



Substances transparentes dans l'infrarouge lointain et leur application à la spectrométrie

Vincenzo Lorenzelli

► To cite this version:

Vincenzo Lorenzelli. Substances transparentes dans l'infrarouge lointain et leur application à la spectrométrie. Journal de Physique et le Radium, 1962, 23 (5), pp.315-321. 10.1051/jphys-rad:01962002305031500 . jpa-00236634

HAL Id: jpa-00236634

<https://hal.science/jpa-00236634>

Submitted on 4 Feb 2008

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.

EXPOSÉ ET MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

SUBSTANCES TRANSPARENTES DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN ET LEUR APPLICATION A LA SPECTROMÉTRIE

Par M. VINCENZO LORENZELLI,
Laboratoire de Recherches Physiques, Sorbonne.

Résumé. — La spectrométrie infrarouge, dans les grandes longueurs d'onde, commence à trouver une utilisation assez courante, grâce aux progrès instrumentaux réalisés au cours de ces dernières années. Après avoir rappelé l'intérêt que l'étude de l'infrarouge lointain présente dans différents domaines, on développe, dans cette mise au point, un examen complet des substances solides et liquides transparentes étudiées jusqu'à présent, en raison de leur importance exceptionnelle pour la technique spectroscopique.

Abstract. — Owing to instrumental progress in recent years, spectroscopy in the far infrared is now beginning to find current utilisation. After recalling the interest it offers, we have developed in this review a complete analysis of transparent solid and liquid substances so far studied, on account of their fundamental importance for spectroscopic technique.

Introduction. Intérêt et difficultés de l'étude de l'infrarouge lointain. — Après une longue période de développements instrumentaux, la spectrométrie infrarouge, dans les grandes longueurs d'onde, a commencé à être utilisée, de façon courante, pour l'étude de différents types de phénomènes physiques. On possède désormais une bibliographie assez étendue [30] sur les applications de cette technique à l'étude des spectres de rotation pure, de vibration-rotation et de rotation interne des molécules à l'état gazeux, des bandes de vibration des substances solides et liquides, des vibrations du réseau et des librations moléculaires dans les cristaux. L'infrarouge lointain intéresse en plus la physique des solides, parce que les transitions électroniques, dans les semiconducteurs, produisent une absorption dans cette région. On a observé aussi d'intéressantes variations de l'absorption pour les basses fréquences dans des couches minces de différents métaux à l'état de supraconducteurs.

Parmi les méthodes utilisables dans cette région du spectre, la technique des microondes, l'interférométrie et la méthode des rayons restants ne semblent pas pouvoir s'appliquer, pour le moment, de façon courante et continue, au grand nombre de problèmes qui se posent. Seuls les spectromètres à réseau ont cet avantage. La bibliographie indique l'existence d'au moins une trentaine de prototypes dans le monde.

On a donc pratiquement résolu le problème énergétique qui avait empêché, jusqu'à ces dernières années, d'aborder cette région de façon courante et continue, faute de sources de grande brillance pour les basses fréquences, de récepteurs suffisamment sensibles et à cible assez étendue, et de filtres pour éliminer les radiations de petite longueur d'onde, qui existent en très

grande abondance dans l'émission des sources classiques (Globar, filament de Nernst, arc à vapeur de mercure, etc...).

Il semble qu'on ne puisse pas améliorer encore beaucoup le facteur de transmission de l'optique, et en particulier des réseaux, étant donné que les réseaux échelle donnent maintenant un facteur de transmission supérieur à 0,5. Il est difficile aussi d'agrandir encore la cible du récepteur, soit pour des difficultés techniques, soit surtout parce que son aire est directement reliée à la constante de temps du récepteur lui-même, ce qui conduirait à moduler très lentement, avec une énorme augmentation des difficultés pour arriver à une amplification correcte du signal obtenu.

On pourra, au contraire, mieux utiliser l'énergie de la source, augmenter le rendement du récepteur et trouver des sources beaucoup plus brillantes dans cette région du spectre. Pour une discussion complète de l'argument voir les articles de A. Hadni [14] et de J. Lecomte, F. Gans et F. Bombré [20].

Les prochaines années verront sans doute une grande amélioration de la technique et un développement de plus en plus rapide de son application à l'étude des problèmes de physique structurale. A l'usage surtout des nouveaux expérimentateurs, qui voudront aborder ce domaine, il nous a paru utile de développer une discussion complète des substances transparentes solides et liquides, qui ont une importance exceptionnelle dans la technique spectroscopique comme fenêtres de cuves d'absorption, ou comme support de filtres et d'échantillons, ou bien comme solvants.

On considérera séparément les substances solides et liquides : pour la classification on n'a pas suivi un schéma rigoureux, faute d'une quantité suffisante de matière à traiter.

Substances solides. — Parmi les nombreuses substances solides, dont l'absorption a été étudiée jusqu'à présent dans l'infrarouge lointain, seuls le quartz et quelques matières plastiques (en particulier le polyéthylène) trouvent une utilisation courante dans la recherche. Nous les examinerons ici avec d'autres substances, dont l'intérêt est déjà démontré, ou probable, dans l'application pratique.

