

50376
1972
177

DIPLOME D'ETUDES APPROFONDIES
DE SCIENCES PHYSIQUES
Mention : ELECTRONIQUE

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-



ETUDE D'UN NOUVEAU MODELE DE DIFFUSION ORIENTATIONNELLE
APPLICATION A L'ETUDE DE L'ABSORPTION DIPOLAIRE PRESENTEE PAR L'IODURE DE METHYLE
EN PHASE LIQUIDE

Présenté par :

Patrick DEFAUW
Maître es sciences

Lille, le 10 Juillet 1972

P L A N
--oooOooo--

CHAPITRE I : DESCRIPTION D'UN MODELE DE DIFFUSION ORIENTATIONNELLE

- I.1. Généralités
- I.2. Description du modèle
- I.3. Calcul de la fonction de corrélation
- I.4. Expression de p et θ_0 en fonction des paramètres expérimentaux
 - I.4.1. Expression $\frac{\tau_1}{\tau_M} = f(p)$
 - I.4.2. Expression $\omega_0 = f(\theta_0)$
 - I.4.3. Calcul de p
- I.5. Conclusions

CHAPITRE II : RESULTATS EXPERIMENTAUX. COMPARAISON AVEC LES RESULTATS THEORIQUES

- II.1. Résultats expérimentaux
- II.2. Comparaisons
 - II.2.1. Fonction de corrélation
 - II.2.2. Spectre d'absorption
- II.3. Conclusions

CONCLUSION

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

-ooo0ooo-

L'équipe de spectrométrie des milieux condensés étudie depuis quelques années le mouvement des molécules simples à l'état gazeux, liquide ou en phase plastique.

Le présent travail s'intègre dans le cadre de l'étude de la dynamique moléculaire de l'état liquide.

La première partie est consacrée à la description d'un modèle de diffusion orientationnelle. A partir d'hypothèses physiques simples, nous pouvons déterminer la loi d'évolution temporelle de la direction du moment dipolaire.

Dans la seconde partie, nous exposons tout d'abord nos résultats expérimentaux puis nous les comparons aux résultats théoriques que notre modèle nous a permis d'obtenir.

De cette comparaison nous tirons des conclusions sur la valeur du modèle et nous envisageons les différentes améliorations que nous pourrions y apporter.

SSSS

CHAPITRE I

DESCRIPTION D'UN MODELE DE DIFFUSION ORIENTATIONNELLE

I-1. GENERALITES

L'étude de l'absorption présentée par un liquide polaire soumis à un champ électrique sinusoïdal permet d'obtenir des informations relatives à la dynamique moléculaire. Il est possible, en effet, moyennant certaines conditions de relier le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ à la fonction de corrélation microscopique $\phi(t)$ qui traduit l'évolution temporelle de la direction du moment dipolaire permanent.

Si l'on se place dans le cas où les interactions dipôle-dipôle sont négligeables et le moment dipolaire permanent grand devant le moment induit, si de plus on admet que le rapport du champ local au champ appliqué est indépendant de la fréquence, seuls les mouvements orientationnels contribuent à l'absorption dans les domaines Hertzien et Infrarouge lointain et l'on peut écrire :

$$\alpha(\omega) \approx \omega^2 \text{ TF } (\phi(t)) \quad (\text{TF} = \text{transformée de Fourier})$$

Le problème théorique essentiel est alors la détermination de la fonction de corrélation microscopique.

Divers auteurs {1} {2} ont proposé une forme analytique pour $\phi(t)$; l'expression la plus simple est :

$$\phi(t) = e^{-\frac{t}{\tau_1}} \quad (\tau_1 : \text{temps de relaxation})$$

expression qui permet d'obtenir les relations de DEBYE.

Cependant les différentes fonctions proposées ne permettent pas de rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux, en particulier de la transparence aux fréquences élevées et de l'absorption excédentaire en Infrarouge lointain {3}.

Nous nous sommes proposés de construire un modèle physique simple permettant la détermination d'une fonction de corrélation susceptible de rendre compte des écarts à la théorie de DEBYE.

I-2. DESCRIPTION DU MODELE

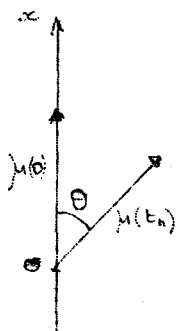
Pour l'élaboration du modèle, nous avons fait l'hypothèse que le mouvement de la molécule pouvait être décrit par une rotation perturbée {5}

La molécule (repérée par la direction de son moment dipolaire) effectue une rotation plane à la vitesse angulaire constante ω_M par pas d'angle θ_0 . A chaque fois que la molécule a tourné de θ_0 , elle subit une interaction et son mouvement est alors régit par le processus suivant :

- la molécule a une probabilité p de faire un autre "pas" θ_0 dans le sens où elle se déplaçait avant l'interaction.
- la molécule a une probabilité $(1 - p)$ de faire un autre pas θ_0 dans le sens inverse de celui où elle se déplaçait avant l'interaction.

Nous pouvons alors à partir de cette description calculer la fonction de corrélation du moment dipolaire.

I-3. CALCUL DE LA FONCTION DE CORRELATION



Considérons une molécule dont le moment dipolaire $\vec{\mu}(0)$ à l'instant $t = 0$ est parallèle à une direction de référence o_x .

A l'instant $t_n = \frac{n\theta_0}{\omega_M}$, correspondant à n pas, le moment dipolaire fait un angle θ avec la position initiale.

Nous avons alors $\vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(t_n) = \cos\theta$ et nous pouvons exprimer la valeur de la fonction de corrélation pour des temps discrets multiples de $\frac{\theta_0}{\omega_M}$.

Soit ϕ_n la valeur de la fonction de corrélation au temps t_n

$$\phi_n = \langle \cos \theta \rangle$$

Si à l'instant t_n , θ_i est une des valeurs possibles de θ avec une probabilité p_i on peut écrire :

$$\phi_n = \sum_i p_i \cos \theta_i$$

Cette expression nous permet de calculer les différentes valeurs ϕ_n

$$\phi_0 = \cos 0 = 1$$

$$\phi_1 = p \cos (\theta_0) + (1 - p) \cos (-\theta_0) = \cos \theta_0$$

$$\phi_2 = p^2 \cos (2\theta_0) + p (1 - p) \cos (0) + p (1 - p) \cos (-2\theta_0) + (1 - p)^2 \cos(0)$$

$$\phi_2 = 2p \cos^2 \theta_0 + (1 - 2p)$$

En continuant le calcul pour les pas successifs, nous avons pu établir une relation de récurrence liant ϕ_n à ϕ_{n-1} et ϕ_{n-2}

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_n = 2p \cos \theta_0 (\phi_{n-1}) + (1 - 2p) (\phi_{n-2}) \\ \text{avec } \phi_0 = 1 \\ \phi_1 = \cos \theta_0 \end{array} \right.$$

Il est alors possible à partir de cette relation de calculer la valeur de la fonction de corrélation pour des temps discrets.

