

50376  
1972  
41

50376  
1972  
41

**UNIVERSITE DES SCIENCES  
ET TECHNIQUES DE LILLE**

**THESE DE 3<sup>e</sup> CYCLE**

**Physique Moléculaire**

**ETUDE A PARTIR DES SPECTRES DE  
DIFFUSION RAMAN DE LA DYNAMIQUE  
DE QUELQUES MOLECULES TOUPIES  
SYMETRIQUES EN PHASE LIQUIDE**



**Membres du jury: MM. R.WERTHEIMER, Président**  
**M.DELHAYE, Rapporteur**  
**Y.LEROY, Examineur**  
**S.BRATOS, Invité**

**Présentée à Lille le 7 mars 1972**

**par**

**MONIQUE CONSTANT-FLODROPS**  
**Maitre es Sciences**

UNIVERSITE DES SCIENCES  
ET TECHNIQUES DE LILLE.

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, FAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. ANGRAND Jean Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	I.U.T. Lille
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BIAYS Pierre	Géographie et aménagement Spatial
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEDECKER Paul	Mathématiques
M. DEFRETIN René	Biologie Animale - Directeur de l'Institut de Biologie Maritime de Wimereux
M. DELATRE Charles	Géologie Générale

M. DURCHON Maurice	Biologie Animale
M. FLATRES Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GEHU Jean Marie	Institut Agricole
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUREL Joseph	Chimie Minérale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	I.U.T. Lille
Mme SCHWARTZ Marie Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

#### PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
M. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Biologie Végétale
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. PRUDHOMME Rémy	Sciences Economiques et Sociales
M. SAVARD Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Biologie Animale
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean Michel	Géologie et Minéralogie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. LOMBARD Jacques	Sciences Economiques et Sociales
M <sup>lle</sup> MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
M. PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés des fonctions)

M. ADAM Michel	Sciences Economiques et Sociales
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques et Sociales
M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BONNEMAIN Jean Louis	Biologie Végétale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Bethune
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Calcul Numérique
M. CHOQUET Marcel	I.U.T. Lille
M. CORDONNIER Vincent	Calcul Numérique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean Paul	Electrotechnique
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. ESCAIG Bertrand	Physique
M <sup>me</sup> EVRARD Micheline	I.U.T. Lille
M. FAIDHERBE Jacques	Biologie Animale
M. FONTAINE Jacques	I.U.T. Lille

M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie et Aménagement Spatial
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sciences Economiques et Sociales
M. COUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRANELLE	Sciences Economiques et Sociales
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	Calcul Numérique
M. JOLY Robert	Biologie (Amiens)
M. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
M <sup>le</sup> KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVACNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M <sup>le</sup> LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M <sup>me</sup> LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	I.U.T. Lille
M. LHENAFF René	Géographie et Aménagement Spatial
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MAES Serge	Physique
M <sup>me</sup> MAILLET Monique	Sciences Economiques et Sociales
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MALAUSSENA Jean Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Sciences Appliquées
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. MUSSCHE Guy	Sciences Economiques et Sociales

M. NICOLE Jacques	E.N.S.C.L.
M. OUZIAUX Roger	Sciences Appliquées
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mécanique des Fluides
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY Ladislas	Radioélectricité
Mme RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
M. ROUSSEAU Jean Paul	Physiologie Animale
M. ROYNETTE Bernard	Mathématiques
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Bethune
M. SIMON Michel	Sciences Economiques et Sociales
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie et Aménagement Spatial
M. THOMAS Daniel	Chimie Minérale Appliquée
M. TOULOTTE Jean Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Sciences Appliquées
M. VILETTE Michel	I.U.T. Bethune
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques.

A MES PARENTS

A MON MARI

A MES ENFANTS

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de spectrométrie Raman de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur DELHAYE. Je tiens à lui exprimer ma plus profonde gratitude pour m'avoir accueillie dans ce laboratoire au sein duquel j'ai pu m'initier à la recherche en bénéficiant de ses conseils et suggestions.

Je remercie Monsieur le Professeur WERTHEIMER pour la formation scientifique qu'il m'a inculquée. Il a bien voulu me faire l'honneur de présider mon Jury et je lui en suis très reconnaissante.

Monsieur le Professeur BRATOS a accepté de faire partie de mon Jury. Les travaux de son laboratoire ont inspiré une grande partie de mes recherches et je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude.

Monsieur le Professeur LEROY m'a fait le plaisir de juger ce travail. Je l'en remercie vivement.

Mes recherches ont été effectuées en étroite Collaboration avec Monsieur FAUQUEMBERGUE qui a mis au point les programmes numériques nécessaires à l'exploitation de mes résultats expérimentaux. J'ai eu avec lui de longues et fructueuses discussions et je lui en suis très reconnaissante.

J'ai bénéficié de l'aide sympathique de tous les membres du laboratoire de Spectrométrie Raman et du Centre de Recherche sur les propriétés hyperfréquences des milieux condensés. A tous, j'adresse ici mes remerciements les plus chaleureux.

Enfin je remercie Madame BLONDEL qui a dactylographié ce manuscrit, ainsi que l'ensemble du personnel administratif et technique du laboratoire de Spectrométrie Raman qui a contribué à la réalisation de ce travail.



# P L A N

--oooOooo--

## INTRODUCTION

### I. SPECTROMETRIE RAMAN ET MOUVEMENTS MOLECULAIRES

- 1.1. Principe et relation de base
- 1.2. Théorie de Maréchal et Bratos

### II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

- 2.1. Description sommaire de l'appareillage
- 2.2. Détermination du spectre
- 2.3. Fonctions d'appareil

### III. JUSTIFICATION DES MOLECULES ETUDIEES ; PREMIERE DISCUSSION DES RESULTATS OBTENUS

### IV. PREMIERE EXPLOITATION ET INTERPRETATION DE NOS RESULTATS EXPERIMENTAUX

- 4.1. Méthode générale utilisée
- 4.2. Méthode simplifiée

### V. INTERPRETATION COMPLETE DE NOS RESULTATS EXPERIMENTAUX

- 5.1. Introduction
- 5.2. Etude des mouvements orientationnels
  - 5.2.1. Les faits expérimentaux
  - 5.2.2. Interprétation des résultats obtenus
- 5.3. Etude de la relaxation des états vibrationnels
  - 5.3.1. Les faits expérimentaux
  - 5.3.2. Interprétation des résultats

### VI. COMPARAISON AVEC LES RESULTATS OBTENUS PAR D'AUTRES METHODES SPECTROSCOPIQUES

- 6.1. Spectre de diffusion basse fréquence
- 6.2. Comparaison avec les résultats obtenus à partir des spectres d'absorption dipolaire

- 6.2.1. *Rappels sur la théorie de l'absorption dipolaire*
- 6.2.2. *Comparaison directe des spectres d'absorption et de diffusion*
- 6.2.3. *Comparaison des temps de corrélation des fonctions orientationnelles obtenues par spectroscopie d'absorption et de diffusion*
- 6.2.4. *Comparaison des fonctions orientationnelles*
- 6.2.5. *Conclusion*

## CONCLUSION

## NOTATIONS

---

A	Potentiel anisotrope en phase liquide
c	vitesse de la lumière
C	constante
E	champ électrique appliqué à l'échantillon
H	hamiltonien d'interaction
I	Moment d'inertie transversal
I'	Moment d'inertie longitudinal
$I_D$	Intensité de la lumière diffusée
$I_{pol}$	Intensité de la composante polarisée de la raie de vibration
$I_{dep}$	Intensité de la composante dépolarisée de la raie de vibration
I	Intensité de la lumière diffusée mesurée lorsque $\vec{\epsilon}_I$ est perpendiculaire au plan de diffusion
i	intensité de la lumière diffusée, mesurée lorsque $\vec{\epsilon}_I$ est dans le plan de diffusion
k	constante de Boltzman
$\vec{M}$	Moment électrique macroscopique de l'échantillon
$\dot{\vec{M}}$	dérivée seconde par rapport au temps de $\vec{M}(t)$
N	Moment des forces agissant sur les molécules
T	température absolue de l'échantillon
$\vec{u}(t)$	vecteur unitaire repérant la direction de l'axe de symétrie d'ordre supérieur à 2 des molécules toupies symétriques étudiées
$\vec{\alpha}$	tenseur polarisabilité de la molécule
$\alpha_{\perp}$	polarisabilité suivant une direction perpendiculaire à $\vec{u}$
$\alpha_{//}$	polarisabilité suivant l'axe $\vec{u}$
{ $\alpha(t)$ , $\alpha^H(t)$ $\Delta\alpha_v^2$	partie isotrope du tenseur de polarisabilité $\vec{\alpha}$ est égal à la probabilité de transition : $ \langle 0   \alpha^H(0)   1 \rangle ^2$
$\alpha(\omega)$	coefficient d'atténuation
{ $\beta(t)$ $\beta^H(t)$ $\Delta\beta_v^2$	partie anisotrope du tenseur de polarisabilité $\vec{\alpha}$ est égal à la probabilité de transition $ \langle 0   \beta^H(0)   1 \rangle ^2$

$\vec{\epsilon}_I, \vec{\epsilon}_D$	vecteurs unitaires parallèles respectivement aux champs électriques incident et diffusé
$\epsilon^*$	permittivité complexe
$\phi_{vi}, \phi_{va}$	Fonctions de corrélation caractérisant la relaxation vibrationnelle
$\phi_v$	
$\phi_{1R}$	fonction de corrélation orientationnelle déterminée par l'absorption dipolaire
$\phi_{2R}$	fonction orientationnelle déterminée par la spectroscopie Raman
$\vec{\mu}$	moment électrique moléculaire
$\vec{\mu}_0$	moment électrique permanent de la molécule
$\vec{\mu}_{ind}$	moment électrique indirect de la molécule
$\vec{\mu}_v$	moment électrique lié aux mouvements de vibration interne de la molécule
$\nu$	fréquence exprimée en Hertz
$\bar{\nu}$	fréquence exprimée en $\text{cm}^{-1}$
$\Delta\nu_I \frac{1}{2}$	demi-largeur de la composante I de la raie de vibration
$\Delta\nu_i \frac{1}{2}$	demi largeur de la composante i de la raie de vibration
$\Delta\nu_{Ipol} \frac{1}{2}$	demi largeur réelle de la composante I pol
$\Delta\nu_{Idép} \frac{1}{2}$	demi largeur réelle de la composante I dép
$\Delta\nu_A \frac{1}{2}$	demi largeur de la fonction d'appareil
$\Delta\nu_{(Ipol)} \frac{1}{2}, \Delta\nu_{(Idép)} \frac{1}{2}, \Delta\nu_{Im} \frac{1}{2}, \Delta\nu_{im} \frac{1}{2}$	: demi largeurs mesurées expérimentalement
$\rho_0$	matrice densité pour tous les degrés de liberté du système
$\rho_v$	matrice densité concernant les états vibrationnels de la molécule
$\tau_{1R}$	temps de corrélation de la fonction $\phi_{1R}$
$\tau_{2R}$	temps de corrélation de la fonction $\phi_{2R}$
$\tau_v$	temps de corrélation de la relaxation vibrationnelle
$\tau_{\Omega R}$	temps de corrélation de $\langle \vec{\Omega}_R(0) \cdot \vec{\Omega}_R(t) \rangle$
$\tau_{\Omega V}$	temps de corrélation de $\langle \Omega_v(0) \cdot \Omega_v(t) \rangle$
$\omega_0$	pulsation du champ électrique appliqué
$\omega_D$	pulsation de la lumière diffusée
$\omega'$	est égal à $\omega_0 - \omega_D$

$\omega$	pulsation reperée par rapport à la fréquence moyenne de la transition
$\omega_1$	pulsation de la libration
$\omega_{v0}$	pulsation de la transition $\rightarrow 1$ correspondant à la molécule libre
$\omega_v$	fréquence de vibration moyenne des N molécules actives
$\Delta\omega_v$	variation de la fréquence de transition sous l'influence du solvant
$\overline{\Delta\omega_v}$	valeur moyenne de $\Delta\omega_v$
$\vec{\Omega}_r$	vecteur vitesse rotation perpendiculaire à $\vec{u}$
$\Omega_R$	vitesse quadratique moyenne de rotation perpendiculaire au moment dipolaire
$\Omega_v$	déviatiion instantanée de la fréquence de la transition vibrationnelle par rapport à sa valeur moyenne
$\Omega_v^2$	est égal à $\Omega_v^2$

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

--oooOooo--

Les théories sur l'état liquide sont actuellement beaucoup moins développées que celles concernant les autres états de la matière. En effet, dans le cas des phases solide et gazeuse le problème à  $N$  corps peut être traité de façon approfondie à cause du caractère ordonné de la structure dans le premier cas et complètement désordonné dans le dernier cas. Pour l'état liquide, au contraire, d'une part la définition de la structure n'est pas immédiate, d'autre part cette structure est modifiée à tous les instants en raison des mouvements moléculaires dont les caractéristiques, en phase liquide, sont encore très mal connues.

Depuis quelques années, toutefois, de nombreuses méthodes expérimentales ont été proposées pour résoudre le problème de la détermination des mouvements moléculaires dans les liquides : Résonance magnétique nucléaire, Diffusion des neutrons lents, Diffraction X, Absorption hertzienne, Infrarouge et Diffusion Raman. Cependant, les résultats obtenus sont encore fragmentaires et la comparaison entre les données provenant de méthodes différentes est difficile ; les informations fournies ne sont pas forcément équivalentes et ne permettent pas toujours de séparer d'une part les mouvements orientationnels et translationnels d'une molécule, et, d'autre part, les mouvements collectifs des mouvements individuels. Dans ces conditions, si l'on veut obtenir des renseignements précis et quantitatifs il paraît nécessaire d'utiliser simultanément plusieurs méthodes et de choisir les méthodes donnant le maximum d'informations.

Dans cette perspective, la spectrométrie de diffusion paraît particulièrement intéressante pour les informations multiples qu'elle fournit. Il est en effet possible d'obtenir l'intensité diffusée par le liquide étudié, non seulement dans le domaine des fréquences de vibration interne des molécules, mais également dans le domaine des fréquences de rotation. Par ailleurs la polarisation de la lumière diffusée peut apporter une information supplémentaire, qui nous le verrons, est essentielle.

Ces considérations nous ont conduit à utiliser comme méthode d'étude, la spectroscopie Raman, qui, depuis l'avènement du laser a progressé considérablement sur le plan des techniques. Dans un travail récent nous avons proposé une méthode d'étude expérimentale {1} {2} des mouvements moléculaires, à partir de la spectroscopie de diffusion. Depuis lors, Maréchal et Bratos {3} {4} ont élaboré la théorie permettant le calcul des mouvements moléculaires. Nous nous proposons, au cours de ce travail, d'une part de vérifier expérimentalement cette théorie, d'autre part de montrer sur quelques exemples limités aux molécules toupies symétriques constituant un liquide pur, ou une solution, que la spectroscopie Raman constitue une méthode de choix d'étude des mouvements moléculaires en phase liquide.

Dans une première partie, à la lumière de la théorie développée par Bratos, nous étudions les informations que peut apporter la spectroscopie Raman. Nous montrons, comment, dans le domaine des vibrations internes des molécules on peut séparer les effets liés aux mouvements orientationnels des molécules de ceux liés à la perturbation de ses mouvements vibrationnels sous l'effet des interactions moléculaires (relaxation vibrationnelle).

