

PONTIFICIA  
ACADEMIA  
SCIENTIARVM

# COMMENTARIII

---

Vol. II

N. 19

---

J. LECOMTE

LE SPECTRE INFRAROUGE - QUELQUES UNES  
DE SES PROPRIETES ET DE SES APPLICATIONS



PONTIFICIA  
ACADEMIA  
SCIENTIARVM

## LE SPECTRE INFRAROUGE - QUELQUES UNES DE SES PROPRIETES ET DE SES APPLICATIONS

J. LECOMTE

*Membre de l'Académie Pontificale des Sciences*

SUMMARIVM — Ex continuis technicis progressibus in dies facilius fit investigare circa spectrum infrarubrum; eius autem usus iam in innumeris iisque variis est rebus.

L'honnête homme, dans le sens du XVII<sup>ème</sup> siècle, possède actuellement des connaissances souvent seulement très générales sur l'existence des différents spectres. Il faut d'ailleurs reconnaître que, même à un niveau très élevé, il est, depuis longtemps impossible de suivre, non pas les progrès de toutes les Sciences, mais seulement de certaines d'entre elles, comme par exemple la Physique, la Chimie, la Médecine etc.

C'est pourquoi, nous nous croyons autorisé, après presque un demi-siècle de Recherches sur le Spectre infrarouge, de réunir dans ce propos certaines de ses propriétés et de ses applications, en signalant au passage quelques uns des très nombreux travaux exécutés par notre équipe ou par nous-même.

---

Note présentée le 26 Avril 1968 au cours de la Session Plénière de l'Académie Pontificale des Sciences.

I. — Nous avons tous admiré, lors de la décomposition de la lumière émise par une source, avec un prisme ou tout autre procédé, de brillantes couleurs qui vont du violet au rouge en passant par toute la gamme des bleus, des verts, des jaunes et des orangés. En réalité, le spectre s'étend très loin en deçà du violet d'une part, et au delà du rouge d'autre part; mais notre oeil reste complètement insensible à ces radiations, et en particulier à l'infrarouge, dont il sera uniquement question ici. Vers l'année 1800, le célèbre astronome HERSCHEL, promenant dans le spectre obtenu par la décomposition de la lumière solaire un thermomètre noirci, eut la surprise, au delà du rouge, de constater une élévation de la température, indice certain de radiations invisibles.

Il est universellement admis que les rayons cosmiques, les rayons du radium, les rayons X, les rayons ultraviolets, les radiations visibles ou infrarouges, les microondes et les ondes radiotélégraphiques ont tous la même origine vibratoire et qu'ils diffèrent par le nombre de vibrations par unité de temps. On préfère généralement introduire la longueur d'onde, c'est-à-dire l'espace parcouru pendant la durée d'une vibration. La longueur d'onde des rayons cosmiques sera très inférieure au milliardième de centimètre, l'infrarouge ira approximativement de 76 millièmes à 35 millimètres de centimètre et avec les ondes radiotélégraphiques, on arrivera à environ 2 millions de centimètres. Il n'existe aucune solution de continuité entre ces diverses radiations, et, si nous supposons par exemple l'ensemble de l'ultraviolet, du visible et de l'infrarouge représenté par un instrument de musique, le premier correspondra à environ trois octaves, le deuxième à une quinte et notre zone d'études entièrement invisible, à plus de huit octaves.

Nous sommes donc en présence d'un énorme domaine qui peut servir à éprouver les théories les plus élaborées sur la variation des indices de réfraction (dispersion des substances), l'émission du corps noir, le prolongement de nombreuses études du spectre visible au delà du rouge etc. La position privi-

légée du spectre infrarouge entre le spectre visible et les ondes électriques proprement dites, permet de suivre, d'une façon continue, le passage des propriétés optiques des substances à leurs propriétés électriques. Autant l'expression « *natura non facit saltus* » s'est révélée inexacte depuis la découverte des grains d'énergie et des corpuscules, c'est-à-dire à l'échelle microscopique, autant elle rend d'éminents services à l'échelle macroscopique. L'ébonite, par exemple, complètement opaque dans le visible et l'infrarouge proche du visible, devient progressivement transparente aux ondes plus longues, jusqu'à ne présenter aucune absorption dans les ondes hertziennes.

Pour remplacer l'oeil, la détection de l'infrarouge s'effectue au moyen d'une série d'instruments qui utilisent, comme le thermomètre d'HERSCHEL, les propriétés calorifiques de notre domaine. Assez récemment, on a fait appel à des récepteurs quantiques utilisant les grains d'énergie. On arrive ainsi, avec une facilité presque déconcertante, à mesurer, entre divers points du spectre, des variations de température bien inférieures au millionième de degré centigrade. Si l'on préfère, ces sensibilités permettraient de déceler l'émission infrarouge d'une source de 10 watts située à 100 kilomètres, et on a réussi à décomposer spectralement la chaleur infime venant de diverses étoiles.

