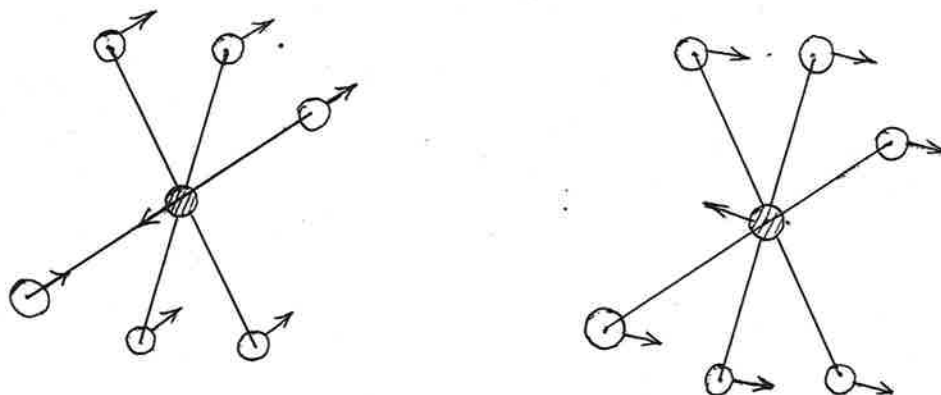




Cette vibration peut être attribuée à l'unique bande observée dans le cas d'une polarisation parallèle à  $C_4^z$ .

Vibrations type  $E_u$  : ces vibrations doivent être dégénérées d'ordre deux par rapport à  $C_4^z$ , symétriques par rapport à  $\sigma_z$  et antisymétriques par rapport à  $C_2$ .

Leur représentation dans l'espace est rendue difficile du fait de leur dégénérescence, et du caractère ionique du cristal. Nous avons pu toutefois déterminer deux types de mouvement.



Cette représentation nous permettra de calculer les charges effectives du Fluor et du Magnésium.

Une récente publication sur ce cristal (5) vient de confirmer nos résultats expérimentaux.

## II - LE BROMATE DE SODIUM

Ce cristal a déjà été l'objet d'études entre 420 et  $800 \text{ cm}^{-1}$  (6)-(7).

### - Caractéristiques du cristal $\text{BrO}_3\text{Na}$

Ce cristal est isotrope, il appartient au groupe  $C_{4v}$ . Son indice dans le visible  $n_o = 1.52$   
Sa maille de côté  $a = 6.689 \text{ \AA}$ , elle renferme huit bi pyramides formées par  $\text{BrO}_3\text{Na}$ .

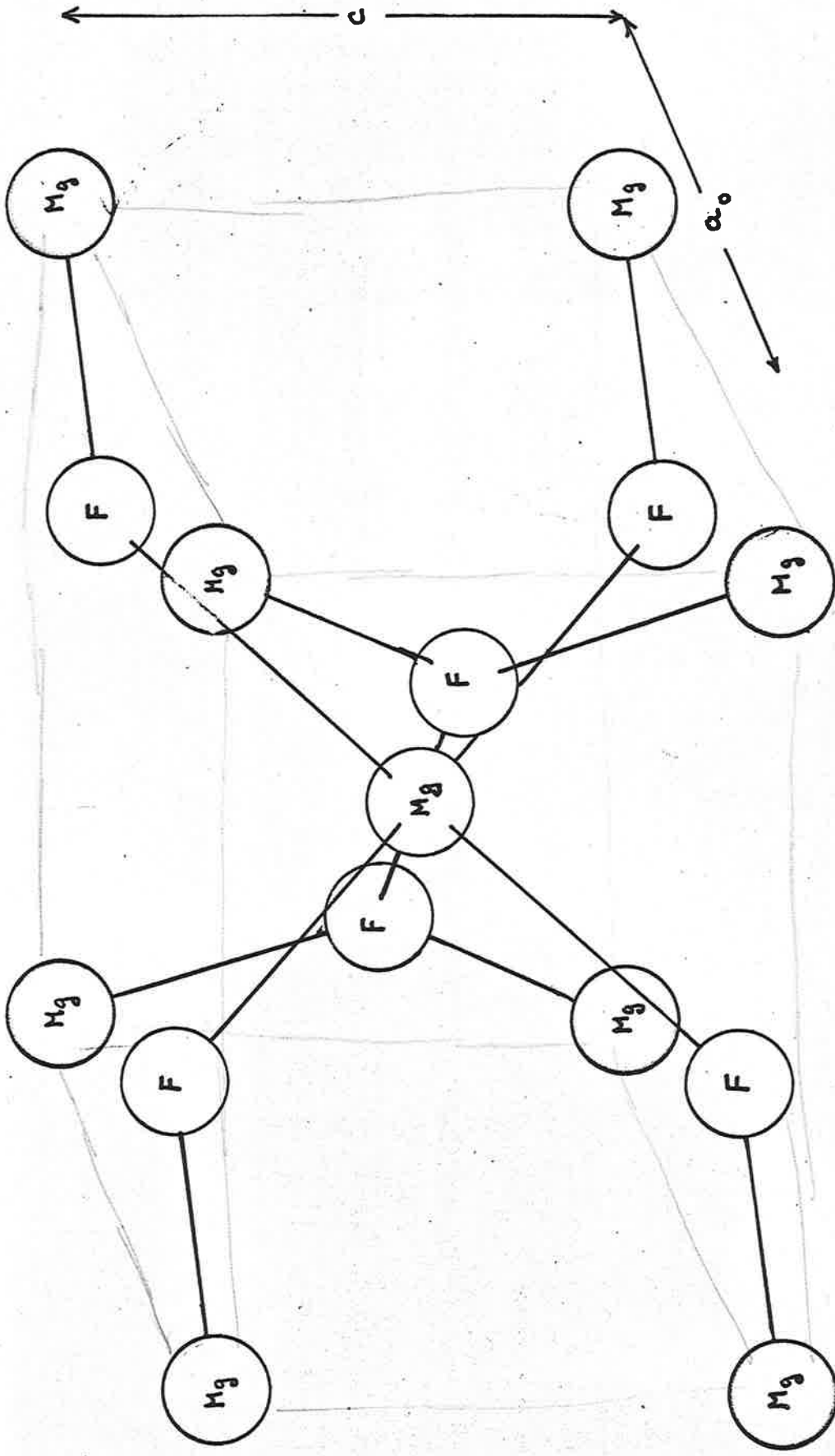
### -Description des spectres (voir figures 9 & 10)

Sur les quatre vibrations  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$  prévues trois ont déjà été observées et mesurées, nous avons complété cette série en enregistrant le quatrième rayon, et en remesurant le troisième qui se trouve aussi dans le domaine spectral de l'appareil.

Ce rayon présente un maximum vers  $372 \text{ cm}^{-1}$  et a une valeur de 30%. Ce rayon étant nettement séparé des autres, il se présente sous la forme classique des courbes de dispersion.

### - Attribution des fréquences

Comme nous le verrons au chapitre relatif au calcul des constantes atomiques du  $\text{BrO}_3\text{Na}$ , l'attribution a été déjà faite antérieurement par des travaux en Raman. Notre quatrième rayon mesuré et se situant vers  $372 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la fréquence  $\nu_4$  et peut se schématiser suivant la figure 11 ( $s_4$ ). Notre calcul sur les constantes atomiques sera d'ailleurs une nouvelle confirmation de cette attribution.



P-O-P  
D O O  
D O O

Structure du  $F_2Mg$  -fig 6-

B.- DETERMINATION DES CONSTANTES OPTIQUES

I - RAPPEL DES THEORIES SUR LES EQUATIONS DE DISPERSION

Toutes nos relations seront données dans le système CGS

Lorsqu'un cristal possède au moins la symétrie du système orthorhombique, si le vecteur champ électrique  $\vec{E}$  est orienté suivant un axe de symétrie  $\alpha$  du cristal, la théorie de Maxwell relie  $\vec{E}_\alpha$  au vecteur induction  $\vec{D}_\alpha$  par la relation

$$\vec{D}_\alpha = \epsilon_\alpha \vec{E}_\alpha$$

où  $\epsilon_\alpha$  est la constante diélectrique relative à la direction  $OX_\alpha$

Nous nous limiterons à ce cas qui correspond à nos conditions expérimentales.

Si le corps étudié présente des absorptions sélectives  $\vec{E}_\alpha$  et  $\vec{D}_\alpha$  sont des nombres complexes, il s'ensuit que la constante  $\epsilon_\alpha$  prend elle aussi une valeur complexe de la forme

$$\epsilon = (n^*)^2 \text{ avec } n^* = \eta - jk$$

qui s'exprime en fonction du vecteur polarisation qui est lui aussi parallèle à  $OX_\alpha$ , soit, :

$$\epsilon = 1 + 4\pi \frac{\vec{P}}{E}$$

$\vec{P}$  s'exprime en fonction des déplacements des oscillateurs

$$P = N \sum_p M_p q_p \quad (\text{les } q_p \text{ étant les coordonnées normales})$$

Pour déterminer le déplacement  $q_p$  Drude fait intervenir le champ moyen dans les équations du mouvement des oscillateurs. Tandis que Lorentz fait intervenir le champ effectif  $E'$  qui peut être exprimé sous la forme

$$E'_\alpha = E_\alpha + 4\pi b_\alpha P_\alpha$$

Dans le cas d'un milieu cubique  $b_\alpha$  est évidemment indépendant de la direction, et un calcul généralement admis lui donne pour valeur  $1/3$

De cette relation on tire

$$\frac{\epsilon - 1}{1 + b(\epsilon - 1)} = 4\pi \frac{P}{E}$$

Il est possible de relier  $\epsilon$  à l'état dynamique du cristal.

Si les  $q_p$  sont les coordonnées normales des atomes

Si  $\mu$  est le moment électrique de la maille et  $M_p = \frac{\partial \mu}{\partial q_p}$

Les solutions dans le cas de l'approximation harmonique et sous l'action d'un champ électrique sont de la forme (8)

$$q_p = \frac{1}{4\pi^2 c^2} M_p E'_\alpha / (\gamma_p^2 - \gamma^2 + jf\gamma)$$

$f$  représente le terme d'amortissement.

En développant le moment électrique en série limitée on obtient

$$P = N \sum_p M_p q_p$$

La forme Lorentz donne alors :

$$\frac{\epsilon - 1}{1 + b(\epsilon - 1)} = \frac{N}{4\pi^2 c^2} \sum_p \frac{M_p^2}{\gamma_p^2 - \gamma^2 + jf_p\gamma}$$

Afin de tenir compte de toutes les autres bandes situées dans des régions spectrales éloignées de celle considérée, on introduit la constante

$\frac{n_o^2 - 1}{1+b(n_o^2-1)}$  il vient alors :

$$\frac{\epsilon - 1}{1+b(\epsilon - 1)} = \frac{n_o^2 - 1}{1+b(n_o^2 - 1)} + \frac{N}{\pi C^2} \sum_{p-n} \frac{M_{p-n}^2}{\gamma_p^2 - \gamma^2 + jf_p \gamma}$$

en posant

$$Q = \frac{N}{\pi C^2} \sum_{p-n} \frac{M_{p-n}^2}{\gamma_p^2 - \gamma^2 + jf_p \gamma}$$

et  $d = 1+b (n_o^2 - 1)$

La relation peut s'écrire :

$$\epsilon = n_o^2 + \frac{d^2 Q}{1-b d Q} \quad (1)$$

Pour un rayon isolé il est possible (8) de passer de cette forme type Lorentz à une forme de type Drude, en introduisant non plus la fréquence principale mais celle de l'onde transversale

il vient alors :

$$\epsilon = n_o^2 + \frac{C}{\gamma_o^2 - \gamma^2 + jf \gamma}$$

Dans le cas général la forme Drude se ramène à l'expression :

$$\epsilon = n_o^2 + \sum_p \frac{C_p}{\gamma_{op}^2 - \gamma^2 + jf_p \gamma} \quad (2)$$

tels sont les deux types d'équation de dispersion utilisées.