Nous représentons sur les figures 1 et 2 la variation de ϕ_n en fonction de n pour 2 couples de valeurs (p, θ_0)

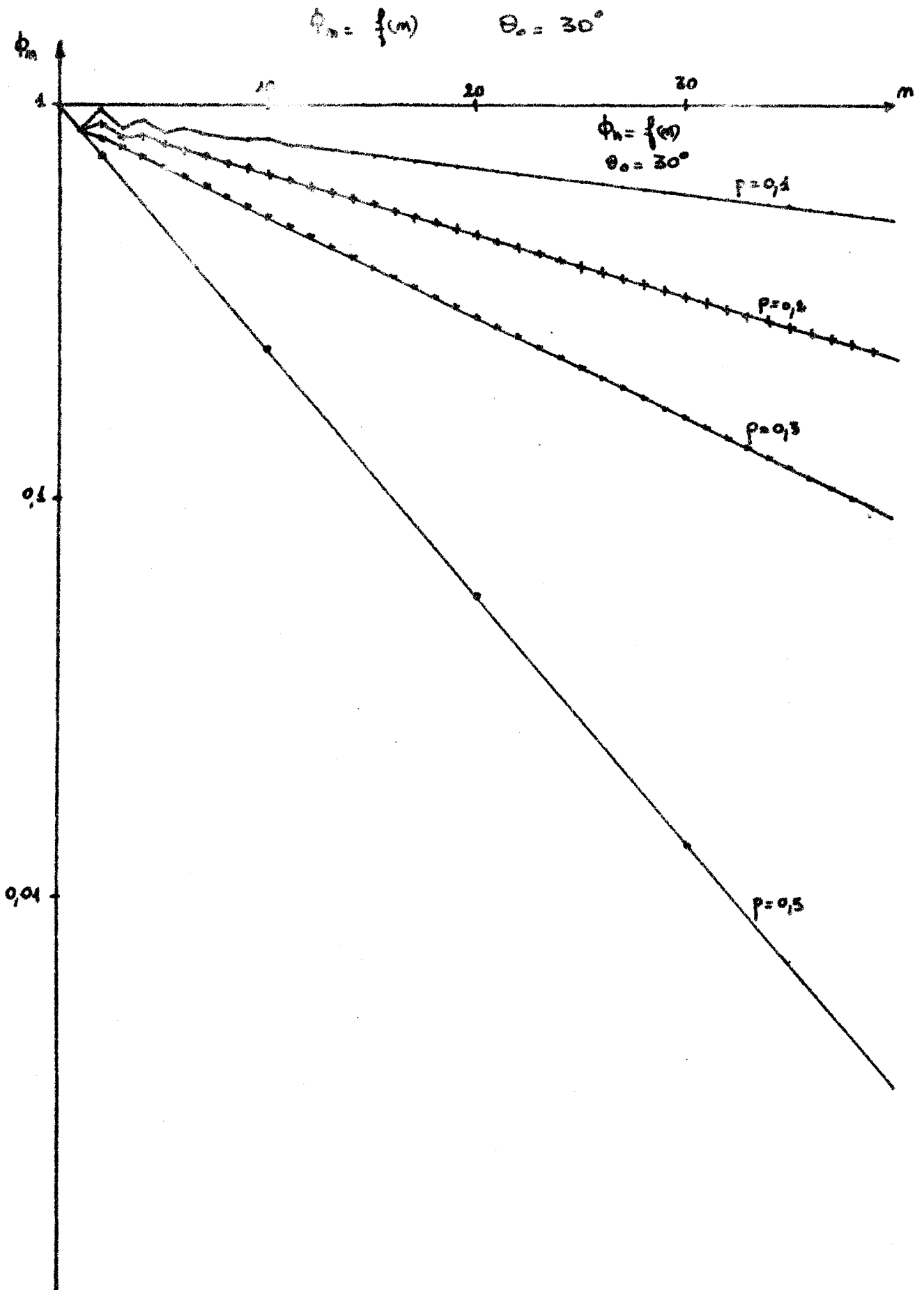


fig 1

ϕ_n (amplitude logarithmique) = $f(m)$
 $\theta_0 = 60^\circ$ $p = 0,1; 0,2; 0,3; 0,5$

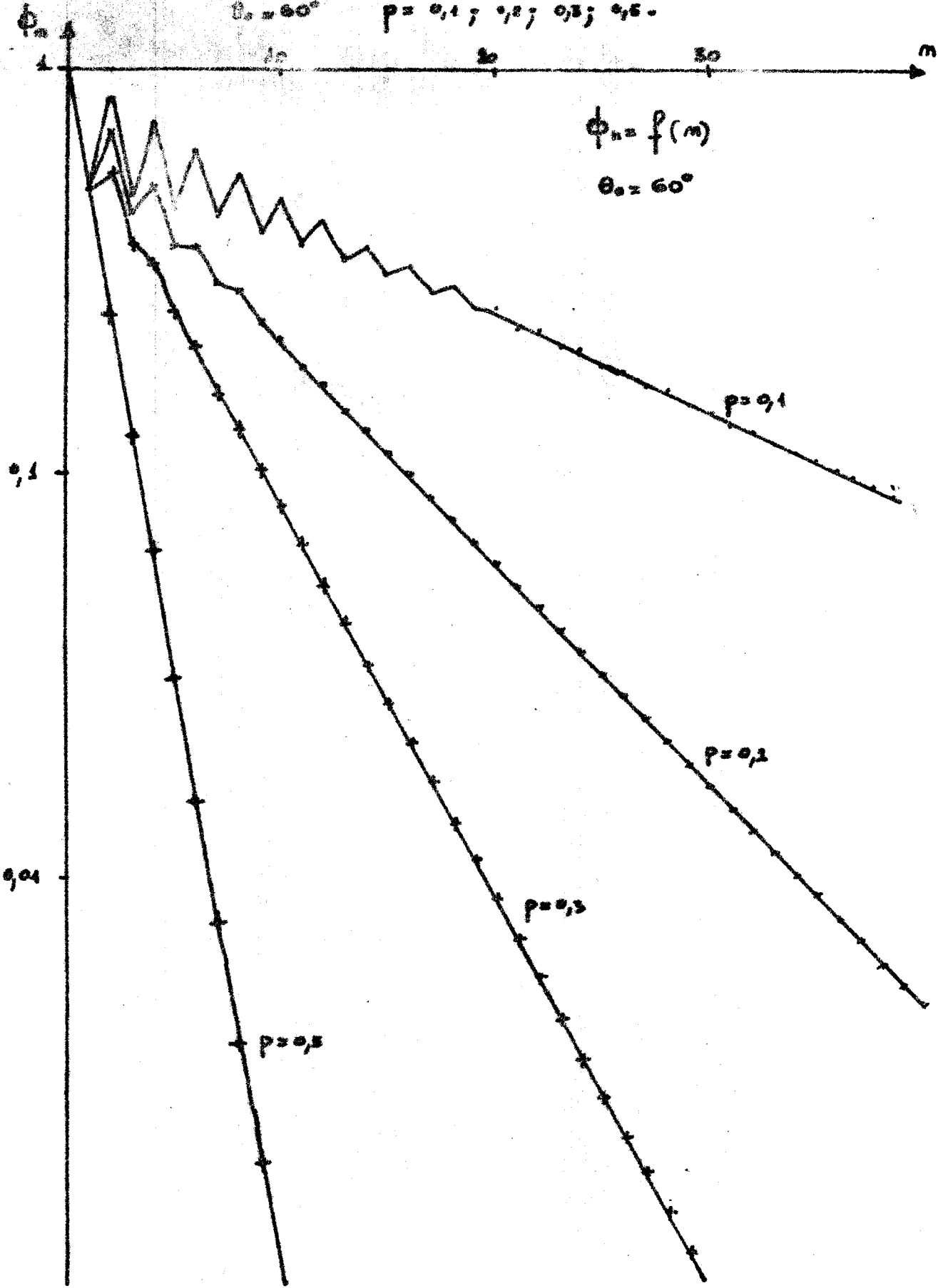


Fig 2



Ces courbes appellent quelques remarques :

- pour n grand, la fonction de corrélation est exponentielle :

$\phi_n = c e^{-\frac{n}{n_0}}$; ce qui correspond à une diffusion orientationnelle aux temps longs, on retrouve alors la théorie de DEBYE.

- pour $p = \frac{1}{2}$ la loi de variation de ϕ est caractéristique d'une diffusion quel que soit θ_0 (on peut montrer que dans ce cas l'écart quadratique moyen θ_n^{-2} est proportionnel à n , donc au temps)

Pour pouvoir tirer d'autres conclusions sur la valeur du modèle il est nécessaire de comparer la valeur théorique de ϕ à celle déduite de l'expérience, donc de caractériser un corps donné par un couple de valeur (p, θ_0) .

Nous devons donc exprimer p et θ_0 en fonction des paramètres utilisés expérimentalement.

I - 4. EXPRESSION DE p et θ_0 EN FONCTION DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX

Afin d'introduire ces paramètres, nous donnons le diagramme de Cole et Cole $\epsilon'' = f(\epsilon')$ et le spectre d'absorption en fonction de la fréquence ν exprimée en cm^{-1} obtenus pour une solution d'iodure de méthyle de concentration molaire 20% à la température de 20°C (figure 3).

