



1970

ETUDE PAR SPECTROMETRIE RAMAN DES MOUVEMENTS
MOLECULAIRES EN PHASE LIQUIDE.

et relatif à des études effectuées dans le Laboratoire de Spectrométrie
Raman de la Faculté des Sciences de Lille.

Présenté par Monique CONSTANT-FLODROPS

RAPPORT DE DIPLOME D'ETUDES APPROFONDIES
DE PHYSIQUE MOLECULAIRE

UNIVERSITE DE LILLE
FACULTE DES SCIENCES

50376
1970
208

S O M M A I R E

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN DES MOUVEMENTS MOLECULAIRES EN PHASE LIQUIDE

INTRODUCTION

I. METHODES SPECTROSCOPIQUES ET MOUVEMENTS MOLECULAIRES

I.1. *Les phénomènes fondamentaux*

I.2. *Etude quantitative*

I.3. *Conclusion*

II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

II.1. *Description sommaire de l'appareillage*

II.2. *Etude des différentes causes d'erreurs pouvant intervenir dans l'enregistrement du spectre de diffusion Raman*

II.3. *Détermination des composantes polarisées et dépolarisées du spectre*
Discussion des erreurs possibles.

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.1. *Justification du choix des molécules étudiées*

III.2. *Résultats expérimentaux obtenus sur C_2H_5I , CH_3I , $(CH_3)_3CCl$*

IV. INTERPRETATION DE NOS RESULTATS EXPERIMENTAUX

IV.1. *Description qualitative des résultats obtenus*

IV.2. *Détermination de la forme des fonctions de corrélation et de leurs temps de corrélation*

IV.3. *Comparaison des résultats avec ceux donnés par l'absorption hertzienne et infrarouge lointain.*

V. CONCLUSION



I N T R O D U C T I O N

L'étude des mouvements moléculaires et de leurs dynamiques en phase condensée permet d'obtenir des renseignements intéressants sur la structure de l'état liquide. Aussi, depuis une dizaine d'années de nombreuses études expérimentales ont été entreprises sur ce sujet, utilisant des méthodes spectroscopiques telles que l'absorption infrarouge et hertzienne, la résonance magnétique nucléaire ou des méthodes de diffraction (neutrons, rayon X)

Quelques travaux qualitatifs ont également été effectués en spectroscopie Raman, vers 1955 en particulier par Rakov ⁽¹³⁾, mais ces études étaient rendues difficiles par les techniques utilisées à cette époque.

Depuis l'avènement du Laser, la spectroscopie Raman connaît de nos jours, un nouvel essor et, le but de ce travail est de déterminer dans quelle mesure elle peut constituer maintenant une méthode d'étude sur des mouvements moléculaires en phase liquide.

Dans une première partie, nous rappelons les informations que peuvent apporter dans ce domaine les différentes méthodes spectroscopiques et nous montrons que l'information fournie par la spectroscopie Raman peut être complémentaire de celle donnée par les spectres hertziens et infrarouges d'absorption dipolaire.

Dans une deuxième partie, nous décrivons rapidement les techniques utilisées pour obtenir de façon précise et quantitative, le spectre de diffusion Raman d'une substance. Nous discutons ensuite les différentes causes d'erreurs possibles.

Dans une troisième partie, nous justifions le choix des molécules étudiées, nous décrivons les résultats obtenus dans le domaine des fréquences de vibration des molécules.

Dans une quatrième partie, nous donnons une première interprétation des résultats obtenus et nous montrons l'intérêt que pourrait présenter une étude plus approfondie des mouvements moléculaires en phase liquide par spectroscopie Raman.

C H A P I T R E I

METHODES SPECTROSCOPIQUES ET MOUVEMENTS MOLECULAIRES

I.1. LES PHENOMENES FONDAMENTAUX

I.1.1. Etat gazeux

Nous savons qu'à l'état gazeux une molécule peut effectuer des mouvements vibrationnels liés à ses degrés de liberté internes et des mouvements rotationnels et translationnels liés à ses degrés de liberté externes.

D'un point de vue spectroscopique ces mouvements se manifestent :

. en spectroscopie I.R. :

- dans le domaine hertzien et infrarouge lointain par des raies d'absorption dues aux transitions rotationnelles correspondant à la règle de sélection $\Delta J = + 1$
- dans le domaine des fréquences comprises entre 200 cm^{-1} et 5000 cm^{-1} par des raies de vibration-rotation correspondant aux règles de sélection $\begin{cases} \Delta J = \mp 1 & \text{(Pour une molécule linéaire)} \\ \Delta v = + 1 \end{cases}$

. en spectroscopie Raman : par les phénomènes suivants :

Si on éclaire un échantillon avec un rayonnement électromagnétique de pulsation ω , le champ électrique correspondant induit dans la molécule un moment $\vec{\mu}_i$ donné par :

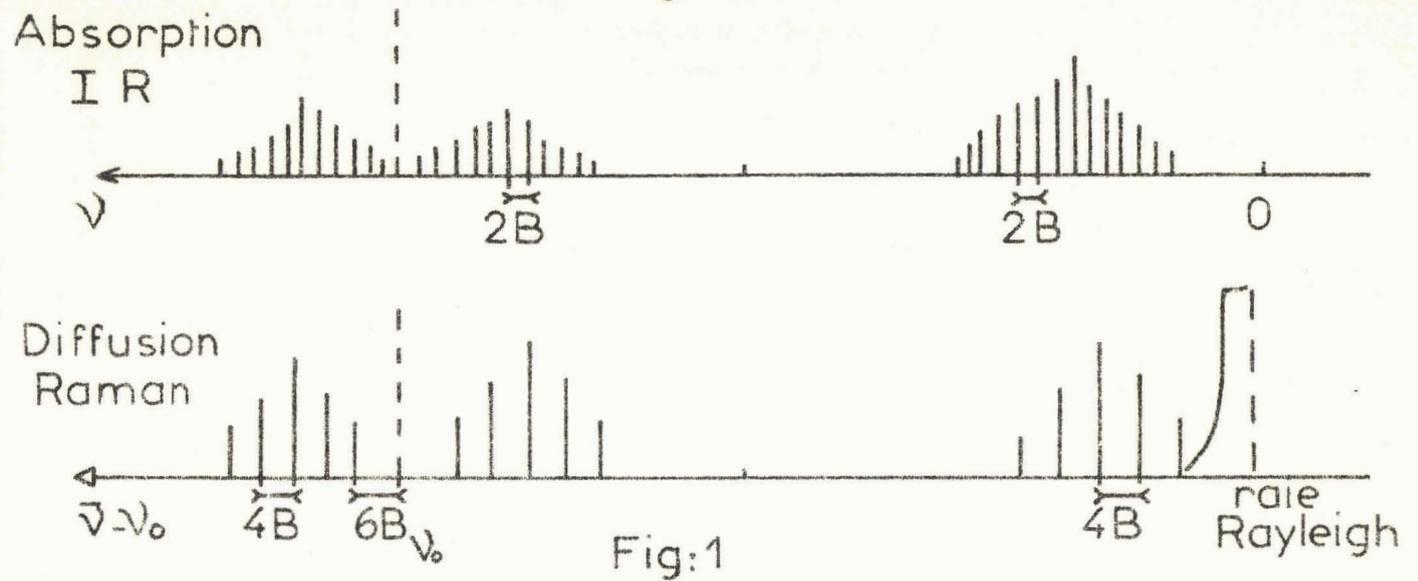
$$\vec{\mu}_i = \vec{\alpha} \cdot \vec{E}$$

où $\vec{\alpha}$ est le tenseur d'ordre 2 de la polarisabilité de la molécule. Ce tenseur de polarisabilité varie en fonction du temps lorsque la molécule tourne ou vibre.

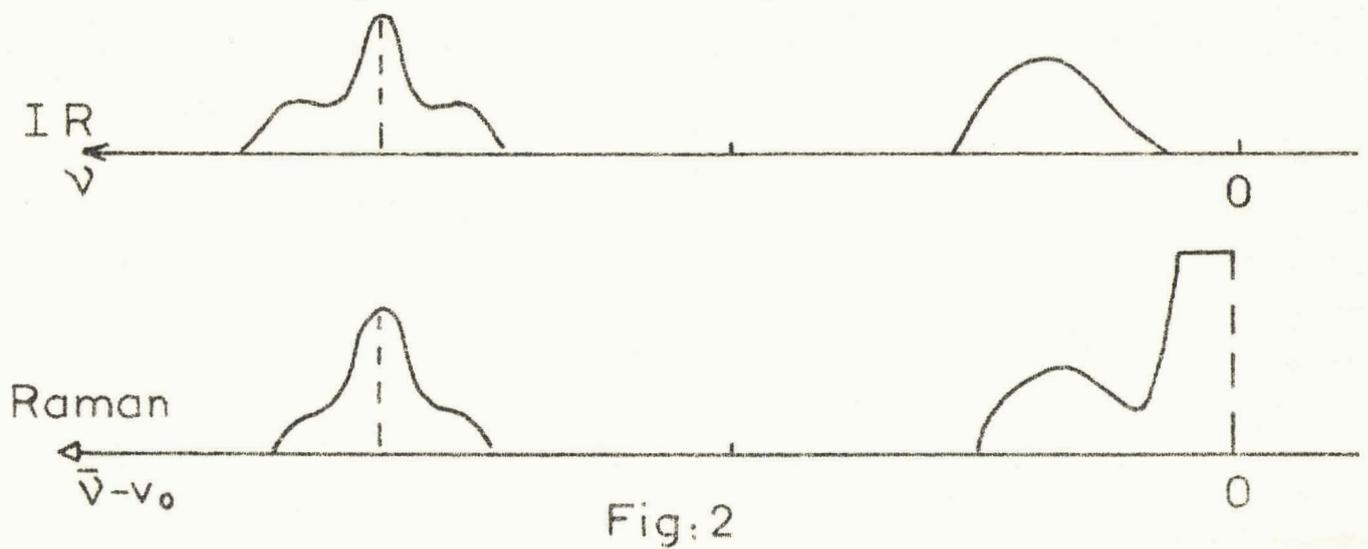
Ce phénomène se traduit :

- en basses fréquences par des raies de diffusion Raman dépolarisées dues aux transitions rotationnelles telles que :
 $\Delta J = \mp 2, 0$ (pour une molécule linéaire).