Toute production de chaleur s'accompagne d'émission de radiations infrarouges: résistances électriques, feu de bois, fers à repasser etc. Chacun de nous émet, sans le savoir, de l'infrarouge d'une manière absolument naturelle et continue, un peu comme M. JOURDAIN, qui sans s'en douter, faisait de la prose en parlant.

Il est complètement inexact, comme au siècle dernier, de parler de « spectre calorifique » au lieu de « spectre infrarouge », mais c'est bien dans son domaine que se manifestent, au plus haut degré, les propriétés calorifiques.

Lorsque nous avons commencé à travailler dans le domaine infrarouge, vers 1919, il fallait construire soi-même ses instru-

ments. Nous avons passé plusieurs années à les réaliser et à mettre au point les techniques de détection, de fabrications de cuves d'absorption (y compris le polissage de matériaux tendres comme le sel gemme des prismes et des faces des cuves etc.). Actuellement, sauf pour des recherches d'un caractère exceptionnel, on trouve, dans les fabrications commerciales, une quantité extrêmement variée de modèles et d'accessoires de toutes sortes qui peuvent répondre à tous les desideratums. Des explosions peuvent se suivre à la cadence d'un spectre infrarouge, tous les centièmes de seconde, alors que par absorption, pour des études extrêmement fines, on pourra prolonger la prise du spectre pendant plusieurs heures. Dans les temps lointains auxquels nous nous reportons, il fallait mesurer un spectre point par point: opération longue et pénible. Les premiers enregistreurs, que nous avons construits aux environs de 1928, ont permis d'arriver à un document photographique, beaucoup plus précis, qui s'obtenait en une demi-heure, au lieu d'au moins une journée. Aussi comprend-on que la difficulté des recherches dans notre domaine le réservât à un nombre extrêmement réduit d'habiles expérimentateurs, d'autant plus que les applications semblaient alors assez inexistantes. Actuellement, à la suite de la modulation des radiations venant de la source, de l'amplification facile des courants alternatifs débités par le récepteur et de l'usage d'enregistreurs perfectionnés, qui tracent la répartition des intensités spectrales au moyen d'enregistreurs à plume, ces études peuvent être confiées à des mains soigneuses, mais aucunement spécialisées. Il en résulte un automatisme des spectrographes infrarouges, que les anciens de ma génération regrettent parfois, car il a pour contrepartie un certain manque de flexibilité. Toujours est-il que, par suite de ces perfectionnements et des applications extrêmement nombreuses, le recours à la technique infrarouge se présente comme de plus en plus fréquent, non seulement dans les Laboratoires de recherche universitaire ou industrielle, mais encore sur le plan même de la production, pour son contrôle im-

médiat et aussi dans les explorations extra-terrestres par missiles ou satellites.

Le pouvoir de résolution des spectrographes, qui se chiffrait par des nombres ne dépassant pas quelques centaines, atteint maintenant des ordres de dix millions et plus, ce qui permet de mettre en évidence des différences spectrales infrarouges entre des composés isotopiques d'une même substance.

Les lasers, qui ont révolutionné de nombreux domaines scientifiques, n'émettent plus seulement une radiation fixe, rigoureusement monochromatique, concentrée dans un faisceau très étroit, mais une gamme variée de radiations possédant les mêmes propriétés. Dès lors, les spectrographes infrarouges pourront être réduits à leur plus simple expression: la source laser et un récepteur, au lieu d'un système compliqué pour décomposer les radiations fournies par la source. Dans le cas seulement de la spectrographie d'émission, on devra conserver les appareils actuels.

L'obtention des nombreuses couleurs invisibles s'obtient, de la manière la plus simple, en plaçant à l'entrée du système disperser des radiations, une couche d'épaisseur appropriée de la substance à étudier. Pour les cristaux, on peut aussi opérer par réflexion, certains d'entre eux, bien que paraissant transparents à nos yeux comme le sel gemme, présentent, dans certaines zones spectrales, des pouvoirs réflecteurs comparables à ceux des métaux.

Nous avons montré, depuis longtemps, que l'on pouvait étudier sans difficulté toutes les substances, même celles qui se présentaient sous forme d'une poudre insoluble et infusible sans décomposition. La présence d'eau, jusqu'à une époque récente, constituait un obstacle assez sérieux, en raison de l'énorme absorption de cet élément dans l'infrarouge. Actuellement, une nouvelle méthode, celle de la réflexion frustrée, soigneusement étudiée et perfectionnée dans notre équipe, lève ces difficultés et ouvre ainsi un champ considérable en Biologie et en Médecine.

Un remarquable avantage de la spectrométrie infrarouge vient de ce que les substances s'étudient dans l'état exact où elles se trouvent, sans avoir à craindre une modification quelconque. Des méthodes spectrométriques dans d'autres domaines ne sont pas toujours assorties de cette garantie et l'on sait que, pour effectuer une analyse chimique, il faut commencer par modifier le produit à étudier. Entre beaucoup d'autres, l'infrarouge constitue une méthode de choix pour caractériser les différents états d'hydratation d'une même substance.