ϵ'' est maximum à la fréquence f_{c1} à laquelle est relié le temps de relaxation τ_1 par :

$$\tau_1 = \frac{1}{2\pi f_{c1}}$$

Le maximum du coefficient d'absorption α est obtenu à la fréquence :

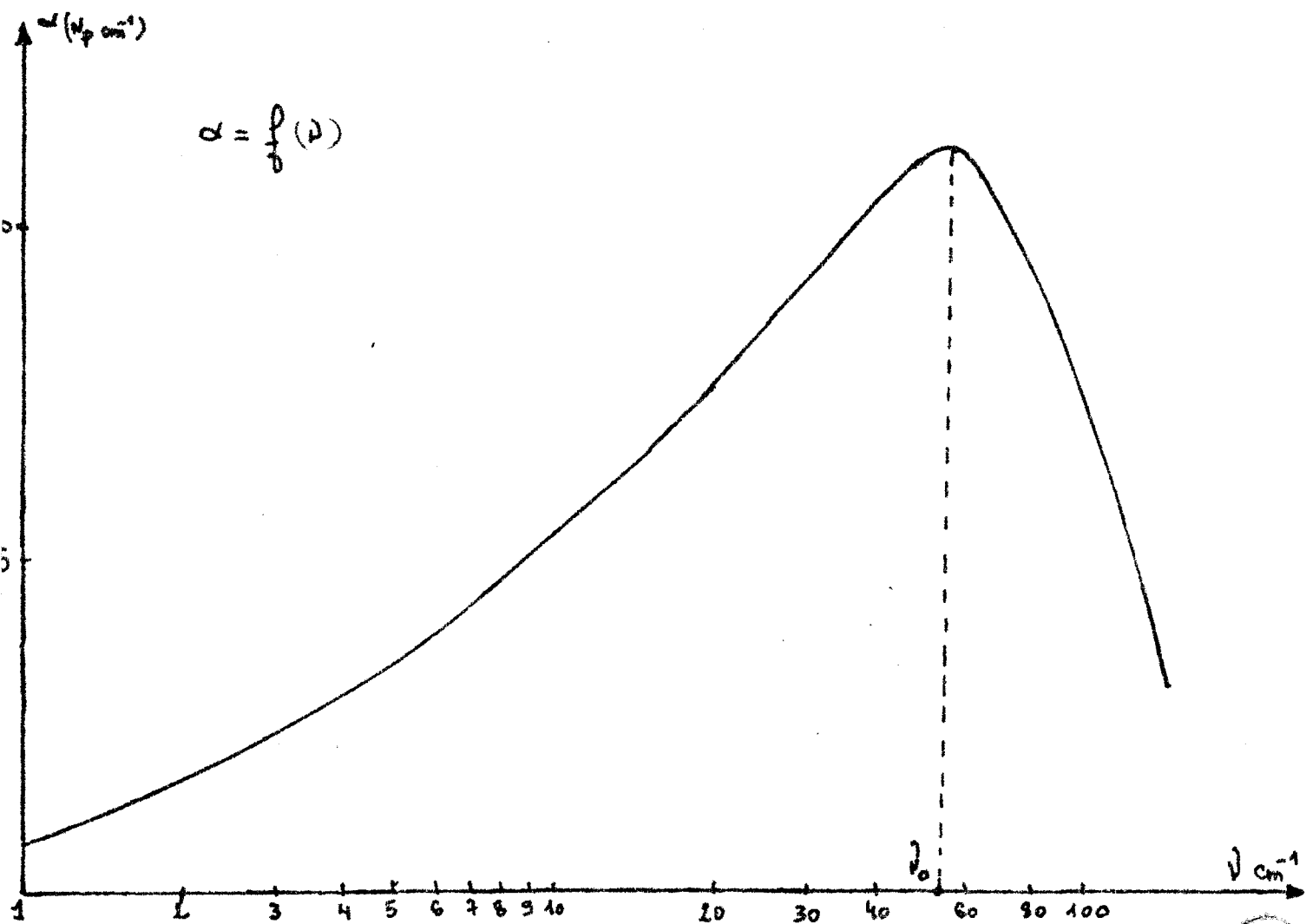
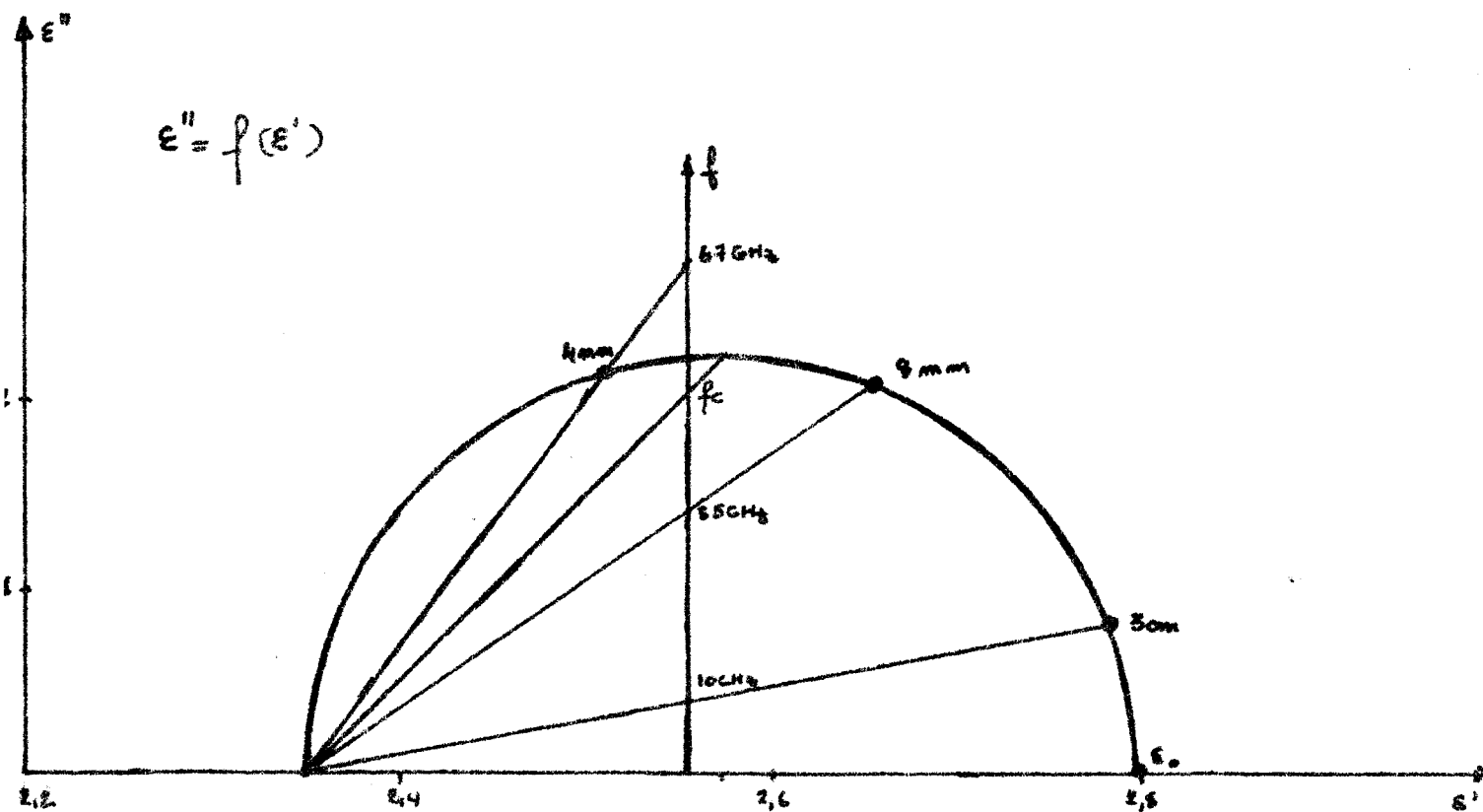
$$\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi C}$$

Il est intéressant d'introduire également la pulsation naturelle $\omega_M = \left(\frac{2kT}{I}\right)^{1/2}$ qui n'est autre que la vitesse angulaire de rotation libre.