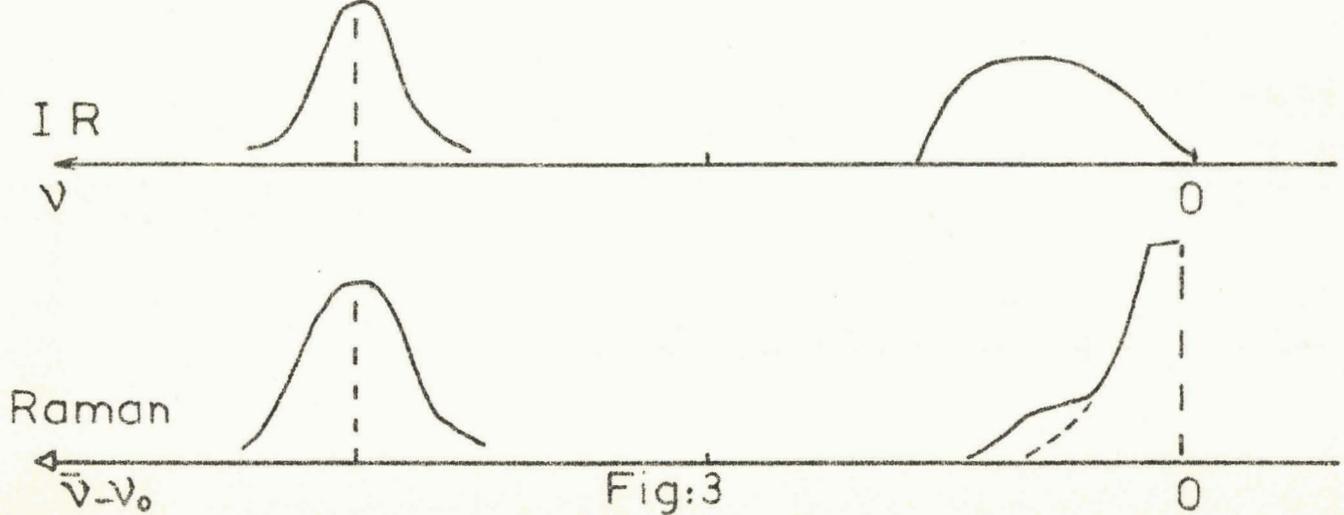
Etat gazeux



Etat gazeux hautes pressions



Etat liquide



- dans le domaine spectral $200 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 5\,000 \text{ cm}^{-1}$ par des raies de rotation vibration correspondant aux règles de sélection pour des molécules linéaires :

• $\begin{cases} \Delta v = \pm 1 \\ \Delta J = 0 \end{cases}$ Les raies sont alors polarisées si elles sont totalement symétriques.

• $\begin{cases} \Delta v = \pm 1 \\ \Delta J = \pm 2 \end{cases}$ Les raies sont alors dépolarisées.

Notons que dans les deux cas, les règles de sélection ne prévoient aucune absorption de nature translationnelle pour l'état gazeux (fig. 1).

Quand on augmente la pression les mouvements rotationnels et vibrationnels sont perturbés par les interactions entre les différentes molécules. On constate alors que les raies de rotation et de vibration s'élargissent. A la limite les raies de rotation se confondent pour former un spectre continu (fig. 2). C'est en particulier ce qui se passe à l'état liquide.

I.1.2. Etat liquide

A l'état liquide l'interaction entre les différentes molécules devient continue et l'on ne peut plus considérer que la molécule effectue une rotation libre. Il persiste toujours un mouvement de rotation gênée (*) qui se traduit par la présence d'une bande d'absorption dans le domaine hertzien et le lointain I.R., et par un élargissement des raies de vibration.

Dans le cas des spectres Raman, ces mouvements entraineront de part et d'autre de la raie excitatrice, un fond continu, dépolarisé, décroissant au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la raie Rayleigh, et une composante dépolarisée dans les bandes de rotation vibration (fig. 3).

Dans les deux cas, la vibration est toujours quantifiée mais l'interaction du solvant peut entrainer une perturbation du mouvement de vibration et un élargissement supplémentaire des raies de vibration dont il faudra tenir compte dans l'interprétation de nos résultats expérimentaux.

(*) Cette rotation gênée se traduit en général par un mouvement de diffusion rotationnelle.

I.2. ETUDE QUANTITATIVE

Nous allons maintenant envisager une théorie plus quantitative permettant de relier les caractéristiques de ces mouvements moléculaires aux profils spectraux observés aussi bien en I.R. qu'en Raman. Dans ce but il faut utiliser une théorie valable aussi bien en mécanique quantique qu'en mécanique classique qui pourra être employée lorsque la rotation des molécules ne sera plus quantifiée.

Une théorie de ce type a été établie par Gordon ⁽¹⁾ aussi bien en spectroscopie I.R. qu'en spectroscopie Raman.

I.2.1. Spectroscopie d'absorption I.R.

Gordon travaillant dans la base des états propres $|k\rangle$ d'un système de molécules actives, calcule l'absorption $I(\omega)$ présentée par le système, à partir de la perturbation $\vec{E} \cdot \vec{\mu}_T$ apportée par le champ électrique, au moyen de la relation suivante :

$$I(\omega) = 3 \sum_i \sum_f \rho_i \left| \langle f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\mu}_T | i \rangle \right|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) \quad (1)$$

où $\vec{\mu}_T$ est l'opérateur moment dipolaire du système

\vec{E} est le champ électrique incident

$$\omega_{fi} = \frac{\omega_f - \omega_i}{\hbar} \quad (\text{pulsation correspondant à la transition } |i\rangle \rightarrow |f\rangle)$$

$\delta(\omega_{fi} - \omega)$ est la fonction de Dirac

ρ_i est la probabilité de trouver les molécules dans le $i^{\text{ème}}$ état.

$\vec{\epsilon}$ est le vecteur unitaire suivant la direction du champ électrique incident.

Dans cette relation $I(\omega)$ est définie par :

$$I(\omega) = \frac{3 \hbar \epsilon''(\omega)}{4 \pi^2 \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \right)} \quad (2)$$

dans laquelle : ω est la fréquence de l'onde incidente

k est la constante de Boltzman

\hbar est la constante de Plank ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$)

ϵ'' est la partie imaginaire de la permittivité du milieu.

Cette relation (1) peut être transformée sous une forme utilisable en mécanique classique. On obtient (2) dans le cas où il y a indépendance statistique entre les moments dipolaires des différentes molécules actives.

$$I(\omega) = n \frac{\langle \vec{\mu}(0)^2 \rangle}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(t) e^{-i\omega t} dt \quad (3)$$

où n est le nombre de molécules actives par unité de volume.

Dans cette expression $\phi(t)$ est la fonction de corrélation du moment dipolaire $\vec{\mu}$ de la molécule définie par :

$$\phi(t) = \frac{\langle \vec{\mu}(0) \vec{\mu}(t) \rangle}{\langle \vec{\mu}(0)^2 \rangle} \quad (4)$$

où le symbole $\langle \rangle$ représente la moyenne prise sur un ensemble de molécules. Cette fonction est égale à 1 pour $t = 0$. Elle tend vers zéro pour t tendant vers l'infini avec une constante de temps τ (temps de corrélation) définie par :

$$\tau = \int_0^{\infty} \phi(t) dt \quad (5)$$

Elle peut être déterminée (relation 3) à partir du spectre d'absorption de la substance.

Bratoz (3) développe l'expression de cette fonction de corrélation. En effet, si l'on considère le mouvement de rotation et de vibration de la molécule, le moment dipolaire total d'une molécule peut s'écrire :

$$\vec{\mu}(t) = \vec{\mu}_0(t) + \vec{\mu}_1(t) \quad (6)$$

où $\vec{\mu}_0(t)$ est le moment dipolaire permanent de la molécule

$\vec{\mu}_1(t)$ est le moment supplémentaire qui apparaît du fait des vibrations de la molécule.

Si l'on admet qu'il n'y a pas d'interaction entre les mouvements de rotation et les mouvements de vibration, on a :

$$\langle \vec{\mu}(0) \vec{\mu}(t) \rangle = \langle \vec{\mu}_0(0) \vec{\mu}_0(t) \rangle + \langle \vec{\mu}_1(0) \vec{\mu}_1(t) \rangle \quad (7)$$

Considérons le cas d'une vibration symétrique suivant l'axe de symétrie de la molécule. Le moment dipolaire $\vec{\mu}_1$ a alors la même direction que l'axe suivant lequel s'effectue la vibration. On a :

$$\vec{\mu}_1 = \mu_v \cdot \vec{u}_1 \quad (8)$$

où \vec{u}_1 est le vecteur unitaire porté par l'axe de symétrie.

Comme nous avons admis qu'il n'y a pas d'interaction entre le mouvement de vibration et de rotation, l'expression (7) de la fonction de corrélation peut encore s'écrire :

$$\langle \vec{\mu}(0) \vec{\mu}(t) \rangle = \langle \vec{\mu}_0(0) \vec{\mu}_0(t) \rangle + \langle \mu_v(0) \mu_v(t) \rangle \langle \vec{u}_1(0) \vec{u}_1(t) \rangle$$

soit
$$\langle \mu^2(0) \rangle \phi = \langle \mu_0^2(0) \rangle \phi_{1R} + \phi_{1R} \cdot \phi_v \langle \mu_v^2 \rangle \quad (9)$$

où $\phi_{1R} = \langle \vec{u}(0) \vec{u}(t) \rangle$ est appelée fonction de corrélation angulaire

et
$$\phi_v = \frac{\langle \mu_v(0) \mu_v(t) \rangle}{\langle \mu_v^2 \rangle}$$
 est la fonction de corrélation caractérisant le mouvement de vibration.