II - CALCUL DES CONSTANTES OPTIQUES

La valeur du pouvoir réflecteur est donnée par la relation :

$$R = \frac{(\eta - 1)^2 + K^2}{(\eta + 1)^2 + K^2}$$

Dans le cas des équations (1) et (2) où  $\epsilon = (\eta - jk)^2$  par séparation des parties réelles et imaginaires, on trouve :

1°/- dans le cas de Drude :

$$\eta^2 - k^2 = n_0^2 + \sum_p \frac{\rho_p (\nu_0^2 - \nu^2)}{(\nu_0^2 - \nu^2) + f_p^2 \nu^2} \quad (3)$$

$$2 \eta k = \sum_p \frac{\rho_p f_p \nu}{(\nu_0^2 - \nu^2) + f_p^2 \nu^2} \quad (4)$$

2°/- dans le cas de Lorentz :

en posant

$$D = \left[ 1 - bd \sum_i \frac{A_i (\nu_i^2 - \nu^2)}{(\nu_i^2 - \nu^2) + f_i^2 \nu^2} \right]^2 + b^2 d \left[ \sum_i \frac{A_i f_i \nu}{(\nu_i^2 - \nu^2) + f_i^2 \nu^2} \right]^2$$

il vient :

$$\eta^2 - k^2 = n_0^2 + d^2 \frac{\sum_i \frac{A_i (\nu_i^2 - \nu^2)}{(\nu_i^2 - \nu^2) + f_i^2 \nu^2}}{D} - bd \left\{ \frac{\left[ \sum_i \frac{A_i (\nu_i^2 - \nu^2)}{(\nu_i^2 - \nu^2) + f_i^2 \nu^2} \right]^2}{D} + \left[ \sum_i \frac{A_i f_i \nu}{(\nu_i^2 - \nu^2) + f_i^2 \nu^2} \right]^2 \right\} \quad (3')$$

Dans le cas du fluorure de magnésium un accord convenable a pu être obtenu pour les trois rayons dus aux vibrations perpendiculaires à l'axe  $C_4^Z$  (voir fig. 8). Seule la pente du dernier rayon n'a pu être corrigé. Dans le cas de la vibration parallèle à l'axe  $C_4^Z$  (fig. 7), on trouve encore un désaccord sur la forme du maximum. Barker (5) paraît avoir une meilleure interprétation de ces mêmes spectres.

La programmation de type Drude pour le  $F_2Mg$  présentait aussi l'avantage de ne pas introduire la constante  $b_\infty$  qui dans le cas d'un milieu anisotrope prend des valeurs différentes selon la direction cristallographique. Le résultat des constantes optiques n'était donc pas entaché d'approximation sur la valeur de cette constante.

Afin de pousser nos calculs sur les constantes atomiques la connaissance des fréquences propres s'imposait. Aucune méthode expérimentale ne nous permettant de les atteindre (10) nous les avons calculé théoriquement en faisant deux approximations.

- 1°)  $b$  prend la valeur constante  $1/3$  quelque soit la direction cristallographique.
- 2°) on suppose que les rayons étudiés sont assez éloignés pour n'intervenir que par une contribution sensiblement constante au niveau de la bande considérée.

Dans ces conditions, si  $A$  est la constante de force intervenant dans la formule de Lorentz on a :

$$\nu_t^2 = \nu_p^2 - \frac{A}{9} (n_0^2 + 2)$$

Toujours dans les mêmes conditions si  $e$  est la constante de force dans la forme Drude, il vient :

$$e = A d^2$$

ce qui nous donne :

$$\nu_p^2 = \nu_t^2 + \frac{e}{n_0^2 + 2}$$



$$2 \quad k = \frac{d^2 \sum_i \frac{A_i f_i \nu}{(\nu_i^2 - \nu^2) + f_i^2 \nu}}{D} \quad (4'')$$

$$\text{avec } Q = \sum_i \frac{A_i}{\nu_i^2 - \nu^2 + \Gamma f_i \nu}$$

Dans le cas d'un seul rayon restant il est possible de calculer directement D et K par une forme Drude pour chaque largeur d'onde à partir des données du spectre. Dans le cas de plusieurs rayons restant ce calcul serait pratiquement impossible. Une autre méthode "Essais et erreurs" consiste à donner des valeurs arbitraires aux constantes intervenant dans (3) (4) ou (3') (4') à recalculer R et à comparer avec le spectre obtenu et cela jusqu'à un accord acceptable. Ce travail a pu être réalisé grâce à l'utilisation d'une calculatrice IBM 1620 dont la programmation a été établie par M. Vierne et dans le cas Drude et Lorentz.

Etant donné le nombre des constantes qui interviennent ce travail peut paraître long et fastidieux, en fait, on peut signaler d'une façon à peu près générale que les valeurs des fréquences positionnent les maximum des rayons, que l'augmentation de la force de l'oscillation  $\rho_p$  ou  $Q_p$  ainsi que celle des termes d'amortissement font croître R et diminuer la largeur de la bande. L'une des grandes difficultés rencontrées est le fait que ces constantes ne sont pas indépendantes d'un rayon à un autre surtout s'ils se trouvent proches les uns des autres.

La forme Drude est essentiellement utilisée actuellement (9) (5) c'est à partir de cette formule que nous avons cherché n et k pour le fluore de Magnésium.

Il est à noter que dans ce travail "Essais et Erreurs" l'accord entre R calculé et R mesuré dépend de la validité des formules de dispersion utilisée mais aussi de l'habileté du manipulateur. De plus, il faut considérer que le spectre mesuré est entaché d'erreurs, 3% environ.

Dans le cas du Bromate de Sodium qui est un cristal isotrope nous avons utilisé la forme de type Lorentz pour le calcul des constantes optiques. Elle nous donnait aussi directement la valeur des fréquences propres.

Les difficultés rencontrées ont été du même ordre que dans le cas précédent. Toutefois l'accord nous a paru meilleur cela peut-être du au fait que l'allure des rayons restants dans  $\text{BrO}_3\text{Na}$  ne présente pas les originalités observées sur ceux de  $\text{F}_2\text{Mg}$ . Le désaccord le plus important apparait ici dans les faibles valeurs du pouvoir réflecteur.

Ce travail a été fait sur les quatre rayons restants de façon à connaître les quatre fréquences principales, les quatre "forces" et les quatre constantes d'amortissement (Fig.9-10)

Résultats expérimentaux

$\nu_t \text{ cm}^{-1}$	Q	f
372	$0.065 \cdot 10^5$	7.7
451	$0.125 \cdot 10^5$	4.5
828	$0.49 \cdot 10^5$	5
832.5	$0.31 \cdot 10^5$	2

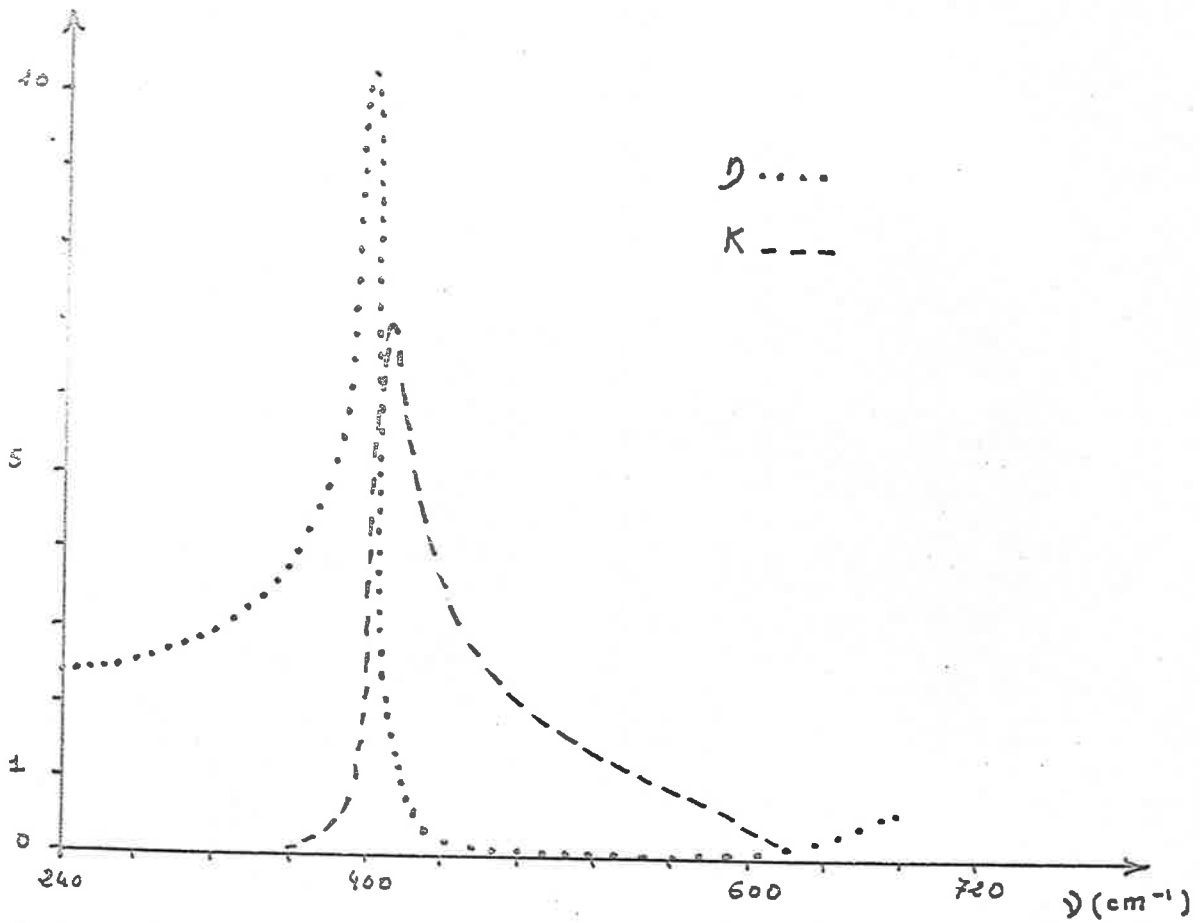
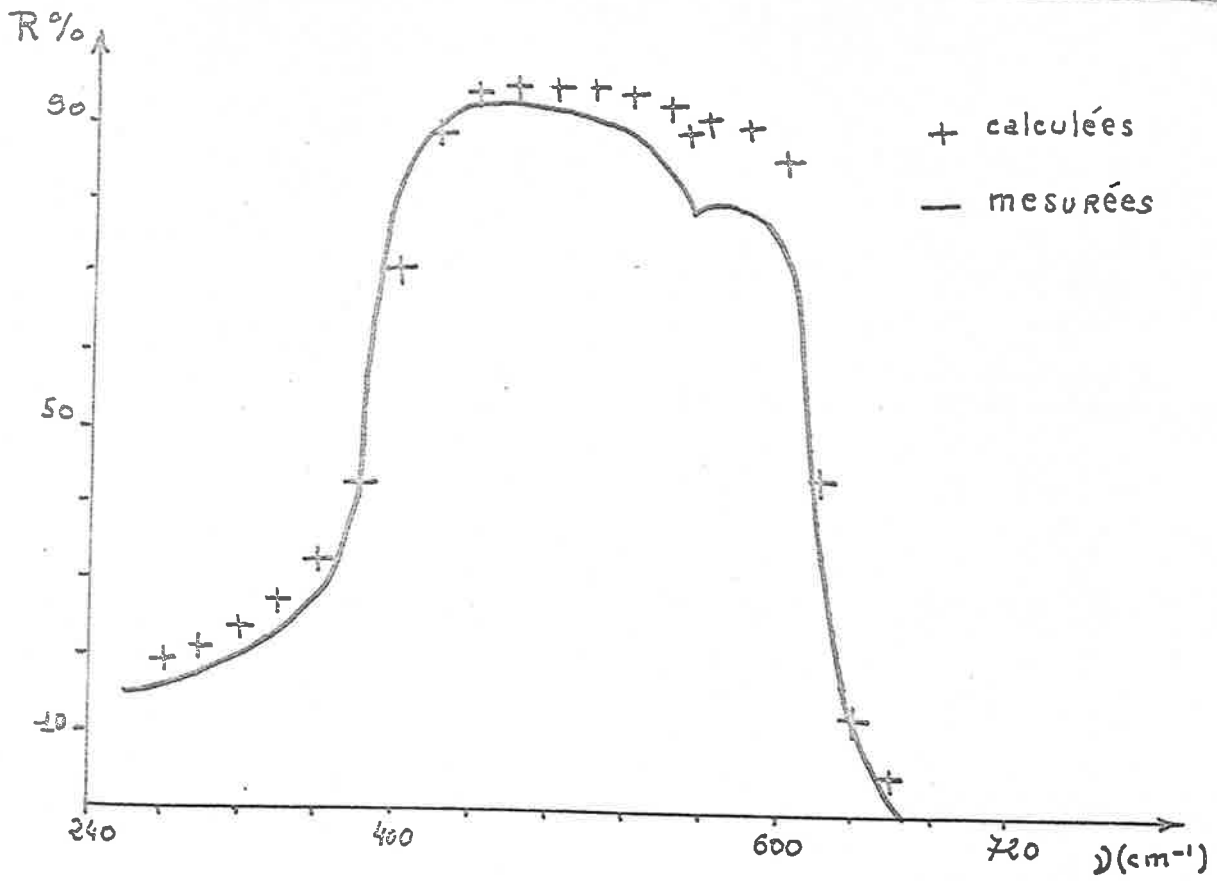
Remarques sur les valeurs de K

Les valeurs de K passent par quatre maximums. Les fréquences, qui leur correspondent, désignent les fréquences d'absorption du cristal. Ces fréquences ont été déterminées par l'effet Raman (11) (11') (11'')