D'une manière générale, l'obtention d'un spectre infrarouge ne réclame que des quantités de substance infimes, représentant une petite fraction de gramme et pouvant descendre à l'ordre du microgramme pour les liquides ou les solides. L'analyse par infrarouge reste donc possible dans des cas très difficiles, en particulier, elle permet, sur des prélèvements insignifiants, de contrôler la marche des réactions au cours de la préparation ou de la séparation des produits chimiques.

II. — Une des motions les plus fécondes est certainement celle des « couleurs infrarouges ». Un verre rouge absorbe toutes les autres radiations visibles sauf le rouge et c'est pourquoi il prend cette couleur à nos yeux. Bien que transparentes à la lumière visible, la presque totalité des substances possède un spectre contenant souvent plusieurs dizaines de « couleurs infrarouges », mises en évidence avec les instruments dont nous venons de parler. Inversement, des composés comme le bitume ou la biotite (mica noir), sous des épaisseurs où ils apparaissent complètement noirs, peuvent transmettre une proportion importante d'infrarouge, avec encore des couleurs invisibles. L'aspect visuel d'une substance ne laisse présager en rien son comportement dans l'infrarouge. Ainsi que nous en avons donné des milliers d'exemples, la caractérisation d'une substance organique, minérale ou biologique peut se faire par la simple comparaison des « couleurs infrarouges », exactement comme on reconnaît un individu par son empreinte digitale. Il n'est

aucunement nécessaire de se livrer à des hypothèses sur la constitution des produits à l'étude.

C'est actuellement un lieu commun de souligner que si ces « couleurs infrarouges » varient tant soit peu en position spectrale ou en intensité, on doit conclure à une modification de la structure chimique des composés étudiés. Mais, au début de notre travail, il y a presque un demi-siècle, cette notion n'avait reçu que de rares confirmations.

C'est ainsi que nous avons été dans les premiers à cataloguer des différences spectrales caractéristiques dans les spectres d'absorption des isomères de tous ordres, différant par la forme de la chaîne carbonée, par la position de mêmes groupements chimiques, aussi bien dans les composés aliphatiques, qu'aromatiques ou hétérocycliques. Le fait de correspondre à une même formule « brute » n'implique aucunement la présence des mêmes « couleurs infrarouges » ou, d'une manière plus précise, des mêmes bandes d'absorption infrarouges.

Vers 1936, nous avons pu donner, par infrarouge, les premiers exemples des isomères de rotation, en montrant, qu'autour d'une « simple » liaison carbone-carbone, carbone-azote ou carbone-oxygène etc. il existait non pas une rotation libre, mais un nombre limité de positions privilégiées (jamais plus de 2 ou 3), c'est-à-dire, deux ou trois isomères de rotation. Un très petit nombre de composés présentent cependant le phénomène de la rotation libre, que l'on peut alors caractériser par des données spectrales infrarouges.

Les applications de ces différenciations de composés très voisins se retrouvent fort nombreuses en minéralogie ou en cristallographie. Le carbonate de calcium est connu, depuis longtemps, sous deux formes différentes: la calcite, qui répond au système hexagonal et l'aragonite du type rhomboédrique. Il s'agit exactement des mêmes atomes, mais avec des dispositions différentes dans la maille cristalline, ce qui provoque des changements importants dans le spectre infrarouge.

Il y a longtemps, nous avons appliqué notre domaine spec-

tral à l'étude des réaction à l'état solide. Si le spectre infrarouge du composé final, obtenu parfois avec élévation de température, parfois à froid, diffère de celui des constituants, c'est qu'une réaction a bien eu lieu. Au contraire, avec un spectre reproduisant ceux des produits de départ, on peut conclure qu'aucune réaction ne s'est produite et qu'il s'agit d'un phénomène physique (épitaxie par exemple) ou d'un simple mélange des constituants.

La méthode infrarouge est particulièrement précieuse dans le cas de composés biologiques ou naturels, qui peuvent présenter des structures différentes en nombre très élevé parfois. Si l'on connaît les « couleurs infrarouges » d'une de ces formes, on peut s'assurer de son existence et rejeter les autres hypothèses possibles.

De nombreux corps, organiques, minéraux ou biologiques existent sous plusieurs formes, suivant les conditions de température, de dilution, de pression etc. auxquelles ils sont soumis. L'infrarouge permet, avec une grande simplicité, de reconnaître ces modifications de structure.