Dans le domaine de l'I.R. lointain, le spectre ne dépend que du mouvement de rotation de la molécule et la relation entre le spectre et la fonction de corrélation ϕ_{1R} sera donc :

$$I_{IR \text{ lointain}}(\omega) = \frac{\langle \mu_0(0)^2 \rangle}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_{1R} e^{-i\omega t} dt \quad (10)$$

On constate que seules les molécules possédant un moment dipolaire permanent auront un spectre de rotation en I.R. lointain dans le domaine hertzien.

Par ailleurs le spectre dans le moyen et le proche I.R. sera donné par : (*)

$$I(\omega) = \frac{\langle \mu_v^2(0) \rangle}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_{1R} \phi_v e^{-i\omega t} dt \quad (11)$$

* Cette expression est calculée généralement en repérant ω par rapport à la pulsation ω_0 de la transition vibrationnelle. On supprime ainsi dans ϕ_v les facteurs du type $e^{i\omega_0 t}$.

I.2.2. Spectrométrie Raman

En spectroscopie Raman la théorie développée par Gordon, (qui ne s'applique que pour les vibrations totalement symétriques), est tout à fait analogue. Il considère la relation quantique donnant l'intensité diffusée I_{totale} dans une gamme de fréquences unité et pour un angle solide $d\Omega$ soit :

$$dI_T = \lambda_s^{-4} \sum_{i,f} \left| \langle i | \vec{\epsilon}_1 \cdot \vec{\alpha} \cdot \vec{\epsilon}_s | f \rangle \right|^2 \rho_i \delta(\omega - \omega_{fi}) d\Omega \quad (12)$$

où λ_s est la longueur d'onde de la radiation diffusée

$\vec{\epsilon}_1, \vec{\epsilon}_s$ sont des vecteurs unitaires le long de la direction des champs électriques des radiations incidentes et diffusées.

$\langle i | \vec{\epsilon}_1 \cdot \vec{\alpha} \cdot \vec{\epsilon}_s | f \rangle$ est l'élément de matrice de l'opérateur caractérisé par $\vec{\epsilon}_1 \cdot \vec{\alpha} \cdot \vec{\epsilon}_s$ dans la base des états propres notés par les vecteurs $|k\rangle$ de la molécule non perturbée, $\vec{\alpha}$ est le tenseur polarisabilité du système.

Cette expression (12) peut être transformée de la même façon que dans le cas de la spectroscopie I.R. et l'on obtient :

$$I_T \lambda_s^4 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle (\vec{\epsilon}_1 \cdot \vec{\alpha}(0) \cdot \vec{\epsilon}_s) (\vec{\epsilon}_1 \cdot \vec{\alpha}(t) \cdot \vec{\epsilon}_s) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (13)$$

où $\omega = \omega_{\text{incidente}} - \omega_{\text{diffusée}}$ et $I_T = \frac{dI_T}{d\Omega}$

Il est alors intéressant de séparer l'intensité diffusée en deux parties appelées composante polarisée I_{pol} et composante dépolarisée I_{depol} . Ces deux composantes peuvent être distinguées expérimentalement par la façon dont elle dépendent de l'angle entre les vecteurs unitaires $\vec{\epsilon}_1$ et $\vec{\epsilon}_s$

. Si $\vec{\epsilon}_1$ et $\vec{\epsilon}_s$ sont perpendiculaires, le spectre de diffusion Raman est noté $(I)_{\perp}$, seule la composante dépolarisée apparaît et l'on a ⁽⁴⁾ par définition :

$$I_{\text{depol.}} = \frac{(I)_{\perp}}{10} \quad (14)$$

. Si $\vec{\epsilon}_1$ et $\vec{\epsilon}_s$ sont parallèles, le spectre de diffusion Raman est noté alors $(I)_{\parallel}$. I_{\perp} et I_{\parallel} interviennent dans l'expression de I_{pol} , on a par définition.

$$I_{\text{pol}} \approx (I)_{//} - \frac{4}{3} (I)_{\perp} \quad (15)$$

(2)

Dans ces conditions on peut montrer que la composante polarisée est déterminée par la fonction de corrélation de la polarisabilité moyenne :

$$\lambda_s^4 I_{\text{pol}} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \bar{\alpha}(0) \cdot \bar{\alpha}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (16)$$

où $\bar{\alpha} = \frac{1}{3} \text{trace} (\vec{\alpha})$ est la polarisabilité moyenne.

Lorsque la molécule vibre, la polarisabilité est modulée et l'on observera (relation 16) une raie polarisée correspondant à la fréquence de vibration.

A l'état liquide la fréquence de vibration sera distribuée (influence du solvant) et la raie aura une largeur qui sera déterminée par la fonction $\langle \bar{\alpha}(0) \bar{\alpha}(t) \rangle$. Par analogie avec la théorie précédente de l'absorption infrarouge, nous poserons : (*)

$$\phi_v = \frac{\langle \bar{\alpha}(0) \cdot \bar{\alpha}(t) \rangle}{\langle \bar{\alpha}^2(0) \rangle} \quad (17)$$

De même la partie dépolarisée est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de la partie anisotrope du tenseur de polarisabilité

$$\lambda_s^4 I_{\text{dep}} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \text{trace} \{ \vec{\beta}(0) \cdot \vec{\beta}(t) \} e^{-i\omega t} dt \quad (18)$$

où $\vec{\beta} = \vec{\alpha} - \bar{\alpha}$

Contrairement à la fonction $\langle \bar{\alpha}(0) \cdot \bar{\alpha}(t) \rangle$ la fonction de corrélation $\langle \text{tr} (\vec{\beta}(0) \cdot \vec{\beta}(t)) \rangle$ est liée directement à la rotation de la molécule.

Quand la molécule possède des éléments de symétrie, la forme de la partie anisotrope est souvent complètement déterminée par la symétrie. Gordon (5) montre

Cette fonction peut cependant quelquefois différer de celle donnée en I.F. dans le cas où la largeur de la raie de vibration n'est pas liée directement à la distribution des fréquences de vibration de la molécule mais dépend de la distribution des paramètres électriques ($\frac{\delta\alpha}{\delta q}$ pour l'I.R., $\frac{\delta\alpha}{\delta q}$ pour le Raman où q est la coordonnée normale de vibration).

que, dans le cas où la molécule possède un axe de symétrie de degré égal ou supérieur à trois (dont la direction est repérée par le vecteur unitaire \vec{u}), $\langle \text{tr} (\vec{\beta}(0) \cdot \vec{\beta}(t)) \rangle$ prend la forme suivante, pour une vibration totalement symétrique :

$$\langle \text{tr} (\vec{\beta}(0) \cdot \vec{\beta}(t)) \rangle \sim \left\langle \frac{1}{2} \left[3 (\vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t))^2 - 1 \right] \right\rangle \quad (19)$$

$$= \phi_{2R}$$

En réalité, il est probable que cette fonction dépende également du mouvement de vibration et nous admettrons par analogie avec la théorie de l'infrarouge que l'on a (*)

$$\frac{\langle \text{tr} (\vec{\beta}(0) \cdot \vec{\beta}(t)) \rangle}{\langle \text{tr} \vec{\beta}(0)^2 \rangle} = \phi_v \cdot \phi_{2R} \quad (20)$$

I.3. CONCLUSION

Le tableau suivant résume les résultats et les hypothèses déduits de l'étude précédente que nous utiliserons par la suite :

	Basses fréquences	fréquences de vibration
Absorption I.R.	$I \sim$ transformée de Fourier de ϕ_{1R}	$I \sim$ à la transformée de Fourier de $\phi_{1R} \phi_v$
diffusion Raman	$I_{\text{dep}} \sim$ Transf. de Fourier de ϕ_{2R}	$I_{\text{dep}} \sim$ T. de F. de $\phi_{2R} \phi_v$ $I_{\text{pol}} \sim$ T. de F. de ϕ_v

Tableau I

On voit que l'étude de l'absorption dipolaire hertzienne et de l'infrarouge lointain permet la détermination de la fonction de corrélation angulaire $\phi_{1R}(t)$ de la molécule.

(*) nous essaierons par la suite de montrer expérimentalement la cohérence de cette hypothèse.

La spectroscopie Raman pour sa part doit apporter une information supplémentaire en permettant la détermination de la deuxième fonction de corrélation angulaire $\phi_{2R}(t)$ et nous nous proposons au cours de ce travail de comparer les valeurs expérimentales de ces deux fonctions. Par ailleurs la détermination de la composante Raman polarisée nous donne la fonction de corrélation ϕ_V caractérisant le mouvement de vibration et nous pouvons aussi aborder dans ce travail l'étude expérimentale de l'influence du solvant sur le mouvement de vibration de la molécule.

C H A P I T R E I I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

Le but de ce chapitre est de montrer dans quelle condition expérimentale il faut opérer pour obtenir avec exactitude le profil spectral de diffusion Raman d'un liquide.

II.1. DESCRIPTION DE L'APPAREIL

Le schéma de principe d'une installation classique d'enregistrement photo-électrique de spectre Raman est rappelé fig. 4

Elle comporte un laser, une platine de transfert dont le rôle est particulièrement important puisqu'elle doit permettre la concentration du faisceau laser et comporter le dispositif nécessaire aux mesures de polarisation des raies Raman.

Un monochromateur qui isole une bande étroite de longueur d'onde $\Delta\lambda$. Un dispositif de balayage mû par un moteur M_1 permet de modifier la position de la bande transmise pour explorer successivement les divers éléments du spectre de diffusion. Le flux lumineux sortant du spectromètre reçu par un photomultiplicateur, y engendre un signal électrique qui, après amplification, est appliqué à travers un filtre RC aux bornes d'un enregistreur.