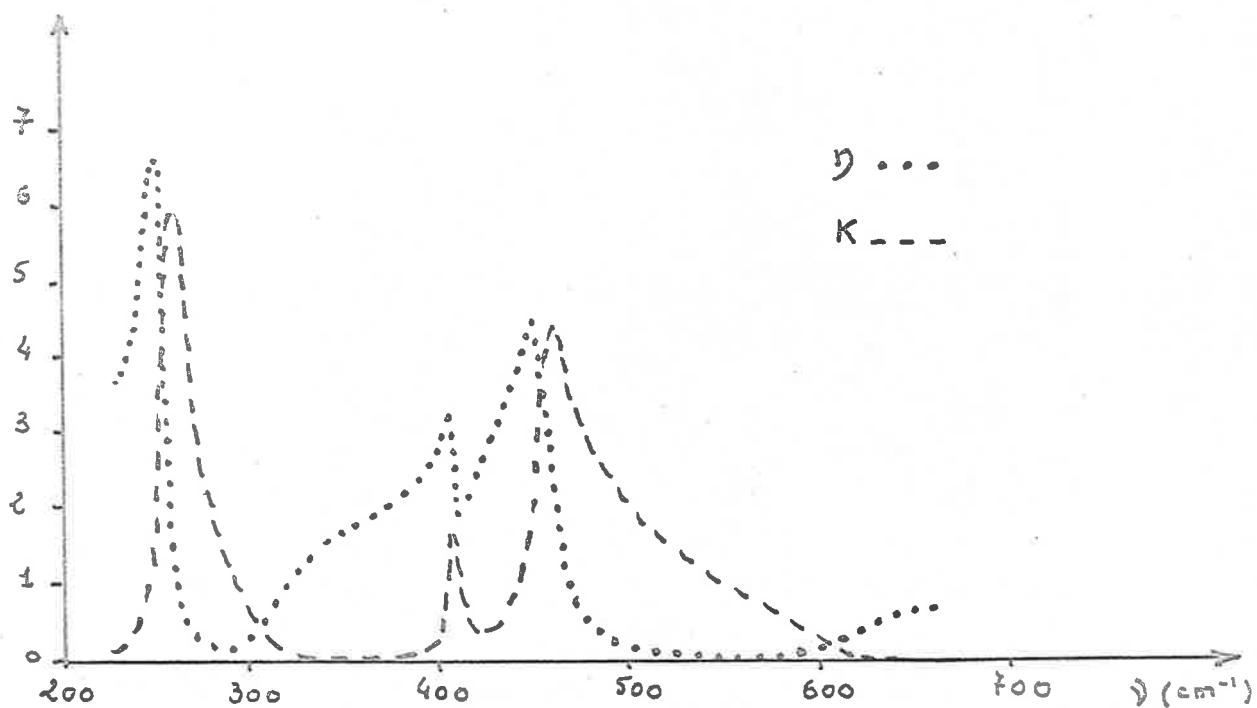
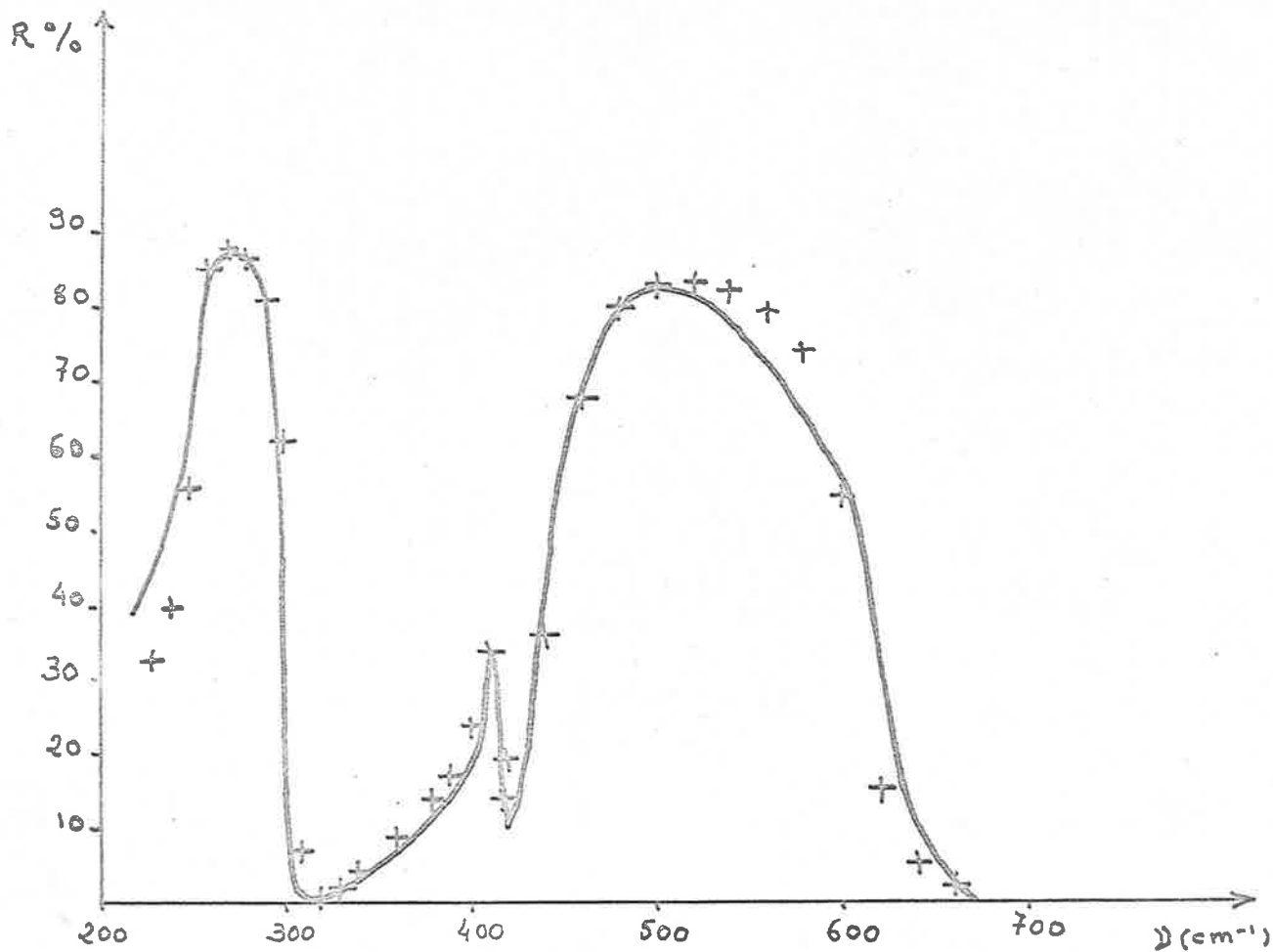
Rocchicuoli	:	366 $\nu_4$	444 $\nu_2$	802 $\nu_1$	826 $\nu_3$
Shen Yao.Wu	:	356 $\nu_4$	421 $\nu_2$	806 $\nu_1$	-
Siebert	:	356 $\nu_4$	418 $\nu_2$	805 $\nu_1$	830 $\nu_3$
Thèse	:	368 $\nu_4$	446 $\nu_2$	808 $\nu_1$	831 $\nu_3$

La comparaison de ces résultats montre que nos valeurs trouvées sont convenables et que la méthode des essais et erreurs peut donner un accord acceptable.

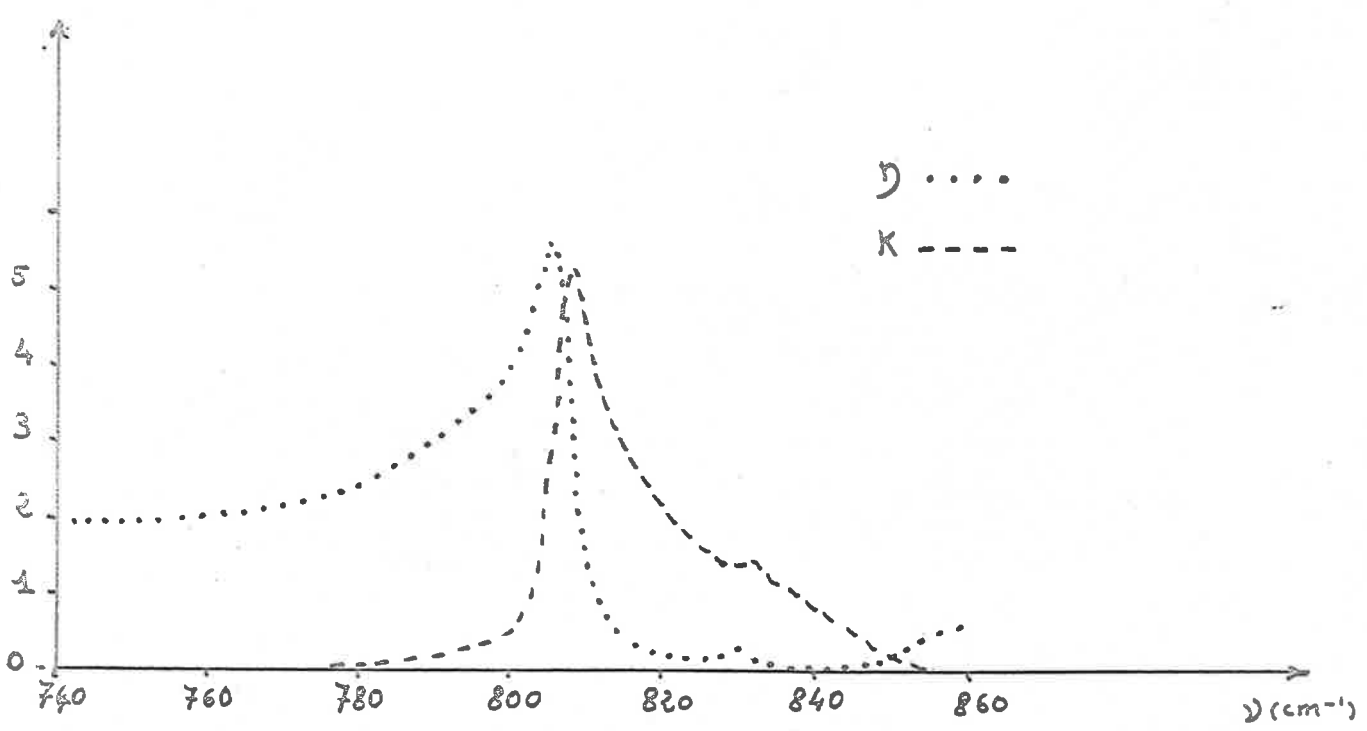
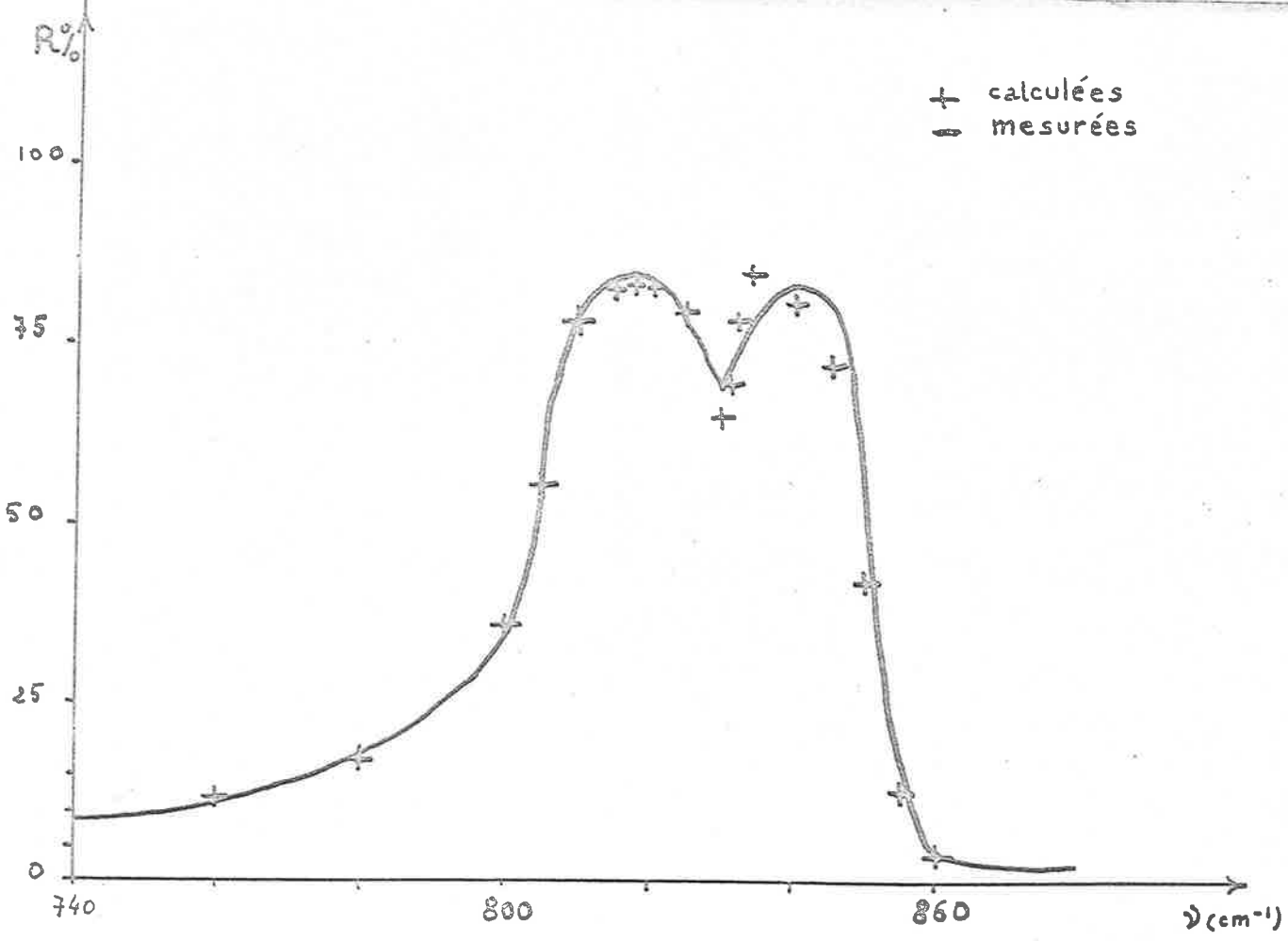
Pour l'attribution des fréquences, elle peut se faire sans ambiguïté pour  $\nu_4$  et  $\nu_2$ . Pour les deux autres rayons dont les fréquences principales ne sont distantes que de  $4,5\text{cm}^{-1}$ , l'attribution paraît plus difficile d'autant plus que Shen Yao et Wu n'ont pu déterminer le 4ème.