Nous décrivons ensuite dans une seconde partie les méthodes expérimentales que nous avons utilisées et les précautions qu'il faut prendre pour obtenir les spectres polarisés et dépolarisés de façon suffisamment précise pour qu'ils puissent être exploités. Après avoir justifié ensuite le choix des molécules et des vibrations internes étudiées nous décrivons les résultats expérimentaux et nous entreprenons une première discussion.

La troisième partie est consacrée à l'exploitation de nos résultats expérimentaux et à leur interprétation en terme de dynamique moléculaire. Nous proposons tout d'abord une méthode basée sur des hypothèses très simplificatrices qui permet d'obtenir aisément les temps de corrélation traduisant les orientations et les mouvements de vibrations internes au sein de la substance. Nous utilisons ensuite une méthode plus élaborée qui permet l'obtention des fonctions orientationnelles et vibrationnelles en phase liquide. Nous discutons alors les résultats obtenus et nous étudions l'influence du solvant et de la température. Nous proposons enfin une interprétation des résultats obtenus et nous montrons comment, à partir des fonctions orientationnelles et vibrationnelles il est possible d'obtenir des renseignements sur les caractéristiques stochastiques des potentiels d'interactions existant au sein du liquide.

Enfin dans une dernière partie, il nous a paru intéressant, étant donné la nouveauté de cette méthode, de tester la validité de nos résultats en les comparant à ceux donnés, d'une part, par les spectres de diffusion obtenus dans le domaine des fréquences de rotation des molécules et d'autre part, par les spectres hertziens et I.R. lointain. Nous utilisons dans ce dernier cas les résultats obtenus par M. Fauquembergue et ses collaborateurs dans le Centre de recherche sur les propriétés hyperfréquences des milieux condensés de Lille. Nous comparons tout d'abord directement les spectres, puis, les temps de corrélation caractéristiques des phénomènes, et enfin les fonctions de corrélation. Cette comparaison nous permet finalement de faire le point sur les différentes méthodes d'étude des mouvements moléculaires en phase liquide et de préciser ce que, parmi elles, peut apporter la spectrométrie Raman.



CHAPITRE I

SPECTROMETRIE RAMAN ET MOUVEMENTS MOLECULAIRES

1. Principe et relation de base

Le système microscopique qui nous intéresse est une molécule de type "toupie symétrique" en phase liquide. La direction de son axe de symétrie sera repérée par un vecteur unitaire  $\vec{u}$  qui par suite de l'agitation thermique sera une fonction aléatoire du temps. Nous nous proposons d'étudier expérimentalement les caractéristiques de cette fonction  $\vec{u}(t)$  sur un ensemble de N molécules de ce type, que nous appellerons "actives".\* en solution dans un solvant ou constituant un liquide pur.

Dans ce but, considérons une vibration interne de la molécule active, de coordonnée normale parallèle à  $\vec{u}$  et essayons d'étudier dans quelle mesure l'intensité diffusée par l'ensemble des molécules actives dépend, d'une part, de ce mouvement de vibration interne de la molécule et d'autre part de ses mouvements d'orientation.

Soit  $\vec{\epsilon}_I$  le vecteur unitaire parallèle au champ électrique  $\vec{E}_I(t)$  incident sur le liquide étudié. Ce champ va polariser les molécules actives qui, de par leur symétrie sont caractérisées par une polarisabilité  $\alpha$  suivant  $\vec{u}$  et une polarisabilité  $\alpha$  suivant une direction perpendiculaire à  $\vec{u}$ . Le tenseur de polarisabilité de la molécule n'est diagonal que si les axes moléculaires sont confondus avec ceux du laboratoire, définis par les directions du champ incident et du faisceau laser.

---

\* Nous appellerons actives les molécules dont on étudie les vibrations internes et qui, dans le domaine de fréquence étudié contribue à la majeure partie de l'intensité diffusée.

Dans le cas général  $\vec{\alpha}$  sera une fonction du temps dépendant de l'orientation de  $\vec{u}$  et du mouvement de vibration dans la mesure où la vibration est active, c'est à dire, où  $\vec{\alpha}$  dépend de la coordonnée normale de la vibration considérée. Le moment induit dans la substance pour une molécule active est donc :

$$\vec{\mu}(t) = \vec{\alpha} \vec{E}_I = \vec{\alpha} \vec{\epsilon}_I E(t) \quad (I.1)$$

Soit pour les N molécules actives soumises au même champ  $E(t)$ \* :

$$\vec{M}(t) = \sum_{i=1}^{i=N} \vec{\alpha}_i(t) \vec{\epsilon}_I E(t) \quad (I.2)$$

A ce moment induit va correspondre un dipôle oscillant qui va créer dans tout l'espace un champ électrique diffusé dont les caractéristiques stochastiques sont déterminées à grande distance par  $\vec{M}(t)$  dont le module est alors proportionnel au champ électrique diffusé. Si  $\vec{\epsilon}_D$  est la direction de polarisation suivant laquelle on observe l'intensité diffusée, le moment induit qui nous intéresse est la projection de  $\vec{M}(t)$  sur  $\vec{\epsilon}_D$  soit :

$$M_D(t) = \sum_{i=1}^{i=N} \vec{\epsilon}_D \cdot \vec{\alpha}_i(t) \vec{\epsilon}_I E(t) \quad (I.3)$$

Les caractéristiques spectrales du champ électrique diffusé  $E_D(t)$  de polarisation parallèle à  $\vec{\epsilon}_D$  dépendent directement de  $M_D(t)$  ; l'intensité diffusée correspondante  $I_D(\omega_D)$  à la pulsation  $\omega_D$  est à un coefficient près l'intensité spectrale de la fonction aléatoire représentant le champ électrique diffusé ou  $M_D(t)$ . On peut l'obtenir directement à partir de la fonction d'autocorrélation de  $M_D(t)$ . Le théorème de Wiener - Kintchine permet en effet le calcul de l'intensité spectrale d'une fonction aléatoire à partir de sa fonction d'autocorrélation ; on a donc :

$$I_D(\omega_D) = C \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \ddot{M}_D(0) \cdot \ddot{M}_D(t) \rangle e^{i\omega_D t} dt \quad (I.4)$$

ou :

$$I_D(\omega_D) = C\omega_D^4 \int_{-\infty}^{+\infty} \langle M_D(0) \cdot M_D(t) \rangle e^{i\omega_D t} dt \quad (I.5)$$

---

\* Il faut considérer ici un volume diffusant plus petit que la longueur d'onde de la lumière incidente

soit, en considérant un champ électrique incident monochromatique  $E(t) = \text{Re} [e^{-i\omega_0 t}]$  et en repérant les pulsations par rapport à la pulsation  $\omega_0$  du champ incident ( $\omega' = \omega_D - \omega_0$ ) :

$$I(\omega') = C\omega_D^4 \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \sum_{i=1}^N (\vec{\epsilon}_D \cdot \vec{\alpha}_i(t) \vec{\epsilon}_I) \sum_{i=1}^N (\vec{\epsilon}_D \cdot \vec{\alpha}_i(0) \vec{\epsilon}_I) \right\rangle e^{i\omega' t} dt \quad (I.6)$$

soit dans le cas où la corrélation entre les fluctuations du tenseur de polarisabilité des différentes molécules peut être négligée et pour  $\omega' \neq 0$ \*

$$I(\omega') = C\omega_D^4 N \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle (\vec{\epsilon}_D \cdot \vec{\alpha}(t) \vec{\epsilon}_I) (\vec{\epsilon}_D \cdot \vec{\alpha}(0) \vec{\epsilon}_I) \right\rangle e^{i\omega' t} dt \quad (I.7)$$

On retrouve la formule donnée par Gordon {5} à partir des travaux de Placzek {6} La relation (I.7) est valable en mécanique classique et quantique {5} . Néanmoins, dans le cas considéré les mouvements de vibration sont évidemment quantifiés et il faut utiliser la formule (I.7) sous sa forme quantique soit :

$$I(\omega') = C\omega_D^4 N \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \text{tr } \rho_0 (\vec{\epsilon}_D \cdot \vec{\alpha}(t) \vec{\epsilon}_I) (\vec{\epsilon}_D \cdot \vec{\alpha}(0) \vec{\epsilon}_I) \right] e^{i\omega' t} dt \quad (I.8)$$

où  $\vec{\alpha}$  représente l'opérateur de Heisenberg pour  $\vec{\alpha}$  et  $\rho_0$  est la matrice densité correspondant à tous les états quantiques des N molécules actives.

## II. Théorie de Maréchal et Bratos

Il est cependant possible d'obtenir une expression plus utilisable en faisant avec Maréchal et Bratos les hypothèses fondamentales suivantes :

- a) - La rotation peut être traitée par la mécanique classique
- b) - La vibration et la rotation sont supposées indépendantes.

---

\* En conséquence nous ne considérerons désormais que les fluctuations des tenseurs de polarisabilité.

Etant donné l'importance de ces deux hypothèses il nous paraît intéressant d'essayer de les justifier dans le cas étudié ici, de molécules polyatomiques toupies symétriques en phase liquide. La première hypothèse est évidente, si l'on considère le moment d'inertie important des molécules étudiées dans ce travail. La constante de rotation est très faible, de l'ordre du  $\text{cm}^{-1}$ , les niveaux quantiques rotationnels correspondant à la molécule isolée sont donc très rapprochés. Des études expérimentales effectuées en absorption sur des molécules de ce type ont montré que dans ce cas, même à l'état gazeux, pour des pressions supérieures à quelques bars, l'aspect quantique de la rotation a complètement disparu<sup>{7}</sup> et l'on peut considérer qu'il en sera certainement de même à l'état liquide. La seconde hypothèse est sans doute plus approchée et de ce fait plus difficile à justifier. Il est en effet certain qu'il existe un couplage entre la vibration et la rotation. De nombreuses études théoriques et expérimentales ont montré que d'une part l'énergie des niveaux rotationnels dépend de l'état vibrationnel de la molécule {8} et que d'autre part l'énergie des niveaux quantiques de vibration dépend de son état rotationnel. Il faut cependant remarquer que ces effets sont extrêmement faibles, et pour les observer il faut étudier la molécule isolée, en phase gazeuse pour des pressions très faibles. Si l'on travaille en phase liquide, les interactions moléculaires vont se traduire par des effets beaucoup plus importants et les élargissements orientationnels et vibrationnels seront généralement très supérieurs au  $\text{cm}^{-1}$ . En conséquence, il semble donc peu probable, au moins pour le type de molécule étudiée où les vitesses de rotation sont peu élevées, que l'interaction vibration rotation puisse contribuer de façon appréciable à cet élargissement.

Si l'on admet donc ces deux hypothèses fondamentales, l'opération de moyenne impliquée par la relation (I.8) peut se décomposer de la façon suivante :

$$t_r \rho_o (\vec{\epsilon}_D \vec{\alpha}(t) \vec{\epsilon}_I) (\vec{\epsilon}_D \vec{\alpha}(o) \vec{\epsilon}_I) = \overline{t_r \rho_v (\vec{\epsilon}_D \vec{\alpha}(t) \vec{\epsilon}_I) (\vec{\epsilon}_D \vec{\alpha}(o) \vec{\epsilon}_I)}_e \quad (\text{I.9})$$

La matrice densité ne concerne plus ici que les états de vibration de la molécule et la barre indique l'opération de moyenne sur tous les autres degrés de liberté. Enfin il est commode d'utiliser le fait que l'on travaille sur un liquide qui est forcément isotrope et que l'on doit donc retrouver le même résultat quelque soit l'orientation de  $\vec{\epsilon}_I$  pourvu que  $\vec{\epsilon}_D$  garde une orientation relative constante. On peut donc faire une moyenne de l'expression (I.9) sur toutes les directions  $\vec{\epsilon}_I$  et  $\vec{\epsilon}_D$  correspondant à une même orientation relative constante,

c'est ce qu'indique le crochet  $\langle \rangle_{\epsilon}$ . On peut maintenant décomposer le tenseur  $\vec{\alpha}$  en une partie (proportionnelle à sa trace) invariante pour la rotation de  $\vec{u}$  et une partie liée à l'anisotropie de polarisabilité qui dépend directement de l'orientation de  $\vec{u}$ . La composante du tenseur de polarisabilité peut en effet s'écrire :

$$\alpha_{ij} = \frac{\alpha_{//} + 2\alpha_{\perp}}{3} \delta_{ij} + (\alpha_{//} - \alpha_{\perp}) \left[ u_i u_j - \frac{\delta_{ij}}{3} \right] \quad (I.10)$$

où  $u_i$  et  $u_j$  sont les composantes  $i$  et  $j$  du vecteur  $\vec{u}$  dans les axes du laboratoire. En portant cette expression dans la relation (I.9) nous pouvons décomposer l'intensité diffusée en une partie, que nous appellerons "polarisée" qui est indépendante de l'orientation de  $\vec{u}(t)$  et en une autre partie, nommée "dé-polarisée" qui dépend de l'orientation de la molécule. On obtient 3 :

$$I(\omega') = C\omega_D^4 \left\{ A \int_{-\infty}^{+\infty} \text{tr } \rho_V \frac{[\alpha_{//}(t) + 2\alpha_{\perp}(t)][\alpha_{//}(o) + 2\alpha_{\perp}(o)]}{9} e^{i\omega't} dt \right. \\ \left. + B \int_{-\infty}^{+\infty} \text{tr } \rho_V [\alpha_{//}(t) - \alpha_{\perp}(t)][\alpha_{//}(o) - \alpha_{\perp}(o)] \cdot \frac{3}{2} \left[ (\vec{u}(t) \cdot \vec{u}(o))^2 - \frac{1}{3} \right] e^{i\omega't} dt \right\} \quad (I.11)$$

Soit en posant :

$$\alpha(t) = \frac{\alpha_{//}(t) + 2\alpha_{\perp}(t)}{3} \quad (I.12)$$

$$\beta(t) = \alpha_{//}(t) - \alpha_{\perp}(t) \quad (I.13)$$

$$\Phi_{vi} = \text{tr } \rho_V \alpha(t) \cdot \alpha(o) \quad (I.14)$$

$$\Phi_{va} = \text{tr } \rho_V \beta(t) \cdot \beta(o) \quad (I.15)$$

$$\Phi_{2R} = \frac{3}{2} \left\{ (\vec{u}(t) \cdot \vec{u}(o))^2 - \frac{1}{3} \right\} \quad (I.16)$$

On trouve que :

$$I(\omega) = C\omega_D^4 \left\{ A \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_{vi} e^{i\omega't} dt + B \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_{va} \phi_{2R} e^{i\omega't} dt \right\} \quad (I.17)$$

Remarquons que dans le second terme de la relation (I.11) il a été possible de séparer la prise de moyenne car la vibration et la rotation sont indépendantes. Par ailleurs A et B sont deux coefficients bien déterminés qui dépendent de la géométrie du dispositif expérimental et résultent de la prise de moyenne dans tout l'espace (représentée par  $\langle \rangle_\epsilon$ ) des différents cosinus directeurs que forment les axes principaux du tenseur de polarisabilité avec  $\vec{\epsilon}_I$  et  $\vec{\epsilon}_D$ .

En pratique, nous verrons dans la deuxième partie que le faisceau incident est polarisé et le spectromètre qui analyse l'intensité diffusée dans une direction perpendiculaire au faisceau incident ne l'est pas. Dans ces conditions, si  $\vec{\epsilon}_I$  est perpendiculaire au plan de diffusion, l'intensité diffusée est notée I et les coefficients A et B sont respectivement égaux à  $1/2$  et à  $7/90$ . Si  $\vec{\epsilon}_I$  se trouve dans le plan de diffusion, l'intensité diffusée est notée i et les coefficients A et B sont respectivement égaux à 0 et  $1/15$ .