A) SUBSTANCES MINÉRALES. — Carbone. — Le carbone, sous forme amorphe de noir de fumée, est très transparent dans l'infrarouge lointain. Son pouvoir absorbant diminue à mesure que la longueur d'onde augmente, en même temps que les couches pulvérulentes, en diffusant de moins en moins de radiations, deviennent de plus en plus transparentes.

On utilise le noir de fumée pour éliminer les radiations des cinq premières octaves en le déposant sur du polythène ou du quartz en couche mince (quelques dizaines de microns), ou en l'incluant, par des procédés spéciaux, dans le polythène pendant la polymérisation [33]. Pour la transmission des filtres de ce type jusqu'à 1 000 μ , voir la figure 1, courbes C, D et G.

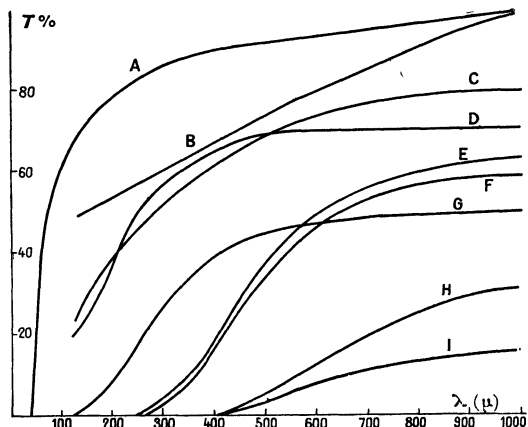


FIG. 1. — Transmission de filtres utilisés dans l'infrarouge lointain : A) 1 mm de quartz cristallin ; B) 0,015 mm de mica ; C) 1 mm de noir de fumée dans le polythène ; D) 1 mm de noir de fumée 5 % dans la paraffine ; E) 1 mm de KBr ou 1 mm de RbCl ; F) 1 mm de RbBr ; G) 1 mm de noir de fumée 15 % dans la paraffine ; H) 1 mm de RbI ; I) 1 mm de TiCl.

[D'après D. Bloor, T. J. Dean, G. O. Jones, D. H. Martin, P. A. Mawer et C. H. Perry [4].]

On ne connaît pas d'études sur le graphite, mais des mesures de la transmission d'écaillés de graphite de différentes épaisseurs sont en cours dans notre laboratoire.

Bien que des documents précis manquent encore, il semble possible d'utiliser le diamant, en dessous de 200 cm^{-1} , comme fenêtre pour les récepteurs et les cuves, même de préférence au quartz. Les échantillons de diamant colorés ne présentent pas de bandes d'absorption dans cette région, et les plaquettes ayant un diamètre de 5 à 7 mm, par exemple, correspondent à un prix d'achat raisonnable. Nous rencontrons donc ici une matière des plus intéressantes pour l'étude des octaves au delà de la sixième.

Silicium. — La transmission du silicium a été me-

surée par E. Decamps et A. Hadni [9], entre 200 et 400 μ environ. Pour une lame de 4,5 mm d'épaisseur elle est environ de 30 % dans toute cette région.

Germanium. — La transmission d'une lame de 2 mm, entre 40 et 55 μ , après correction de l'énergie diffusée, est environ de 20 % [29]. Récemment P. Delorme et A. Hadni [11] ont constaté une augmentation régulière de 20 % à 55 μ jusqu'à 35 % vers 130 μ .

Raies d'interférence mesurées entre 300 et 700 μ sur une lame de 555 μ d'épaisseur et calcul de l'indice de réfraction ($n = 4,06 \pm 0,16$) : voir [9].

Quartz. — Le quartz, sous forme cristalline, est sans doute la matière la plus utilisée pour l'étude de l'infrarouge lointain, grâce à sa transmission assez élevée et à

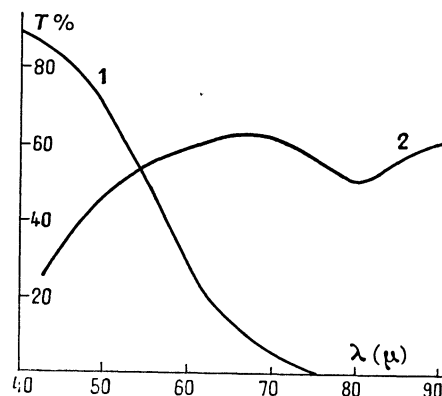


FIG. 2. — Transmission du CsI (courbe 1, épaisseur 5 mm) et du quartz cristallin parallèle à l'axe (courbe 2, épaisseur 0,95 mm).

[D'après E. K. Plyler et N. Acquista [32].]

son prix accessible. La figure 2 donne la transmission entre 50 et 90 μ , et la figure 3 la transmission entre 20 et 200 μ . On voit qu'il constitue aussi un excellent filtre par son absorption pratiquement totale entre 5 et 50 μ environ : en le noircissant, on arrivera à diminuer singulièrement la transmission pour les premières octaves.

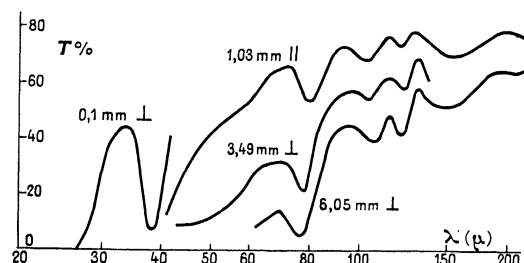


FIG. 3. — Transmission du quartz cristallin perpendiculaire ou parallèle à l'axe.