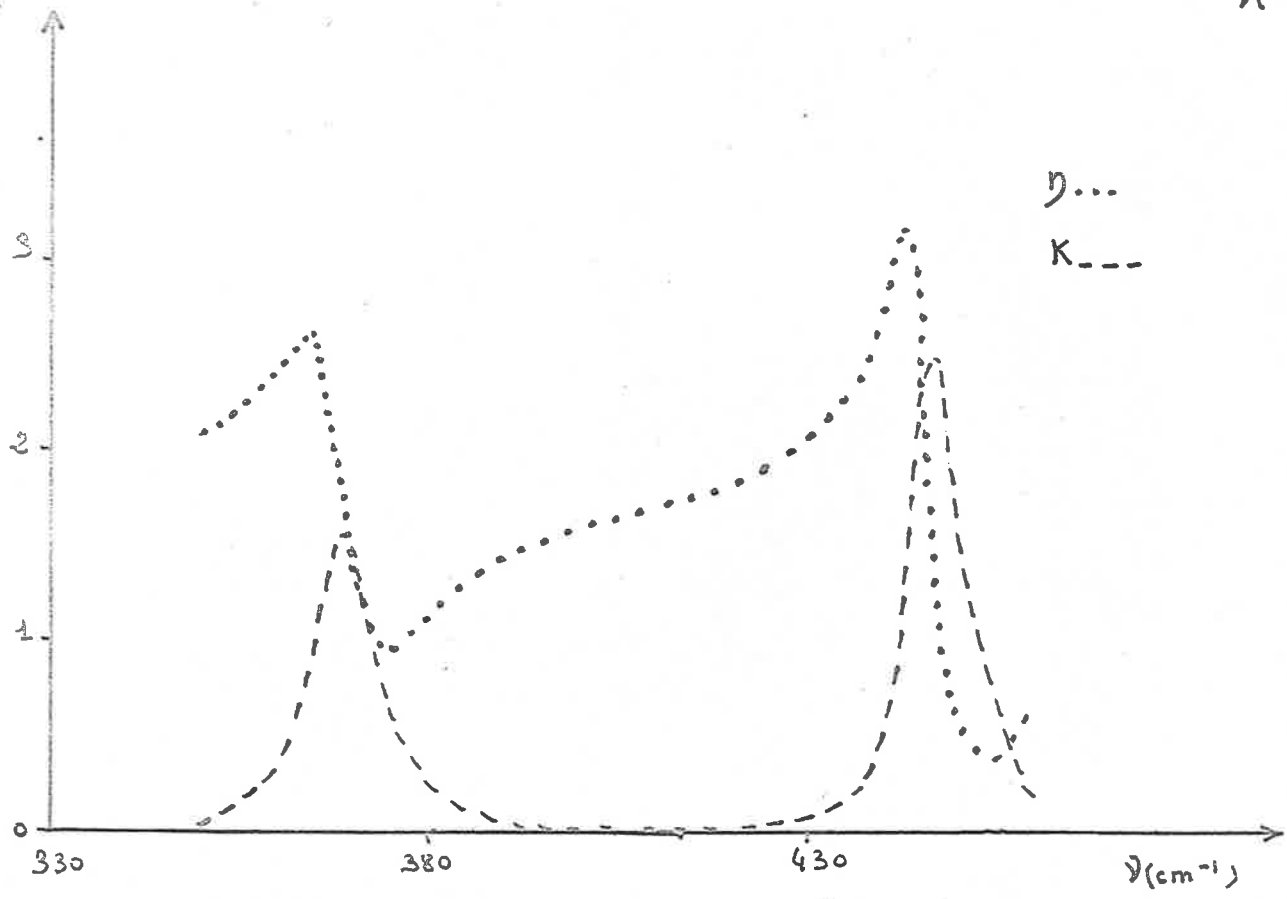
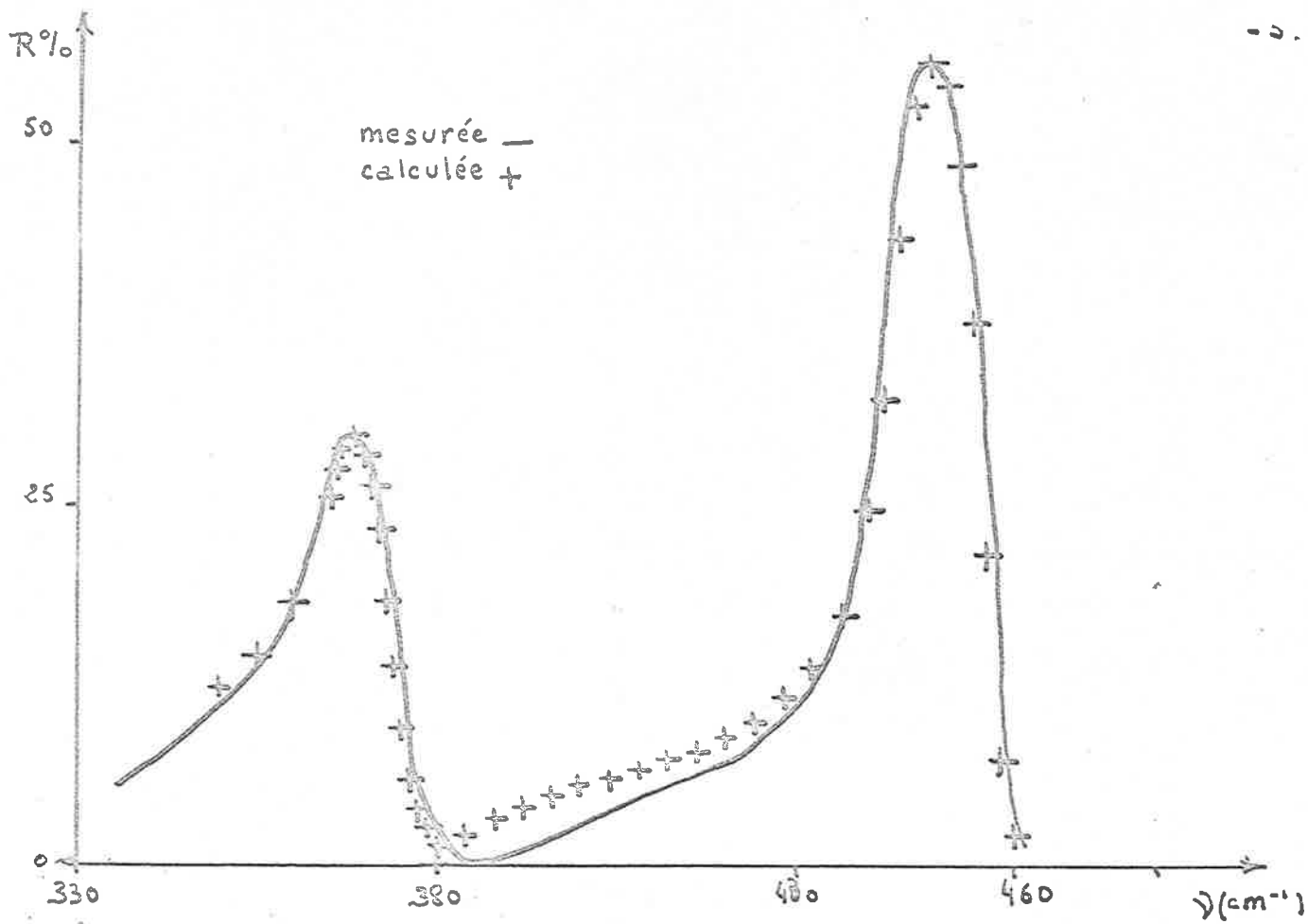
Spectre de réflexion en Lumière polarisée suivant  $A_4$   
 et constantes Optiques du  $F_2Mg$  - fig 7-



Spectre de reflexion en lumière polarisée suivant une Direction  $\perp$  à  $A_4$  du  $\text{Fe}_2\text{Mg}$  - fig 8 -



Spectre de réflexion et constantes optiques du  $\text{BrO}_3\text{Na}$   
 entre 740 et 860  $\text{cm}^{-1}$  - Fig 9 -



Spectre de reflexion et constantes optiques du  $\text{BrO}_3\text{Na}$  entre 330 et 460  $\text{cm}^{-1}$

C.- CALCUL DES CONSTANTES ATOMIQUES

I.- Détermination de la Charge Effective du Fluor et du Magnésium

Dans le cas d'une molécule biatomique constituée de deux atomes ou de deux ions ayant pour masse respective  $m_a$  et  $m_b$ , la fréquence correspondant à de petites oscillations est :

$$\omega^2 = \frac{K}{\mu} \quad \text{avec} \quad \mu = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b}$$

Si  $r_0$  est la distance qui sépare ces 2 particules à l'équilibre et si  $Ze$  et  $Z'e$  sont leur charge effective. La fonction potentiel de cette vibration peut s'exprimer sous la forme :

$$V = - \frac{ZZ'e^2}{r} + \frac{B}{r^n}$$

on tient compte ici d'un potentiel attractif coulombien et d'un potentiel répulsif.  $V$  étant minimum pour  $r = r_0$  il vient :

$$B = \frac{ZZ'e^2}{nr_0} + r_0^n \quad \text{d'où en développant } V \text{ et en se limitant à l'approximation}$$

harmonique, on obtient :

$$V_0 = - \frac{ZZ'e^2}{r_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right)$$

$$\text{et} \quad K = \frac{ZZ'e^2}{r_0^3} (n-1)$$

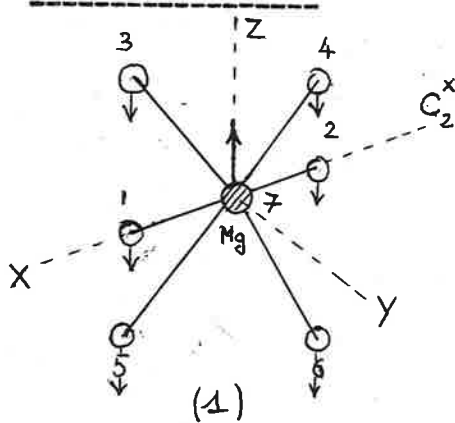
$n$  est une constante voisine de 9 pour les cristaux ioniques. Nous voyons alors que la connaissance de  $K$  entrainerait celle de  $Z$  et  $Z'$  en supposant que  $Ze + Z'e = 0$

or  $K$  peut être déterminé à partir des fréquences.



Dans toutes les vibrations principales trouvées pour  $F_2Mg$  on s'aperçoit que les fluors vibrent tous en phases. On peut donc raisonner sur les déplacements relatifs des Mg par rapport aux fluors.

Vibration type  $A_{2u}$

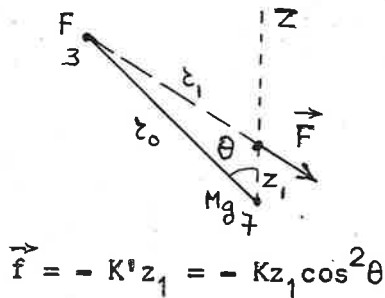


Les atomes 3,4,5,6 et 7 se trouvent situés dans un plan  $\sigma_x$ , les atomes 1,2 et 7 sont sur l'axe  $C_2^x$

Le mouvement des atomes se font suivant la direction Oz.