II.2. DISCUSSION DES MEILLEURES CONDITIONS EXPERIMENTALES

Le plus souvent, le profil de diffusion relevé expérimentalement à la sortie de l'enregistreur diffère du profil réel diffusé par le liquide étudié. Cette différence est liée au pouvoir de résolution en fréquence limité de la partie optique de l'appareillage et à la constante de temps finie τ de sa partie électronique.

On peut, dans une certaine mesure tenir compte de ces erreurs si l'on connaît en particulier la fonction d'appareil $R(\nu - \nu')$ caractérisant la réponse

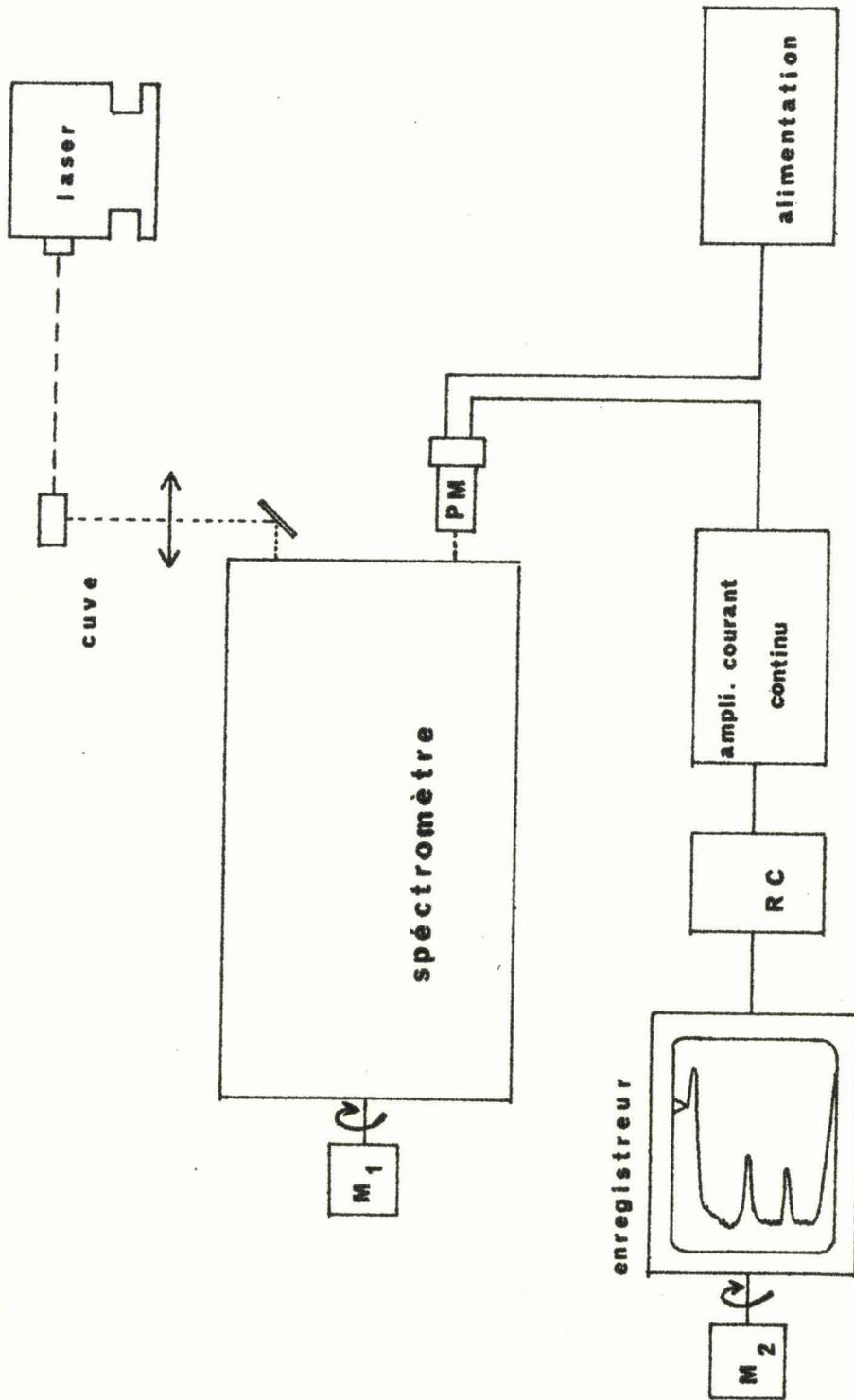


FIG 28

Spectromètre photoélectrique Raman

du spectromètre lorsque le profil réel se réduit à une raie infiniment fine égale à $\delta(\nu - \nu')$.

II.2.1. Erreur liée au pouvoir de résolution en fréquence de l'appareillage

Le spectre réel d'émission Raman $I_0(\nu)$ peut toujours se mettre sous la forme suivante :

$$I_0(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_0(\nu') \delta(\nu - \nu') d\nu' \quad (21)$$

et le profil observé compte tenu du pouvoir de résolution de l'appareil sera donc :

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_0(\nu') R(\nu - \nu') d\nu' \quad (22)$$

Si on connaît la fonction d'appareil $R(\nu - \nu')$ on peut mathématiquement calculer le profil réel $I_0(\nu)$ à partir du profil observé, mais les calculs sont assez longs.

Nous avons préféré, dans le cadre de ce travail, opérer de la façon suivante. La fonction d'appareil $R(\nu - \nu')$ est systématiquement relevée (en observant par exemple une raie parasite du laser de largeur négligeable) avant chaque manipulation dans des conditions expérimentales identiques à celles qui seront utilisées lors de l'observation des raies de vibration. Deux cas peuvent alors se présenter :

- La largeur de la raie de vibration observée est beaucoup plus grande (10 fois par exemple) que la largeur de la fonction de l'appareil. On néglige alors l'erreur introduite par le pouvoir de résolution de l'appareil.
- La largeur de la raie est supérieure mais du même ordre de grandeur, à la largeur de la fonction de l'appareil. Dans ce cas on obtient en première approximation la largeur de la raie en retranchant de la largeur expérimentale, celle de la fonction d'appareil ^(*).

^(*) La largeur de la fonction d'appareil $R(\nu - \nu')$ est liée directement à la largeur de la fente utilisée. Celle-ci ne peut être diminuée arbitrairement car il faut que le rapport S/B soit le plus grand possible.

II.2.2. Erreurs liées à la constante de temps de la partie électronique du spectromètre

Quand on enregistre un spectre, il faut toujours se placer dans des conditions telles que l'on ait un rapport $\frac{\text{signal}}{\text{bruit}}$ le meilleur possible. Pour cela, il faut choisir judicieusement la constante de temps RC du circuit intégrateur et la vitesse de balayage des réseaux. On considère généralement que l'enregistrement du spectre est fidèle si la valeur de la constante de temps RC est telle que :

$$RC < \frac{1}{5} \frac{a}{v} \quad (23)$$

où a est la largeur des fentes

v est la vitesse de balayage des réseaux.

Notons que, théoriquement, le rapport $\frac{\text{signal}}{\text{bruit}}$ peut toujours être rendu meilleur en augmentant RC si on considère que le bruit de l'appareil est un bruit blanc (ce qui n'est pas le cas en pratique).

II.2.3. Autres erreurs

D'autres erreurs peuvent se manifester notamment celles dues à une dérivé du zéro et à une instabilité du gain. Elles sont le plus souvent négligeables.

II.3. DETERMINATION DES COMPOSANTES POLARISEES ET DEPOLARISEES DU SPECTRE. DISCUSSION DES ERREURS POSSIBLES

II.3.1. Principe

La partie théorique nous a montré l'utilité de pouvoir atteindre expérimentalement les composantes polarisées et dépolarisées de la lumière diffusée.

Pour effectuer les mesures de ces deux composantes on procède de la façon suivante :

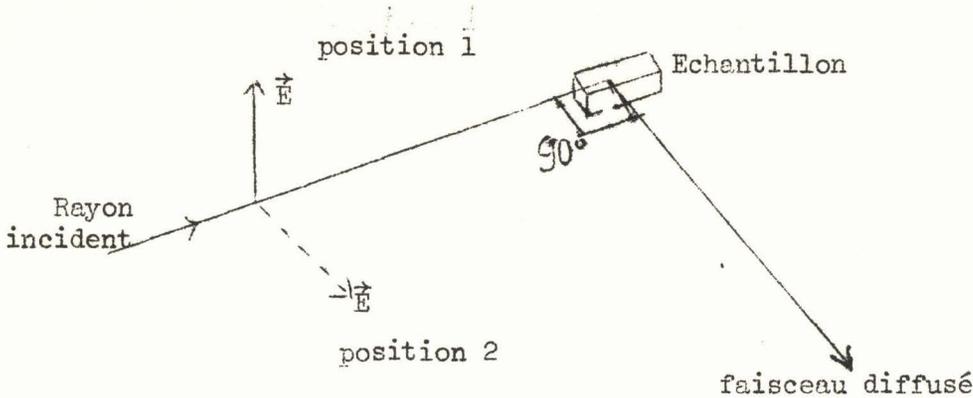


Figure 5

Dans un premier temps, on fixe la direction de polarisation du vecteur champ électrique incident dans la position 1 (fig. 5) et on mesure l'intensité du rayonnement diffusé sans mettre de polariseur sur le faisceau diffusé. On obtient une composante que nous noterons $\overset{\circ}{I}$.

On fait ensuite tourner le plan de polarisation du laser, c'est à dire du champ électrique incident de 90° (fig. 5, position 2) à l'aide d'une lame demi-onde. On mesure l'intensité diffusée, toujours dans les mêmes conditions que précédemment. On obtient alors une composante que nous noterons i .