[D'après M. Czerny et H. Roder [8].]

Emploi de lentilles de quartz (méthode de l'isolement focal) [1], [23]. Renouvellement de la méthode dans un spectromètre à réseau pour éliminer les radiations de petite longueur d'onde, en focalisant sur les fentes seulement les radiations de grande longueur d'onde [28].

Remarquer la bande intense vers 78μ : à ce propos voir aussi [7].

La transmission du quartz, taillé perpendiculairement à l'axe optique, dépend beaucoup de la température [36].

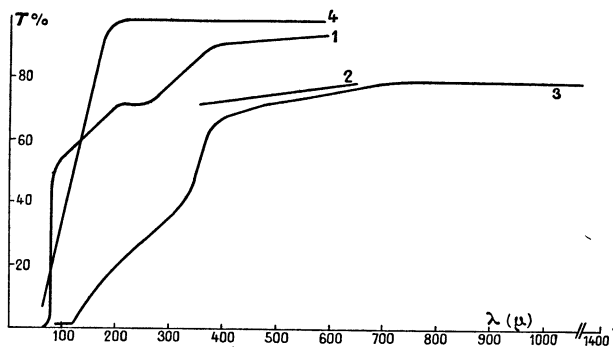


FIG. 4. — Substances transparentes dans l'infrarouge lointain :

- 1) lame de quartz perpendiculaire à l'axe (épaisseur 5 mm) ;
 - 2) lame de quartz perpendiculaire à l'axe (épaisseur 25 mm) ;
 - 3) lame de silice fondue (épaisseur 5 mm) ;
 - 4) lame de mousse de polystyrène (épaisseur 5 mm).
- [D'après E. Decamps et A. Hadni [9].]

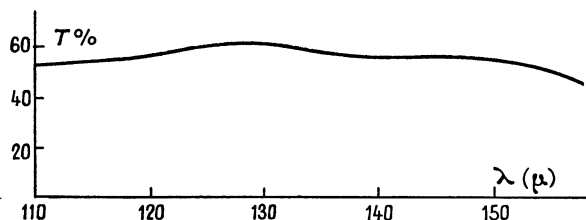


FIG. 5. — Transmission du quartz, épaisseur 0,6 mm. [D'après A. Hadni, C. Janot et E. Decamps [15].]

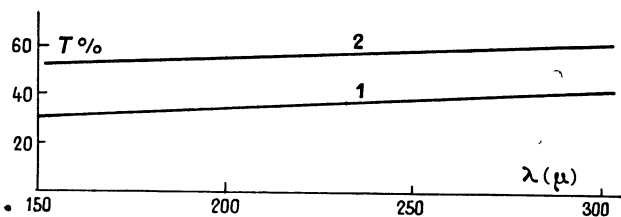


FIG. 6. — Transmission du quartz : 1) épaisseur 25 mm (quartz du Brésil) ; 2) épaisseur 0,6 mm. [D'après A. Hadni, C. Janot et E. Decamps [15].]

Les figures 4, 5 et 6 montrent la transmission, entre 80 et 600μ , selon A. Hadni et coll. [9], [15], et la figure 7 la transmission entre 100 et 600μ . Transmission jusqu'à $1\ 000 \mu$, voir figure 1.

Mica. — Le mica, bien que beaucoup moins transparent que le quartz, peut présenter un certain intérêt dans l'infrarouge lointain.

Transmission entre 100 et 300μ (fig. 8 et 9).

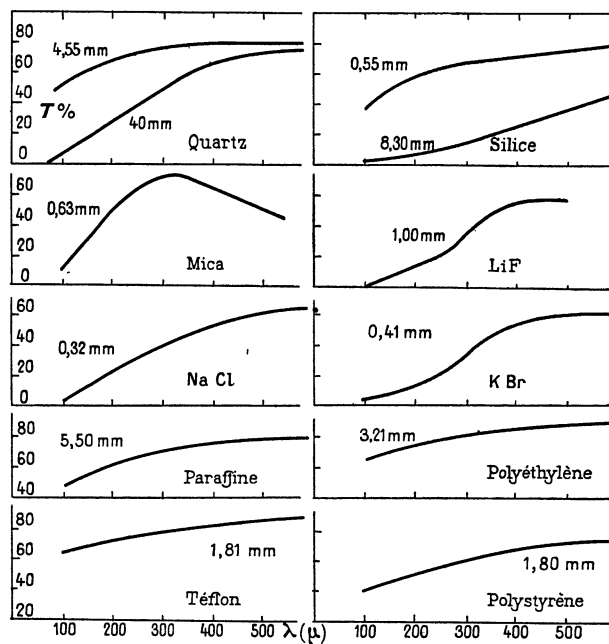


FIG. 7. — Transmission dans l'infrarouge lointain de plusieurs substances solides.

[D'après T. K. McKubbin et W. M. Sinton [28].]