Si K est la constante de rappel centrale relative à une paire F-Mg, il en résulte une autre constante de rappel  $K'$  suivant Oz. Calculons là

Les oscillations étant petites nous négligerons les variations de  $\theta$



$$\vec{F} = -K(r_0 - r_1)$$

$$z_1 \cos \theta = r_0 - r_1$$

$$\vec{F} = -Kz_1 \cos \theta$$

Soit  $\vec{f}$  sa composante suivant Oz

$$\vec{f} = -K'z_1 = -Kz_1 \cos^2 \theta$$

on a :  $K' = K \cos^2 \theta$

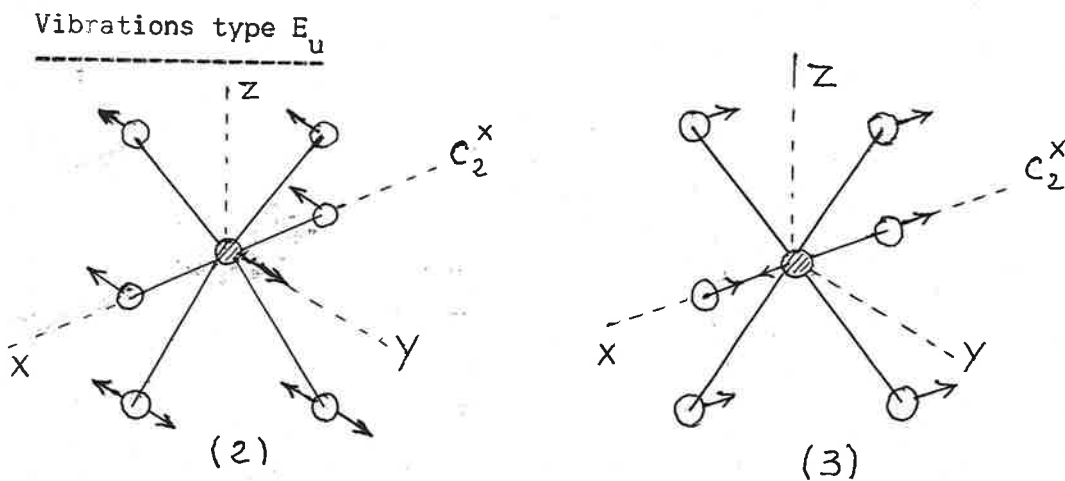
Dans le plan  $\sigma_x$  4 forces de ce type apparaissant on aura pour l'ensemble 3,4,5,6 et 7 :

$$4 K \cos^2 \theta$$

Cette vibration entraîne également une déformation de l'ensemble linéaire FMgF dirigé selon  $C_2^x$ . Nous supposons dans ce cas que le mouvement est encore harmonique (s'il ne l'était pas on devrait observer plus d'une fréquence dans le spectre). Sa contribution se traduira par une constante de force  $K''$  qui sera considérée comme inconnue.

Ce type de mouvement ainsi décrit correspondra à la fréquence observée sur le spectre à bande unique.

L'équation dynamique sera :  $\mu \omega_1^2 = 4 K \cos^2 \theta + K''$



Dans le cas de la fréquence  $\omega_2$  les atomes vibrent selon l'axe  $C_2^Y$ , même raisonnement que pour la vibration de type  $A_{2u}$  mais ici

$$K' = K \sin^2 \theta$$

l'équation dynamique sera :

$$\mu \omega_2^2 = 4 K \sin^2 \theta + K''$$

Dans le cas de la fréquence  $\omega_3$  tous les atomes vibrent selon  $C_2^x$ . On retrouve ici deux déformations de l'ensemble linéaire FMgF qui se traduisent par  $2K''$ , et de deux déformations centrales se traduisant par  $2K$ , on aura donc :

$$\mu \omega_3^2 = 2K + 2K''$$

nous obtenons alors le système

$$\left. \begin{aligned} \mu \omega_1^2 &= 4 K \cos^2 \theta + K'' \\ \mu \omega_2^2 &= 4 K \sin^2 \theta + K'' \\ \mu \omega_3^2 &= 2 K + 2K'' \end{aligned} \right\} \text{ I}$$

$2\theta$  est l'angle de valence sa valeur est donc calculable.

Il ne reste que 2 inconnues  $K$  et  $K''$ . Notre système a 3 équations nous permettra de pouvoir faire un recoupement pour les valeurs de  $K$  calculées suivant  $\omega_1$  et  $\omega_2$  ou  $\omega_1$  et  $\omega_3$

Il vient :

$$\begin{aligned} \mu(\omega_1^2 - \omega_2^2) &= 4 K_1 (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) \\ \mu(2\omega_1^2 - \omega_3^2) &= 2 K_2 (4 \cos^2 \theta - 1) \end{aligned}$$

$$\text{d'où } K_1 = \frac{4(\omega_1^2 - \omega_2^2)}{4(\cos^2\theta - \sin^2\theta)} \quad K_2 = \frac{4(2\omega_1^2 - \omega_3^2)}{2(4\cos^2\theta - 1)}$$

Nous considèrerons que  $\omega_2$  et  $\omega_3$  correspondent aux deux fréquences importantes du spectre pour lequel le champ électrique est perpendiculaire à l'axe 4.

Toutefois, aucune attribution n'a été faite sur  $\omega_2$  et  $\omega_3$  nous en proposerons une : celle qui conduit à la meilleure concordance entre les valeurs de  $K_1$  et  $K_2$

#### Détermination des fréquences propres

Les notations (1) (2) (3) désignent les 3 types de mouvement précédemment décrits pages 39 & 40.

Les données expérimentales sont les suivantes :

$$E // \text{à } C_4^Z \quad \gamma_{1t} = 399 \pm 3 \text{ cm}^{-1} \quad \rho = (4,3 \pm 0,4) 10^5$$

$$E \perp \text{à } C_4^Z \quad \gamma_{2t} \text{ et } \gamma_{3t} \begin{cases} 247 \pm 3 \text{ cm}^{-1} & \rho = (1,3 \pm 0,2) 10^5 \\ 450 \pm 3 \text{ cm}^{-1} & \rho = (2,3 \pm 0,4) 10^5 \end{cases}$$

en appliquant la relation :

$$\gamma_{1p}^2 = \gamma_{1t}^2 + \frac{\rho}{n_o^2 + 2} \quad \text{avec } n_o^2 = 1,9$$

il vient :

$$\gamma_{1p}^2 = (2,7 \pm 0,4) 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{et pour } \gamma_{2p}^2 \text{ et } \gamma_{3p}^2 \begin{cases} (0,9 \pm 0,2) 10^5 \text{ cm}^{-1} \\ (2,6 \pm 0,4) 10^5 \text{ cm}^{-1} \end{cases}$$

Détermination de la valeur de K

$K_1$  et  $K_2$  étant les 2 déterminations de K à partir du système (I)

page 40

La condition  $K_1 = K_2$  sera réalisée si :

$$\frac{\omega_1^2 - \omega_2^2}{2(\cos^2\theta - \sin^2\theta)} = \frac{2\omega_1^2 - \omega_3^2}{4\cos^2\theta - 1}$$

ou si

$$\frac{\gamma_{1P}^2 - \gamma_{2P}^2}{2(\cos^2\theta - \sin^2\theta)} = \frac{2\gamma_{1P}^2 - \gamma_{3P}^2}{4\cos^2\theta - 1} \quad (1)$$

Cette condition va nous permettre de faire une attribution sur  $\gamma_{2P}$  et  $\gamma_{3P}$

1er cas

$$\gamma_{2P}^2 = 0,9 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma_{3P}^2 = 2,6 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

avec  $\cos^2\theta = 0,615$  et  $\sin^2\theta = 0,385$

il vient pour le premier membre de (1)

$$\frac{\gamma_{1P}^2 - \gamma_{2P}^2}{2(\cos^2\theta - \sin^2\theta)} = (3,78 \pm 0,6) \cdot 10^5$$

pour le second membre on a :

$$\frac{2\gamma_{1P}^2 - \gamma_{3P}^2}{4\cos^2\theta - 1} = (1,9 \pm 1,2) \cdot 10^5$$

2ème cas

$$\gamma_{2P}^2 = 2,6 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma_{3P}^2 = 0,9 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

pour le premier membre

$$\frac{\gamma_{1P}^2 - \gamma_{2P}^2}{2(\cos^2\theta - \sin^2\theta)} = 0,2 \pm 0,8$$

pour le second membre :

$$\frac{2 \nu_{1F}^2 - \nu_{3F}^2}{4 \cos^2 \theta - 1} = 4,5 \pm 1$$

Seul le premier cas permet aux erreurs près un recouplement entre les valeurs de K . L'attribution des fréquences se fera donc ainsi :

$$\nu_{2t} = 247 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{3t} = 450 \text{ cm}^{-1}$$

### Détermination de la charge effective de l'ion fluor et de l'ion magnésium

Pour ce calcul nous prendrons la valeur moyenne de K

soit :  $K = 0,88 \cdot 10^5 \text{ dynes/cm}$

$$K = \frac{ZZ'e^2}{r_0^3} (n-1)$$

Ce cristal étant ionique nous prendrons  $n = 9$ .

Si  $Z_e$  est la charge du fluor et  $Z'e$  celle du magnésium, il vient en posant  $2Ze + Z'e = 0$

$$Z_{\text{F}}^2 = \frac{r_0^3 K}{8 e^2}$$

on tire

$$Z_{\text{F}} e = 0,88 e$$

$$Z'_{\text{Mg}} e = 1,76 e$$

## II.- Détermination des constantes moléculaires dans l'ion $\text{BrO}_3^-$

A partir des valeurs mesurées pour toutes les fréquences de l'ion  $\text{BrO}_3^-$ , nous nous sommes proposés de calculer la charge portée par le brome, ainsi que les constantes de forces et d'amortissements de cet ion pyramidal.

Nous avons utilisé à cet effet les déformations classiques (12) données pour une forme moléculaire identique à celle étudiée (fig.11)

Les valeurs propres de ces déformations :  $S_i$  peuvent être reliées à un système cartésien  $x_i, y_i, z_i$  relatif à chaque atome

$$x_1 = -\frac{3m_x}{m_y} \sin \beta S_{3a} \quad y_1 = \frac{3m_y}{m_x} \sin \beta S_{3b}$$

$$z_1 = 3 \frac{m_x}{m_y} \cos \beta S_1 - 3 \frac{m_y}{m_x} \sin \beta S_2$$

$$x_2 = S_2 + \cos \beta S_{4a} \quad y_2 = S_{4b} \quad z_2 = S_1 - 2S_{3a} + \sin \beta S_{4a}$$

$$x_3 = S_2 - 1/2 \cos \beta S_{4a} - \sqrt{3}/2 \cos \beta S_{4b} \quad y_3 = \sqrt{3}/2 S_{4a} - S_{4b}/2$$

$$z_3 = S_1 + S_{3a} + \sqrt{3} S_{3b} - 1/2 \sin \beta S_{4a} - \sqrt{3}/2 \sin \beta S_{4a}$$

$$x_4 = S_2 - 1/2 \cos \beta S_{4a} + \sqrt{3}/2 S_{4b} \quad y_4 = -1/2 \sqrt{3} S_{4a} - S_{4b}/2$$

$$z_4 = S_1 + S_{3a} - \sqrt{3} S_{3b} - 1/2 \sin \beta S_{4a} + \sqrt{3}/2 \sin \beta S_{4a}$$

De telles déformations induisent dans la pyramide des moments électriques

(13)

$$\begin{aligned} \vec{M}_1 &= S_1 q \cos \beta \vec{w}_1 & \vec{M}_{3a} &= -S_{3a} q \sin \beta \vec{u}_1 & \vec{M}_{4a} &= 0 \\ \vec{M}_2 &= -S_2 q \sin \beta \vec{w}_1 & \vec{M}_{3b} &= S_{3b} q \sin \beta \vec{v}_1 & \vec{M}_{4b} &= 0 \end{aligned}$$

avec  $q = 3 \left( q X \frac{m}{m_x} - q Y \right)$

les  $\vec{u}$   $\vec{v}$   $\vec{w}$  étant les vecteurs unitaires d'un système cartésien liés à  $\text{BrO}_3^-$ .  $\vec{w}$  étant orienté suivant l'axe d'ordre 3,  $\vec{u}$  et  $\vec{v}$  étant situés dans le plan des oxygènes.