Ces deux composantes $\overset{\circ}{I}$ et i sont reliées simplement aux composantes $I_{//}$ et I_{\perp} définies au chapitre I. On a en effet :

$$\begin{cases} \overset{\circ}{I} = I_{//} + I_{\perp} \\ i = 2 I_{\perp} \end{cases} \quad (24)$$

Connaissant i et $\overset{\circ}{I}$ on en déduit (relation 14 et 15, et relation 24) $I_{\text{polarisée}}$ et $I_{\text{dépolarisée}}$ qui ont donc pour expression :

$$\begin{cases} I_{\text{pol}} = I - \frac{7}{6} i \\ I_{\text{dépol}} = \frac{i}{20} \end{cases} \quad (25)$$

Généralement la composante i est beaucoup plus petite que la composante I et l'on peut admettre que I_{pol} est proportionnelle à I
 I_{depol} est proportionnelle à i .

Remarque :

Lorsque la raie n'est pas polarisée ($I_{pol} \equiv 0$) on a alors $I = \frac{7}{6} i$ et le taux de dépolarisation défini comme égal à i/I prend la valeur suivante :

$$\rho = \frac{i}{I} = \frac{6}{7} \quad (26)$$

II.3.2. Causes d'erreur

Pour effectuer une bonne mesure de la composante i , il faut être en mesure de supprimer complètement la composante I . Cela nécessite que le faisceau laser soit constitué de rayons quasiment parallèles ⁽⁶⁾ et que la lame placée sur le faisceau incident soit rigoureusement demi-onde dans la bande de fréquence étudiée. Dans le cas où l'on veut faire des mesures quantitatives du taux de dépolarisation, il faut également tenir compte de l'efficacité du monochromateur qui peut varier avec la polarisation de la lumière. Dans le cadre de ce travail nous nous limitons à la détermination de la forme de la raie de vibration d'intensité $\overset{\circ}{I}$ et i et cette erreur n'intervient pas dans la mesure (et c'est toujours le cas) où la composante i est beaucoup plus faible que la composante $\overset{\circ}{I}$.

II.3.3. Détermination expérimentale de l'erreur introduite

Pour vérifier expérimentalement que l'intensité de la composante $\overset{\circ}{I}$ n'intervient pas dans la mesure de i on peut déterminer le taux de dépolarisation minimum que nous donne notre appareil. Il suffit de mesurer les composantes $\overset{\circ}{I}$ et i d'une raie totalement symétrique d'une molécule quasi-sphérique (raie ν_1 de CCl_4). Pour une telle molécule la raie de vibration doit être parfaitement polarisée. On doit donc obtenir un taux de dépolarisation égal à zéro. Pratiquement on obtient $\rho \neq 0,01$. Or les raies de vibrations étudiées ont un taux de dépolarisation généralement supérieur à 0,1 et nous pouvons négliger par la suite l'erreur introduite par la composante $\overset{\circ}{I}$ dans la détermination de i .

C H A P I T R E I I I

RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.1. JUSTIFICATION DU CHOIX DES MOLECULES ETUDIEES

III.1.1. Critère permettant ce choix

Dans le but d'étudier les mouvements de rotation de diffusion rotationnelle en phase liquide, il faut choisir une molécule légère, de moment d'inertie faible de façon à ce que la pulsation moyenne de rotation $\omega_{\text{rot}} = \sqrt{\frac{2kT}{I}}$ soit la plus élevée possible. Dans ces conditions l'élargissement de la raie de vibration sous l'influence des phénomènes de rotation doit être important.

Par ailleurs, pour permettre des comparaisons éventuelles il faut que ces molécules aient été étudiées aussi dans le domaine de l'absorption hertzienne et dans l'infrarouge lointain.

De plus, l'étude effectuée dans le premier chapitre a montré qu'il faut choisir pour utiliser la théorie de Gordon, une molécule possédant un axe de symétrie d'ordre élevée et présentant une vibration qui s'effectue suivant cet axe de symétrie.

Il faut ensuite que la bande de diffusion Raman observée corresponde à une seule transition vibrationnelle. Il faut donc, dans la mesure du possible, choisir des raies pour lesquelles la "bande chaude" est d'intensité négligeable et étudier des molécules composées d'atomes ne comportant qu'un isotope. La réalisation simultanée de ces différentes conditions est difficile. Par ailleurs, il n'est pas toujours facile d'évaluer l'importance de ces différents effets.

Aussi, dans une première étape nous avons sélectionné quelques molécules qui nous paraissaient intéressantes à étudier

- molécules linéaires : OCS, CS₂
- toupies symétriques, CH₃I, (CH₃)₃ CCl
- C₂H₅I

et nous avons étudié l'aspect présenté par les raies de vibration symétrique de ces molécules dissoutes dans différents solvants. Dans le cas où les effets isotropiques et où l'influence de la bande chaude sont négligeables, la bande de vibration doit être totalement symétrique, ce qui nous permet une première sélection des molécules et des raies de vibration pour lesquelles on peut, avec quelques chances de succès, appliquer la théorie de Gordon.

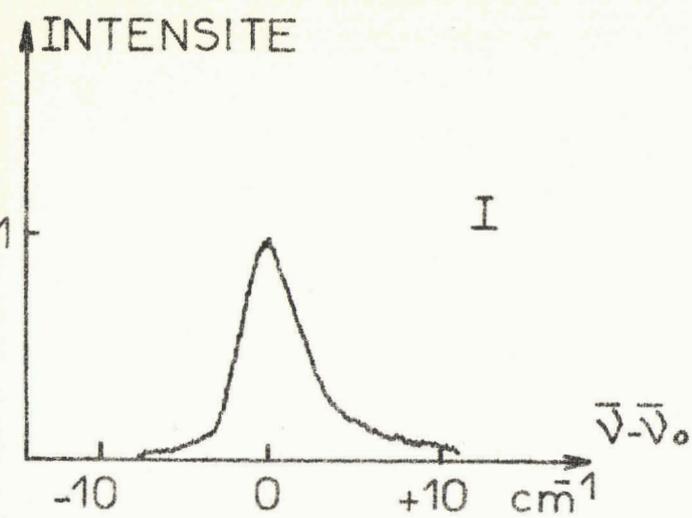
Par la même occasion on peut estimer les intensités des différentes raies de vibration et leurs taux de dépolarisation, ce qui nous permet de choisir les molécules les plus actives pour lesquelles le spectre de diffusion Raman peut être observé avec un bon rapport $\frac{\text{signal}}{\text{bruit}}$.

III.1.2. Etude préliminaire expérimentale

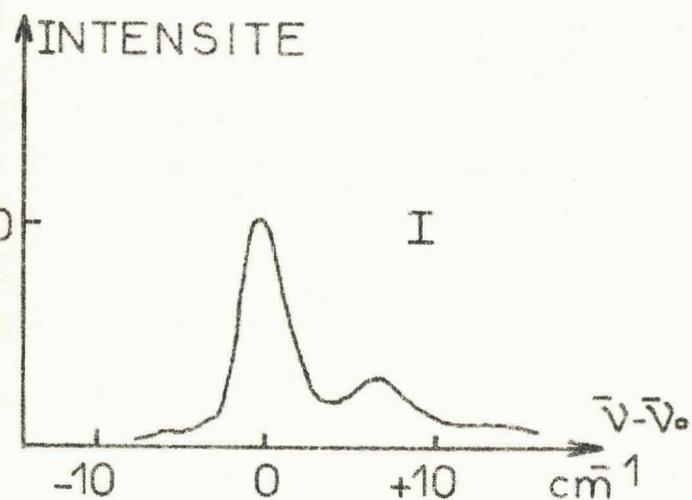
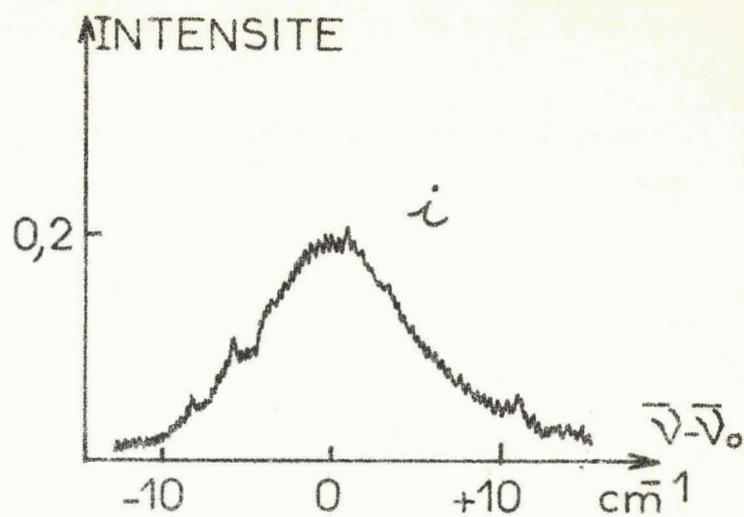
Nous résumons sur les 3 figures suivantes l'allure présentée par les composantes I et i pour les raies de vibration des molécules OCS, CS₂, C₂H₅I. Afin de permettre une comparaison nous avons utilisé dans tous les graphiques la même unité d'intensité pour les trois molécules.