CH₃I / CCl₄ 20%

fig 3

T = 20°C



1.4.1. Expression $\frac{\tau_1}{\tau_m} = f(n_o)$

Nous avons montré que si la durée d'un pas est $\frac{\theta_o}{\omega_M}$ nous pouvons écrire $t = \frac{n\theta_o}{\omega_M} = n\theta_o \tau_M$ (avec $\omega_M \tau_M = 1$).

Aux temps longs, nous avons montré que la fonction de corrélation pouvait s'écrire

$$\phi_n = ce^{-\frac{n}{n_o}}$$

Or, en basses fréquences les relations de DEBYE sont bien vérifiées et la fonction de corrélation expérimentale aux temps longs doit être :

$$\phi = ce^{-\frac{t}{\tau_1}}$$

soit en identifiant :

$$\frac{\tau_1}{\tau_m} = n_o \theta_o$$

1.4.2. Expression $\omega_o = f(\theta_o)$

L'absorption excédentaire obtenue en Infrarouge lointain a été attribuée à un mouvement de libration de la molécule {4}

Il est donc naturel de penser que la fréquence correspondant au maximum d'absorption est la fréquence de libration.

Dans notre modèle, si nous nous plaçons dans le cas limite où $p = 0$, le mouvement de la molécule se réduit à une libration pure de période :

$$T_L = \frac{2\pi}{\omega_o} = \frac{2\theta_o}{\omega_M}$$

donc :

$$\frac{\omega_o}{\omega_M} = \frac{\pi}{\theta_o}$$

1.4.3. Calcul de p

De la valeur expérimentale ω_0 nous déduisons la valeur de θ_0 .
A une valeur de θ_0 et p correspond une valeur de n_0 .

Nous pouvons donc tracer un réseau de courbes $\tau_1/\tau_M = f(p)$ avec θ_0 comme paramètre (figure 4). La valeur expérimentale de τ_1 permet d'obtenir la valeur de p correspondante sur le réseau pour θ_0 donné. Le couple de valeurs p, θ_0 ainsi défini caractérise le corps étudié et permet d'obtenir la fonction de corrélation théorique.

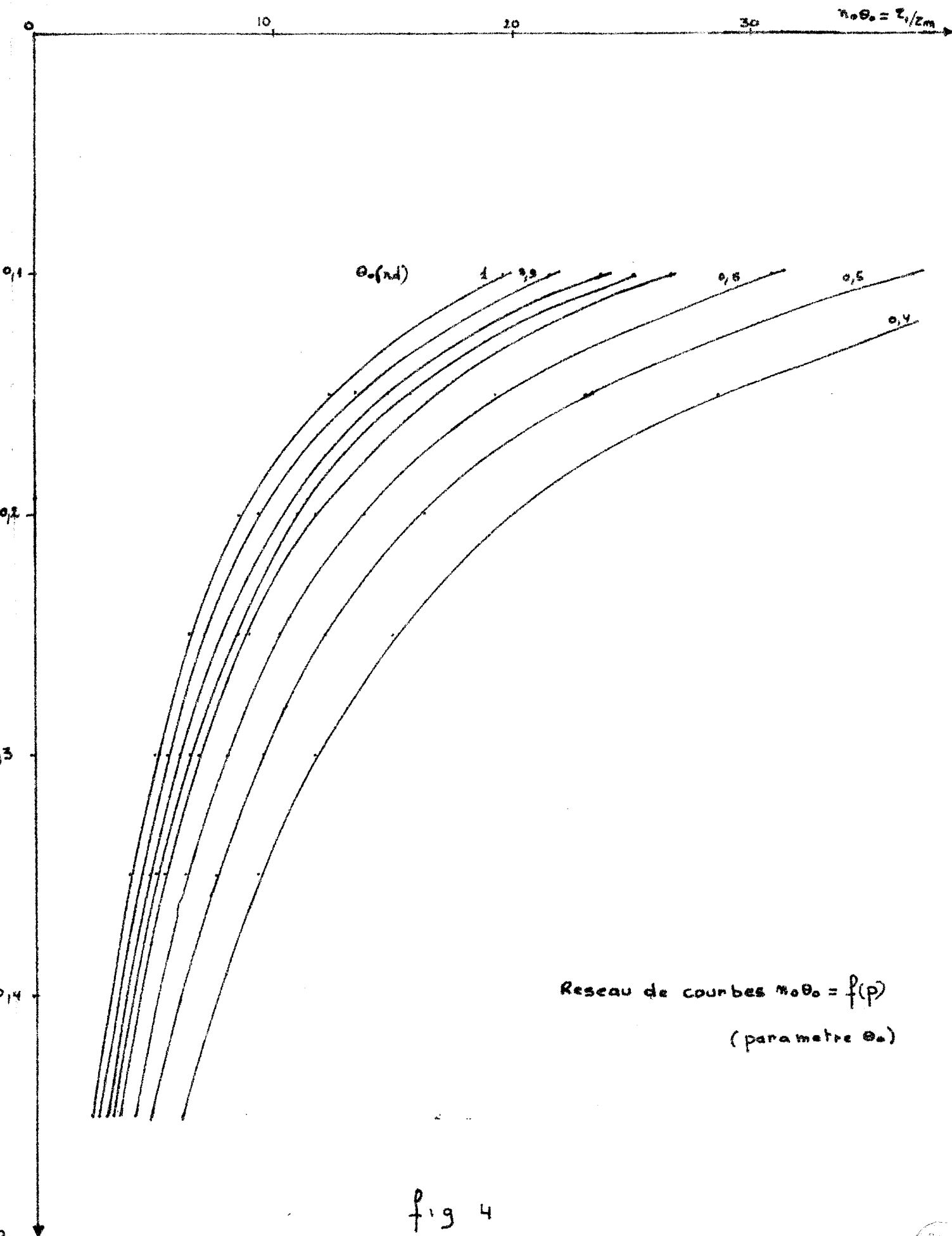
1-5. CONCLUSIONS

Le modèle que nous venons de présenter pour décrire les mouvements orientationnels de la molécule est très simplifié.

En effet, la rotation ne s'effectue que dans un plan par "pas" constants et à vitesse angulaire constante - le temps d'interaction est donc supposé nul. De plus, nous ne pouvons en tirer des enseignements que pour des temps discrets.

Nous ne pouvons donc espérer que la fonction de corrélation ainsi calculée et le coefficient d'absorption théorique qui lui est relié, rendent compte très fidèlement des résultats expérimentaux.

Néanmoins, il est intéressant de voir, si le modèle constitue une bonne approche physique, c'est à dire si l'évolution des grandeurs expérimentales est bien décrite. Dans ce cas, nous pourrions envisager d'y apporter des améliorations.



CHAPITRE II

RESULTATS EXPERIMENTAUX

COMPARAISON AVEC LES RESULTATS THEORIQUES

II-1. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les techniques et appareillages expérimentaux ayant été décrits par ailleurs ^{6.7}, nous nous contenterons de donner les résultats de nos mesures effectuées dans une gamme de fréquence s'étendant de l'hertzien à l'infrarouge lointain.

Afin de nous placer dans les limites de validité de l'expression reliant le coefficient d'absorption à la fonction de corrélation microscopique, nous avons étudié des solutions diluées, d'un corps fortement polaire, dans un solvant non polaire.

Nos mesures ont été effectuées sur l'iodure de méthyle, CH_3I , (μ_p ^{8} = 1,67D) et ses solutions dans le CCl_4 et l'hexane pour différentes températures.