S'il s'agit de produits purs, les catalogues comprenant des dizaines de milliers de spectres infrarouges permettent ainsi de les identifier dans un grand nombre de cas. Pour des mélanges, comprenant un nombre restreint de constituants, il existe de nombreux exemples où les résultats qualitatifs ou quantitatifs ont été obtenus d'une manière bien plus rapide et plus sûre qu'avec l'analyse chimique ordinaire. Il y a bientôt quarante ans, en étudiant des fractions soigneusement séparées d'essences d'automobile ou d'aviation, nous avons pu, pour la première fois, trouver les hydrocarbures constituants. La difficulté, que l'on rencontre dans l'application de la méthode infrarouge à la biologie, vient des trop nombreux constituants dans les mélanges à étudier, et de l'impossibilité de réaliser les séparations nécessaires. Dans tous les cas, les échecs ne proviennent pas des défauts de la technique infrarouge, mais de son usage dans des conditions reconnues incorrectes.

Depuis longtemps, l'infrarouge a permis l'identification et le dosage de substances situées en dehors de la sphère terrestre. Les variations dans la composition de l'atmosphère, principalement en vapeur d'eau et en anhydride carbonique présentent un grand intérêt au point de vue de la météorologie et se décèlent facilement, soit au sol, soit à plus ou moins grande altitude. Des satellites du genre Tyros enregistrent l'émission infrarouge sélective des nuages et peuvent ainsi fournir, 24 heures sur 24, l'état d'enneuagement de notre planète, puisque cette méthode ne réclame aucun éclairage.

Il y a une trentaine d'années au moins, le recours à l'infrarouge a conduit à des précisions sur la nature des atmosphères planétaires qui ont provoqué un étonnement assez justifié. On arrivait ainsi, bien avant les missiles et les satellites, à montrer l'existence des grandes quantités d'anhydride carbonique sur Vénus, celle de traces de vapeur d'eau dans l'atmosphère de Mars. Pour Jupiter, Saturne, Uranus et Neptune, l'infrarouge permet d'identifier la présence d'ammoniac (solidifié) nageant sur un océan d'hydrocarbures, principalement de méthane pour certaines de ces planètes. La vie, telle que nous la comprenons, n'a donc pas apparu encore sur Vénus, elle semble encore possible sur Mars, et elle a disparu sur les planètes plus éloignées.

La technique bien connue de l'identification par leur spectre d'émission atomique ou moléculaire des éléments constitutifs des corps célestes a été prolongée avec succès dans l'infrarouge. Mais ici intervient un nouvel élément concernant la répartition spectrale dans notre domaine, de l'énergie émise par les corps célestes; elle fournit facilement une indication sur la température des étoiles. Pour les planètes comme la Lune ou Mars, on arrive même à des précisions étonnantes sur la température qui règne dans les différents points de leurs surfaces. Il arrive que des étoiles de faible magnitude donnent une émission infrarouge considérable. C'est la preuve irréfutable, qu'à côté d'un astre peu brillant pour nos yeux, existe un corps

céleste parfois énorme, mais entièrement invisible. Un nombre incroyablement élevé de corps célestes, émettant seulement dans notre domaine spectral invisible, permet ainsi d'expliquer des anomalies de la mécanique céleste. Un intéressant problème concerne l'émission du ciel nocturne, qui représente un très difficile problème en raison du peu d'énergie disponible. A la suite de perfectionnements tout récents dans la technique infrarouge, au lieu de quelques raies d'émission, on en connaît maintenant plusieurs centaines, qui fournissent des indications précieuses sur l'état des atomes et des molécules dans la haute atmosphère. On ne sait souvent pas encore reproduire au Laboratoire les conditions très particulières, qui donnent lieu à l'émission de raies infrarouges, interdites par les règles de sélection habituelles.

La méthode comparative précédente ne demande aucune hypothèse sur la constitution des produits purs à l'étude; mais réclame, pour des mélanges, un nombre réduit de constituants, comme nous l'avons déjà souligné. La comparaison des spectres des différentes substances, c'est-à-dire l'exploitation de leurs empreintes digitales s'est faite pendant de longues années au moyen de cartes perforées, assorties d'un système de triage rapide. Nous entrons maintenant dans une nouvelle ère faisant appel à des calculatrices électroniques qui, pendant l'enregistrement même du spectre, fournissent immédiatement tous les éléments propres à son exploitation. Dans une anticipation, on peut concevoir, pour des groupes de travail importants, ces machines électroniques spécialisées dans le travail purement infrarouge, envoyer les renseignements dans un ordinateur central, qui recueillera également les indications fournies par d'autres techniques, par exemple les rayons X, le spectre ultraviolet, les microondes, la résonance de spin et combien d'autres encore, dont le nombre va croissant avec une rapidité un peu effrayante. Ce qu'aucun cerveau humain n'est capable de faire, la machine seule arrivera prochainement à donner une synthèse qui aura certainement comme résultats d'énormes progrès.

III. — Nous avons largement contribué à établir la liaison entre la présence de « couleurs infrarouges » ou, si l'on préfère, de bandes d'absorption ou de réflexion et la constitution chimique. Depuis longtemps, on sait qu'il existe des bandes caractéristiques pour un grand nombre de fonctions chimiques. Les hydrocarbures, les alcools, les aldéhydes, les cétones, les amines, les amides, les oximes etc., ont été groupés dans des tableaux qui ont été étendus successivement à la totalité du domaine infrarouge. En Chimie minérale, on saura ainsi caractériser un carbonate, un nitrate, un sulfate etc. Avec les oxalates métalliques, ou dans les carbonates de méthyle, d'éthyle etc., on verra dans le spectre respectivement des bandes caractéristiques de l'ion oxalique et du groupement carbonate.