On a donc :

$$I = \frac{I}{2} \text{pol} + \frac{7}{90} I \text{dép} \quad (I.18)$$

$$i = \frac{1}{15} I \text{dép} \quad (I.19)$$

avec :

$$I_{\text{pol}} = C\omega_D^4 \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_{vi} e^{-i\omega't} dt \quad (I.20)$$

$$I_{\text{dép}} = C\omega_D^4 \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_{va} \phi_{2R} e^{-i\omega't} dt \quad (I.21)$$

Dans ces conditions à partir de la mesure de I et de i il est possible d'obtenir  $I_{\text{pol}}$  et  $I_{\text{dép}}$ .

On a :

$$I_{\text{pol}} = 2I - \frac{7}{3} i \quad (\text{I.22})$$

$$I_{\text{dép}} = 15 i \quad (\text{I.23})$$

et par transformation de Fourier, on peut calculer les fonctions  $\phi_{\text{vi}}$  et  $\phi_{\text{va}}$   $\phi_{2R}$  qui caractérisent le mouvement de vibration et d'orientation des molécules actives en phase liquide. Cependant les informations concernant les mouvements d'orientation caractérisés par la fonction  $\phi_{2R}$  ne peuvent être séparées de celles concernant le mouvement de vibration que dans la mesure où à partir de  $\phi_{\text{vi}}$  on peut déterminer  $\phi_{\text{va}}$ . Les deux fonctions  $\phi_{\text{va}}$  et  $\phi_{\text{vi}}$  décrivent l'évolution des combinaisons linéaires de  $\alpha_{\parallel}$  et  $\alpha_{\perp}$ . Ces grandeurs seront modulées en fonction du temps par la vibration interne de la molécule, et d'un point de vue classique, leurs évolutions temporelles seront à un coefficient près identiques, dans la mesure où elles dépendent linéairement des coordonnées normales de vibration. S'il en est ainsi il en sera de même pour  $\phi_{\text{vi}}$  et  $\phi_{\text{va}}$  qui seront donc proportionnelles.

D'un point de vue quantique il faut considérer  $\alpha_{\parallel}$  et  $\alpha_{\perp}$  ou  $\alpha^H$  et  $\beta^H$  comme deux opérateurs dans la représentation de Heisenberg, et Maréchal {3} a démontré que  $\phi_{\text{va}}$  et  $\phi_{\text{vi}}$  étaient données, pour la vibration étudiée, par les expressions suivantes :

$$\phi_{\text{vi}} = e^{-i\omega_{\text{vo}}t} \frac{\langle 0 | \alpha^H(0) | 1 \rangle^2}{\langle 0 | \alpha^H(0) | 1 \rangle^2} e^{-i \int_0^t \Delta\omega_{\text{v}}(t) dt} \quad (\text{I.24})$$

$$\phi_{\text{va}} = e^{-i\omega_{\text{vo}}t} \frac{\langle 0 | \beta^H(0) | 1 \rangle^2}{\langle 0 | \beta^H(0) | 1 \rangle^2} e^{-i \int_0^t \Delta\omega_{\text{v}}(t) dt} \quad (\text{I.25})$$

Dans la suite de notre travail, nous utiliserons plutôt les expressions équivalentes :

$$\phi_{\text{vi}} = e^{-i\omega_{\text{vo}}t} \cdot \frac{\Delta\alpha_{\text{v}}^2}{\Delta\alpha_{\text{v}}^2} \cdot e^{-i\Delta\omega_{\text{v}} \cdot t} e^{-i \int_0^t (\Delta\omega_{\text{v}}(t) - \overline{\Delta\omega_{\text{v}}}) dt} \quad (\text{I.26})$$

$$\phi_{\text{va}} = e^{-i\omega_{\text{vo}}t} \cdot \frac{\Delta\beta_{\text{v}}^2}{\Delta\beta_{\text{v}}^2} \cdot e^{-i\overline{\Delta\omega_{\text{v}}} \cdot t} e^{-i \int_0^t (\Delta\omega_{\text{v}}(t) - \overline{\Delta\omega_{\text{v}}}) dt} \quad (\text{I.27})$$

où  $\omega_{v0}$  correspond à la fréquence de la transition vibrationnelle  $0 \rightarrow 1$  de la molécule libre et  $\Delta\omega_v(t)$  est la variation de la fréquence de transition sous l'influence du solvant ( $\overline{\Delta\omega_v}$  étant la variation moyenne de fréquence). On voit que  $\phi_{vi}$  et  $\phi_{va}$  sont bien proportionnelles. Il faut cependant remarquer que ce résultat a été obtenu par Maréchal pour une molécule diatomique. Nous admettons qu'il est encore valable pour une molécule "toupie symétrique" à condition de considérer une vibration symétrique et de négliger les couplages entre cette vibration et les autres vibrations de la molécule. Par ailleurs, Maréchal dans son calcul a admis que, d'une part le mouvement brownien est lent par rapport à la vibration, et que d'autre part la température de l'expérience est telle que l'état vibrationnel fondamental est seul peuplé. Il considère enfin que les composantes de  $\vec{\alpha}(t)$  induites par l'entourage de la molécule active (solvant ou autres molécules actives) sont négligeables. Nous discuterons ultérieurement de la validité de ces différentes hypothèses qui, dans les cas étudiés ici, ne seront pas toujours parfaitement vérifiées. Nous admettrons néanmoins, en première approximation la proportionnalité de  $\phi_{va}$  et  $\phi_{vi}$  et nous noterons simplement  $\phi_v$  la fonction correspondante normalisée à l'origine soit :

$$\phi_v = e^{-i \int_0^t (\Delta\omega_v(t) - \overline{\Delta\omega_v}) dt} \quad (I.28)$$

Dans ces conditions on voit que, si l'on repère maintenant la pulsation du rayonnement diffusé par rapport à la fréquence de vibration moyenne des N molécules actives, soit  $\omega_v = \omega_{v0} + \overline{\Delta\omega_v}$  et en posant :  $\omega = \omega' - \omega_v$  on obtient :

$$I_{pol} = C\omega_D^4 \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta\alpha_v^2 \phi_v e^{-i\omega t} dt \quad (I.29)$$

et :

$$I_{dep} = C\omega_D^4 \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta\beta_v^2 \phi_v \phi_{2R} e^{-i\omega t} dt \quad (I.30)$$

A partir des composantes I et i de la lumière diffusée, il est ainsi possible de déterminer  $\phi_v$  et  $\phi_{2R}$  et d'étudier en phase liquide les caractéristiques stochastiques des mouvements d'orientation et de vibration. C'est le principe et la méthode de base que nous proposons d'utiliser dans ce travail.



Remarque :

L'expression (I.11) montre que l'on peut passer de la relation (I.6) à la relation (I.7) dans la mesure où  $\alpha_{//}(t)$  et  $\alpha_{\perp}(t)$  d'une molécule active ne sont pas corrélés avec les grandeurs correspondantes des molécules voisines. Pour que cette condition soit remplie, il suffit que les mouvements de vibration interne des différentes molécules actives ne soient pas en phase. Remarquons en particulier que la relation (I.7) reste valable même s'il y a une corrélation entre les orientations des différentes molécules actives. En effet, même dans ce cas les fluctuations des tenseurs polarisabilité des molécules actives ne sont pas corrélées puisque la non cohérence des mouvements de vibration constitue un facteur de décorrélation spatiale. Nous verrons que ceci constitue un avantage de la spectrométrie Raman par rapport à l'absorption dipolaire.

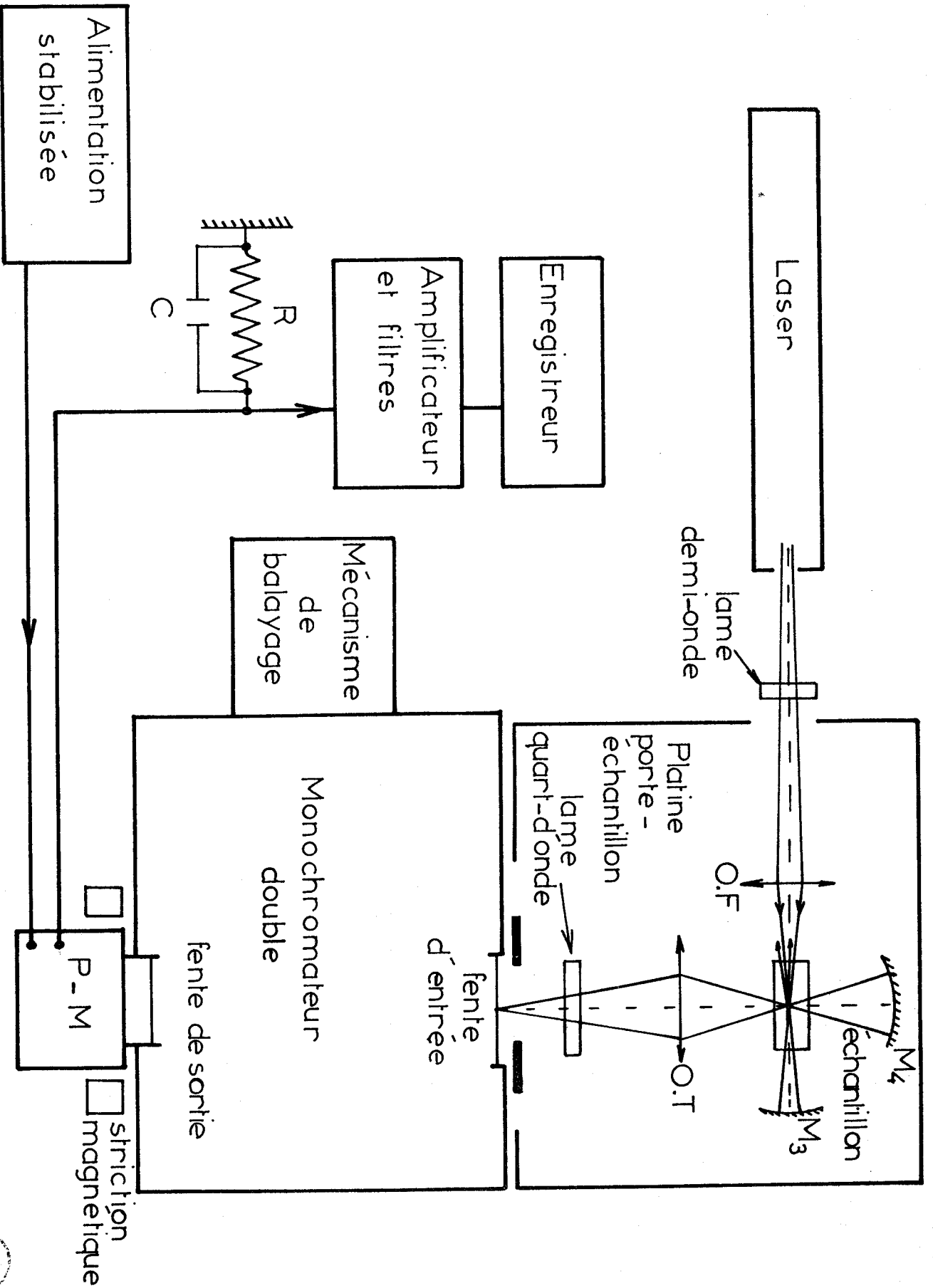


Fig:1

## CHAPITRE II

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES

#### I. Description sommaire de l'appareillage

Le schéma de principe d'une installation classique d'enregistrement photoélectrique de spectre Raman est rappelé Fig. 1. 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. Elle comporte ensuite d'une part un double monochromateur qui isole une bande étroite de longueur d'onde  $\Delta\lambda$  et d'autre part un dispositif de balayage mû par un moteur  $M_1$ , qui permet de modifier la longueur d'onde centrale de la bande transmise pour explorer successivement les divers éléments du spectre de diffusion. Le flux lumineux sortant du spectre est reçu par un photomultiplicateur qui engendre un signal électrique que l'on applique, après amplification, aux bornes d'un enregistreur.

#### 1. Source

Le but de notre travail est de faire des mesures quantitatives les plus précises possible. Il faut donc choisir un laser qui émet une radiation monochromatique intense puisque l'intensité de la lumière diffusée est proportionnelle à la densité d'énergie lumineuse dans l'échantillon. Le laser C R L model 52 à Argon dont la stabilité de l'intensité au moins à court terme est suffisante répond assez bien à ces conditions. En effet, la puissance délivrée par ce laser est de 2 watts sur l'ensemble de ses raies. Grâce à un dispositif comportant un "prisme intracavité" il est possible d'isoler une seule raie et nous avons effectué nos enregistrements avec la longueur d'onde 4880 Å, avec une puissance de 700 mW au niveau de l'échantillon.

Par ailleurs, il est souvent souhaitable de disposer d'une longueur d'onde la plus grande possible, pour augmenter la dispersion du monochromateur, tout en restant dans un domaine où la sensibilité du détecteur est suffisante. Le laser C R L model 52 à krypton, de puissance inférieure, mais donnant des longueurs d'onde plus grandes nous permet donc d'obtenir des spectres intenses avec une bonne résolution. Par exemple un sélecteur intracavité nous a permis de choisir la radiation 6471 Å et de travailler avec une puissance de 200 mW

au niveau de l'échantillon.

Un laser à Helium-Néon émettant la raie 6328 Å a aussi été employé. Ce laser, malgré sa bonne stabilité dans le temps, n'a été utilisé que pour l'étude des largeurs de raies. La puissance émise n'étant que de 80 mwatts au niveau de l'échantillon, il n'a jamais été choisi pour une étude quantitative des profils de raies. Nous comparons dans le chapitre III les différents résultats obtenus avec les trois lasers.

## 2. *Double monochromateur*

---

Nous avons utilisé un monochromateur double "Coderg" équipé de réseaux à 1800 traits/mm (au lieu de 1200 traits/mm du modèle classique) permettant ainsi des études à résolution plus grande. En pratique ces réseaux sont utilisés dans le premier ordre et possèdent un taux de lumière parasite très faible. Les fentes d'entrée et de sortie sont commutables et offrent un choix de 10 valeurs fixées de 0,2 à 20 cm<sup>-1</sup> pour 6400 Å.

## 3. *Détecteur, Amplificateur et enregistreur*

---

Le photomultiplicateur employé est muni d'une photocathode trialcaline de type S 20. Sa sensibilité s'étend de 3000 à 8000 Å avec un maximum vers 4200 Å. Pour améliorer le rapport  $\frac{S}{B}$  du détecteur il est utile d'atténuer le bruit thermique de la photocathode et des dynodes, ainsi que les bruits dus à l'ionisation des gaz résiduels de la photocellule. Deux méthodes sont employées au laboratoire :

. le refroidissement du photomultiplicateur à une température voisine de 200°K qui rend négligeable l'émission thermoélectronique de la photocathode.

. La striction magnétique destinée à dévier les électrons émis thermiquement par la partie inutilisée de la photocathode et à optimiser le rapport signal/bruit.

Le courant anodique du photomultiplicateur est mesuré grâce à un amplificateur à courant continu de grande impédance d'entrée.