Ces graphiques permettent de faire les remarques suivantes :

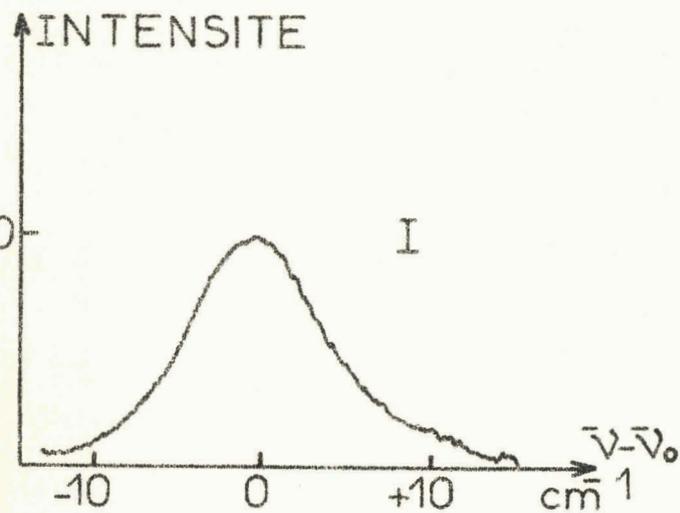
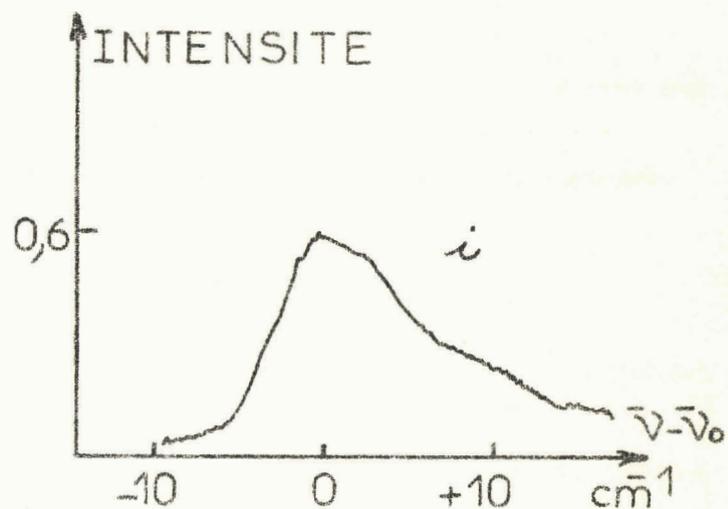
- OCS (raie 860 cm⁻¹). A la précision des mesures, les raies de vibration semblent symétriques. Cependant leur largeur et leur intensité sont faibles. Une étude quantitative nécessitera des fentes très fines et le rapport $\frac{S}{B}$ sera très mauvais. Par ailleurs, l'étude expérimentale est rendue difficile par le fait que la molécule OCS est à l'état gazeux à la température ordinaire.
- CS₂ (raie de vibration 660 cm⁻¹). Les raies sont très intenses mais on voit qu'elles ne sont pas symétriques. Certains auteurs (7) ont d'ailleurs attribué cette dissymétrie à l'apparition d'une bande interdite.
- C₂H₅I (raie C-I 505 cm⁻¹). Les raies sont intenses et très larges ce qui permet des mesures quantitatives précises. Elles sont par ailleurs symétriques et l'on doit pouvoir appliquer la théorie de Gordon.



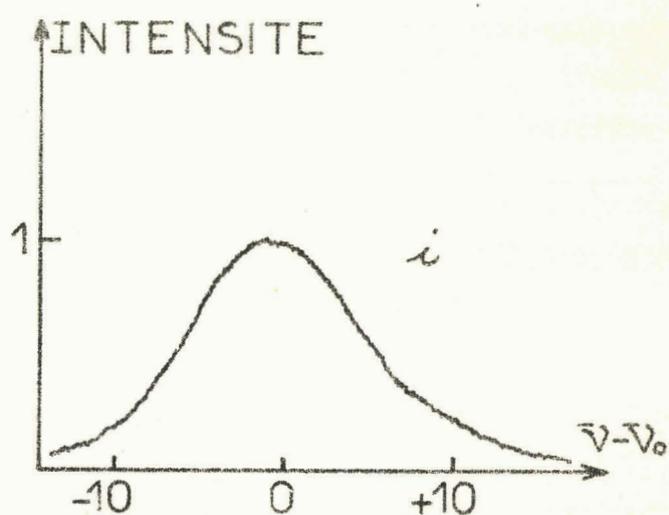
OCS liquide raie 860cm^{-1}



CS₂ raie 660cm^{-1}



C₂H₅I raie 505cm^{-1}



Les résultats obtenus pour les molécules de CH_3I (raie 525 cm^{-1}) et $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ (raie 570 cm^{-1}) se présentent de façon analogue.

En conclusion, les résultats précédents nous incitent à étudier plus particulièrement les molécules suivantes : CH_3I , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ et par la suite l'étude expérimentale ne portera que sur les trois molécules à l'état pur ou en solution dans différents solvants.

III.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX OBTENUS SUR $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, CH_3I , $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$

Afin d'étudier l'influence du solvant sur le mouvement de rotation et de vibration de la molécule, nous avons déterminé expérimentalement la forme des raies de vibration de $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ en solution dans différents solvants. Nous avons aussi déterminé pour permettre une comparaison avec les résultats obtenus dans l'étude de l'absorption dipolaire, la forme de la raie C-Cl (570 cm^{-1}) de la molécule $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ dans l'hexane et à l'état pur, et celle de la raie C - I (525 cm^{-1}) de la molécule CH_3I à l'état pur. Les tableaux suivants II, III, IV, V, VI, donnent la largeur des composantes polarisées $\overset{\circ}{\text{I}}$ et dépolarisée i obtenues en tenant compte de la fonction d'appareil.

Solvant	Heptane	cyclo-Hexane	CS_2	CCl_4	CHCl_3	Benzène	acétone	pur
$\Delta v_{\overset{\circ}{\text{I}}}$	4,1	4,2	4,65	6,1	7,5	6,2	6,8	7,6
	$\pm 0,3$	$\pm 0,3$	$\pm 0,3$	$\pm 0,2$	$\pm 0,2$	$\pm 0,3$	$\pm 0,3$	$\pm 0,2$

Tableau II

$\text{C}_2 \text{H}_5 \text{I}$, raie 505 cm^{-1}
 Largeur $\Delta v_{\overset{\circ}{\text{I}}}$ de la composante $\overset{\circ}{\text{I}}$
 (en cm^{-1})

Solvant	Heptane	Cyclo-Hexane	CS ₂	CCl ₄	CHCl ₃	Benzène	Acétone	pur
Δv_i	10 ± 0,5	7,5 ± 0,5	8,7 ± 0,5	7,6 ± 0,5	9 ± 0,5	7,5 ± 0,5	pas mesurée	10,7 ± 0,4

Tableau III

C₂H₅I, (raie 505 cm⁻¹)
 largeur Δv_i de la composante i
 (en cm⁻¹)

Solvant	Heptane	Cyclo-Hexane	CS ₂	CCl ₄	CHCl ₃	Benzène	Acétone	pur
$\Delta v_{\underline{I}} - \Delta v_{\underline{I}}$	5,9 ± 0,8	3,3 ± 0,8	4 ± 0,8	1,5 ± 0,7	1,5 ± 0,7	1,2 ± 0,8		3,3 ± 0,6

Tableau IV

C₂H₅I, $\Delta v_{\underline{I}} - \Delta v_{\underline{I}}$ (en cm⁻¹)
 raie C-I : 505 cm⁻¹

	$\Delta v_{\underline{I}}$	Δv_i	$\Delta v_{\underline{I}} - \Delta v_{\underline{I}}$
Liquide	3,7 cm ⁻¹	9,4 cm ⁻¹	5,7 cm ⁻¹
pur	± 0,3 cm ⁻¹	± 0,5 cm ⁻¹	± 0,8 cm ⁻¹

Tableau V

CH₃I, raie 525 cm⁻¹
 largeur $\Delta v_{\underline{I}}$ de la composante I
 Δv_i de la composante i
 et $\Delta v_{\underline{I}} - \Delta v_{\underline{I}}$

Solvants	Δv_I	Δv_i	$\Delta v_i - \Delta v_I$
pur	11 cm^{-1}	$15,7 \text{ cm}^{-1}$	$4,7 \text{ cm}^{-1}$
	$\pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$	$\pm 0,4 \text{ cm}^{-1}$	$\pm 0,6 \text{ cm}^{-1}$
Hexane	$8,2 \text{ cm}^{-1}$	$16,4 \text{ cm}^{-1}$	$8,2 \text{ cm}^{-1}$
	$\pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$	$\pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$	$\pm 0,8 \text{ cm}^{-1}$

Tableau VI

$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$, raie 570 cm^{-1}

N.B., les fréquences de ces raies sont données à $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ près.

CHAPITRE IV

INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

IV.1. DESCRIPTION QUALITATIVE DES RESULTATS OBTENUS

Les résultats rassemblés dans les tableaux précédents permettent de faire les remarques suivantes :

a) On constate tout d'abord que la largeur des composantes dépolarisées est toujours plus grande que celle des composantes polarisées. Comme l'effet rotationnel ne se manifeste que pour la composante dépolarisée, la différence des largeurs des composantes $\overset{\circ}{I}$ et i semble pouvoir être attribuée à cet effet. On remarque en effet que la différence entre les largeurs des composantes I et i est particulièrement importante pour des molécules légères qui "tournent vite" (ex. CS_2 fig. 7) et pour des solutions dans des solvants très peu visqueux tels que l'hexane. Ces constatations confirment que l'élargissement supplémentaire de la composante i par rapport à la composante $\overset{\circ}{I}$ est bien d'origine rotationnelle.

On constate cependant que la largeur de la composante $\overset{\circ}{I}$ est loin d'être négligeable. Pour tenir compte de cette largeur il faudra introduire la fonction de corrélation de la vibration.

b) Si l'on considère maintenant l'évolution en fonction du solvant de la largeur de la raie polarisée I qui ne dépend que du mouvement de vibration de la molécule, on remarque que cette largeur (qui peut caractériser la perturbation du mouvement de vibration) augmente quand on passe d'un solvant à l'autre, selon le classement suivant :

Heptane, Hexane, Cyclohexane, CS_2 , CCl_4 , $CHCl_3$, Benzène, Acétone, corps pur.
Cet ordre correspond sensiblement au classement de l'activité des solvants utilisés habituellement en spectroscopie infrarouge.