Si cette corrélation a rendu et rend encore de grands services pour l'utilisation des spectres infrarouges, comme nous l'avons fait remarquer à de nombreuses reprises, elle doit être appliquée avec beaucoup de discernement. En effet, on sait qu'une molécule chimique ou un cristal forment un tout, dans lequel on ne peut dissocier, pour les examiner séparément, certains éléments constitutants: c'est justement une des propriétés les plus remarquables des spectres infrarouges de mettre ainsi en évidence, comme nous l'avons déjà souligné, de très petites différences de constitution.

En dehors des bandes caractéristiques, en première approximation de certains groupes d'atomes, il en existe d'autres, qui proviennent de l'ensemble de la molécule (ou de plusieurs molécules) ou de l'ensemble d'un cristal. Pour cette catégorie, il n'existe et il ne peut pas exister de tableaux de corrélation. Ce sont des bandes qui contribuent, avec tant d'efficacité, à donner une si grande valeur à l'« empreinte digitale » des substances, dont nous avons parlé.

Une bande en relation avec la présence d'une « double liaison » verra sa fréquence de vibration diminuée, si elle est conjuguée avec une autre « double » liaison et, au contraire

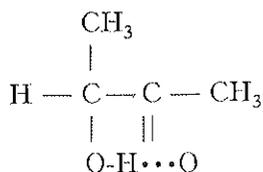
élevée, s'il se trouve dans son voisinage un atome d'halogène, l'effet se montrant décroissant depuis le fluor jusqu'à l'iode. S'il existe à la fois deux ou plusieurs doubles liaisons conjuguées avec un ou plusieurs atomes d'halogène, les actions se contrebalancent dans une proportion dépendant des positions respectives des atomes dans les molécules.

Si un même groupement donne ainsi des bandes d'absorption infrarouges différentes, suivant son environnement, il en est de même des molécules. Un intéressant exemple concerne les « ponts d'hydrogène » entre molécules voisines identiques ou différentes (liaisons intermoléculaires) ou dans l'intérieur d'une même molécule (liaisons intramoléculaires). Par infrarouge dès 1932, dans notre groupe, on a pu montrer qu'il s'agissait d'un phénomène assez commun, surtout en Chimie organique. Ainsi, dans les liaisons intermoléculaires, les bandes d'absorption infrarouges, caractéristiques des groupements OH, NH, SH etc. se trouvent plus ou moins déplacées et ne présentent pas le même aspect que s'il s'agit de molécules libres à l'état gazeux ou de vapeur, dans des solutions très diluées de corps avec lesquels ces groupements ne s'associent pas, ou encore à l'état solide, dans une matrice formée avec un gaz rare de l'air et une faible proportion du gaz ou de la vapeur. Il est possible de distinguer les liaisons intramoléculaires des liaisons intermoléculaires par la position et l'aspect des bandes infrarouges. De plus, une simple dilution dans un solvant approprié ne suffit généralement pas pour rompre les associations intramoléculaires.

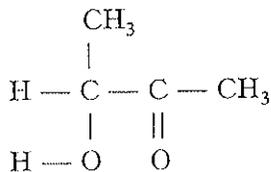
Si le donneur et l'accepteur du « pont d'hydrogène » représentent deux molécules différentes, les fréquences caractéristiques des groupements, entre lesquels se produit « le pont », varient toutes deux. S'il s'agit d'associations entre molécules identiques, et entre groupements identiques, leurs fréquences caractéristiques se modifieront seules.

Dans notre équipe, le méthyl-acétyl-carbinol  $\text{CH}_3 - \text{CHOH} -$

CO - CH<sub>3</sub> a donné lieu à d'intéressants travaux. Il existe, comme on le sait, sous deux formes, l'une ouverte et l'autre chélatée:



Forme chélatée



Forme ouverte

On a pu, par infrarouge, d'abord déterminer les proportions relatives des deux formes, suivant les différentes conditions de dilution, de température etc., donc connaître la constante d'équilibre, entre les deux formes, mais aussi obtenir la chaleur de réaction de la liaison intramoléculaire, l'affinité moléculaire de la réaction de chélation, la variation d'entropie, distinguer l'énergie de dissociation de la liaison OH « libre », de la liaison OH « perturbée », de la liaison chélatée O ... H etc.