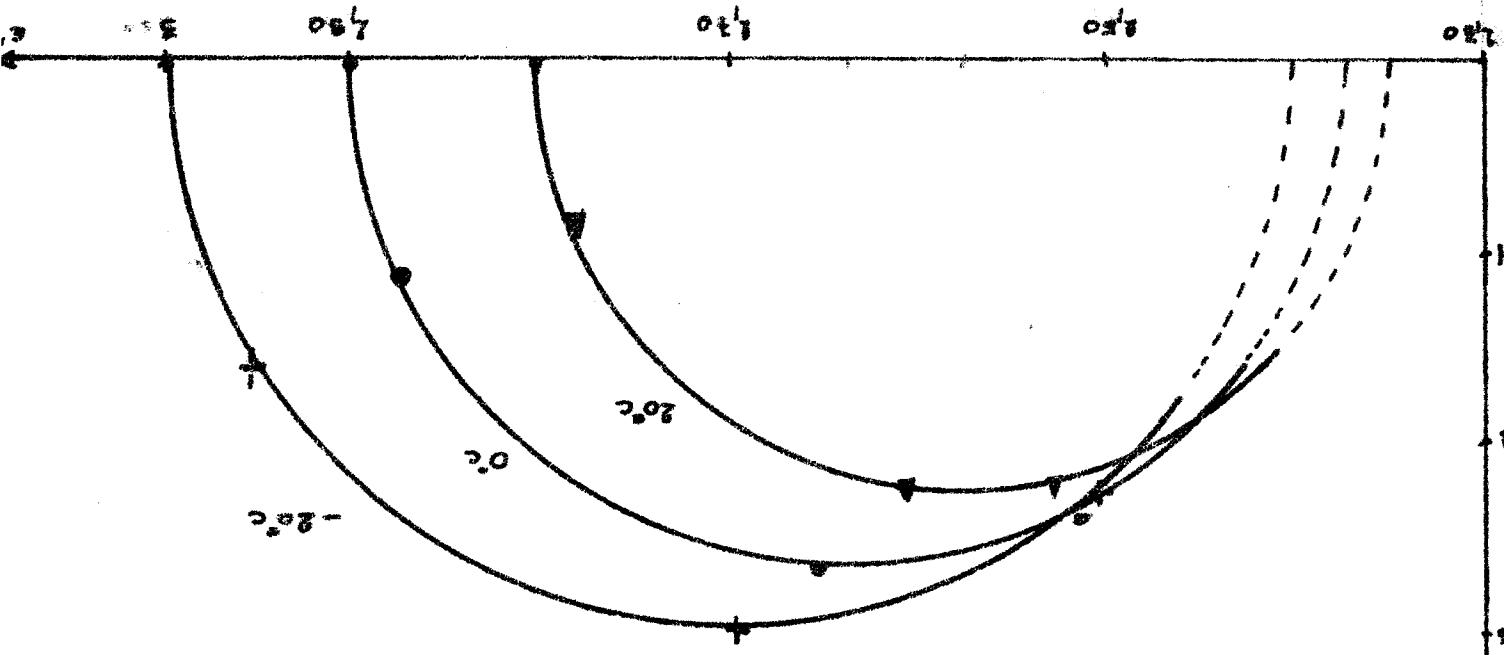
Les résultats expérimentaux dont les principales caractéristiques sont rassemblées dans le tableau I, peuvent être présentés sous différentes formes :

- diagramme de Cole et Cole $\epsilon'' = f(\epsilon')$
- coefficient d'absorption $\alpha = f(\omega)$
- fonction de corrélation

Nous donnons sur les figures 5 et 6 les résultats relatifs à une solution à 20% molaire de $\text{CH}_3\text{I}/\text{CCl}_4$ aux températures de -20°C , 0°C , 20°C .

CH₂I/CCl₄ 20% fig 5

diagrammes de Cole et Cole



curves $\alpha = f(\epsilon')$

— $T = 20^\circ\text{C}$
 - - - $T = 0^\circ\text{C}$
 - - - $T = -20^\circ\text{C}$