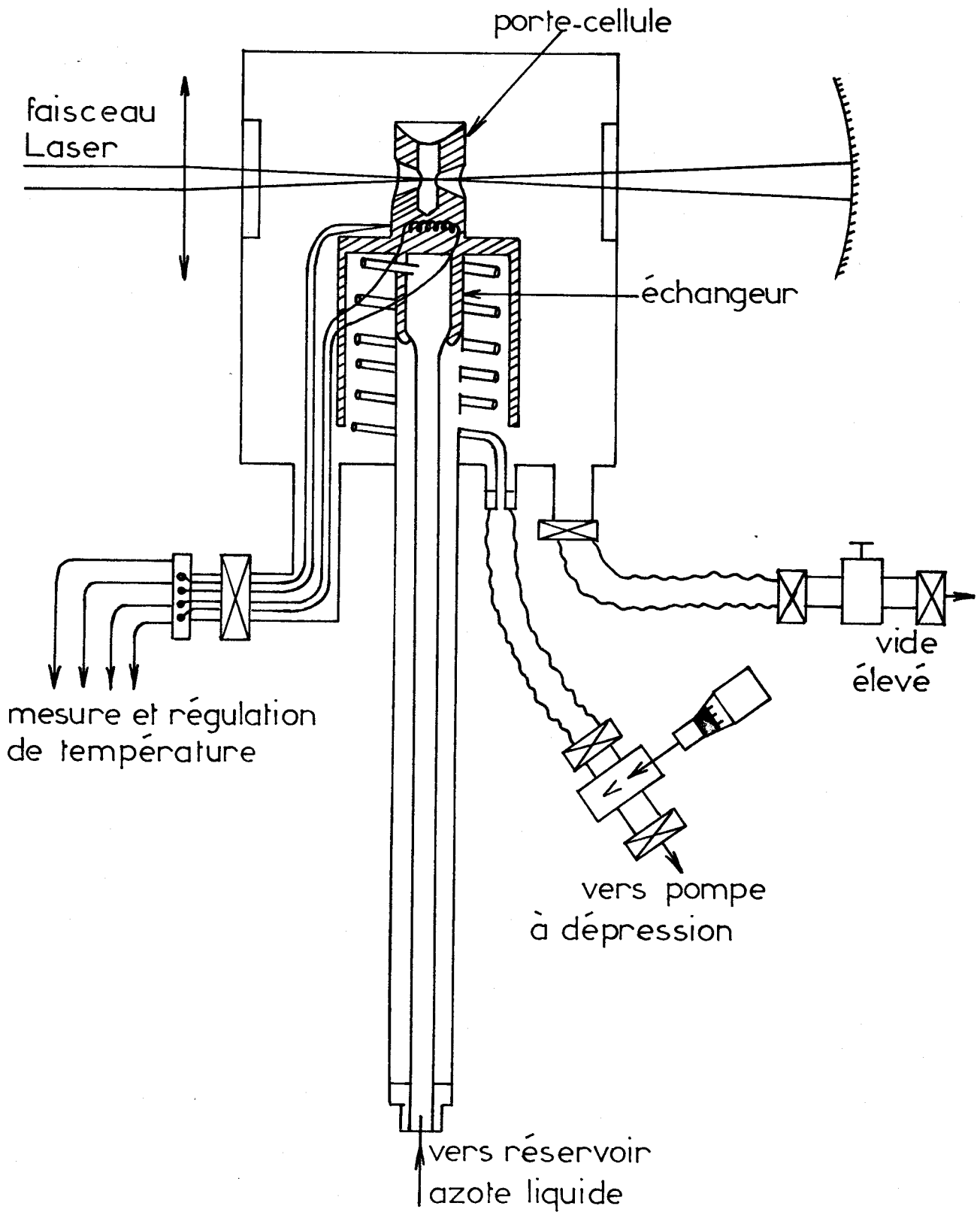


Fig:2

Cryostat

#### 4. Platines de transfert

Elles assurent et maintiennent la focalisation optimale du faisceau laser dans l'axe du porte échantillon et le transfert de la lumière diffusée sur la fente du monochromateur par l'intermédiaire d'une optique de grandissement 1. Suivant la température à laquelle on désire travailler on emploie deux types de platine :

- Pour les températures ambiantes on utilise une platine Coderg du type P<sub>0</sub> dans laquelle on place une cuve parallélépipédique contenant l'échantillon.

- Pour les températures comprises entre 77°K et 293°K on se sert d'un cryostat représenté schématiquement Fig. 2 et décrit en (9).

#### 5. Mesure de polarisation

Nous avons vu dans la partie théorique qu'il était utile de pouvoir atteindre expérimentalement les composantes polarisées et dépolariées de la lumière diffusée. Pour effectuer les mesures de ces deux composantes on procède de la façon suivante : Fig. 3

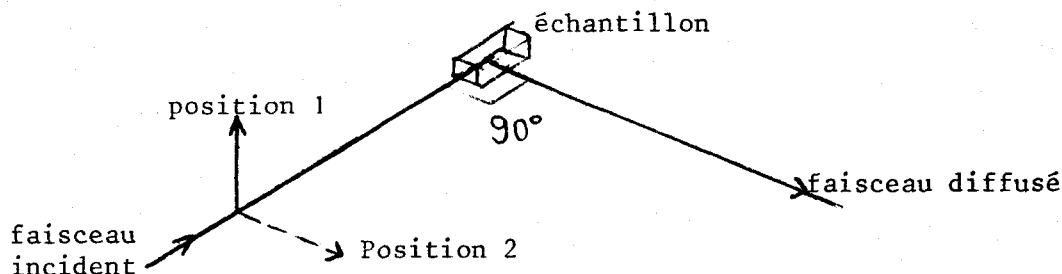


Figure 3

Dans un premier temps, on fixe la direction de polarisation du vecteur champ électrique incident dans la position 1 et on mesure l'intensité du rayonnement diffusé sans mettre de polariseur sur le faisceau diffusé. On obtient une composante notée I. On fait ensuite tourner le plan de polarisation du laser, c'est à dire du champ électrique incident de 90° (position 2) à l'aide de la

lame  $\frac{1}{2}$  onde. On mesure l'intensité diffusée, toujours dans les mêmes conditions que précédemment. On obtient alors une composante notée  $i$ . Connaissant  $I$  et  $i$  on en déduit les composantes polarisées et dépolarisées qui ont pour expression :

$$\left\{ \begin{array}{l} I_{\text{pol}} = 2I - \frac{7}{3} i \\ I_{\text{dep}} = 15 i \end{array} \right.$$

Dans les deux cas de mesure de l'intensité diffusée, nous avons placé sur le faisceau diffusé une lame quart d'onde convenablement orientée. La lumière qui arrive sur le monochromateur est alors circulaire droite ou gauche et comme les réseaux ont même efficacité quel que soit le sens de polarisation il devient possible de ne pas tenir compte de l'efficacité du monochromateur qui varie, selon  $\lambda$ , avec la polarisation rectiligne de la lumière.

## 11. Détermination du spectre

---

L'exploitation quantitative d'un spectre Raman nécessite que l'on prenne certaines précautions. Tout d'abord le rapport signal/bruit doit être le plus élevé possible. Ce dernier peut être amélioré soit en augmentant le signal détecté en choisissant un laser de puissance élevée, soit en diminuant le bruit par refroidissement du photomultiplicateur ou par une augmentation de la constante de temps  $RC$  de l'amplificateur. Le second problème est de déterminer ce que l'on appellera la "ligne de base" c'est à dire l'intensité résiduelle diffusée par la platine de transfert et le liquide étudié, indépendamment des mouvements de vibration interne des molécules étudiées. Cette intensité diffusée n'est pas toujours complètement négligeable et peut entraîner des erreurs dans la détermination du spectre de vibration. On peut l'estimer en relevant l'intensité diffusée pour des fréquences situées à  $250 - 300 \text{ cm}^{-1}$  de part et d'autre du maximum de la raie. Dans les meilleurs cas ( $\text{CH}_3\text{I}$  pur par exemple) la ligne de base se confond avec la ligne de zéro c'est à dire avec celle prise lorsque l'on supprime le faisceau laser incident, et l'intensité résiduelle est tout à fait négligeable. Dans le cas des solutions, il n'en n'est pas toujours ainsi et la ligne de base est déterminée en mesurant l'intensité diffusée par le solvant de part et d'autre de la fréquence de la transition vibrationnelle.

Intensité  
(unités arbitraires)

100

$\text{cm}^{-1}$

170

130

116

101

87

73

59

44

30

16

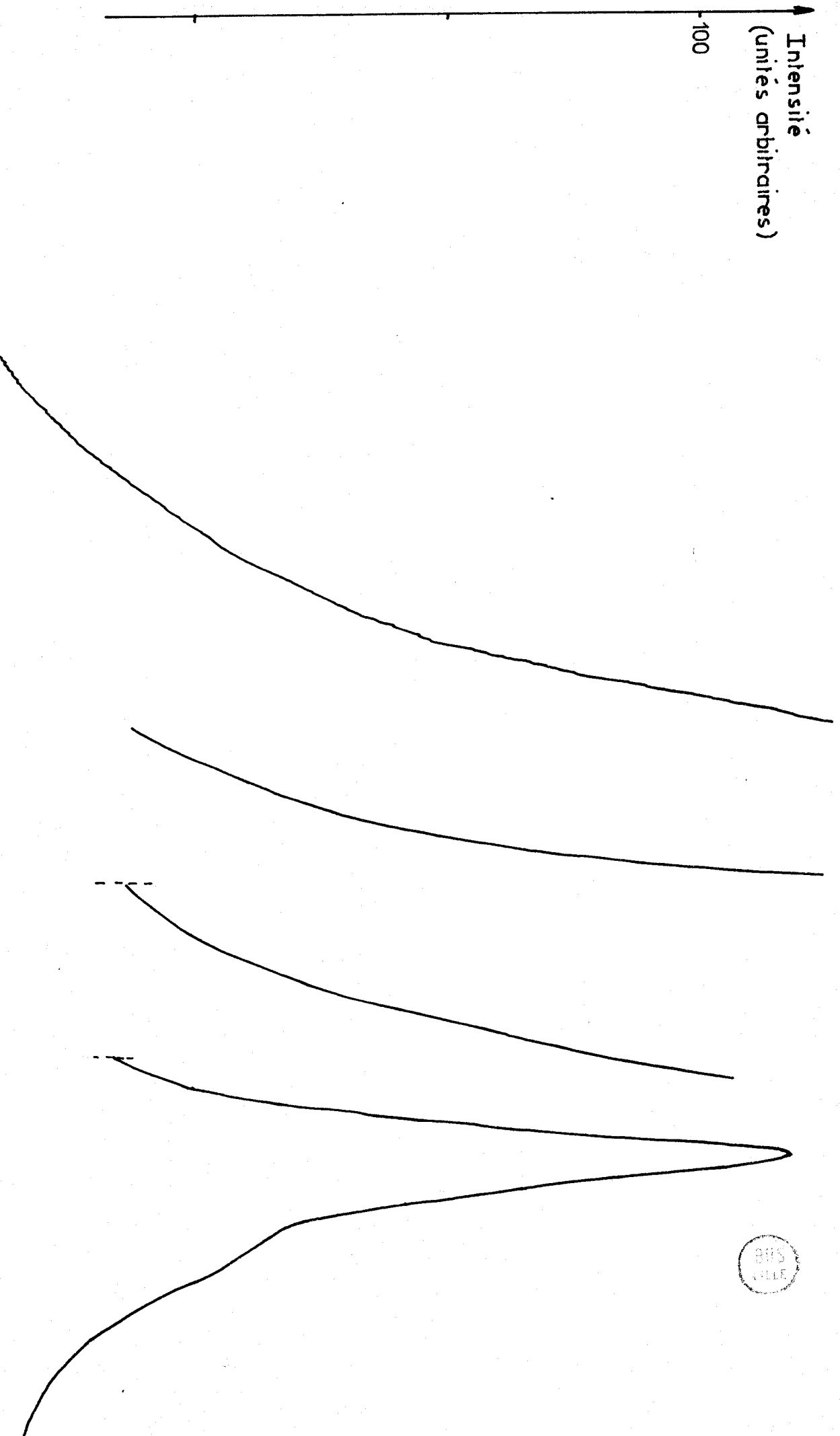
0

-16

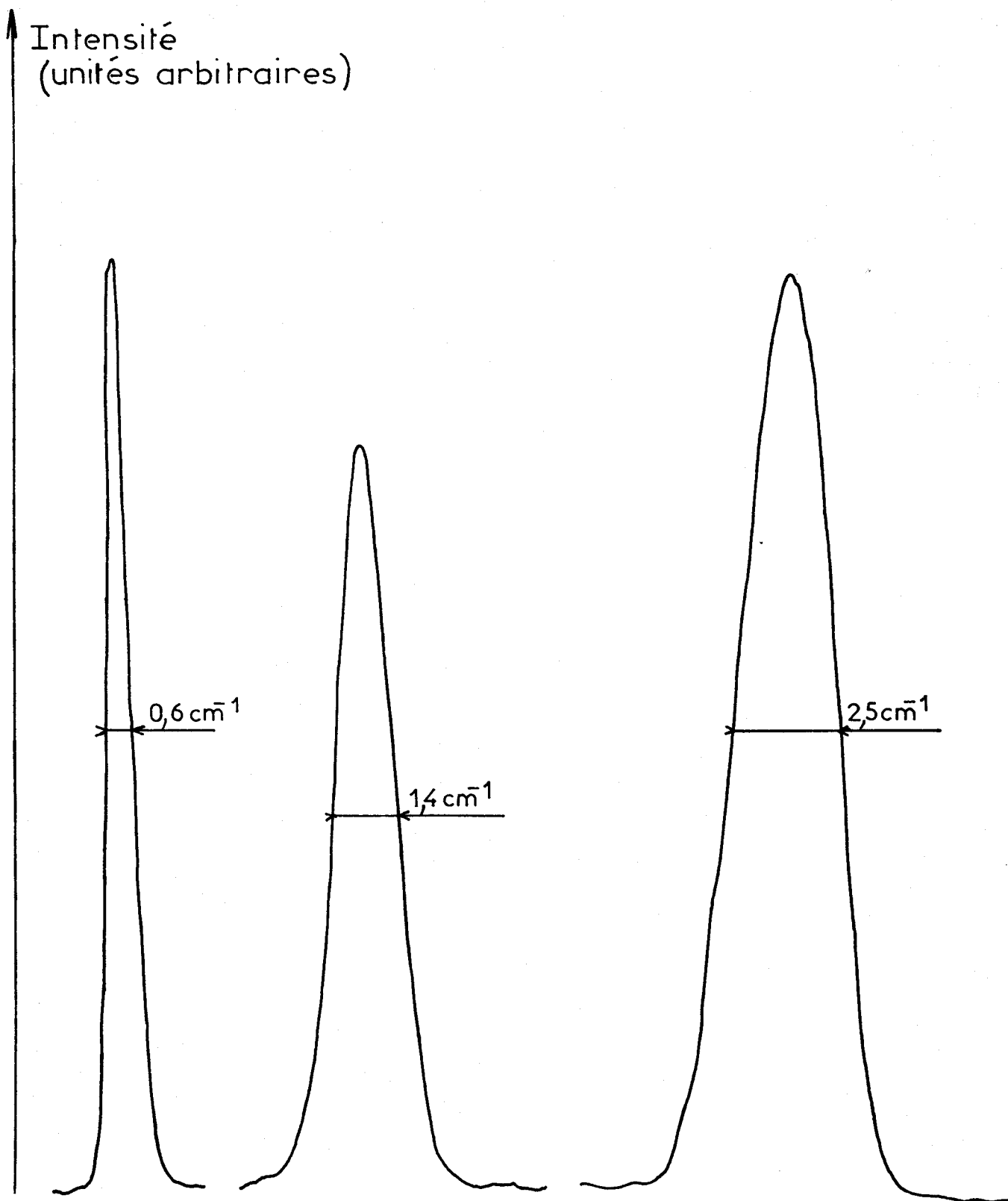
ligne de zéro

$\text{CH}_3\text{I}$  pur - Enregistrement de la composante I de la raie de vibration C-I

Fig: 4







Fonctions d'appareil

Fig: 5

Un troisième problème se présente en pratique. L'intensité diffusée pour des fréquences éloignées de la fréquence de transition devient extrêmement faible et pour la déterminer avec précision il nous faut effectuer des augmentations successives connues de gain. La méthode utilisée est illustrée Fig. 4

### III. Fonctions d'appareil

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 dans certains cas à la constante de temps finie  $\tau$  de sa partie électronique.