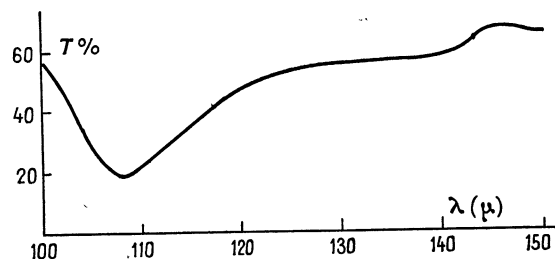


FIG. 8. — Transmission du mica, entre 100 et 150μ (épaisseur 25μ).

[D'après A. Hadni, C. Janot et E. Decamps [15].]

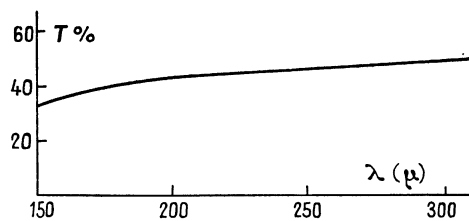


FIG. 9. — Transmission du mica, entre 150 et 300μ (épaisseur 30μ).

[D'après A. Hadni, C. Janot et E. Decamps [15].]

Transmission entre 100 et 600μ (fig. 7).

Transmission jusqu'à $1\ 000 \mu$ (fig. 1).

Le maximum de transmission à 300μ est évidemment dû à un effet canal (T. K. McCubbin et W. M. Sinton).

Verre. — La transmission du verre, entre 100 et 600μ , est très petite [28] : cette matière ne semble donc pas intéressante pour l'étude de l'infrarouge lointain.

Silice. — Dans la partie du spectre au delà de 200 cm^{-1} , la transmission de la silice fondue reste inférieure à celle du quartz cristallin, mais permet cependant de constituer les enveloppes des lampes à vapeur de mercure, que l'on utilise dans cette région de préférence au Globar.

Transmission entre 30 et $500\text{ }\mu$, sous différentes épaisseurs (fig. 10).

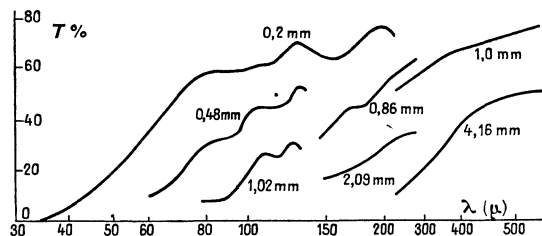


FIG. 10. — Transmission de la silice fondue. [D'après M. Czerny et H. Röder [8].]

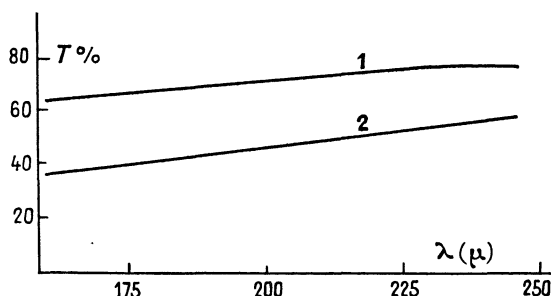


FIG. 11. — Transmission de la silice fondue : 1) épaisseur $0,18\text{ mm}$; 2) épaisseur 1 mm . [D'après A. Hadni, C. Janot et E. Decamps [15].]

Transmission entre 150 et $250\text{ }\mu$ (fig. 11).

Transmission entre 100 et $600\text{ }\mu$ (fig. 7).

Transmission entre 100 et $1\,400\text{ }\mu$ (fig. 4).

Saphir. — E. V. Loewenstein [24] a mesuré, avec un interféromètre, la transmission d'un disque de saphir (une variété bleue du corindon Al_2O_3) de 1 mm d'épaisseur entre 10 et 80 cm^{-1} . L'absorption est d'environ 35% entre 10 et 40 cm^{-1} un peu plus entre 40 et 80 cm^{-1} .

Halogénures alcalins. — Les halogénures alcalins absorbent complètement, sauf à l'état de couches extrêmement minces (quelques microns), à partir d'une longueur d'onde, qui est fonction de la masse des atomes constituant le sel et de l'épaisseur de la lame [8]. Voir une discussion complète de l'argument dans la monographie de J. Lecomte [19].

Cette propriété rend possible la modulation sélective de l'infrarouge de basse fréquence, au moyen de modulateurs tournants ou alternatifs, porteurs de lamelles de ces sels. Par exemple, un modulateur alternatif, que nous avons réalisé au Département Infrarouge du Laboratoire de Recherches Physiques de la Sorbonne, nous permet de moduler sélectivement l'infrarouge au delà de $40\text{ }\mu$ environ, avec une seule lamelle de KBr de petites dimensions ($15 \times 20\text{ mm}$; épaisseur 2 mm). A ce propos voir [12], [13] et [25].

Seul le CsI est utilisable comme matière transparente jusqu'à environ $70\text{ }\mu$ (fig. 2), d'après E. K. Plyler

et N. Acquista [32]. Dans la figure, la correction pour la lumière réfléchie n'a pas été faite : celle-ci augmente rapidement au delà de $120\text{ }\mu$, de sorte, qu'entre 120 et $170\text{ }\mu$, on peut utiliser la réflexion sur CsI comme filtre.

La figure 1 montre, entre autres, la transmission de lames de KBr, RbCl, RbBr, RbI et TlCl de 1 mm d'épaisseur dans l'infrarouge très lointain. Transmission de LiF, NaCl et KBr entre 100 et $600\text{ }\mu$: voir figure 7.