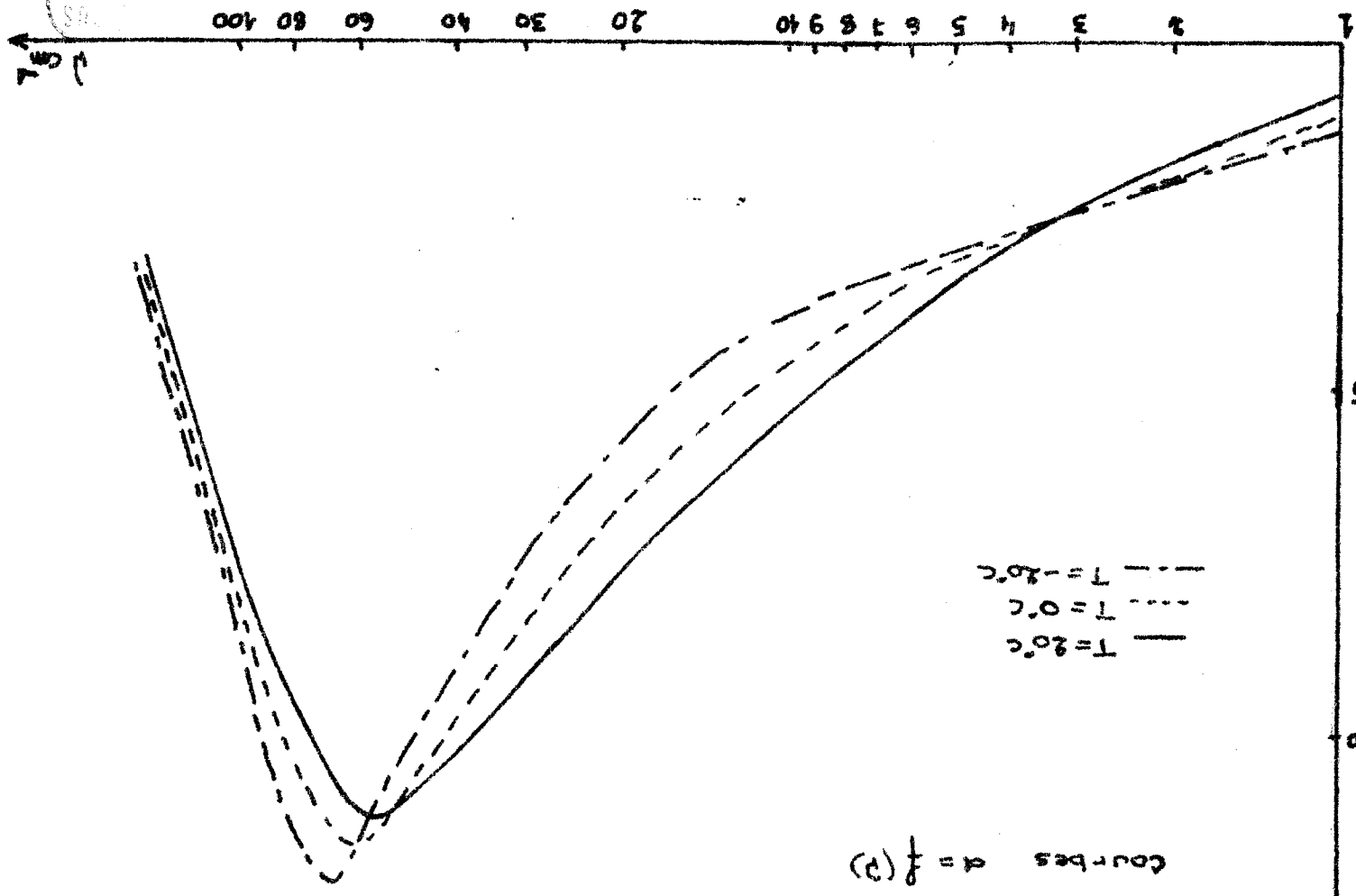


fig 6

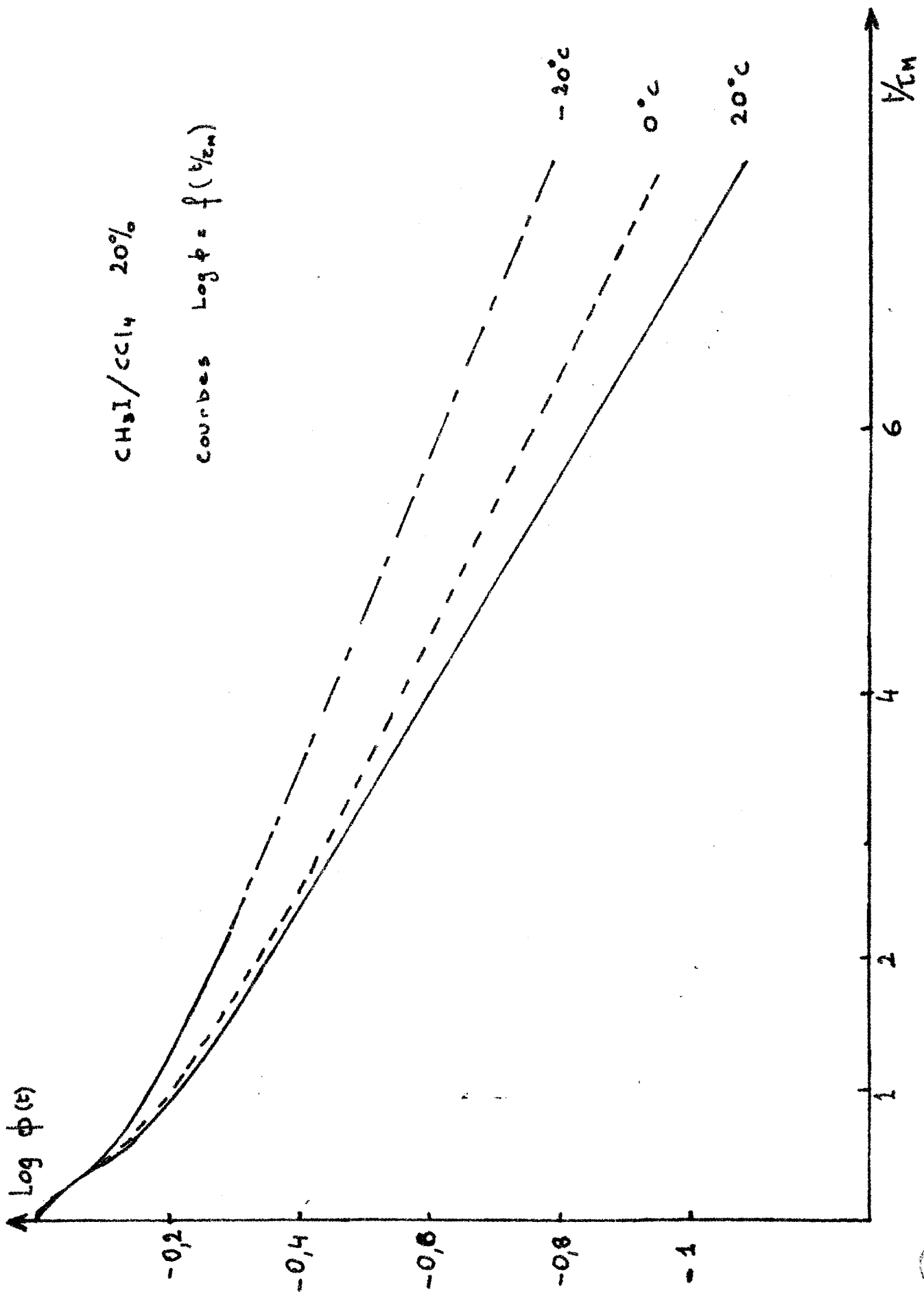


TABLEAU I

	T °C	F (GH _Z ^C)	F _M (GH _Z ^M)	τ ₁ /τ _M	F GH _Z ^O	ω _O /ω _M	α _{MD}	θ ₀ (rd)	p
CH ₃ I/ CCl ₄ 20%	30	57	435	7,65	1680	3,86	3,34	0,815	0,251
	20	51	428	8,35	1710	4	3,12	0,785	0,242
	10	46	420,5	9,15	1750	4,16	3,05	0,755	0,233
	0	41	413	10	1800	4,36	2,84	0,72	0,225
	-20	33	400	12,1	1950	4,87	2,69	0,645	0,21
CH ₃ I PUR	20	40	428	10,7	1820	4,2	21,8	0,75	0,205
CH ₃ I/Hex 20%	20	70	428	6,1	1170	2,73	4,2	1,15	0,24

Les résultats expérimentaux nous permettent d'obtenir, pour chaque solution étudiée, les paramètres théoriques p et θ₀ (reportés dans le tableau I) et il est alors possible de comparer les résultats théoriques et expérimentaux.

II-2. COMPARAISON

Les valeurs de p et θ₀ étant déterminées, il est possible, comme nous l'avons vu au chapitre I, de calculer la fonction de corrélation théorique φ(t)

et d'en déduire par intégration numérique le spectre d'absorption théorique $\alpha(\omega)$.

La comparaison entre théorie et expérience est alors possible à la fois sur la fonction de corrélation et sur le spectre d'absorption.

II.2.1. *Fonction de corrélation*

Les fonctions de corrélation théorique et expérimentale sont représentées sur la figure 7 pour CH_3I pur et une solution à 20% dans le tétrachlorure de carbone à la température de 20°C.

Nous pouvons remarquer que l'accord est satisfaisant aux temps longs. Par contre, aux temps courts les valeurs théoriques oscillent autour de la courbe expérimentale.

II.2.2. *Spectre d'absorption*

Les spectres d'absorption α en fonction de la fréquence (en cm^{-1}) sont représentés sur la figure 8. Sur ces courbes les valeurs de α ont été normalisées par rapport à la valeur maximum du coefficient d'absorption prévu par la théorie de DEBYE. α_{MD}

La concordance entre courbe théorique et expérimentale est bonne en gamme hertzienne et l'aspect général du spectre est du même type aux fréquences supérieures. On remarque en effet dans les deux cas aussi bien sur les courbes théoriques qu'expérimentales une absorption supérieure à celle prévue par la théorie de DEBYE pour les fréquences intermédiaires et une décroissance rapide du coefficient d'absorption aux fréquences élevées.

Les maxima des courbes théoriques et expérimentales sont obtenus pour la même fréquence.

Néanmoins, la courbe théorique est beaucoup plus aigüe que la courbe expérimentale.