On peut tenir compte de ces erreurs si l'on connaît en particulier la fonction d'appareil  $R(v - v')$  caractérisant la réponse du spectromètre lorsque le profil réel se réduit à une raie infiniment fine égale à  $\delta(v - v')$ . En effet, le spectre réel de diffusion Raman  $I_0(v)$  peut toujours se mettre sous la forme :

$$I_0(v) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_0(v') \delta(v - v') dv' \quad (\text{II.1})$$

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

$$I(v) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_0(v') R(v - v') dv'$$

Si l'on connaît la fonction d'appareil  $R(v - v')$  on peut déterminer mathématiquement le profil réel  $I_0(v)$  à partir du profil observé. C'est pourquoi, au cours de ce travail, la fonction d'appareil  $R(v - v')$  a été systématiquement relevée avant chaque manipulation dans des conditions expérimentales identiques à celles qui seront utilisées lors de l'observation des raies de vibration. On observe, dans ce but, une raie parasite du laser de largeur négligeable ou une raie d'une lampe à mercure basse pression. Nous représentons sur la Fig.5 les fonctions d'appareil relevées pour différentes largeurs de fente. On remarque qu'elles présentent toutes une forme triangulaire.

### CHAPITRE III

#### JUSTIFICATION DU CHOIX DES MOLECULES ETUDIEES ET PREMIERE DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX OBTENUS

##### *I. Justification du choix des molécules étudiées*

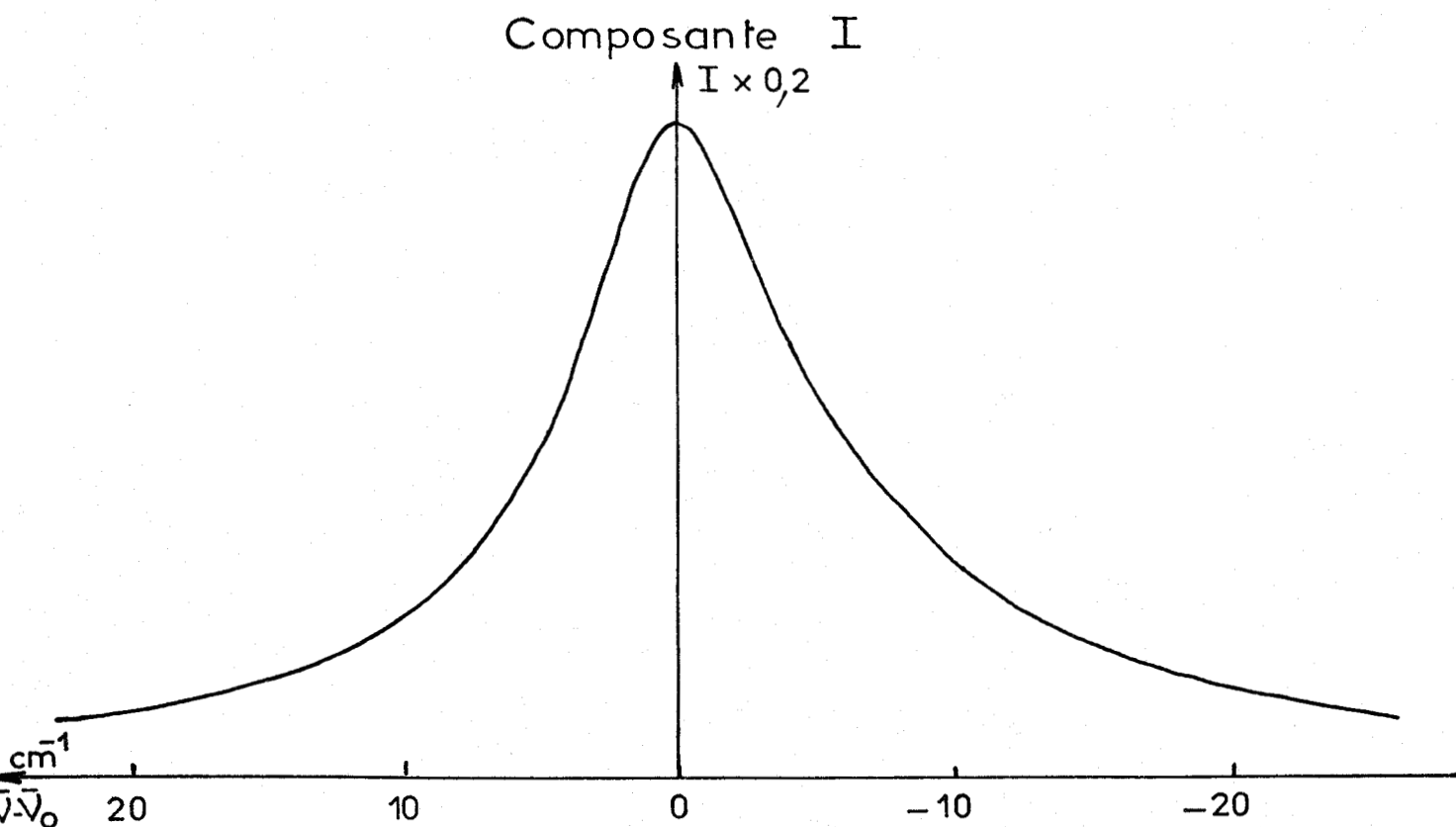
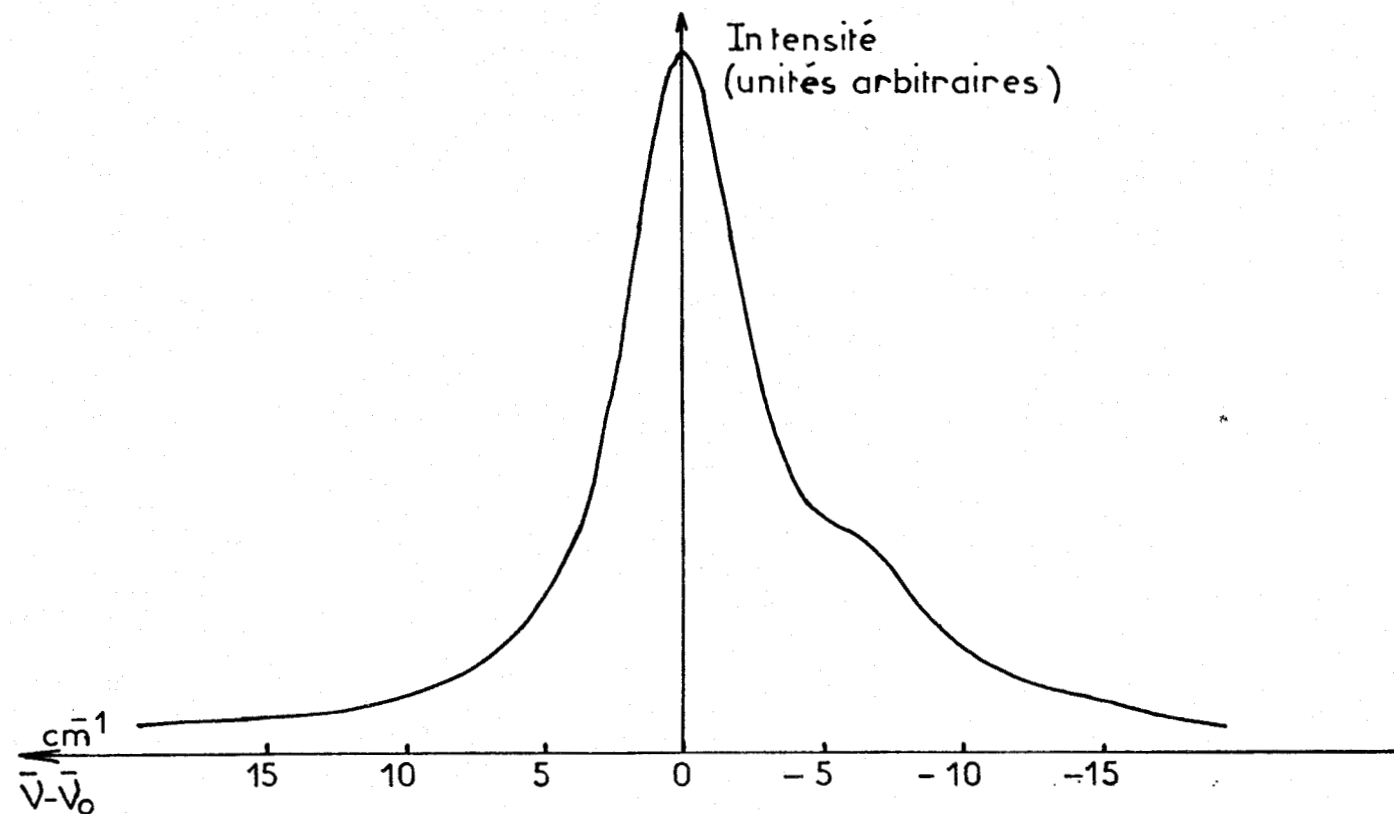
---

La théorie résumée précédemment s'applique essentiellement aux molécules de type linéaire. Il est également possible de l'utiliser dans le cas de molécules de type "toupie symétrique" à condition de considérer des vibrations internes de coordonnée normale parallèle à l'axe de symétrie d'ordre supérieur à 2 de la molécule. L'éventail des molécules possibles dont on peut aborder l'étude est donc considérable mais de nombreux facteurs vont limiter le nombre de molécules utilisables pratiquement et vont par conséquent déterminer notre choix. On peut les énumérer ici :

a) tout d'abord il semble utile afin de simplifier l'interprétation et l'exploitation de nos résultats expérimentaux que la transition vibrationnelle soit unique. Ceci implique que l'ensemble des molécules actives étudiées soient identiques et ne comporte qu'un isotope pour chaque élément. Il nous faudra donc choisir des molécules pour lesquelles l'abondance naturelle correspond à moins de 1% d'impuretés isotopiques.

Par ailleurs, dans la mesure du possible les niveaux vibrationnels de la molécule devront être suffisamment séparés pour que seul le niveau quantique fondamental soit peuplé et que la transition étudiée ne concerne que ce niveau (la fréquence de la transition devra donc être la plus élevée possible).

b) Il faut par ailleurs que les intensités diffusées de façon isotrope et anisotrope soient suffisamment importantes pour être mesurées quantitativement. Il est donc nécessaire (relations I.26 et I.27) que pour la transition étudiée, les variations de la partie isotrope, mais également de la partie anisotrope du tenseur de polarisabilité soient élevées. Cette condition rend donc généralement difficile l'étude des molécules linéaires pour lesquelles les variations de la partie anisotrope sont généralement assez faibles.

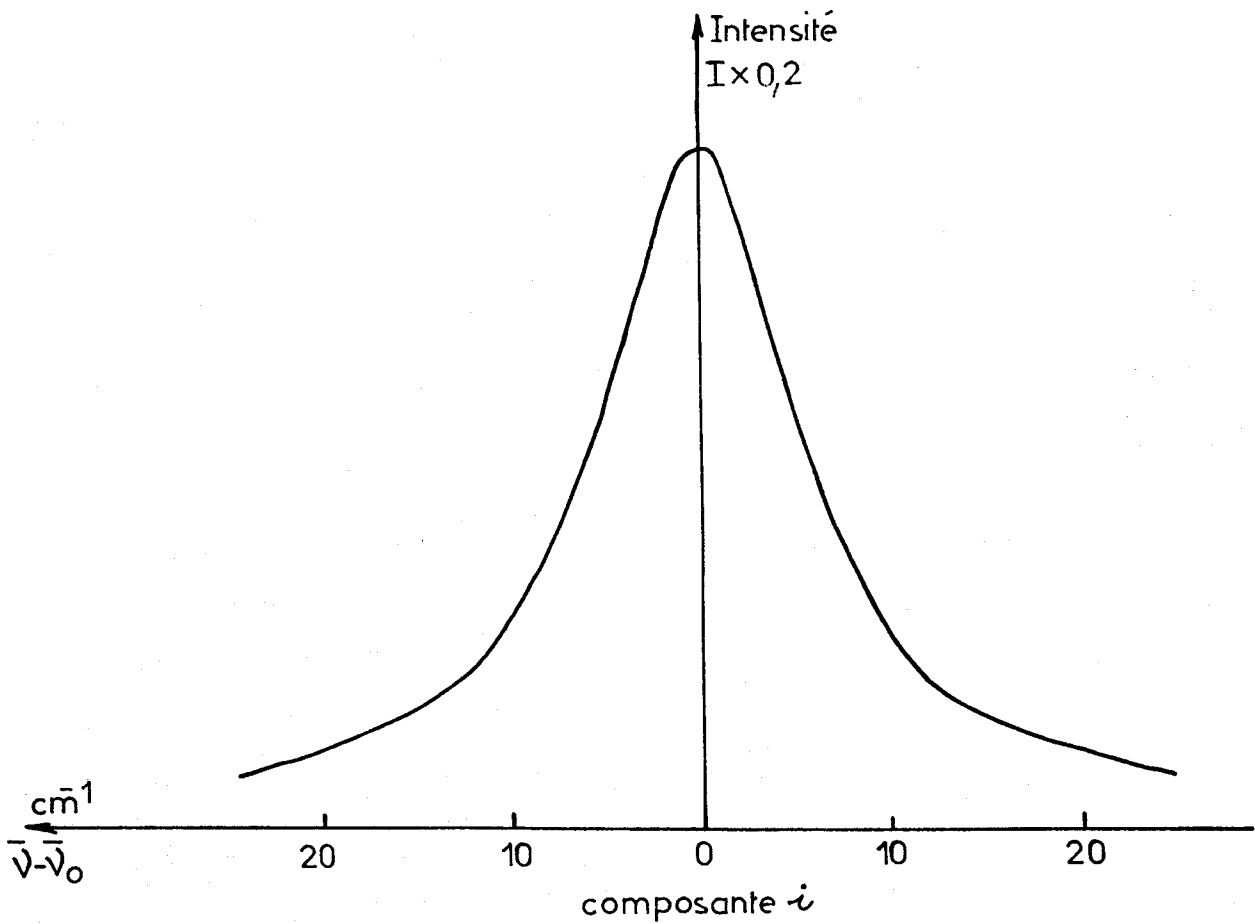
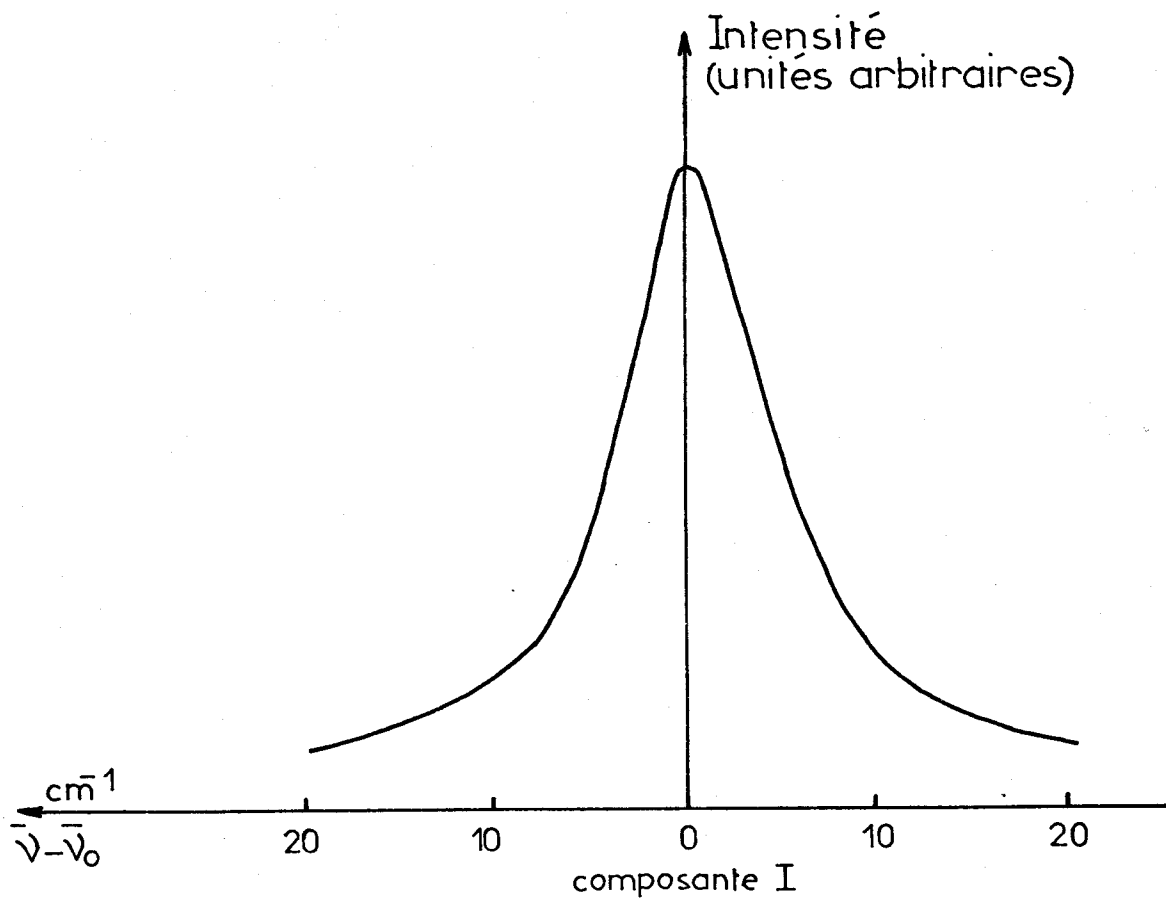