Tout à fait récemment, Y. Yamada, A. Mitsuishi et H. Yoshinaga [37] ont étudié la réalisation et les caractéristiques des filtres par transmission pour l'infrarouge entre 25 et $300\text{ }\mu$, obtenus en incluant, par des procédés spéciaux, des cristaux à rayons restants, en poudre, dans le polyéthylène. Ces filtres semblent très pratiques et intéressants à cause de la possibilité qu'ils offrent de modifier la longueur d'onde minimum transmise (en mélangeant différents cristaux) et la pente de la courbe de transmission dans sa partie initiale.

B) SUBSTANCES ORGANIQUES. — Dans cette catégorie, on a utilisé jusqu'à présent, comme matières transparentes dans l'infrarouge lointain, seulement la paraffine et quelques substances polymérisées.

Paraffine. — La paraffine solide peut s'employer sous des épaisseurs de l'ordre du millimètre, au delà de $20\text{ }\mu$, comme écran pour éliminer les premières octaves jusqu'à $20\text{ }\mu$ environ par diffusion ou absorption (fig. 12). On l'a utilisée même comme fenêtre pour

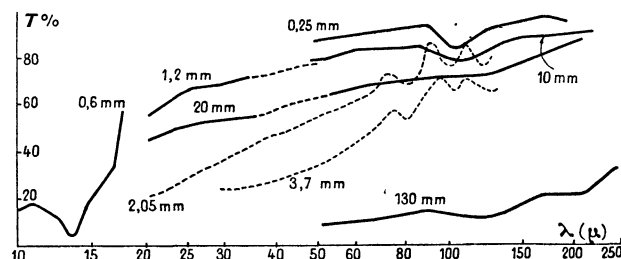


FIG. 12. — Transmission de la paraffine (échantillons fondant à $68\text{--}72\text{ }^\circ\text{C}$ et $42\text{--}46\text{ }^\circ\text{C}$, courbes en trait plein et en trait discontinu).

[D'après M. Czerny et H. Röder [8].]

fermer des instruments récepteurs tels que la pile thermoélectrique, les radiomètres, etc... [3], [17]. Pour cet emploi, on lui préfère aujourd'hui le CsI jusqu'à $50\text{ }\mu$, et le quartz ou le diamant au delà de cette limite.

Utilisation comme support de poudres et aussi pour retenir après solidification des substances liquides : voir [31], [39].

Transmission du noir de fumée dans la paraffine jusqu'à $1\,000\text{ }\mu$ (fig. 1), et d'une lamelle de paraffine (épaisseur $5,6\text{ mm}$) entre 100 et $600\text{ }\mu$ (fig. 7).

MATIÈRES PLASTIQUES.

Polyéthylène. — Une étude très complète du polyéthylène a été faite par C. Y. Liang, S. Krimm et G. B. B. M. Sutherland [18], [21], qui donnent le spectre entre $3\,000$ et 70 cm^{-1} , avec une attribution des fondamentales. En dessous de 400 cm^{-1} , leurs résultats

montrent une transmission de 80 % sous une épaisseur de 0,02" (environ 0,5 mm). En dessous de 100 cm^{-1} le polythène est pratiquement transparent sous des épaisseurs de quelques dixièmes de millimètre : voir [15] et figure 7. Une lamelle de 1,8 mm d'épaisseur transmet environ 75 % entre 45 et $1\,000\ \mu$: cette valeur est indépendante de la température, contrairement à ce qui se produit dans le cas du quartz [36].

Utilisation comme support d'échantillons solides à l'état de poudre [39].

On peut obtenir des pastilles très transparentes au delà de $20\ \mu$ par compression, sous 300 kg/cm^2 , du mélange de poudre de polythène avec le solide à étudier [27]. L'épaisseur des pastilles obtenues par cette méthode peut être de l'ordre du millimètre.

Le polythène épais (par exemple 0,5 mm), dépoli sur les deux faces, peut servir pour éliminer les radiations de petite longueur d'onde (B. L. Crawford et coll.).

Filtres de polythène avec noir de fumée (voir cet article : Carbone).

Polychlorotrifluoroéthylène ; polytétrafluoroéthylène (téflon). — Ces deux polymères ont été étudiés jusqu'à 70 cm^{-1} par C. Y. Liang et S. Krimm [22]. Leur transmission est très élevée.

Pour le téflon, entre 130 et $300\ \mu$, A. Hadni, C. Janot et E. Decamps [15] donnent une transmission plus grande que 60 %, sous $100\ \mu$ d'épaisseur.

Transmission du téflon entre 100 et $600\ \mu$ (fig. 7).

Polystyrène. — La transmission d'une lame de mousse de polystyrène de 5 mm d'épaisseur entre 50 et $600\ \mu$ est donnée par E. Decamps et A. Hadni (fig. 4), qui remarquent qu'elle peut constituer un filtre intéressant par sa grande transmission, voisine de 100 %, dès que la longueur d'onde dépasse $200\ \mu$. En effet, ils semblent l'utiliser couramment [16]. Les mêmes auteurs donnent une transmission de plus de 60 % entre 130 et $300\ \mu$, sous $30\ \mu$ d'épaisseur en feuille [15]. Voir aussi figure 7.