IV.2. DETERMINATION DES FORMES DES FONCTIONS DE CORRELATION ET DE LEURS TEMPS DE CORRELATION

IV.2.1. Vérification expérimentale du comportement exponentiel de cette fonction de corrélation

Les relations (16) (18) permettent, connaissant les composantes I et i, la détermination de ϕ_v et du produit $\phi_v \phi_{2R}$. Ceci nécessite cependant d'une part, la mise au point d'un programme numérique et d'autre part, une mesure suffisamment précise des composantes I et i pour que cette détermination ait un sens.

Dans le cadre limité de ce travail préliminaire, nous avons préféré choisir à priori une forme analytique simple pour ϕ_v et ϕ_{2R} et nous avons pris une forme exponentielle. Nous posons donc :

$$\phi_v = e^{-\frac{t}{\tau_v}} \quad (27)$$

$$\phi_{2R} = e^{-\frac{t}{\tau_{2R}}} \quad (28)$$

et pour la comparaison avec les spectres d'absorption IR nous poserons également

$$\phi_{1R} = e^{-\frac{t}{\tau_{1R}}} \quad (29)$$

Remarquons que cette forme exponentielle ne peut jamais être rigoureusement exacte. Il est en effet facile de démontrer (8) (9) que la valeur de la dérivée à l'origine de toute fonction de corrélation doit être nulle.

Nous avons voulu néanmoins vérifier expérimentalement, si cette hypothèse pouvait constituer une première approximation. Dans ce but, nous comparons (fig. 9) la forme d'une raie de vibration relevée expérimentalement à la forme de Lorentz suivante :

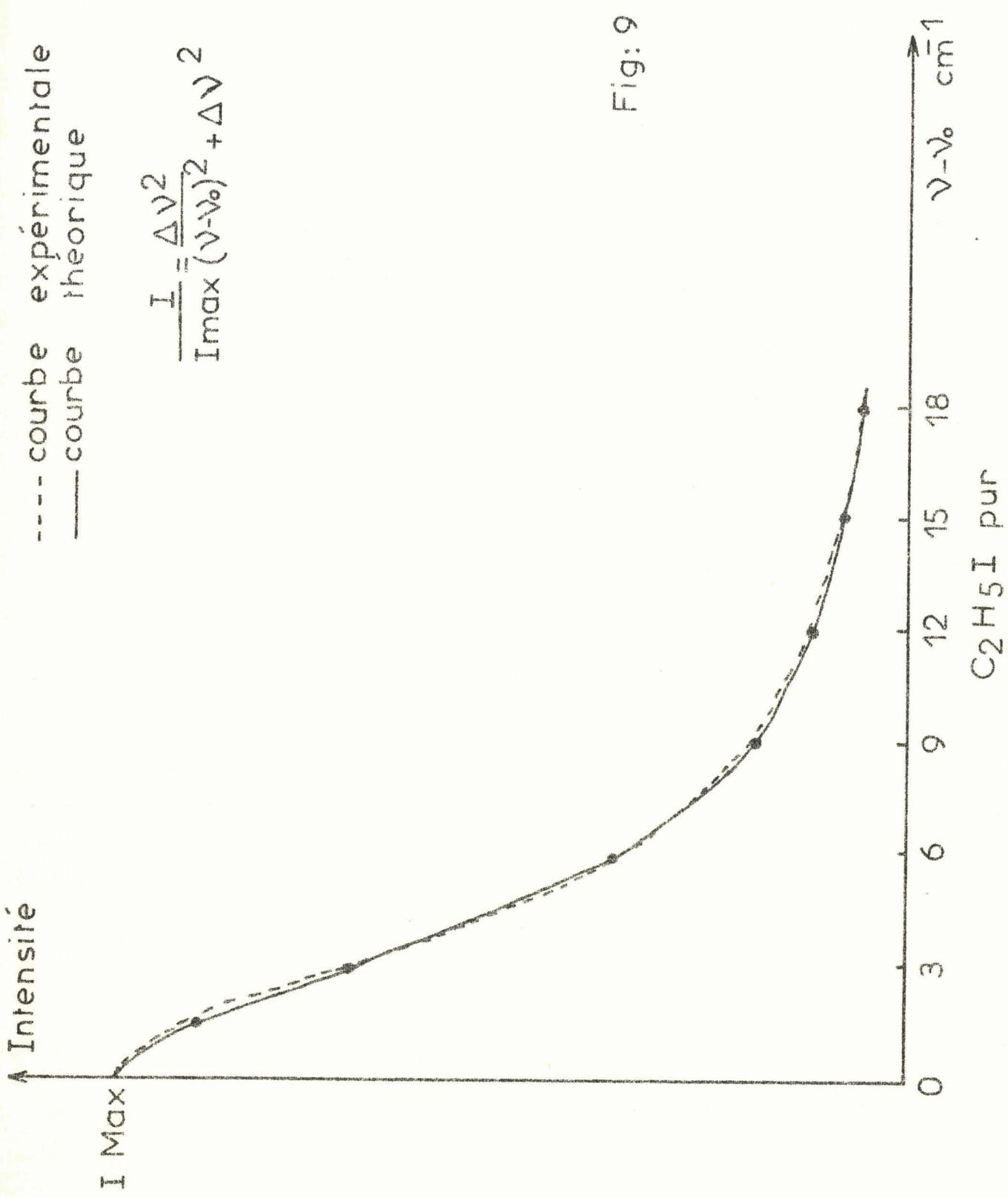
$$\frac{I(\nu)}{I_{\max}} = \frac{\Delta\nu^2}{(\nu - \nu_0)^2 + \Delta\nu^2} \quad (30)$$

où $2 \Delta\nu$ = largeur de la raie

et ν_0 = fréquence centrale de la raie de vibration

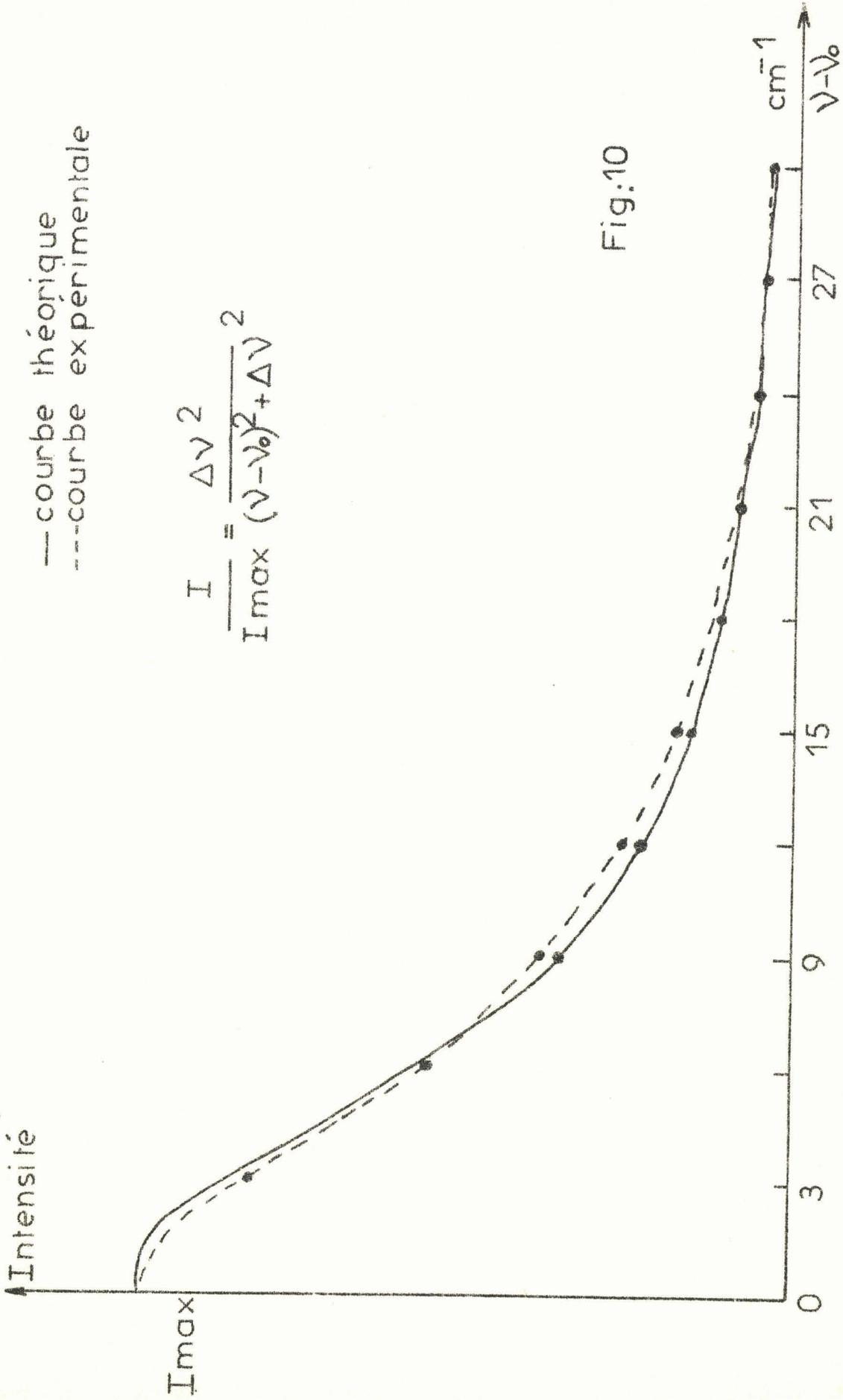
- - - courbe expérimentale
 — courbe théorique

$$\frac{I}{I_{\max}} = \frac{\Delta\nu^2}{(\nu - \nu_0)^2 + \Delta\nu^2}$$



C₂H₅I pur
 Composante I de la raie C-I (505cm⁻¹)

Fig: 9



— courbe théorique
 --- courbe expérimentale

$$\frac{I}{I_{\max}} = \frac{\Delta\nu^2}{(\nu - \nu_0)^2 + \Delta\nu^2}$$

Fig:10

C₂H₅I pur
 Composante de la raie C-I (50.5 cm⁻¹)

On sait en effet que la transformée de Fourier d'une fonction de corrélation exponentielle donne une fonction $I(\nu)$ décrite par la formule (30). On remarque (fig. 9 et fig. 10) que la concordance entre le profil expérimental et le profil théorique est assez bonne.