Composante  $i$

Raie de vibration C-I de la molécule  $\text{CH}_3\text{I}$  ( $525\text{cm}^{-1}$ )

Fig: 6





Raie de vibration C-I de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  pur ( $505\text{cm}^{-1}$ )

Fig:7



c) Si l'on veut étudier par cette méthode les mouvements orientationnels de la molécule il faut évidemment que les effets de ce type contribuent suffisamment à l'élargissement des raies de vibration. Ceci implique que les vitesses de rotation soient les plus grandes possible c'est à dire que le moment d'inertie des molécules étudiées soit petit.

d) Afin de simplifier les interprétations il faut que les molécules étudiées soient rigides et ne soient pas susceptibles de s'auto-associer ou de se complexer de façon importante avec les solvants utilisés.

Ces différentes considérations limitent considérablement le choix des molécules. Pour obtenir une intensité diffusée anisotrope suffisante et éviter les couplages vibration-rotation, il paraît intéressant de prendre une molécule de type "toupie symétrique". Pour éviter des auto-associations importantes et étudier des molécules polaires, on peut utiliser les dérivés halogénés des hydrocarbures. Afin d'obtenir des effets orientationnels importants il faut choisir des molécules légères. Si l'on élimine les molécules qui se trouvent à l'état gazeux à la température ordinaire, la première molécule intéressante est l'iodométhane  $\text{CH}_3\text{I}$  et c'est donc celle-ci que nous avons choisi d'étudier tout d'abord. La vibration choisie doit être symétrique de coordonnée normale parallèle à l'axe de symétrie d'ordre le plus élevé de la molécule et nous étudierons donc la raie de vibration C-I.

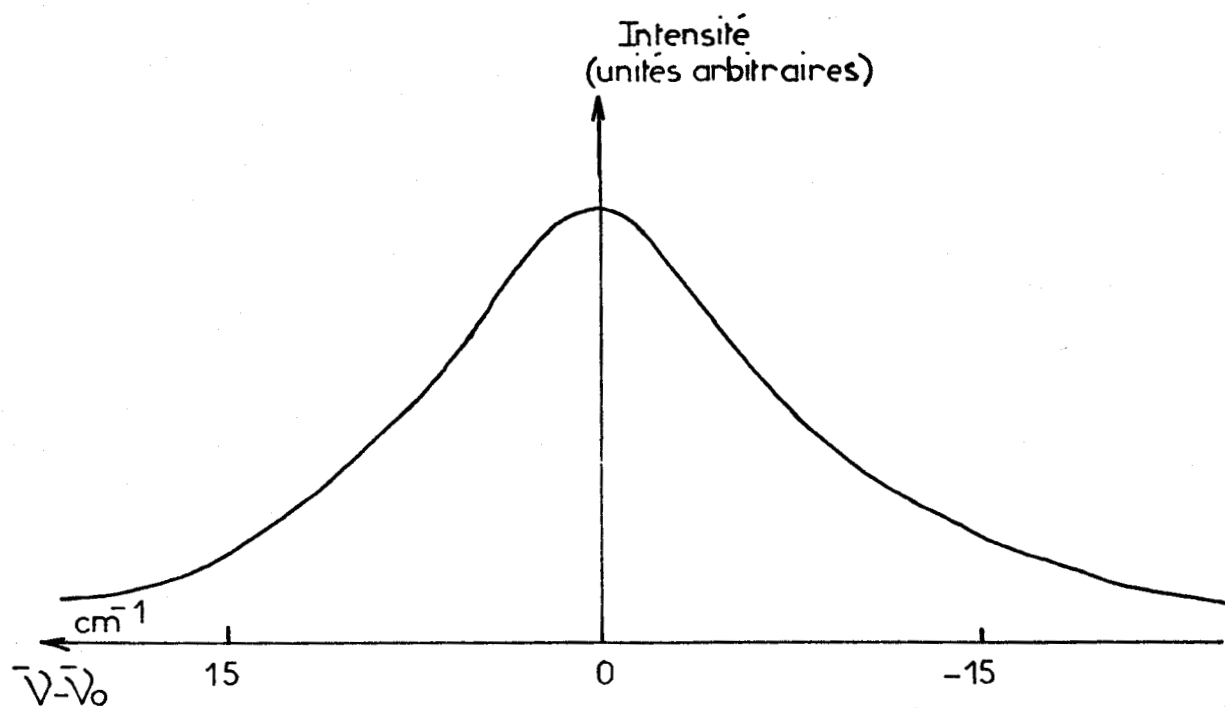
La fréquence de transition est malheureusement assez faible (environ  $525 \text{ cm}^{-1}$ ) et à la température ordinaire l'influence des bandes chaudes, qui ne sera pas forcément négligeable, devra être soigneusement étudiée.

Afin d'étudier l'influence d'un groupement carboné supplémentaire, il paraît intéressant d'étudier également l'iodoéthane  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ . Par ailleurs, afin d'obtenir des effets orientationnels importants nous avons choisi une molécule de forme suffisamment sphérique pour que les temps de corrélations orientationnels soient très faibles. Dans ce but nous avons donc étudié la vibration C-Cl du chlorure de butyle tertiaire  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ .

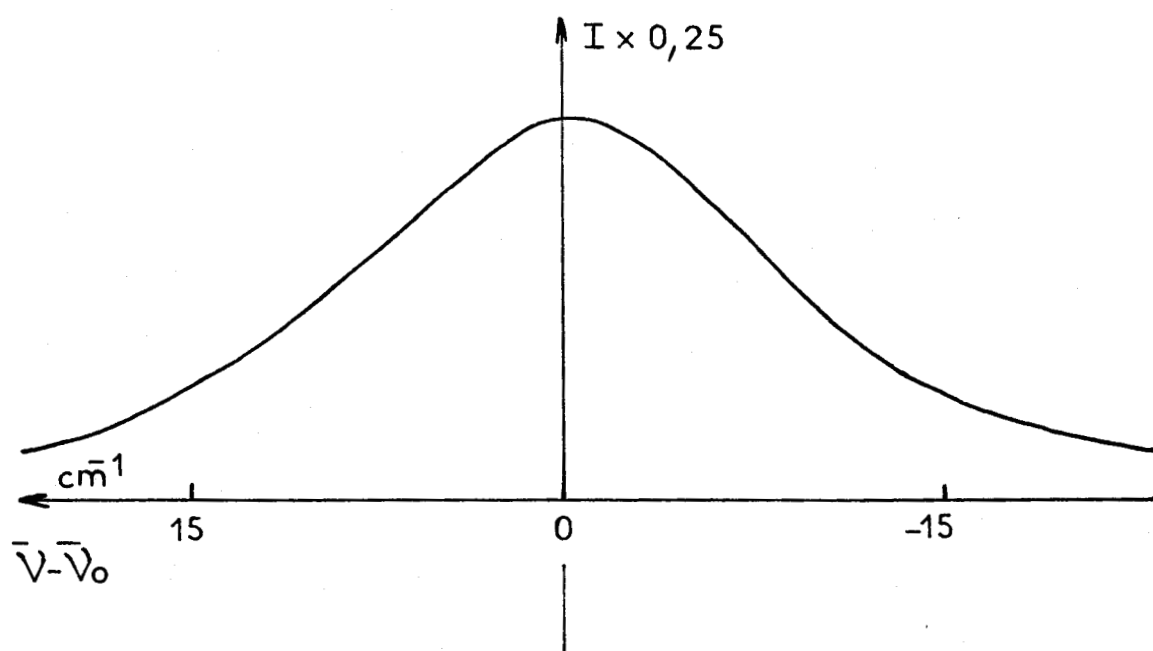
## II. Présentation de nos résultats expérimentaux

-----

Nous représentons Fig 6 - Fig 7 et Fig 8 les composantes I et i de la raie de vibration C-I de  $\text{CH}_3\text{I}$  et  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  et la raie de vibration C-Cl



Composante I

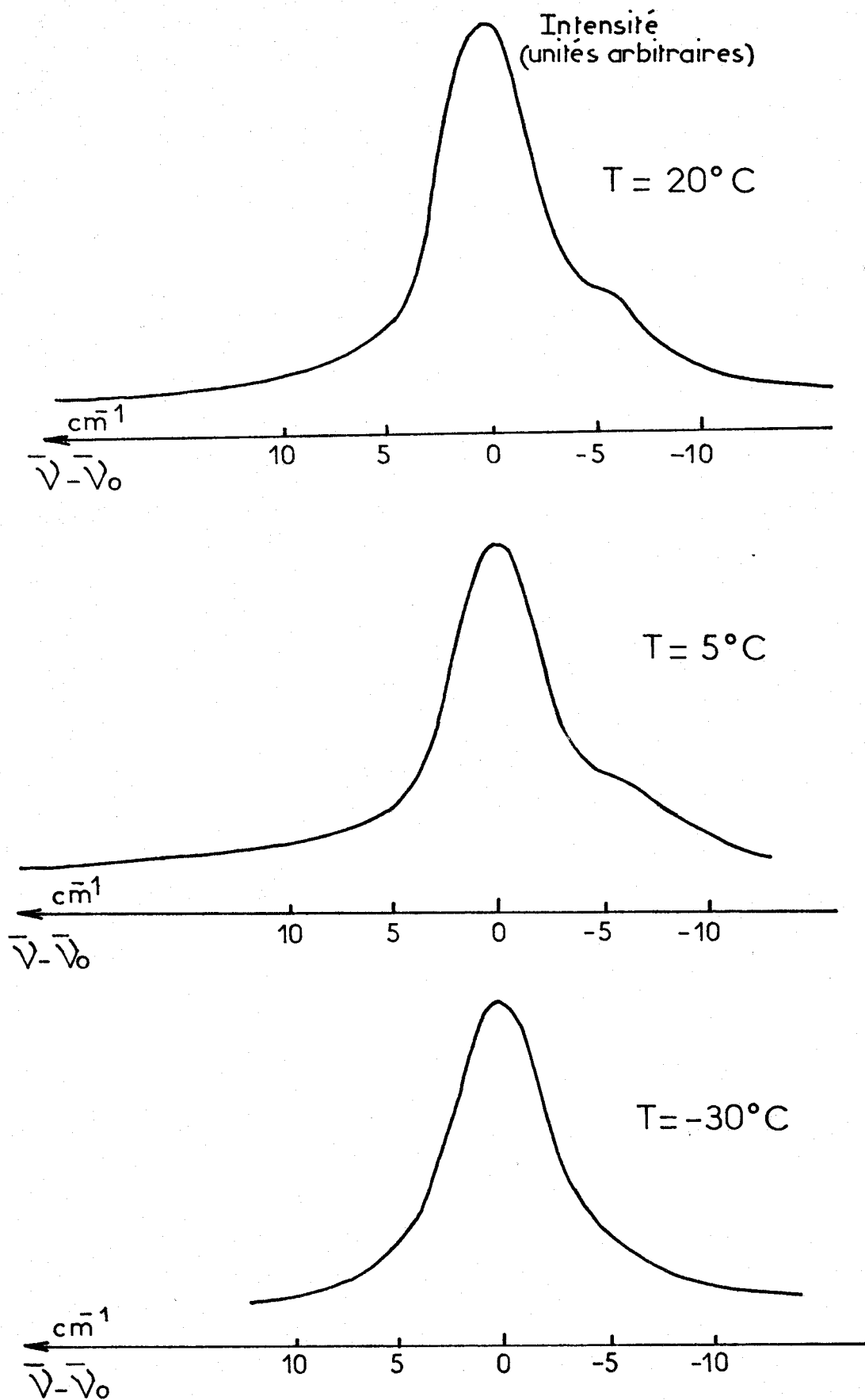


Composante *i*

Raie de vibration C-Cl de la molécule  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$