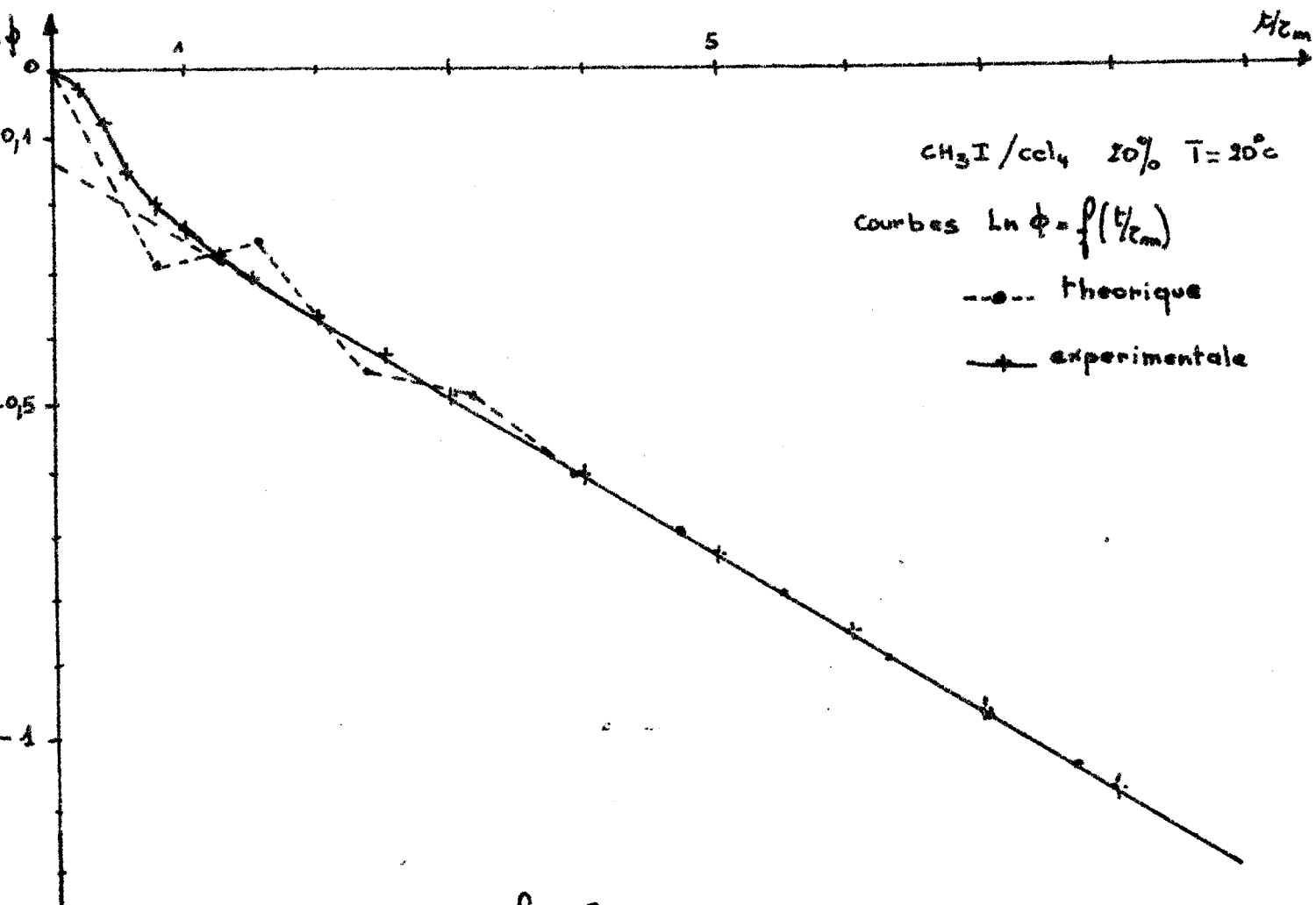
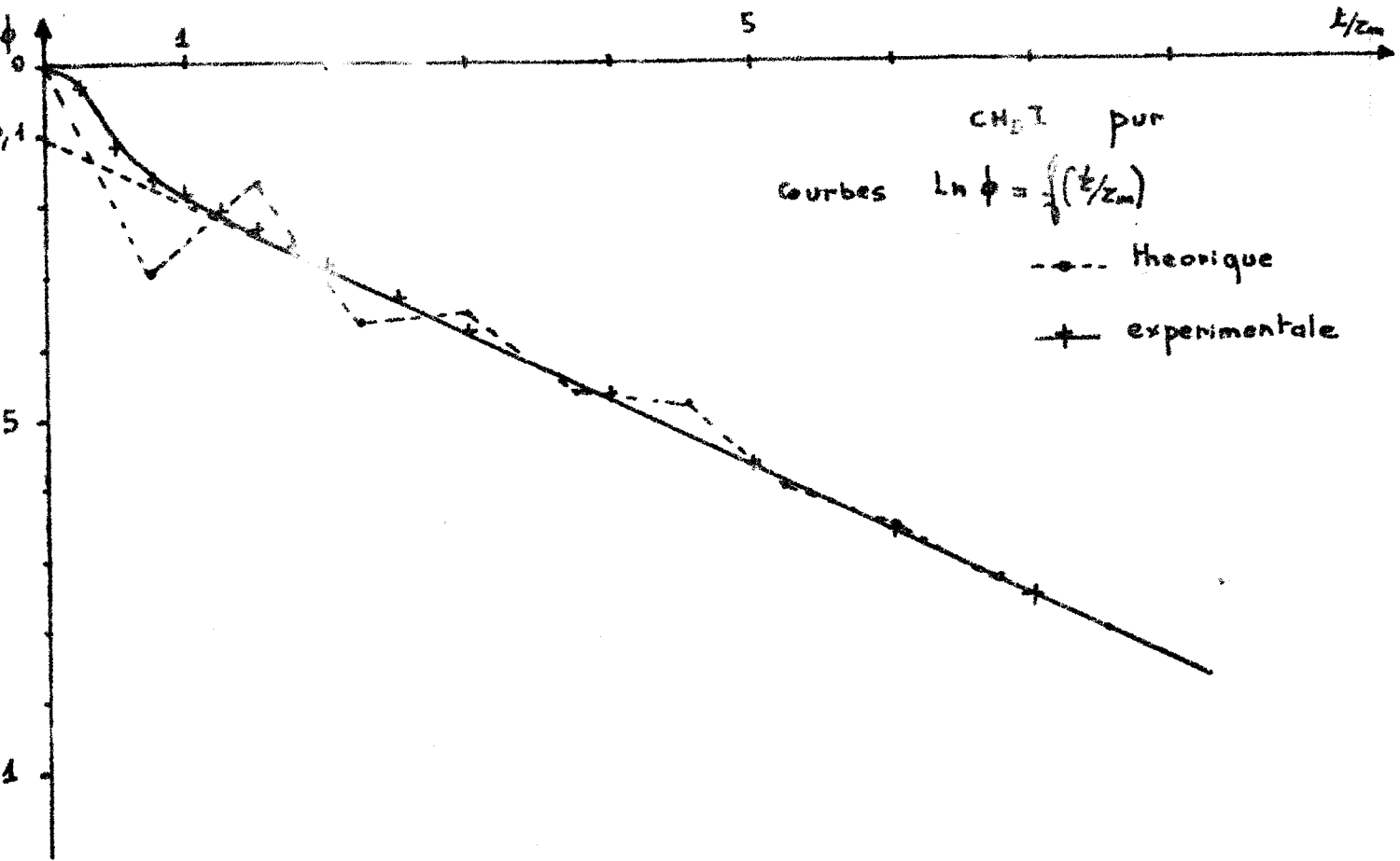
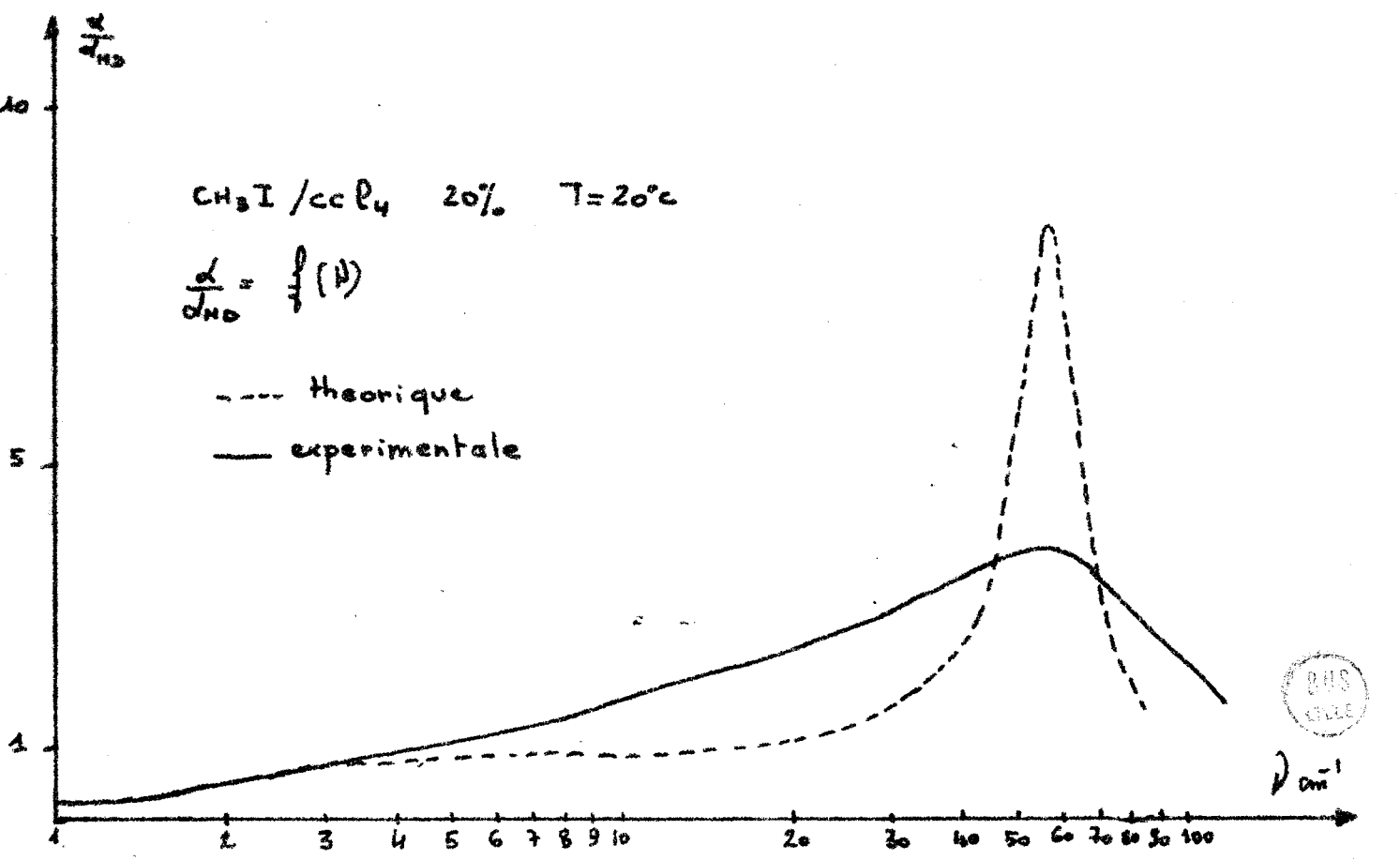
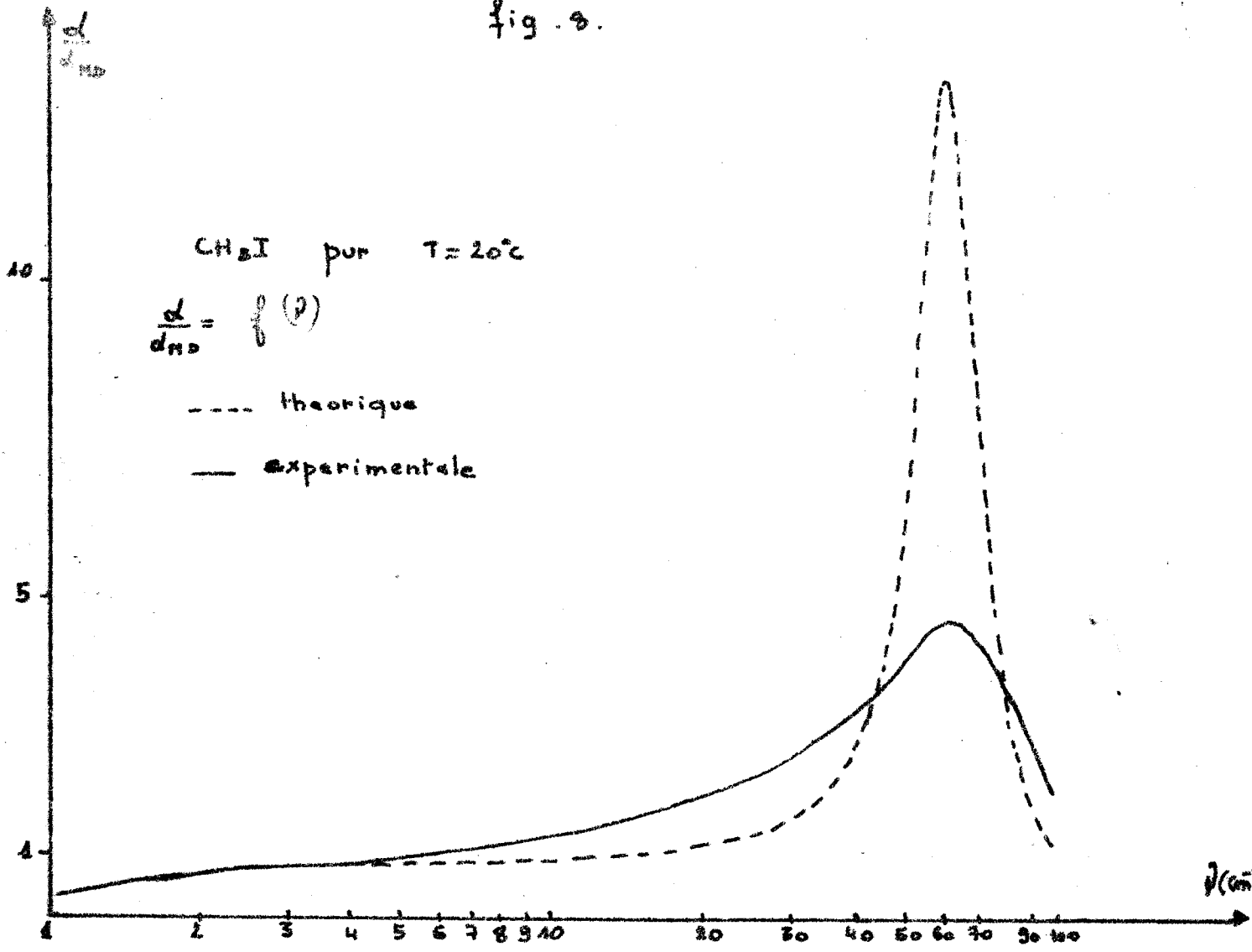