IV. — Les théories, qui se sont développées au cours du dernier quart de siècle, permettent aussi de déduire des spectres infrarouges des considérations du plus haut intérêt sur la structure des molécules et les édifices qu'elles forment par exemple dans les cristaux. Les rayons X fournissent, avec une précision inégalée, la position des atomes dans un composé qui possède un degré de cristallinité suffisant. Mais ils ne renseignent aucunement sur les forces de liaison qui s'exercent entre atomes ou molécules. Cette lacune se trouve comblée par le spectre infrarouge. Très schématiquement, on admet en effet, que les atomes ou les molécules exécutent des rotations pures, des vibrations et des rotations simultanées et des vibrations sim-

ples, qui se produisent par résonance avec l'onde incidente. Celle-ci perd de l'énergie correspondant à des fréquences (ou des longueurs d'onde) pour permettre aux molécules d'exécuter les divers mouvements que nous avons indiqués: c'est l'origine des « couleurs infrarouges », ou plus exactement des bandes infrarouges d'absorption ou de réflexion. On comprend dès lors facilement que ces « couleurs infrarouges » soient réparties d'une façon caractéristique, tant en position qu'en intensités dans le spectre, puisqu'elles dépendent de la fréquence propre des atomes, des molécules ou de l'ensemble des deux. C'est dire que la résonance sera hautement sélective et permettra la caractérisation des composés, suivant les méthodes que nous avons exposées.

On considère alors les atomes (ou les molécules) reliés entre eux par des forces élastiques, qui les ramènent à leur position d'équilibre, lorsqu'ils en ont été déplacés par le passage de l'onde électromagnétique, avec laquelle se produit la résonance. Si l'on connaît les distances entre particules vibrantes et les angles valenciels, on est ramené au problème classique de mécanique, relatif au calcul des fréquences propres d'un système de points matériels légèrement écartés de leurs positions d'équilibre. En réalité, ce problème est pratiquement insoluble, même pour des composés chimiques très simples, si l'on ne veut pas négliger l'anharmonicité des vibrations, ni les interactions qui se produisent au sein du système vibrant.

Aussi, pour interpréter les spectres infrarouges mesurés est-on, la plupart du temps, conduit à recourir à des méthodes semi-empiriques, comme celle que nous avons utilisée depuis une trentaine d'années, en comparant entre eux les spectres infrarouges de composés  $R - X$  possédant exactement le même squelette  $R$  avec seulement la variation d'un élément. Par exemple, nous avons considéré les dérivés d'un groupement méthyle  $CH_3 - X$ , où  $X$  peut représenter, soit un atome, soit un ensemble d'atomes. On range ces composés par ordre de poids croissant pour  $X$  (s'il s'agit d'un ensemble d'atomes, il

ne faudra pas considérer la somme des poids atomiques, mais le poids spectroscopique équivalent). Quoiqu'il en soit, on peut dresser un tableau dans lequel on remarque que certaines bandes se retrouvent d'un composé au suivant, avec un déplacement plus ou moins prononcé dans le spectre. Ces bandes, qui se correspondent, forment ce que nous avons appelé « une suite ». La variation en position, lorsque l'on parcourt « une suite » correspondant par exemple à une dizaine de composés  $\text{CH}_3 - \text{X}$  ou plus, permet de se faire une idée des vibrations moléculaires (ou des rotations-vibrations) qui lui ont donné naissance.

Si certaines bandes ne peuvent pas s'inclure dans les « suites » régulières, c'est: ou bien qu'il s'agit de bandes propres au groupement des atomes dans X, ou bien que le produit étudié n'était pas pur. On obtient ainsi, ipso facto, un contrôle des plus intéressants.

L'expérience portant sur des centaines d'exemples, montre que notre méthode semi-empirique est applicable dans un très grand nombre de cas, même avec des composés compliqués, à condition de posséder un nombre de termes suffisant répondant au même squelette R avec des atomes ou groupes d'atomes X différents.

Assez récemment, on a étudié, dans notre entourage, les dérivés hexahalogénés du benzène, depuis l'hexafluoro jusqu'à l'hexaiodo. Pour l'hexafluoro et l'hexachloro, les suites de bandes apparaissent régulières: elles se modifient brusquement à mesure que le poids de l'halogène augmente. C'est un signe certain dans le changement de structure. Le benzène et les deux dérivés halogénés les plus légers correspondent à des molécules planes. Les atomes de brome et d'iode sont trop gros pour maintenir cette planéité, et ils se placent alternativement au dessus et au dessous du noyau benzénique plan sur lequel ils sont substitués.

Il y a longtemps, en considérant les suites de bandes rela-

tives à des esters et contenant indubitablement le groupement  
 $\text{— C — O —}$  avec les spectres des sels métalliques d'acides  
 $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$

organiques, il nous est apparu que le groupement carboxyle ionisé, devait présenter une égalité des liaisons entre l'atome de carbone et les deux atomes d'oxygène. Il faut donc l'écrire

$\text{— C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$  sans double liaison, conclusion confirmée par les

rayons X, qui donnent effectivement la même distance entre l'atome de carbone et chacun des atomes d'oxygène. Ce résultat a conduit à modifier de nombreuses formules chimiques qui semblaient bien établies.