Ce fait justifie dans une certaine mesure notre hypothèse. On peut cependant remarquer que dans le cas d'une composante i , la forme de la raie est déterminée par la transformée de Fourier du produit $\phi_V \phi_{2R}$ et que dans la mesure où τ_{2R} est plus grand que τ_V , ϕ_{2R} peut s'écarter sensiblement de la forme exponentielle sans que ce fait se traduise par une raie différente beaucoup de la forme Lorentzienne.

IV.2.2. Détermination des temps de corrélation de la vibration et de la rotation pour les différents solvants utilisés

Les hypothèses contenues dans les relations (27) et (28) permettent de déterminer directement à partir des demi largeurs expérimentales des composantes I et i soient : $\Delta\nu_{\frac{1}{2}I}$, $\Delta\nu_{\frac{1}{2}i}$, les temps de corrélation τ_V et τ_{R2} . On a en effet :

$$\tau_V = \frac{1}{2 \pi \Delta\nu_{\frac{1}{2}I}} \quad (31)$$

$$\tau_{2R} = \frac{1}{2 \pi (\Delta\nu_{\frac{1}{2}i} - \Delta\nu_{\frac{1}{2}I})} \quad (32)$$

La formule (32) est déduite des relations suivantes :

$$\Delta\nu_{\frac{1}{2}I} = \frac{1}{2 \pi \tau_V}$$

$$\Delta\nu_{\frac{1}{2}i} = \frac{\tau_{2R} + \tau_V}{2 \pi \tau_{2R} \tau_V}$$

$$\text{soit } \tau_i = \frac{\tau_{2R} \tau_V}{\tau_{2R} + \tau_V} = \frac{\tau_{2R} \tau_I}{\tau_{2R} + \tau_I}$$

$$\text{ou } \tau_i \tau_{2R} + \tau_i \tau_I = \tau_{2R} \tau_I$$

$$\tau_{2R} = \frac{\tau_i \tau_I}{\tau_I - \tau_i}$$

$$\tau_{2R} = \frac{1}{2 \pi \Delta v_{I1} \frac{\Delta v_{i1}}{2} \left(\frac{1}{\Delta v_{I1} \frac{1}{2}} - \frac{1}{\Delta v_{i1} \frac{1}{2}} \right)}$$

$$\text{soit } \tau_{2R} = \frac{1}{2 \pi (\Delta v_{i1} \frac{1}{2} - \Delta v_{I1} \frac{1}{2})} \quad (32)$$

Les tableaux VII, VIII, IX donnent les résultats obtenus dans la détermination de τ_V et τ_R

Solvants	$\tau_V \times 10^{12}$ s	$\tau_{2R} \times 10^{12}$ s
Heptane	$2,6 \pm 0,2$ s	$1,86 \pm 0,35$
Cyclohexane	$2,54 \pm 0,16$	$3,14 \pm 0,61$
CS ₂	$2,38 \pm 0,20$	$2,66 \pm 0,52$
CCl ₄	$1,88 \pm 0,15$	$6,6 \pm 2,6$
CHCl ₃	$1,43 \pm 0,04$	$7,1 \pm 3,1$
Benzène	$1,72 \pm 0,08$	$6,9 \pm 5,6$
Acétone	$1,57 \pm 0,08$	
pur	$1,40 \pm 0,04$	$3,14 \pm 0,62$

Tableau VII

C₂H₅I, raie 505 cm⁻¹

Solvants	$\tau_V \times 10^{12}$ s	$\tau_{2R} \times 10^{12}$ s
pur	$0,97 \pm 0,02$	$2,22 \pm 0,25$
Hexane	$1,30 \pm 0,04$	$1,30 \pm 0,13$

Tableau VIII

$(CH_3)_3CCl$, raie 570 cm^{-1}

	$\tau_V \times 10^{12}$ s	$\tau_{2R} \times 10^{12}$ s
liquide pur	$2,96 \pm 0,03$	$1,88 \pm 0,18$

Tableau IX

$CH_3 I$, raie 520 cm^{-1}

IV.3. COMPARAISON DES RESULTATS AVEC CEUX DONNES PAR L'ABSORPTION HERTZIENNE ET L'INFRAROUGE LOINTAIN

Les spectres d'absorption hertzienne et infrarouge lointain de CH_3I et du chlorure tertiobutyle $(CH_3)_3CCl$ pur et en solution dans l'hexane ont déjà été déterminés (10). Les résultats obtenus montrent qu'en première approximation l'absorption suit une loi de type "Debye" c'est à dire (11) que la fonction de corrélation τ_{1R} est une exponentielle soit :

$$\phi_{1R} = e^{-\frac{t}{\tau_{R1}}} \quad (33)$$

Les résultats expérimentaux pour τ_{R1} sont résumés dans le tableau X. Il semble intéressant de comparer ces temps de corrélation τ_{R1} au temps de corrélation τ_{R2} déterminée par la spectroscopie Raman. D'après les relations (4) et (19), le premier est relatif à la fonction d'autocorrélation $\langle \vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t) \rangle$, le second est relatif à la fonction $\langle [\vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t)]^2 \rangle$. Une hypothèse extrêmement grossière et qui ne peut donner qu'un ordre de grandeur consiste à poser (la décroissance de ϕ_{2R} étant admise exponentielle) que :

$$\tau_{R1} \neq 2 \tau_{R2} \quad (34)$$

Nous comparons tableau X les valeurs expérimentales de τ_{R1} (obtenues par spectroscopie hertzienne et infrarouge lointain) à deux fois le taux de corrélation τ_{R2} déterminé par la spectroscopie Raman. On constate que compte tenu des erreurs expérimentales, la concordance obtenue est bonne.

	$\tau_{R1} \times 10^{12} \text{ s}$	$2 \tau_{R2} \times 10^{12} \text{ s}$
$\text{CH}_3 \text{ I pur}$	$3,2 \pm 0,4$	$3,7 \pm 0,6$
$(\text{CH}_3)_3 \text{ CCl pur}$	$4,4 \pm 0,2$	$4,4 \pm 0,8$
$(\text{CH}_3)_3 \text{ CCl dans l'hexane}$	$1,7 \pm 0,4$	$2,5 \pm 0,3$

Tableau X

IV.4. COMPARAISON DES RESULTATS AVEC CEUX DONNES PAR LES SPECTRES I.R.

La forme présentée en spectroscopie infrarouge par la raie de vibration C-I (525 cm^{-1}) de CH_3I liquide pur a été déterminée récemment ⁽¹²⁾. Le temps de corrélation total obtenu a pour valeur approximative ⁽¹²⁾

$$\tau_0 = 1,7 \cdot 10^{-12} \text{ s}$$

La fonction de corrélation correspondante est égale ⁽¹¹⁾ ⁽⁹⁾ à :

$$\phi = \phi_{R1} \phi_V$$

Dans l'hypothèse où les fonctions de corrélation varient exponentiellement, on a donc :

$$\tau_0 = \frac{\tau_{R1} \tau_V}{\tau_V + \tau_{R1}} \quad (35)$$

τ_{R1} est déterminé par la spectrométrie hertzienne (on a tableau X, $\tau_{R1} = 3,2 \cdot 10^{-12} \text{ s}$)
 τ_V a été déterminé par spectroscopie Raman (on a tableau IX, $\tau_V = 2,9 \cdot 10^{-12} \text{ s}$)

On peut donc calculer à partir de la relation (35) la valeur de τ_0 et comparer cette valeur avec celle obtenue par l'I.R.. Le calcul donne :

$$\tau_0 = 1,52 \cdot 10^{-12} \text{ s}$$

Cette valeur est voisine de celle obtenue par la spectroscopie Infrarouge. L'accord obtenu semble ici encore satisfaisant.

C O N C L U S I O N

Ce travail ne constitue qu'une étude préliminaire des mouvements moléculaires en phase liquide par spectrométrie Raman. Les interprétations données sont très simplifiées, les hypothèses effectuées (décroissance exponentielle des fonctions de corrélation) ne constituent que des premières approximations. Par ailleurs, les résultats expérimentaux doivent être complétés et une comparaison plus approfondie doit être faite avec les données de la spectrométrie hertzienne et infrarouge.

Néanmoins, les résultats de ce **travail** et la comparaison de ces résultats avec ceux donnés par l'absorption dipolaire montre que la spectroscopie Raman peut constituer une méthode d'étude intéressante des mouvements de rotation à l'état liquide. L'interprétation des spectres obtenus montre en particulier qu'il est indispensable de tenir compte dans l'exploitation des résultats de la fonction de corrélation du mouvement de vibration et cette constatation est peut être l'un des apports essentiels de ce travail.



B I B L I O G R A P H I E

- (1) GORDON, Adv. in magnetic resonance, vol. 3, 1968, p. 5
- (2) GORDON, Adv. in magnetic resonance, vol. 3, 1968, p. 6
- (3) BRATOZ, J. of Chem. Phys., (à paraître)
- (4) GORDON, J. of chem. Phys., vol. 40, n° 7, p. 1977
- (5) GORDON, J. of Chem. Phys., vol. 42, p. 3661
- (6) MIGEON, Thèse, Lille 1968
- (7) J.C. EVANS et H.J. BERNSTEIN, Can. J. Chem., 34, 1127, (1956)
- (8) P. DESPLANQUES, Th. 3ème cycle, Lille 1968
- (9)
- (10)
- (11) LEROY, Th. Doct. d'Etat, Lille 1967
- (12) G. LIVI et M. CHALAYE, C.R. Acad. Sc. Paris, t. 270, série B, Avril 1970
- (13) RAKOV, Thèse, Proc, of the P.N. Lebedev phys. Inst. (1965), 27.