Pour un tel état dynamique le potentiel et l'énergie cinétique vont s'exprimer par :

$$2V = \sum_{i,j} c_{ij} S_i S_j$$

$$2T = \sum_{i,j} d_{ij} \dot{S}_i \dot{S}_j$$

afin de rendre compte des termes d'amortissement exprimés dans les formules de Drude ou de Lorentz, nous avons complété les deux relations précédentes par une fonction de dissipation :

$$2F = \sum_{i,j} \gamma_{ij} x_i x_j$$

et que nous développerons de la même manière que le potentiel et l'énergie cinétique :

$$2F = \gamma_{11} \dot{S}_1^2 + 2 \gamma_{12} \dot{S}_1 \dot{S}_2 + \gamma_{22} \dot{S}_2^2 + \gamma_{33} (\dot{S}_{3a}^2 + \dot{S}_{3b}^2)$$

$$+ 2 \gamma_{34} (\dot{S}_{3a} \dot{S}_{4a} + \dot{S}_{3b} \dot{S}_{4b}) + \gamma_{44} (\dot{S}_{4a}^2 + \dot{S}_{4b}^2)$$

$$2V = c_{11} S_1^2 + 2 c_{12} S_1 S_2 + c_{22} S_2^2 + c_{33} (S_{3a}^2 + S_{4b}^2) \quad (I)$$

$$+ 2c_{34} (S_{3a} S_{4a} + S_{3b} S_{4b}) + c_{44} (S_{4a}^2 + S_{4b}^2)$$

$$2T = d_{11} \dot{S}_1^2 + 2 d_{12} \dot{S}_1 \dot{S}_2 + d_{22} \dot{S}_2^2 + d_{33} (\dot{S}_{3a}^2 + \dot{S}_{3b}^2)$$

$$+ 2d_{34} (\dot{S}_{3a} \dot{S}_{4a} + \dot{S}_{3b} \dot{S}_{4b}) + d_{44} (\dot{S}_{4a}^2 + \dot{S}_{4b}^2)$$

Soumis à un champ électrique variable en fonction du temps ce système vérifie les équations de Lagrange

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{S}_i} \right) = - \frac{\partial V}{\partial S_i} + E \frac{\partial M_i}{\partial S_i} - \frac{\partial F}{\partial \dot{S}_i}$$

Les équations dynamiques d'un tel système ont été calculées en faisant abstraction de la fonction de dissipation (23)

On remarque étant donné le développement identique pour V et pour F que

$$C_{ij} = c_{ij} + j\omega \gamma_{ij}$$

A partir de cette relation nous pouvons écrire rapidement les nouvelles équations dynamiques du système dans notre nouvelle hypothèse.

$$\begin{aligned} \omega^2(d_{11}S_1 + d_{12}S_2) &= c_{11}S_1 + c_{12}S_2 + j\omega\gamma_{11}S_1 + j\omega\gamma_{12}S_2 - q\cos\beta \vec{E}_0 \vec{W}_1 \\ \omega^2(d_{22}S_2 + d_{12}S_1) &= c_{22}S_2 + c_{12}S_1 + j\omega\gamma_{22}S_2 + j\omega\gamma_{12}S_1 + q\sin\beta \vec{E}_0 \vec{W}_1 \\ \omega^2(d_{33}S_{3a} + d_{34}S_{4a}) &= c_{33}S_{3a} + c_{34}S_{4a} + j\omega\gamma_{33}S_{3a} + j\omega\gamma_{34}S_{4a} + q\cos\beta \vec{E}_0 \vec{W}_1 \\ \omega^2(d_{44}S_{3b} + d_{34}S_{4b}) &= c_{33}S_{3b} + c_{34}S_{4b} + j\omega\gamma_{33}S_{3b} + j\omega\gamma_{34}S_{4b} - q\sin\beta \vec{E}_0 \vec{W}_1 \\ \omega^2(d_{44}S_{4a} + d_{34}S_{3a}) &= c_{44}S_{4a} + c_{34}S_{3a} + j\omega\gamma_{44}S_{4a} + j\omega\gamma_{34}S_{3a} \\ \omega^2(d_{44}S_{4b} + d_{34}S_{3b}) &= c_{44}S_{4b} + c_{34}S_{3b} + j\omega\gamma_{44}S_{4b} + j\omega\gamma_{34}S_{3b} \end{aligned}$$

Ce système va nous permettre d'exprimer les polarisabilités longitudinales et transversales.

$\vec{E}_{(1)}$  étant la composante du champ suivant l'axe  $A_3$

on a  $\vec{M}_{(1)} = \alpha_{(1)} \vec{E}_{(1)}$

$\vec{E}_{(t)}$  étant la composante du champ perpendiculaire à l'axe  $A_3$

on a  $\vec{M}_{(t)} = \alpha_{(t)} \vec{E}_{(t)}$

ces relations nous conduisent aux deux expressions suivantes :



$$+j\omega(\gamma_{11}\sin^2\beta + \gamma_{22}\cos^2\beta + 2\gamma_{12}\sin\beta\cos\beta)$$

$$\alpha_{(1)} = \frac{c_{11}\sin^2\beta + c_{22}\cos^2\beta + 2c_{12}\sin\beta\cos\beta - \omega^2(d_{11}\sin^2\beta + d_{22}\cos^2\beta + 2d_{12}\sin\beta\cos\beta)}{\omega^4(d_{11}d_{22} - d_{12}^2) - \omega^2(c_{11}d_{22} + c_{22}d_{11} - 2d_{12}c_{12} - \gamma_{11}\gamma_{22} + \gamma_{12}^2) + c_{11}c_{22} - c_{12}^2}$$

$$+j\omega(2d_{12}\gamma_{12} - \gamma_{11}d_{22} - \gamma_{22}d_{11}) - j\omega(2c_{12}\gamma_{12} - c_{11}\gamma_{22} - c_{22}\gamma_{11})$$

$$\alpha_{(t)} = \frac{c_{44} - \omega^2 d_{44} - j\omega \gamma_{44}}{\omega^4(d_{33}d_{44} - d_{34}^2) - \omega^2(c_{33}d_{44} + c_{44}d_{33} - 2d_{34}c_{34} - \gamma_{33}\gamma_{44} + \gamma_{34}^2) + c_{33}c_{44} - c_{34}^2}$$

$$-j\omega(2c_{34}\gamma_{34} - c_{33}\gamma_{44} - c_{44}\gamma_{33}) + j\omega^3(2d_{34}\gamma_{34} - \gamma_{33}d_{44} - \gamma_{44}d_{33})$$

Dans le cas de polarisabilités non imaginaires Born (15) les décompose en éléments simples de la forme

$$\alpha_{(1)} = \frac{f_{(1)}}{(\omega_1^2 - \omega^2)} + \frac{f_{(2)}}{(\omega_2^2 - \omega^2)}$$

$$\alpha_{(t)} = \frac{f_{(3)}}{(\omega_3^2 - \omega^2)} + \frac{f_{(4)}}{(\omega_4^2 - \omega^2)}$$

afin de traduire les phénomènes d'absorption il introduit des termes imaginaires, il vient alors :

$$\begin{aligned} (1) &= \frac{f_{(1)}}{\omega_1^2 - \omega^2 + j\omega\Gamma_1} + \frac{f_{(2)}}{\omega_2^2 - \omega^2 + j\omega\Gamma_2} \\ (t) &= \frac{f_{(3)}}{\omega_3^2 - \omega^2 + j\omega\Gamma_3} + \frac{f_{(4)}}{\omega_4^2 - \omega^2 + j\omega\Gamma_4} \end{aligned}$$

$\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_3$  et  $\omega_4$  correspondent aux pulsations principales de la pyramide. Ces formes comme nous le verrons plus loin, nous permettant une identification avec les formes Lorentz ou Drude, nous les avons acceptées encore valables pour nos polarisabilités imaginaires.

Ce calcul n'a pas la prétention de pouvoir relier les deux formes par une identité absolue; il reste l'hypothèse que ces formes proposées par Born soient valables.

$\alpha_{(1)}$  et  $\alpha_{(t)}$  peuvent alors s'écrire :

$$\alpha_{(1)} = \frac{f_{(1)}(\omega_2^2 - \omega^2 + j\omega\Gamma_2) + f_{(2)}(\omega_1^2 - \omega^2 + j\omega\Gamma_1)}{(\omega_1^2 - \omega^2 + j\omega\Gamma_1)(\omega_2^2 - \omega^2 + j\omega\Gamma_2)}$$

$$\alpha_{(t)} = \frac{f_{(3)}(\omega_4^2 - \omega^2 + j\omega\Gamma_4) + f_{(4)}(\omega_3^2 - \omega^2 + j\omega\Gamma_3)}{(\omega_3^2 - \omega^2 + j\omega\Gamma_3)(\omega_4^2 - \omega^2 + j\omega\Gamma_4)}$$

$$\alpha_{(1)} = \frac{f_{(1)}\omega_2^2 + f_{(2)}\omega_1^2 - \omega^2(f_{(1)} + f_{(2)}) + j\omega(f_{(1)}\Gamma_2 + f_{(2)}\Gamma_1)}{\omega^4 - \omega^2(\omega_1^2 + \omega_2^2 + \Gamma_1\Gamma_2) + \omega_1^2\omega_2^2 + j\omega(\Gamma_2\omega_1^2 + \Gamma_1\omega_2^2) - j\omega^3(\Gamma_2 + \Gamma_1)} \quad \text{III}$$

$$\alpha_{(1)} = \frac{f_{(3)} \omega_4^2 + f_{(4)} \omega_3^2 - \omega^2 (f_{(3)} + f_{(4)}) + j\omega (f_{(4)} \Gamma_3 + f_{(3)} \Gamma_4)}{\omega_4^2 - \omega^2 (\omega_3^2 + \omega_4^2 + \Gamma_3 \Gamma_4) + \omega_3^2 \omega_4^2 + j\omega (\Gamma_4 \omega_3^2 + \Gamma_3 \omega_4^2)} \quad \text{III}$$

$$-j\omega^3 (\Gamma_3 + \Gamma_4)$$

L'identification terme à terme entre (II) et (III) nous conduit à un système à 7 inconnus pour chaque expression de la polarisabilité.

pour  $\alpha_{(1)}$

$$\begin{aligned} (1) \quad & f_{(1)} \omega_2^2 + f_{(2)} \omega_1^2 = q^2 (c_{11} \sin^2 \beta + c_{22} \cos^2 \beta + 2c_{12} \sin \beta \cos \beta) A^{-1} \\ (2) \quad & f_{(1)} + f_{(2)} = q^2 (d_{11} \sin^2 \beta + d_{22} \cos^2 \beta + 2d_{12} \sin \beta \cos \beta) A^{-1} \\ (3) \quad & f_{(1)} \Gamma_2 + f_{(2)} \Gamma_1 = q^2 (\gamma_{11} \sin^2 \beta + \gamma_{22} \cos^2 \beta + 2\gamma_{12} \sin \beta \cos \beta) A^{-1} \\ (4) \quad & \omega_1^2 + \omega_2^2 + \Gamma_1 \Gamma_2 = (c_{11} d_{22} + c_{22} d_{11} - 2d_{12} c_{12} - \gamma_{11} \gamma_{22} + \gamma_{12}^2) A^{-1} \\ (5) \quad & \omega_1^2 \omega_2^2 = (c_{11} c_{22} - c_{12}^2) A^{-1} \\ (6) \quad & \Gamma_1 + \Gamma_2 = -(2d_{12} \gamma_{12} - \gamma_{11} d_{22} - \gamma_{22} d_{11}) A^{-1} \\ (7) \quad & \Gamma_1 \omega_2^2 + \Gamma_2 \omega_1^2 = -(2c_{12} \gamma_{12} - c_{11} \gamma_{22} - c_{22} \gamma_{11}) A^{-1} \end{aligned} \quad \text{(IV)}$$

$$\text{Avec } A = (d_{11} d_{22} - d_{12}^2)$$

pour  $\alpha_{(t)}$

$$\begin{aligned} (1') \quad & f_{(3)} \omega_4^2 + f_{(4)} \omega_3^2 = (q^2 \sin^2 \beta c_{44}) A'^{-1} \\ (2') \quad & f_{(3)} + f_{(4)} = q^2 \sin^2 \beta d_{44} A'^{-1} \\ (3') \quad & \Gamma_3 f_{(4)} + \Gamma_4 f_{(3)} = q^2 \sin^2 \beta \gamma_{44} A'^{-1} \\ (4') \quad & \omega_3^2 + \omega_4^2 + \Gamma_3 \Gamma_4 = (c_{33} d_{44} + c_{44} d_{33} - 2d_{34} c_{34} - \gamma_{33} \gamma_{44} + \gamma_{34}^2) A'^{-1} \\ (5') \quad & \omega_3^2 \omega_4^2 = (c_{33} c_{44} - c_{34}^2) A'^{-1} \\ (6') \quad & \Gamma_3 \Gamma_4 = -(2d_{34} \gamma_{34} - \gamma_{33} d_{44} - \gamma_{44} d_{33}) A'^{-1} \\ (7') \quad & \Gamma_3 \omega_4^2 + \Gamma_4 \omega_3^2 = -(2c_{34} \gamma_{34} - c_{33} \gamma_{44} - c_{44} \gamma_{33}) A'^{-1} \end{aligned} \quad \text{(IV')}$$

$$A' = (d_{33} d_{44} - d_{34}^2)$$

Calcul des  $d_{ij}$   
..... $ij$

Les termes cinétiques :  $d_{ij}$  peuvent être calculés indépendamment de ces systèmes par les deux expressions de l'énergie cinétique et les relations (1) en effet on a :

$$2T = \sum_i m_i (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2)$$

$$2T = \sum_{ij} d_{ij} \dot{S}_i \dot{S}_j$$

d'où

$$\begin{aligned} d_{11} &= 3m_y p & d_{12} &= -3m_y s & d_{22} &= 3m_y (2r-1) \\ d_{22} &= 6m_y r & d_{34} &= -3m_y \sin \beta & d_{44} &= 3m_y \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Avec } p &= 3 \frac{m_y}{m_x} \cos^2 \beta + 1 & r &= 3 \frac{m_y}{m_x} \sin^2 \beta + 1 \\ s &= 3 \frac{m_y}{m_x} \sin \beta \cos \beta \end{aligned}$$