fig 7



fig. 8.



Ce résultat était prévisible, comme nous l'avons remarqué au chapitre I notre modèle est trop sélectif puisque, la rotation s'effectuant à vitesse constante par "pas" constants, il ne considère qu'une fréquence unique de libration.

II.3. CONCLUSIONS

La comparaison des résultats théoriques et expérimentaux nous a confirmé les insuffisances que nous avons signalées à priori.

Cependant, l'accord est assez satisfaisant pour nous permettre de conclure que le modèle constitue une bonne approche physique et qu'il sera intéressant d'essayer de l'améliorer.

L'examen du spectre d'absorption nous permet de formuler l'idée qui devra nous guider dans notre étude future : le spectre théorique étant trop étroit, l'hypothèse d'une fréquence de libration unique est erronée. Il conviendrait alors de considérer une distribution de fréquence de libration centrée sur la fréquence du maximum d'absorption.

Cette distribution, qui devra contribuer à l'élargissement du spectre, pourra être obtenue de plusieurs manières : soit en distribuant le pas θ_0 , soit en distribuant la vitesse angulaire de rotation.

Il pourra être intéressant dans ce cas de faire une étude préalable de la fonction de corrélation de la vitesse angulaire $\psi(t)$.

En effet, dans notre modèle, cette fonction de corrélation peut être exprimée de façon très simple : $\psi(t_n) = (2p - 1)^n$ et il devrait être possible de voir plus aisément sur cette fonction les effets d'une distribution de vitesse.

Néanmoins, il semble difficile, à priori, d'obtenir de cette façon une expression analytique de la fonction de corrélation microscopique du moment dipolaire et nous serons peut être amené à reformuler le problème de façon différente.

C O N C L U S I O N

--oooOooo--

L'étude de l'absorption dipolaire de l'iodure de méthyle dans un solvant non polaire nous a permis de vérifier que le modèle de diffusion orientationnelle que nous avons décrit constitue une bonne approche physique pour l'étude des mouvements moléculaires à l'état liquide.

Aussi, il paraît intéressant d'essayer de lui apporter des améliorations. C'est ce que nous nous proposons de faire dans un travail ultérieur.

§§§§

BIBLIOGRAPHIE

--oooOooo--

- {1} DEBYE "Polar Molecules" DOVER Publication. NEW YORK 1929
- {2} W.A. STEELE J. Chem Phys. 1963. 38-24-11
- {3} Y. LEROY Thèse Doctorat d'Etat LILLE 1967
- {4} P. DESPLANQUES, E. CONSTANT C.R. Ac. Sc. Paris (1972) B 274-611
- {5} R.G. GORDON J. Chem. Phys. 1966. 44-1830
F. BLIOT, E. CONSTANT, C. ABBAR Mol. Phys. (à paraître)
- {6} R. FAUQUEMBERGUE Thèse 3ème cycle LILLE 1968
- {7} P. DESCHEERDER D.E.A. LILLE 1971
- {8} HANDBOOK OF CHEMISTRY and PHYSICS (51ème édition)