Transmission du métastyrène et polystyrène, pour neuf longueurs d'onde entre 20,7 et $152\ \mu$, par la méthode des rayons restants, voir [34].

Autres matières plastiques. — Pour le méthacrylate de méthyle, d'éthyle et de butyle, et le plexiglas jusqu'à $152\ \mu$, voir [34].

La transmission, entre 130 et $300\ \mu$, de l'hostafion ($450\ \mu$), du rilsan ($70\ \mu$), du nylon ($12\ \mu$) et du pliofilm ($30\ \mu$) est donnée par A. Hadni, C. Janot et E. Decamps [15] comme supérieure à 60 %, pour l'épaisseur indiquée entre parenthèses.

Pour le pliofilm voir aussi [34].

Nitrate de cellulose. — M. Czerny, dans ses travaux [6], utilise couramment le nitrate de cellulose, dont il constate la transparence pratiquement complète dans l'infrarouge lointain. A ce propos, voir aussi les mesures de H. S. Seifert et H. M. Randall par la méthode des rayons restants [34].

Substances liquides. — D'après l'examen des travaux publiés jusqu'à présent, on s'aperçoit que très peu d'expérimentateurs ont envisagé le problème de trouver des solvants utiles pour examiner le spectre des substances en solution dans l'infrarouge lointain. On peut justifier cette carence par la quantité relativement petite de travaux parus, qui s'intéressent

surtout aux composés présentant des absorptions caractéristiques. Mais il faut remarquer aussi que, dans cette région, on doit travailler avec des épaisseurs assez élevées de substance (de l'ordre du millimètre ou plus de substance pure) : d'où la nécessité de trouver des solvants permettant de fortes concentrations en soluté, et ayant eux mêmes une transmission pratiquement totale sous des fortes épaisseurs.

Une étude assez complète a été faite par C. H. Cartwright et J. Errera [5], par les rayons restants à six longueurs d'onde entre 52 et $152\ \mu$ (tableau 1). Les résultats de ce travail peuvent évidemment servir seulement d'orientation, étant donné la petite densité des points expérimentaux dans la région étudiée, et le manque de données pour la région au delà de $152\ \mu$ (limite des rayons restants du TII). Mais il faut remarquer qu'au delà de cette longueur d'onde on peut prévoir que la transmission d'un liquide ne varie pas beaucoup.

Les mesures de C. H. Cartwright et J. Errera comprennent aussi un certain nombre d'autres substances polaires ⁽¹⁾, dont la transmission n'est pas donnée dans le tableau I parce qu'elles sont trop peu transparentes. En général, on remarque que les substances non-polaires sont beaucoup plus transparentes que les substances polaires : ces dernières en effet transmettent très peu, même sous des épaisseurs de quelques microns (sauf les rares exceptions du tableau I), tandis que les premières ont une transmission de l'ordre de 50 %, sous quelques millimètres d'épaisseur.

On pourrait proposer l'utilisation de quelques hydrocarbures aliphatiques cycliques. Le cyclopropane et le cyclobutane étant des gaz, on doit arriver au cyclopentane, cyclohexane et cycloheptane, qui ont été récemment étudiés par R. C. Lord [26], avec les termes supérieurs de la série. La figure 13 montre la trans-

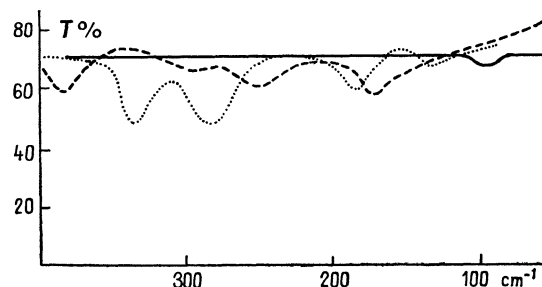


FIG. 13. — Transmission de quelques hydrocarbures aliphatiques cycliques à l'état liquide (épaisseur 1,9 mm).

— — — cyclopentane
 — — — cyclohexane
 cycloheptane.
 [D'après R. C. Lord [26].]

mission de ces trois substances entre 400 et 50 cm^{-1} , sous une épaisseur de 1,9 mm, dans une cuve à fenêtres de polythène. Les véritables valeurs de la transmission sont comprises entre ± 5 à 10 % de la valeur indiquée, à cause de la forte absorption de la vapeur d'eau

⁽¹⁾ Alcool méthylique, éthylique, amylique et octylique ; glycérine, éther éthylique, éther dipropylique, nitrobenzène, α -picoline, β -picoline, acétate d'amylique, sulfate de méthyle, acétone ; et en plus différents mélanges des substances ci-dessus entre elles et avec celles du Tableau I.

TABLEAU I

Transmission de différentes substances liquides dans l'infrarouge lointain (en %). Pour chaque substance on donne deux séries de valeurs : la série supérieure représente les valeurs mesurées (pour l'épaisseur indiquée entre parenthèses) et la série inférieure les valeurs corrigées pour les pertes dues à la réflexion. Pour l'eau on a porté seulement la valeur expérimentale.