( $\beta$  étant l'angle que fait l'axe  $A_3$  avec la direction de valence O-Br on a (16)

$$\begin{aligned} \text{distance O-O} &= 2,95 \text{ \AA} \\ \text{distance O-Br} &= 1,78 \text{ \AA} \end{aligned}$$

$$\text{ce qui nous donne } \cos \beta = 0,29$$

les calculs numériques donnent :

$$p = 1,0507 \qquad r = 1,2746 \qquad s = 0,16646$$

$$\begin{aligned} d_{11} &= 8,4056 \cdot 10^{-23} \text{ g} & d_{12} &= -1,331 \cdot 10^{-23} \text{ g} \\ d_{22} &= 12,393 \cdot 10^{-23} \text{ g} & d_{34} &= -7,654 \cdot 10^{-23} \text{ g} \\ d_{33} &= 22,947 \cdot 10^{-23} \text{ g} & d_{44} &= 8 \cdot 10^{-23} \text{ g} \end{aligned}$$

Pour chaque système (IV) et (IV') il apparait 7 inconnus  $q$   $c_{11}$   $c_{12}$   $c_{22}$   $\delta_{11}$   $\delta_{12}$   $\delta_{22}$  ou  $q$   $c_{33}$   $c_{44}$   $c_{34}$   $\delta_{33}$   $\delta_{44}$   $\delta_{34}$ .

$$f(1) \quad f(2) \quad f(3) \quad f(4) \quad \omega_1 \quad \omega_2 \quad \omega_3 \quad \omega_4 \quad \Gamma_1 \quad \Gamma_2 \quad \Gamma_3 \quad \Gamma_4$$

nous sont fournis par les données expérimentales, il est donc possible de résoudre.

On peut faire la remarque, que la charge  $q$  pourra être calculée de deux façon indépendantes. Le recoupement de ces valeurs permettra une justification de nos hypothèses.

Relations entre les données expérimentales et les constantes

f(1) f(2) f(3) f(4)    ω<sub>1</sub> ω<sub>2</sub> ω<sub>3</sub> ω<sub>4</sub>    Γ<sub>1</sub> Γ<sub>2</sub> Γ<sub>3</sub> Γ<sub>4</sub>

Nous avons vu que la formule Lorentz utilisée dans notre programmation se présentait sous la forme

$$\epsilon = n_0^2 + \frac{d^2 Q}{1 - b d Q}$$

avec

$$Q = \sum_i \frac{A_i}{i \gamma_i^2 - \gamma^2 + j f_i \gamma}$$

ce qui revient à écrire :  $\frac{\epsilon - 1}{1 + b(\epsilon - 1)} = \frac{n_0^2 - 1}{1 + b(n_0^2 - 1)} + Q$

or, d'après les polarisabilités microscopiques calculées on montre que pour une maille on a (α est exprimé en cm<sup>+3</sup>)

$$\alpha = (\alpha_{(1)} + 2\alpha_{(t)})$$

afin de remonter à la polarisabilité macroscopique on divise cette dernière par l'unité de volume soit :

$$\bar{\alpha} = \frac{4}{3a^3} (\alpha_{(1)} + 2\alpha_{(t)}) \quad a \text{ étant le côté de la maille}$$

ce qui donne pour une forme Lorentz

$$\frac{\epsilon - 1}{1 + b(\epsilon - 1)} = 4\pi \bar{\alpha}$$

donc  $Q = 4\pi \bar{\alpha}$

or  $4\pi \bar{\alpha} = \frac{4\pi \cdot 4}{3a^3} (\alpha_{(1)} + 2\alpha_{(t)}) = \frac{16\pi}{3a^3} \left( \frac{f(1)}{\omega_1^2 - \omega^2 + j\Gamma_1 \omega} + \frac{f(2)}{\omega_2^2 - \omega^2 + \dots} + \dots \right)$

et  $Q = \frac{A_1}{\gamma_1^2 - \gamma^2 + j f_1 \gamma} + \frac{A_2}{\gamma_2^2 - \gamma^2 + j f_2 \gamma} + \frac{A_3}{\gamma_3^2 - \gamma^2 + j f_3 \gamma} + \frac{A_4}{\gamma_4^2 - \gamma^2 + j f_4 \gamma} + \dots$

Il suffit de remplacer les pulsations par les nombres d'onde pour pouvoir identifier

il vient:

$$A_1 = K f(1)$$

$$A_2 = K f(2)$$

$$A_3 = 2K f(3)$$

$$A_4 = 2K f(4)$$

$$\text{avec } K = \frac{16}{3a^3} \cdot \frac{1}{4\pi^2 c^2} = 1,576$$

$$\text{et } \Gamma_i = f_i 2\pi c$$

Les  $A_i$  et les  $f_i$  étant les valeurs mesurées expérimentalement

Calcul des  $f^i$  et des  $\Gamma_i$

$$f(1) = 3,1 \cdot 10^4 / K = 1,967 \cdot 10^4$$

$$\Gamma_1 = 37,68 \cdot 10^{10}$$

$$f(2) = 1,25 \cdot 10^4 / K = 0,793 \cdot 10^4$$

$$\Gamma_2 = 84,78 \cdot 10^{10}$$

$$f(3) = 1,554 \cdot 10^4$$

$$\Gamma_3 = 94,2 \cdot 10^{10}$$

$$f(4) = 0,206 \cdot 10^4$$

$$\Gamma_4 = 145,06 \cdot 10^{10}$$

et cela avec l'attribution suivante des fréquences

$$\omega_1 = 156,843 \cdot 10^{12}$$

$$\omega_3 = 155,9 \cdot 10^{12}$$

$$\omega_2 = 84,968 \cdot 10^{12}$$

$$\omega_4 = 70 \cdot 10^{12}$$

cette attribution s'est faite de la façon suivante:

$$\nu_{1//} = 832,5 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{2//} = 451 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{3\perp} = 828 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{4\perp} = 372 \text{ cm}^{-1}$$

Les travaux Raman donnent avec certitude  $\nu_{2//}$  et  $\nu_{4\perp}$ .

Le doute subsiste pour le cas  $\nu_{1//}$  et  $\nu_{3\perp}$  qui sont très proches.

Notre choix s'est établi en fonction de la vraisemblance de nos résultats à propos de la détermination de la charge

Calcul de la Charge q

Les équations (2) et (2') des systèmes IV et IV' permettent un calcul direct de q.

Dans le cas du système IV

$$q^2 = \frac{(f_{(1)} + f_{(2)}) (d_{11}d_{22} - d_{12}^2)}{d_{11}\sin^2\beta + d_{22}\cos^2\beta + 2d_{12}\sin\beta\cos\beta}$$

$$q = 1,88 \cdot 10^{-9}$$

Dans le cas du système V

$$q^2 = \frac{(f_{(3)} + f_{(4)}) (d_{33}d_{44} - d_{34}^2)}{d_{44}\sin^2\beta}$$

$$q = 1,72 \cdot 10^{-9}$$

on remarque que les résultats sont concordants à 4% près ce qui paraît acceptable étant donné la précision de nos mesures.

Calcul de  $q_{Br}$

Nous acceptons comme valable la valeur - 1e pour  $BrO_3^-$  (17) (18) nous avons donc en prenant pour q la valeur moyenne  $q = 1,805 \cdot 10^{-9}$

$$\begin{cases} 1,805 \cdot 10^{-9} = 3 \left( q_{Br} e \frac{m_x}{m_y} + q_0 e \right) \\ - 1 e = - 3q_0 e + q_{Br} e \end{cases}$$

ce qui donne  $q_{Br} = 1,72$  pour 2 déterminé par Pauling

et  $q_0 = 0,94$

La valeur de cette charge n'a pu être calculée par les méthodes de résonance quadripolaire (18) (19)

Calcul des  $c_{ij}$

Les équations (1) (4) et (5) du système IV et (1') (2') et (5') du système IV' montrent que si les  $\gamma_{ij}$  sont négligeables devant les  $c_{ij}$  ou les  $d_{ij}$ , il est possible de résoudre directement ces systèmes pour le calcul des  $c_{ij}$ , or les équations 5 et 5' laissent supposer que les  $c_{ij}$  sont de l'ordre de  $10^5$ . En effet le calcul donne

$$A(\omega_1^2 \omega_2^2) = 181,8729 \cdot 10^{10}$$

$$A'(\omega_3^2 \omega_4^2) = 148,848 \cdot 10^{10}$$

hypothèses en accord avec les équations (1) et (1') où

$$\frac{1}{q^2} A(f(1)\omega_2^2 + f(2)\omega_1^2) = 10,086 \cdot 10^5$$

$$\frac{1}{q^2} A'(f(3)\omega_4^2 + f(4)\omega_3^2) = 5,0015 \cdot 10^5$$

à partir de cette valeur des  $c_{ij}$  les équations (7) et (7') de l'ordre de  $10^{-8}$  peuvent laisser supposer que les  $\gamma_{ij}$  sont de l'ordre de  $10^{-13}$  ce qui nous permet de négliger leur produit  $\gamma_{ij}$  ou leur carré dans les équations (4) et (4'), devant les termes d'ordre  $10^{-18}$ . Seuls les résultats confirmeront ou infirmeront cette hypothèse

il vient alors les systèmes

$$A(f(1)\omega_2^2 + f(2)\omega_1^2) = q^2(c_{11}\sin^2\beta + c_{22}\cos^2\beta + 2c_{12}\sin\beta\cos\beta)$$

$$A(\omega_1^2 \omega_2^2) = c_{11}c_{22} - c_{12}^2 \quad (V)$$

$$\omega_1^2 + \omega_2^2 + \Gamma_1 \Gamma_2 = (c_{11}d_{22} + c_{22}d_{11} - 2c_{12}d_{12})$$

$$c_{44} = \frac{A'}{q^2 \sin^2\beta} (f(3)\omega_4^2 + f(4)\omega_3^2)$$

$$A'(\omega_3^2 \omega_4^2) = c_{33}c_{44} - c_{34}^2 \quad (V')$$

$$A'(\omega_3^2 + \omega_4^2 + \Gamma_3 \Gamma_4) = c_{33}d_{44} + c_{44}d_{33} - 2d_{34}c_{34}$$



Ces systèmes conduisent à deux valeurs pour les  $c_{ij}$

$$\left\{ \begin{array}{l} c_{11} = 15.8126 \cdot 10^5 \\ c'_{11} = 6.7909 \cdot 10^5 \end{array} \right. \quad c_{22} = \left\{ \begin{array}{l} 18,867 \cdot 10^5 \\ 27,891 \cdot 10^5 \end{array} \right.$$

$$c_{12} \left\{ \begin{array}{l} - 10.7857 \cdot 10^5 \\ + 2,7214 \cdot 10^5 \end{array} \right.$$

$$c_{33} = \left\{ \begin{array}{l} 51.0943 \cdot 10^5 \\ 29,707 \cdot 10^5 \end{array} \right. \quad c_{44} = 5,0315 \cdot 10^5$$

$$c_{34} \left\{ \begin{array}{l} 0,778 \\ -10,402 \cdot 10^5 \end{array} \right.$$

Ces couples de valeurs correspondent au fait que dans le système V et V' apparaît une équation du second degré.

Pour lever l'ambiguïté nous avons imposé le fait que le potentiel est une fonction quadratique qui est nécessairement positive. La condition nécessaire et suffisante pour qu'une telle fonction remplisse cette condition est que mise sous forme de carré tous les coefficients soient des termes positifs.