Pour interpréter les spectre infrarouges, on trouve un grand avantage à recourir à la considération des symétries des molécules et des assemblages de molécules, suivant les idées exprimées depuis longtemps par PIERRE CURIE et mises en application avec tant de bonheur par JEAN CABANNES. On sait, depuis longtemps, que les oscillations des atomes ne se traduisent par des bandes d'absorption infrarouges que si elles correspondent à une symétrie, qui dépend de celle du composé étudié. Par exemple, s'il existe un centre de symétrie, toutes les oscillations symétriques par rapport à ce centre ne correspondent pas à des absorptions (ou réflexions) infrarouges, qui n'apparaissent qu'avec les oscillations antisymétriques. La découverte de l'effet Raman, en 1928, a donné un intérêt particulier aux études dans notre domaine; ce sont deux phénomènes tout-à-fait complémentaires. Dans l'exemple choisi d'une structure avec centre de symétrie, les oscillations symétriques par rapport à ce dernier sont actives dans l'effet Raman. Il existe, dans le cas envisagé, une alternance totale entre les deux phénomènes. Dans d'autres cas, l'alternance se manifeste seulement partiellement. Ainsi, dans l'hypothèse d'un ion  $\text{CO}_3^{=}$

plan, deux modes de vibration sur quatre sont actifs en absorption infrarouge et dans l'effet Raman, c'est-à-dire qu'il n'y aura pas concordance complète entre les deux phénomènes. Pour des carbonates métalliques (magnésite, calcite, dolomite etc.), dans un travail récent, nous avons pu considérer, non pas les bandes caractéristiques de l'ion  $\text{CO}_3^{=}$ , dont il vient d'être question, mais encore, dans l'intérieur d'une maille cristalline, possédant un nombre connu de molécules, trouver les mouvements des ions  $\text{CO}_3^{=}$  considérés comme rigides, vis-à-vis des atomes métalliques, les uns et les autres étant disposés suivant les données cristallographiques et les déterminations par rayons X. Cet exemple des carbonates métalliques a montré que le phénomène était moins simple qu'on ne l'attendait. Les oscillations appartenant à une même classe de symétrie se couplent plus ou moins, ce qui a pour effet, d'une part de déplacer les bandes d'absorption et d'autre part, de rendre actives en infrarouge ou en effet Raman des vibrations qui, si elles étaient isolées, resteraient inactives dans l'un ou l'autre phénomène.

Ce couplage des vibrations semble extrêmement général dans les spectres infrarouges et modifie complètement leur aspect. Une des meilleures méthodes pour prouver ce couplage, consiste à comparer les résultats du composé « léger » avec un ou plusieurs atomes d'hydrogène et ceux du composé « lourd », où ils sont remplacés par des atomes de deutérium. Le déplacement théorique des fréquences spectrales des liaisons comprenant successivement CH et CD se place aux environs de  $\sqrt{2}$ . Si l'on trouve un tel résultat, c'est que le couplage n'existe pas. Avec un rapport des fréquences, par exemple de l'ordre de 1 ou 1,2 il y a certainement couplage. La résonance de FERMI, entre deux ou plusieurs vibrations, déplace considérablement leurs positions spectrales et exerce une grande influence sur l'intensité des deux bandes en résonance. Jusqu'à présent, il n'existe pas de critérium sûr pour savoir s'il y a ou non résonance de FERMI, car on connaît les conditions nécessaires à son apparition, mais non les conditions suffisantes, si bien

que beaucoup d'auteurs ont tenté d'interpréter leurs résultats d'une manière inexacte en introduisant arbitrairement la résonance de FERMI.

On peut aller plus loin dans l'exploitation des spectres infrarouges, s'il s'agit de gaz ou de vapeurs, et si l'on dispose d'un spectrographe assez dispersif. Au lieu d'aboutir à une bande d'absorption large, elle se décompose en raies fines, plus ou moins régulièrement espacées qui proviennent des vibrations et des rotations simultanées des molécules. Il est assez remarquable que l'on puisse utiliser, ces raies de structure fine, pour déterminer les moments d'inertie des molécules et, par suite les distances interatomiques. Celles-ci, on le sait, s'expriment par des nombres de l'ordre de l'Angström, c'est-à-dire du dix millionième de millimètre. Il suffit, pour arriver au résultat, de mesurer les écartements des raies de rotation avec la précision du millimètre. Malheureusement, ici encore, la théorie n'est pas toujours simple et, par exemple, les perturbations de CORIOLIS, entre deux bandes voisines, viennent modifier l'écartement prévu des raies.

En conclusion, on voit ainsi qu'inversement, d'après l'analyse théorique ou semi-empirique du spectre, on peut aller beaucoup plus loin que l'identification des substances ou les relations avec les liaisons chimiques, et déduire de précieux renseignements sur la structure même du composé étudié, sur les positions relatives des atomes et sur les forces qui les relient entre eux. *C'est pourquoi notre domaine correspond réellement à un spectre moléculaire.*

Les explications théoriques pourront certainement être poussées beaucoup plus loin, lorsque de puissants ordinateurs calculeront, d'une manière courante, les données numériques qui font encore très souvent défaut. C'est alors que l'on pourra expliciter l'effet des charges électriques des atomes et des molécules, au cours de leurs mouvements et déterminer les modifications des nuages électroniques entourant les atomes, qui

sont à la base des phénomènes spectraux infrarouges, mais sur lesquelles on ne possède encore actuellement aucune précision.