SUBSTANCES		LONGUEURS D'ONDE (EN MICRONS)					
		52	63	83	100	117	152
NON POLAIRES	Hexane	59,8	59,4	62,8	70,4	71,0	75,4
	(3,8 mm)	66,9	66,2	69,5	77,4	77,4	82,3
	CCl ₄ ⁽¹⁾	61,3	63,3	69,5	58,3	52,6	49,6
	(4 mm)	67,1	68,7	75,2	62,8	56,6	53,4
	Benzène ⁽²⁾	36,1	33,6	23,6	15,5	14,8	15,8
	(3,8 mm)	39,2	36,4	25,8	16,6	15,8	16,9
	CS ₂	56,2	55,2	45,0	34,4	29,8	28,6
	(3,6 mm)	59,4	57,8	46,9	35,7	30,9	29,6
	Dioxanne ⁽³⁾	47,2	42,9	56,6	43,8	41,8	41,6
	(0,7 mm)	51,9	46,9	61,6	47,4	45,1	44,8
POLAIRES	Pyridine	67,9	63,6	44,8	24,7	18,3	17,7
	(0,21 mm)	74,5	69,1	48,5	26,5	19,5	18,7
	Toluène	43,5	51,3	58,2	51,7	53,5	57,2
	(1,26 mm)	47,7	55,3	62,9	55,5	57,4	61,2
	Eau	26,0	28,1	43,2	55,2	63,7	66,8
		(12,5 μ)					

⁽¹⁾ Pour le CCl₄ H. Yoshinaga [38] donne, entre 200 et 100 cm⁻¹ une transmission d'environ 50 %, pour une épaisseur de 6,5 mm.

⁽²⁾ Le spectre du benzène liquide, entre 250 et 70 cm⁻¹, mesuré par R. B. Barnes, W. S. Benedict et C. M. Lewis [2], montre plusieurs faibles maxima d'absorption, interprétés comme des combinaisons de différence.

⁽³⁾ Le dioxanne a été étudié, entre 600 et 50 cm⁻¹, par R. C. Lord [26], qui donne son spectre, avec plusieurs petites bandes de basse fréquence, et remarque sa grande absorption dans l'infrarouge lointain.

dans cette région, des différents filtres utilisés le long du spectre, du petit rapport signal/bruit, et de la quantité variable de lumière diffusée, d'un point à l'autre du spectre.

En réalité, pour sa faible absorption et son absence de bandes dans la région étudiée jusqu'ici, le cyclopentane semble être un solvant utilisable, mais malheureusement son pouvoir dissolvant n'est pas très élevé et son point d'ébullition (49 °C) assez bas, ce qui le rend peu utilisable du point de vue chimique.

E. Decamps, C. Bouster et A. Hadni [10] ont signalé avoir étudié la transmission d'une quinzaine de solvants au delà de 150 cm⁻¹, dans une cuve à fenêtres de quartz, de 2 mm d'épaisseur. Parmi les substances examinées, seuls le tétrachlorure de carbone CCl₄ et le sulfure de carbone CS₂ auraient une transparence assez élevée pour l'emploi pratique, ce qui correspond aux données de C. H. Cartwright et J. Errera du tableau I.

Récemment, A. E. Stanevich et N. G. Yaroslavskii [36] ont publié les courbes de transmission de quelques solvants organiques entre 20 et 2 000 μ . Les résultats montrent (fig. 14) que toutes les substances étudiées, mais surtout le tétrachlorure de carbone et le benzène, sont assez transparentes dans l'infrarouge lointain pour être utilisées comme solvants. On peut prévoir donc que leur emploi sera bien plus vaste et aisé que

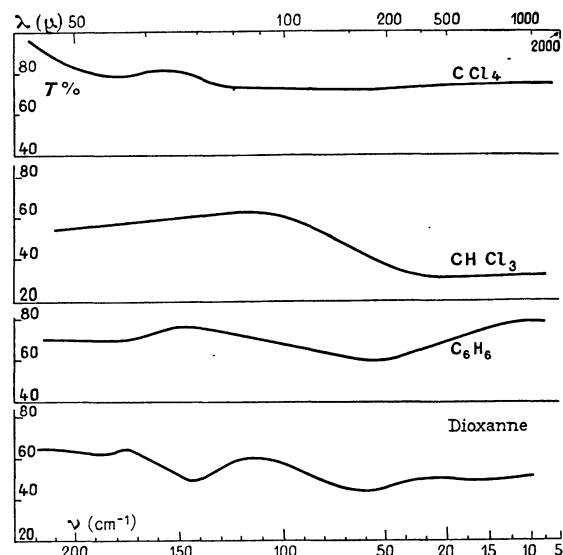


FIG. 14. — Transmission de quelques solvants organiques (épaisseur 0,5 mm).

[D'après A. E. Stanevich et N. G. Yaroslavskii [36].]

celui des hydrocarbures cycliques dont on a parlé. Les absorptions du benzène ($\sim 50\text{-}60\text{ cm}^{-1}$) et du dioxanne (145 cm^{-1} et $60\text{-}70\text{ cm}^{-1}$) sont probablement à attribuer à des combinaisons de différence ou à des vibrations intermoléculaires.