On a vu que

$$2V = c_{11} s_1^2 + 2c_{12} s_1 s_2 + c_{22} s_2^2 + c_{33} (s_{3a}^2 + s_{3b}^2) + 2c_{34} (s_{3a} s_{4a} + s_{3b} s_{4b}) + c_{44} (s_{4a}^2 + s_{4b}^2)$$

qui peut s'écrire

$$2V = \frac{1}{c_{11}} (c_{11} s_1 + c_{12} s_2)^2 + \frac{c_{11} c_{22} - c_{12}^2}{c_{11}^2} s_2^2 + \frac{1}{c_{33}} (c_{33} s_{3b} - c_{34} s_{4b})^2 + \frac{1}{c_{33}} (c_{33} s_{3a} + c_{34} s_{4a})^2 + \frac{c_{44} c_{33} - c_{34}^2}{c_{33}^2} s_{4a}^2 + \frac{c_{44} c_{33} - c_{34}^2}{c_{33}^2} s_{4b}^2$$

Les conditions imposées sont donc :

$$c_{11} > 0 \quad c_{33} > 0 \quad c_{11} c_{22} - c_{12}^2 > 0$$

$$c_{33} c_{44} - c_{34}^2 > 0$$

Nos résultats rapportés à ces conditions les satisfont pour les deux séries de valeur. L'ambiguïté n'est donc pas encore levée.

Restait à savoir si chaque valeur des  $c_{ij}$  allait à son tour donner des valeurs acceptables pour de  $\gamma_{ij}$  qui eux aussi doivent vérifier les conditions précédentes imposées au  $c_{ij}$  puisque la fonction de dissipation est aussi une fonction quadratique nécessairement positive. Les calculs ont encore montré que les deux valeurs correspondantes pour les  $\gamma_{ij}$ .

Nous avons alors essayé de faire un recouplement en calculant les  $c_{ij}$  par une voie différente.

### Calcul des $c_{ij}$ à partir d'un potentiel donné

Dans la supposition des forces de valence le potentiel d'une telle pyramide peut être donnée sous la forme (20)

$$2V = k_1(Q_{12}^2 + Q_{13}^2 + Q_{14}^2) + 2k_1'(Q_{12}Q_{13} + Q_{12}Q_{14} + Q_{13}Q_{14}) \\ + k_\delta(\delta_{23}^2 + \delta_{24}^2 + \delta_{34}^2) + 2k_\delta'(\delta_{23}\delta_{24} + \delta_{23}\delta_{34} + \delta_{24}\delta_{34})$$

dans laquelle les  $Q_{ij}$  peuvent être exprimés en fonction des coordonnées normales  $S_i$ .

En comparant avec la forme de potentiel initialement utilisée on déduit des relations entre les  $c_{ij}$  et les  $k$ .

Ces valeurs rapportées au déterminant séculaire, on obtient :

$$\lambda_1 + \lambda_2 = f(k_1 k_1', k_\delta k_\delta') = F$$

$$\lambda_1 \lambda_2 = f'(k_1 k_1', k_\delta k_\delta')$$

$$\lambda_3 + \lambda_4 = f''(k_1 k_1', k_\delta k_\delta')$$

$$\lambda_3 \lambda_4 = f'''(k_1 k_1', k_\delta k_\delta')$$

Toutes ces fonctions sont linéaires suivant  $k_1, k_1', k_2, k_2', k_3, k_3', k_4, k_4'$  la connaissance de  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  et  $\lambda_4$  nous permet donc de déterminer les valeurs des constantes et par suite de pouvoir déterminer les  $c_{ij}$

Le calcul donne :

$$k_1 + 2k_1' = 6,2 \cdot 10^5 \quad k_1 - k_1' = 5,03 \cdot 10^5$$

$$k_2 + 2k_2' = 1,558 \cdot 10^5 \quad k_2 - k_2' = 0,438 \cdot 10^5$$

Valeur des  $c_{ij}$

$$c_{11} = 20,639 \cdot 10^5 \quad c_{22} = 9,601 \cdot 10^5$$

$$c_{33} = 41,2 \quad c_{44} = 8,5762 \cdot 10^5$$

$$c_{34} = 10,673 \quad c_{12} = -4,229 \cdot 10^5$$

Nous ne garderons de ces valeurs théoriques que l'ordre de grandeur et le signe.

	$10^5 c_{ij}$ thèse	$10^5 c_{ij}$ Wilson
$c_{11}$	6,7909	15,8126
$c_{22}$	27,891	18,867
$c_{12}$	2,7214	-10,7857
$c_{44}$	5,0315	5,0315
$c_{34}$	0,778	-10,402
$c_{33}$	29,707	51,0943
		41,2

Les résultats n'étant pas concordants nous avons comparé ces résultats entre les trois valeurs. Toutefois, à partir des valeurs calculées suivant le potentiel de Wilson, nous avons calculé la charge  $q$ . Quatre solutions indépendantes nous ont fourni des résultats entièrement différents. Cette raison nous a paru suffisante pour éliminer cette solution afin de ne conserver qu'une seule valeur des  $c_{ij}$  - nous remarquerons que dans ceux calculés théoriquement apparaît un

signe (-) pour  $c_{12}$  et  $c_{34}$  ce qui est en accord avec la deuxième série de  $c_{ij}$ . C'est donc cette série que nous prendrons comme la plus probable.

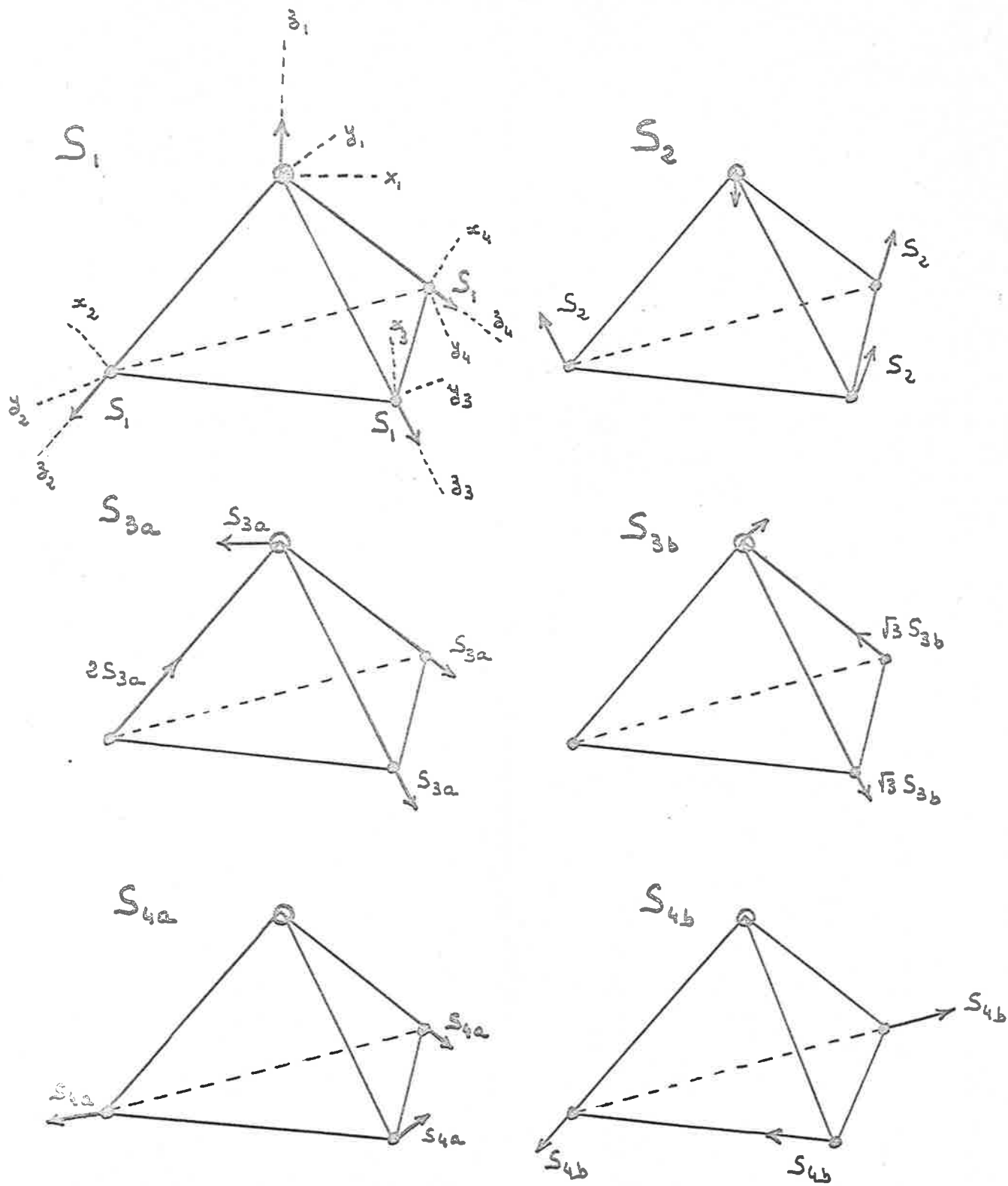
Il est à noter que les valeurs des  $c_{ij}$  si elles ne sont pas comparables sont du même ordre de grandeur ce qui laisse prévoir que la forme de potentiel proposée n'est pas entièrement dénuée de fondement.

(les  $c_{ij}$  sont données en dynes par centimètre)

#### Détermination de $\gamma_{ij}$

Les équations (3) (6) (7) (3') (6') (7') vont nous permettre de résoudre. On trouve :

$$\begin{array}{ll} \gamma_{11} = +4,768 \cdot 10^{-11} & \gamma_{22} = +7,376 \cdot 10^{-11} \\ \gamma_{44} = 8,963 \cdot 10^{-11} & \gamma_{33} = 5,013 \cdot 10^{-11} \\ \gamma_{34} = 3,151 \cdot 10^{-11} & \gamma_{12} = +1,6134 \cdot 10^{-11} \end{array}$$



Coordonnées Symétriques de la pyramide  $\text{BrO}_3^-$

Fig 11

## CONCLUSION

Ainsi la modification de notre appareil nous a permis d'obtenir dans des conditions expérimentales qui nous ont paru satisfaisantes, les spectres par réflexion du  $F_2Mg$  et du  $BrO_3Na$ .

A partir de ces spectres nous avons calculé les constantes optiques. Le procédé utilisé pour cette détermination pourrait être un test de validité des formules employées, s'il y avait accord parfait entre le spectre calculé et le spectre expérimental. Or, comme nous l'avons signalé, cet accord est aussi fonction de l'habileté du manipulateur qui doit choisir arbitrairement la valeur des nombreux paramètres.

Nos résultats nous permettent toutefois de dire que les formules de Drude ou de Lorentz peuvent donner des valeurs très acceptables pour les constantes optiques.

Un problème identique se pose pour le calcul des constantes atomiques qui fait intervenir la fréquence propre des oscillateurs. Cette fréquence propre est directement liée à la valeur du champ effectif qui n'est calculable que moyennant certaines hypothèses. Etant donné les formules employées ces hypothèses semblent moins hasardeuses dans le cas du  $BrO_3Na$ .

Des mesures de compressibilité statique et dynamique pourraient permettre un regoupement des valeurs calculées pour les constantes de force du Bromate de Sodium.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) - Duncanson et Stevenson : Proceedings of the physical society  
vol. LXXI. 1958, p. 1001
- (2) - Dana's : System of Mineralogy
- (3) - Born : Dynamical of Cristal Lattices
- (4) - J.P. Mathieu : Spectres de vibration et synergie des  
cristaux et des molécules
- (5) - Barker : Physical Review
- (6) - R. Duverney : Comptes-Rendus 254-1962, p. 1954
- (7) - Melle Debeau : Comptes Rendus 256 -1963, p. 109
- (8) - C. Deloupy : Thèse Montpellier
- (9) - W.G. Spitzer et D.A. Kleinmann : Physical Review 121-1961, p. 1324
- (10) - J.P. Mathieu : Nuovo Cimento Supplemento al vol. 2  
série X n°9 - 3. 1955, p. 799
- (11) - Rocchiccioli : Comptes Rendus n°2, 15 Juillet 1959, p. 236
- (11') - Physical Review 51-1937, p. 235-238
- (12) - Heizberg : Polyatomic Molecules 1960, p. 154
- (13) - R. Duverney : Thèse Montpellier
- (14) - L. Landau et B. Lifchitz : Mécanique -Moscou 1960, p. 109
- (15) - Born : Optik 1933
- (16) - Wyckoff
- (17) - L. Pauling : The nature of the Chemical bond  
(Cornell University Press Ithaca 1939) p. 245
- (20) J.B. Howard and E. B. Wilson: The Journal of Chemical Physics  
2. 1934, p. 620
- (18) - R. Bersohn : The journal of the chemical Physics  
29. 1958, p. 326
- (19) - R.A. Bernheim and H.S. Gutowsky : the C. of C. 32-1960, p. 1072
- (21) - C. Deloupy-R. Duverney-R. Lalauze : Comptes Rendus T. 260, 1965-p. 5749