Fig:8





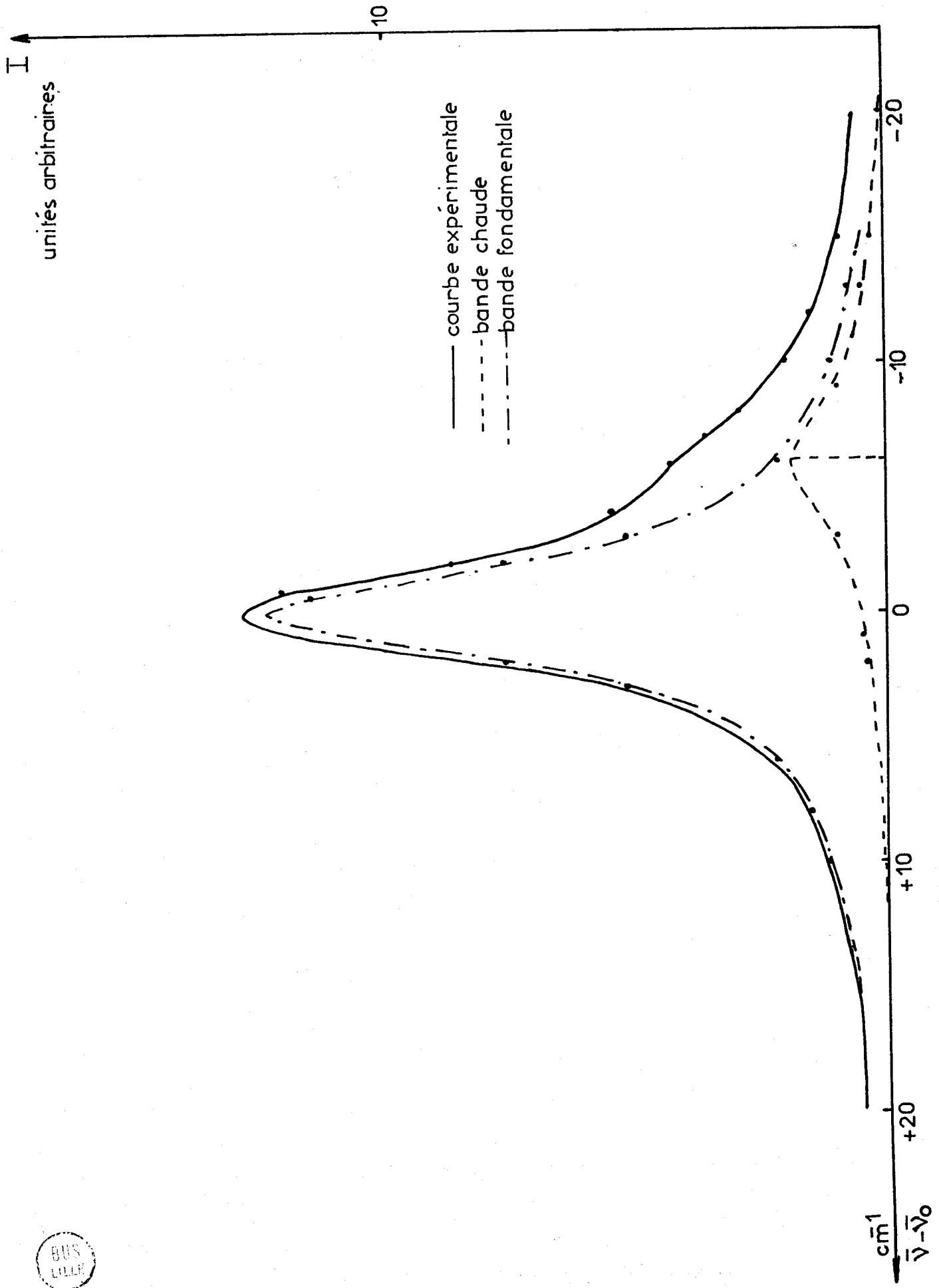
CH3I pur

Fig: 9

Etude de la bande chaude en fonction de la température







CH<sub>3</sub>I pur - Etude de la bande chaude Fig: 10

de  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ . On peut faire sur ces figures les remarques suivantes :

- L'intensité maximale des composantes  $i$  est nettement plus faible que l'intensité de la composante  $I$ .

- Les largeurs  $\Delta\nu_i$  de la raie dépolarisée pour lesquelles les effets orientationnels interviennent sont sensiblement plus importantes que celles  $\Delta\nu_I$  de la composante  $I$ .

- Les raies observées sont particulièrement pour  $\text{CH}_3\text{I}$  assez dissymétriques et on observe dans l'aile basse fréquence de la raie une intensité diffusée supplémentaire.

Il semble important d'étudier au préalable l'origine de cette intensité supplémentaire qui risque d'être gênante dans l'exploitation de nos mesures. L'interprétation la plus simple est de l'attribuer à la bande chaude correspondant aux transitions vibrationnelles liées au premier état excité dont la densité de population est à la température ordinaire de l'ordre de 15% de celle du niveau vibrationnel fondamental.

Pour confirmer cette interprétation il suffit d'étudier en fonction de la température l'évolution du spectre de vibration. Les résultats obtenus sont représentés Fig 9. On remarque une diminution très rapide, dans l'aile basse fréquence de la raie, de l'intensité supplémentaire qui semble donc liée à la présence de "bandes chaudes".

Il s'agit maintenant d'étudier dans quelle mesure la présence de cette transition vibrationnelle supplémentaire peut perturber nos interprétations. Afin d'estimer l'influence maximale de cette bande chaude nous l'avons décomposée graphiquement Fig 10 en supposant que la raie correspondant à la transition fondamentale était symétrique. On voit que dans la partie haute fréquence de la raie la contribution de la bande chaude est assez faible (inférieure à 5%). Elle peut en première approximation être négligée.

C'est pourquoi, dans la suite de ce travail nous n'utiliserons que les résultats obtenus (spectres de diffusion, demi largeurs de raies  $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$  et  $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$  dans l'aile haute fréquence des différentes raies de vibration.

solvant	$\Delta\nu_{app}(cm^{-1})$	$\Delta\nu_I^{(1)}(cm^{-1})$	$2\Delta\nu_{I\frac{1}{2}}(cm^{-1})$	$\Delta\nu_i(cm^{-1})$	$2\Delta\nu_{i\frac{1}{2}}^{(1)}(cm^{-1})$
pur	0,6	4,9	4,76		
	1,4*	5,25	5,04	12	10,6
		5,3	5	11,4	10,5
	2,4°	5,9	5,4	12,9	12
				12,25	11
CCl <sub>4</sub> (20%)	0,6*	4,6	4,5		
	1,2*	4,8	4,7		
	1,4°	4,8	4,7		
	2,4*	5,2	5,04		
	2,5°	5,45	5,1	11,65	10,5
	3,9*			13	12
hexane (20%)	1,4°	3	2,8		
		3,2	3,1		
	2,4*	3,78	3,5		
	2,5°	4,1	3,8	14,2	12,2
	3,9°	5,2	4,76	15	12,8

\* Laser Krypton

° Laser Argon

(1) demi-largeur prise du côté haute fréquence

CH<sub>3</sub>I Raie de vibration C-I : largeurs expérimentales

Tableau I



solvants	$\Delta\nu_A$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu_I$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu_i$ (cm <sup>-1</sup> )
Pur	1,4 <sup>+</sup>	9,05	
	1,1*	8,4	
	1,4 <sup>o</sup>	9,2	
	3 <sup>+</sup>		13,5
	1,5 <sup>+</sup>		12,3
	1,4 <sup>o</sup>		13
Hexane	1,1*	6,6 } 5,7 }	
	1,4 <sup>o</sup>	6,1	
	3,9*		14,6
	2,4*		13,3
			14
CCl <sub>4</sub>	1,5 <sup>+</sup>	7,5	
	1,4 <sup>o</sup>	7,2	
	3 <sup>+</sup>		10,6
	1,4 <sup>o</sup>		11,5

+ Laser He-Ne  
\* Laser Krypton  
<sup>o</sup> Laser Argon

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I Raie de vibration C-I: largeurs expérimentales

Tableau: II



solvants	$\Delta\nu_A$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu_I$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu_i$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
Heptane	1,4 <sup>+</sup>	5,4	
	2,5 <sup>+</sup>	6,3	
	4,5 <sup>+</sup>	8,25	
	2,5 <sup>+</sup>		13
	4,5 <sup>+</sup>		13,5
Cyclohexane	1,4 <sup>+</sup>	5,7	
	2,5 <sup>+</sup>	6,4	
	4,5 <sup>+</sup>	7,5	
	2,5 <sup>+</sup>		10,5
	4,5 <sup>+</sup>		11,4
CS <sub>2</sub>	1,4 <sup>+</sup>	6,15	
	2,5 <sup>+</sup>		11,7
Benzène	1,4 <sup>+</sup>	7,65	
	2,5 <sup>+</sup>		10,5

+ Laser He-Ne

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I Raie de vibration C-I: largeurs experimentales

Tableau: II



Solvant	$\Delta\nu_a(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu_I(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu_i(\text{cm}^{-1})$
pur	$3^+$	14	
	$3^+$		18,75
hexane	$2,5^+$	10,5	
	$4,5^+$		18,75

+ laser He-Ne

$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$  Raie de vibration C-Cl  
largeurs expérimentales

Tableau III



Les tableaux I, II, III résument une bonne partie de nos résultats expérimentaux. Nous donnons pour les différentes raies de vibration étudiées les demi-largeurs obtenues à mi-hauteur du côté haute fréquence et en prenant la moitié de la largeur totale de la raie, le laser utilisé, et la largeur de la fonction d'appareil. Il s'agit maintenant d'interpréter ces différents résultats et c'est ce que nous nous proposons de faire dans le chapitre suivant.

CHAPITRE IV

PREMIERE EXPLOITATION ET INTERPRETATION DE NOS RESULTATS

EXPERIMENTAUX

1. Méthode générale utilisée

Dans le premier chapitre, nous avons exposé succinctement la méthode qui permet, à partir des composantes polarisée et dépolarisée d'une raie de vibration, d'obtenir les fonctions de corrélation caractérisant les mouvements vibrationnels et orientationnels de la molécule active au sein du liquide.

En pratique, cependant il faut tenir compte (nous l'avons vu dans le chapitre II) de la fonction d'appareil que nous noterons ici  $I_A$  dont la largeur n'est pas toujours négligeable devant la largeur des raies de vibration. Une <sup>n</sup>déconvolution est nécessaire si l'on veut obtenir les spectres de diffusion exacts. Cette <sup>n</sup>déconvolution peut s'effectuer facilement si l'on détermine la transformée de Fourier  $\phi_A$  de la fonction d'appareil  $I_A$  (supposée symétrique), donnée par la relation suivante :

$$\phi_A = \frac{\int_0^{\infty} I_A(\omega) \cos \omega t \, d\omega}{\int_0^{\infty} I_A(\omega) \, d\omega} \quad (IV.1)$$

Si  $\phi_A$  décroît suffisamment vite dans le temps, les composantes  $I_m$  et  $i_m$  déterminées expérimentalement, vont différer des composantes  $I$  et  $i$ . On peut les obtenir à partir des relations (I.29) et (I.30), compte tenu de  $\phi_A$ .  
On a :

$$I_m = C\omega^4_D \left\{ \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta\alpha_v^2 \phi_v \phi_A e^{-i\omega t} \, dt + \frac{7}{90} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta\beta_v^2 \phi_v \phi_{2R} \phi_A e^{-i\omega t} \, dt \right\} \quad (IV.2)$$



et :

$$i_m = C \omega_D^4 \frac{1}{15} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta \beta_V^2 \phi_V \phi_{2R} \phi_A e^{-i\omega t} dt \quad (\text{IV.3})$$

Connaissant  $I_m$  et  $i_m$ , on en déduit immédiatement :

$$(I_{\text{pol}})_{\text{mesurée}} = 2I_m - \frac{7}{3} i_m = C \omega_D^4 \int_{-\infty}^{\infty} \Delta \alpha_V^2 \phi_V \phi_A e^{-i\omega t} dt \quad (\text{IV.4})$$

$$(I_{\text{dep}})_{\text{mesurée}} = 15 i_m = C \omega_D^4 \int_{-\infty}^{\infty} \Delta \beta_V^2 \phi_V \phi_A \phi_{2R} e^{-i\omega t} dt \quad (\text{IV.5})$$

soit encore si les raies sont symétriques :

$$\phi_V \phi_A = \frac{\int_0^{\infty} (I_{\text{pol}})_m \cos \omega t d\omega}{\int_0^{\infty} (I_{\text{pol}})_m d\omega} \quad (\text{IV.6})$$

$$\phi_V \phi_{2R} \phi_A = \frac{\int_0^{\infty} (I_{\text{dep}})_m \cos \omega t d\omega}{\int_0^{\infty} (I_{\text{dep}})_m d\omega} \quad (\text{IV.7})$$

Les équations (IV.1 ; IV 4 ; IV 5 ; IV.6 ; IV.7) peuvent être exploitées numériquement sur ordinateur pour obtenir à partir des données expérimentales  $I_A$ ,  $I_m$ ,  $i_m$ , les fonctions de corrélation  $\phi_V$ ,  $\phi_A$ ,  $\phi_{2R}$ . Cette méthode générale est cependant assez complexe ; elle nécessite d'une part le relevé des spectres de diffusion dans un large domaine de fréquence et d'autre part des calculs numériques très précis. Nous l'utiliserons dans le chapitre suivant. Dans une première étape nous avons préféré utiliser une méthode simplifiée beaucoup plus rapide.