Parmi les substances inorganiques, le seul solvant concevable, l'eau, n'est pas plus utilisable dans l'infrarouge lointain que dans le moyen. Des recherches récentes de A. E. Stanevich et N. G. Yaroslavskii [35] sur la transmission de l'eau et de l'eau lourde à l'état

liquide, montrent que, dans toute la région entre $40\text{ }\mu$ et $2\text{ }000\text{ }\mu$, il faut utiliser des épaisseurs de l'ordre de quelques microns pour avoir une certaine transmission. Cela confirme d'ailleurs, pour la petite région de longueurs d'onde où ils sont comparables, les résultats de C. H. Cartwright et J. Errera du tableau I.

Même si le pouvoir dissolvant de l'eau vis-à-vis des composés inorganiques est très élevé, il faudra très probablement renoncer à son utilisation.

Manuscrit reçu le 15 mars 1962.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BARNES (R. B.), *Phys. Rev.*, 1932, **39**, 562.
- [2] BARNES (R. B.), BENEDICT (W. S.) et LEWIS (C. M.), *Phys. Rev.*, 1935, **47**, 129.
- [3] BARNES (R. B.) et BONNER (L. G.), *Phys. Rev.*, 1936, **49**, 732.
- [4] BLOOR (D.), DEAN (T. J.), JONES (G. O.), MARTIN (D. H.), MAWER (P. A.) et PERRY (C. H.), *Proc. Roy. Soc., London*, 1961, A **260**, 510.
- [5] CARTWRIGHT (C. H.) et ERRERA (J.), *Proc. Roy. Soc., London*, 1936, **154**, 138.
- [6] CZERNY (M.), *Z. Physik*, 1925, **34**, 227.
- [7] CZERNY (M.), *Z. Physik*, 1929, **53**, 317.
- [8] CZERNY (M.) et RÖDER (H.), *Ergeb. exact. Naturw.*, 1938, **17**, 70.
- [9] DECAMPS (E.) et HADNI (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1960, **250**, 1827.
- [10] DECAMPS (E.), BOUSTER (C.) et HADNI (A.), Communication 5th European Congress on Molecular Spectroscopy, Amsterdam, 1961.
- [11] DELORME (P.) et HADNI (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1961, **252**, 1299.
- [12] HADNI (A.), *Thèse*, Paris, 1955.
- [13] HADNI (A.), *Ann. Physique*, 1956, **13**, 234.
- [14] HADNI (A.), *Ann. Physique*, 1956, **13**, 765.
- [15] HADNI (A.), JANOT (C.) et DECAMPS (E.), *Rev. Optique*, 1959, **38**, 463.
- [16] HADNI (A.) et JANOT (C.), *Rev. Optique*, 1960, **39**, 451.
- [17] KELLNER (L.), *Z. Physik*, 1929, **56**, 215.
- [18] KRIMM (S.), LIANG (C. Y.) et SUTHERLAND (G. B. B. M.), *J. Chem. Physics*, 1956, **25**, 549.
- [19] LECOMTE (J.), Spectroscopie dans l'infrarouge. *Handbuch der Physik*, Band XXVI, Springer Verlag, Berlin, 1958.
- [20] LECOMTE (J.), GANS (F.) et BOMBRÉ (F.), Communication 5th European Congress on Molecular Spectroscopy, Amsterdam, 1961.
- [21] LIANG (C. Y.), KRIMM (S.) et SUTHERLAND (G. B. B. M.), *J. Chem. Physics*, 1956, **25**, 543.
- [22] LIANG (C. Y.) et KRIMM (S.), *J. Chem. Physics*, 1956, **25**, 563.
- [23] LIEBISCH (T.) et RUBENS (H.), *Sitzber. preuss. Akad. Wiss.*, 1919, 198.
- [24] LOEWENSTEIN (E. V.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1961, **51**, 108.
- [25] LORD (R. C.) et McCUBBIN (T. K.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1957, **47**, 689.
- [26] LORD (R. C.), WADC Technical Report 59-498, 1960.
- [27] LORENZELLI (V.) et DELORME (P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1961, **253**, 2908.
- [28] McCUBBIN (T. K.) et SINTON (W. M.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1950, **40**, 537.
- [29] MILLS (I. M.) et CRAWFORD (B.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1955, **45**, 489.
- [30] PALIK (E. D.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1960, **50**, 1329.
- [31] PARODI (M.), *Thèse*, Paris, 1938.
- [32] PLYLER (E. K.) et ACQUISTA (N.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1958, **48**, 668.
- [33] PLYLER (E. K.) et BLAINE (L. R.), *J. Research Natl. Bur. Standards*, 1960, **64** c, 55.
- [34] SEIFERT (H. S.) et RANDALL (H. M.), *Rev. Sc. Instr.*, 1940, **11**, 365.
- [35] STANEVITCH (A. E.) et YAROSLAVSKII (N. G.), *Optics and Spectroscopy*, 1961, **10**, 278.
- [36] STANEVICH (A. E.) et YAROSLAVSKII (N. G.), *Optics and Spectroscopy*, 1961, **11**, 31.
- [37] YAMADA (Y.), MITSUISHI (A.) et YOSHINAGA (H.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1962, **52**, 17.
- [38] YOSHINAGA (H.), *J. Chem. Physics*, 1955, **23**, 2206.
- [39] YOSHINAGA (H.) et OETJEN (R. A.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1955, **45**, 1085.