## V. — AUTRES APPLICATIONS DU SPECTRE INFRAROUGE

Si la vitesse de propagation des ondes électromagnétiques dans le vide, avoisine 300.000 k/s, il ne semble pas que l'on ait confirmé, par des expériences, les travaux théoriques de Lord RAYLEIGH, GOUY, SOMMERFELD, BRILLOUIN etc. qui, pour un milieu à la fois absorbant et dispersif, prévoient non pas une, mais quatre vitesses de propagation différentes. Le domaine infrarouge se présente comme particulièrement intéressant en raison des très nombreuses « couleurs » ou, d'une manière plus exacte, des bandes d'absorption, qui possèdent une gamme d'intensités très étendue avec corrélativement des variations importantes dans les indices de réfraction. Ceux-ci sont assimilables à l'une des quatre vitesses indiquées ci-dessus, et nous avons pu mesurer, pour la vitesse de phase dans des zones infrarouges déterminées, des valeurs dix ou vingt fois plus élevées que dans le visible, ce qui suppose diminution substantielle de la vitesse de groupe, considérée comme la vitesse réelle de propagation. Avec des corps extrêmement absorbants, on se demande d'ailleurs, comment on peut penser à une propagation de l'onde, puisque son intensité est pratiquement réduite à zéro dès son entrée dans le milieu.

Dès lors, on devra opérer sur des épaisseurs de substances de quelques centimètres au plus et probablement beaucoup plus faibles dans certains cas. Néanmoins, l'état actuel de la technique infrarouge, comme nous l'a montré une étude approfondie, n'est pas incompatible avec la mesure directe des énormes vitesses prévues théoriquement. Des résultats nombreux sur la vitesse de phase, laissent espérer d'aboutir à une solution de cette expérience.

En dehors de l'aspect théorique de ce problème, lorsqu'il

s'agit d'énormes distances, comme celles que parcourent les satellites, une très légère influence de l'absorption des milieux traversés peut conduire à des erreurs de trajectoire. On attribue à cette cause l'échec du lancement de Mariner IV en direction de Vénus. Les déterminations astronomiques par les moyens habituels diffèrent plus ou moins de celles que donne le radar.

L'infrarouge pourrait ainsi apporter une contribution au problème de la nature de la lumière, qui reste encore un mystère, malgré les si nombreux travaux des plus grands savants depuis l'Antiquité jusqu'à nos jours. Les theories antagonistes de l'émission de particules suivant NEWTON et de la nature ondulatoire suivant FRESNEL ont été conciliées par les vues géniales de DE BROGLIE. Celui-ci a eu le rare courage, il y a quelques années, de reposer la question du principe d'indétermination de HEISENBERG et de modifier assez profondément ce qu'il enseignait depuis un quart de siècle.

Depuis la plus haute antiquité, la lumière, par exemple celle du soleil, a exercé une fascination sur les hommes qui lui rendirent un culte pendant des millénaires. Mais on s'est rendu compte, depuis relativement peu de temps, que le soleil constituait une puissante source d'infrarouge et que hommes, animaux et plantes vivaient, sans s'en douter, dans un bain d'infrarouge variable suivant les latitudes et les longitudes. Jusqu'ici, on ne possède pratiquement pas d'éléments quantitatifs sur ces radiations invisibles, qui doivent jouer un rôle prépondérant dans le développement des races humaines, sur leur métabolisme, sur les développements des épidémies etc. Au moment de la dernière guerre mondiale, nous nous préparions à mesurer la filtration du rayonnement solaire infrarouge par l'atmosphère en divers points du Globe.

Il nous est impossible d'allonger ce propos en citant les très nombreuses applications, scientifiques, industrielles ou techniques que permet un complexe de radiations infrarouges, provenant d'une source et utilisé en bloc. Parmi les plus connues,

nous rappellerons: la photographie infrarouge, permettant de percer plusieurs centaines de kilomètres de brume légère, les séchages par infrarouge, tous les traitements thermiques un peu fins dans la métallurgie, les irradiations médicales infrarouges et l'aide que peut apporter notre domaine dans l'établissement des diagnostics médicaux.

Grâce aux progrès qui ont été effectués, surtout au cours de ces vingt dernières années, les recherches dans l'infrarouge et leurs applications offrent un champ pratiquement illimité. L'infrarouge joue un rôle dans des domaines si divers et parfois si inattendus qu'il n'est pas hors de propos de dire qu'il s'agit d'un domaine spectral extraordinairement répandu, mais, comme le bon sens, trop souvent méconnu.