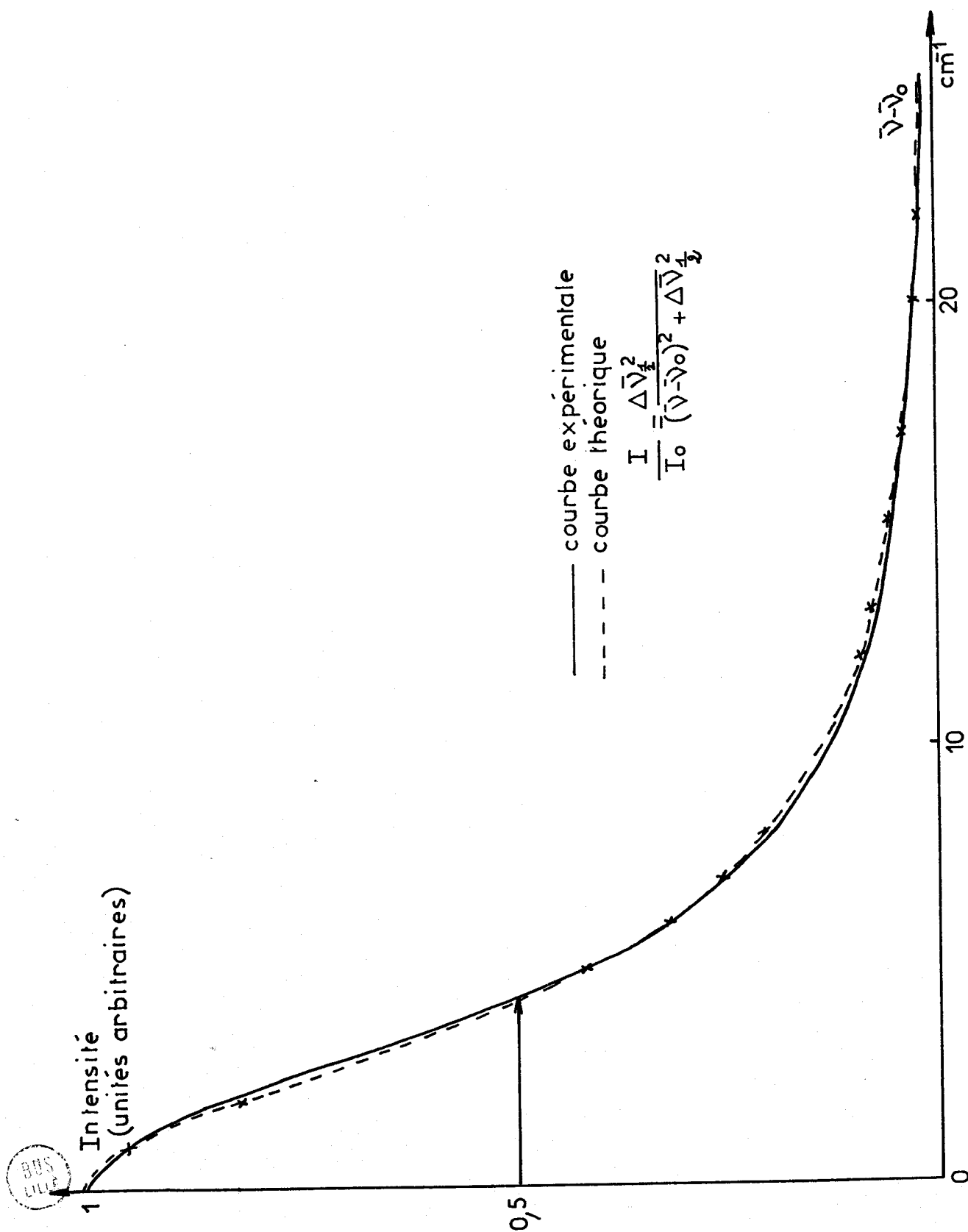
## II. Méthode simplifiée

---

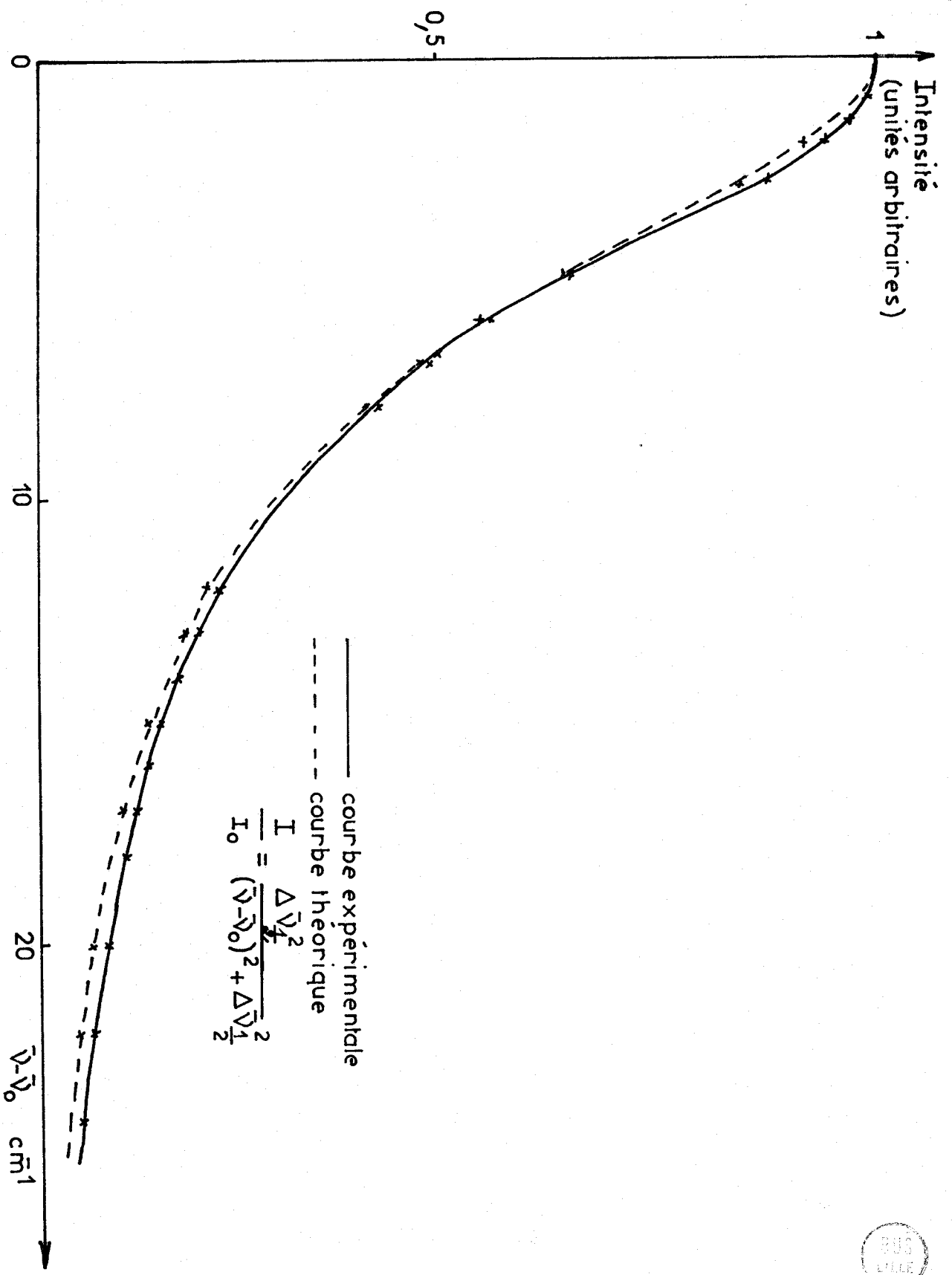
Nous nous limitons ici à la détermination approchée des temps de corrélation caractérisant les mouvements vibrationnels et orientationnels définis par :

$$\tau_V = \int_0^{\infty} \phi_V(t) dt \quad (\text{IV.8})$$

$$\tau_{2R} = \int_0^{\infty} \phi_{2R}(t) dt \quad (\text{IV.9})$$

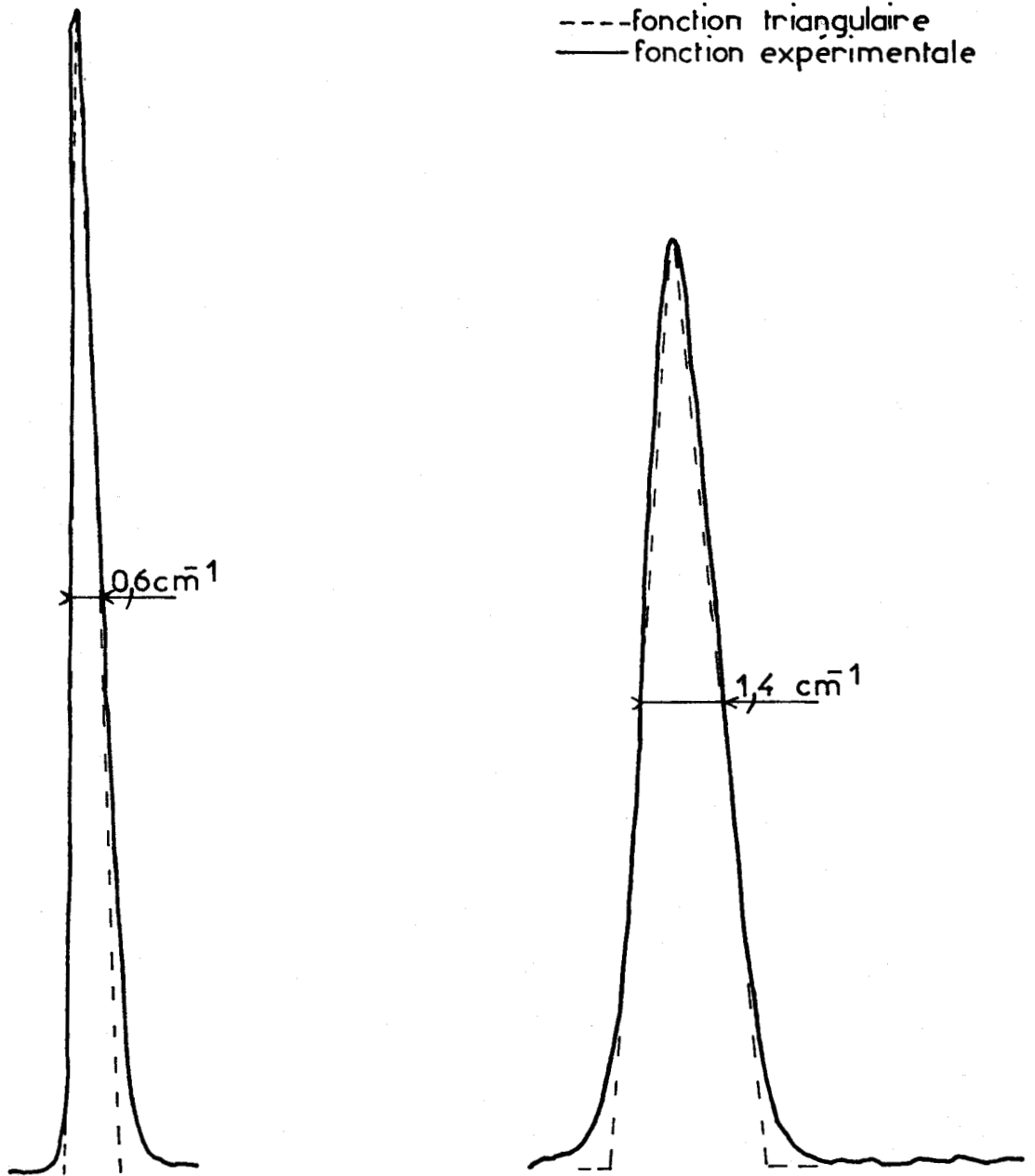


C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I pur – Composante I de la raie de vibration C-I (505cm<sup>-1</sup>)  
Fig:11



C2H5I pur – Composante  $\nu$  de la raie de vibration C-I  $505 \text{ cm}^{-1}$   
Fig:12

Intensité  
(unités arbitraires)



Fonctions d'appareil

Fig:13

Nous allons montrer que cette détermination peut se faire très simplement à partir des demi-largeurs  $\Delta v_{(I_{pol})_m \frac{1}{2}}$ ,  $\Delta v_{(I_{dep})_m \frac{1}{2}}$  et  $\Delta v_{I_A \frac{1}{2}}$  des composantes  $(I_{pol})_m$ ,  $(I_{dep})_m$  et de la fonction d'appareil. Il suffit d'admettre que :

a) les composantes  $I_m$  et  $i_m$  ont une forme lorentzienne en première approximation et sont donc décrites par des fonctions de corrélation de forme exponentielle.

b) La fonction d'appareil présente une forme triangulaire.

c) La demi-largeur  $\Delta v_{I_A \frac{1}{2}}$  est sensiblement plus petite que  $\Delta v_{I_m \frac{1}{2}}$  ou  $\Delta v_{i_m \frac{1}{2}}$

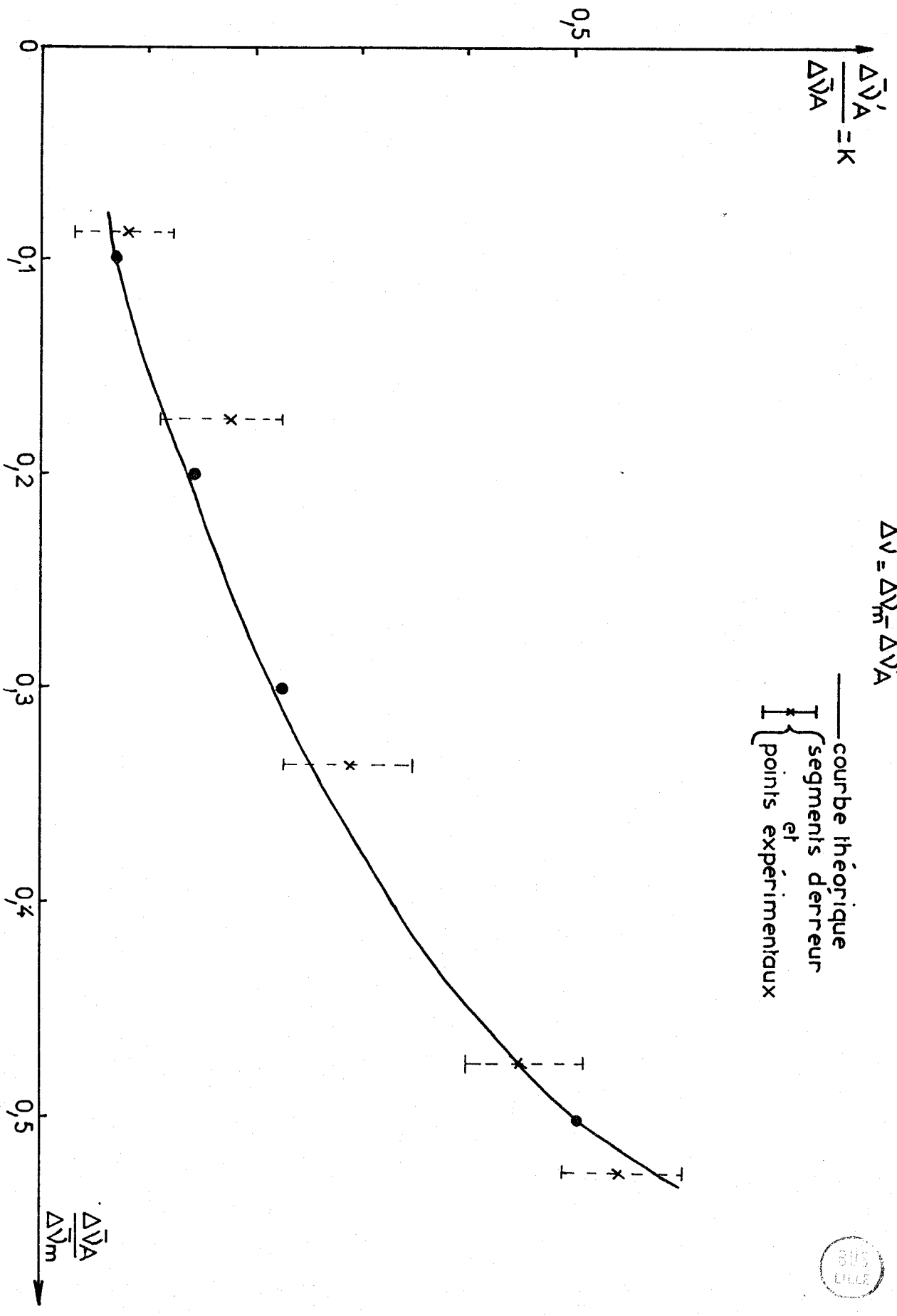
Les tableaux I, II, III, où nous avons résumé une bonne partie de nos résultats expérimentaux, montrent que l'hypothèse c) est assez bien vérifiée. Afin de contrôler la validité des hypothèses a) et b) nous avons tracé fig. 11, 12, 13 à titre d'exemple quelques-unes des composantes  $I_m$ ,  $i_m$ ,  $I_A$  obtenues expérimentalement. Il est facile, en les comparant aux spectres lorentziens et triangulaires tracés sur la même figure, de voir que ces hypothèses sont assez bien vérifiées.

Dans ces conditions les hypothèses a), b), c) permettent tout d'abord de tenir compte de façon simple de l'influence de la fonction d'appareil sur les demi-largeurs  $\Delta v_{(I_{pol})_m \frac{1}{2}}$  et  $\Delta v_{(I_{dep})_m \frac{1}{2}}$  et d'obtenir avec une bonne approximation les largeurs réelles. Les hypothèses a) et c) entraînent en effet que  $\phi_v$  et  $\phi_{2R}$  sont sensiblement exponentielles. Par ailleurs l'hypothèse c) montre que la décroissance de  $\phi_A$  sera beaucoup plus lente que celle de  $\phi_v$  et  $\phi_{2R}$ . Pour tenir compte de l'influence de  $\phi_A$ , sur  $I_{(pol)_m}$  et  $I_{(dep)_m}$  il suffit donc d'utiliser le développement limité de  $\phi_A$ . Ce développement se calcule facilement en fonction de la largeur de la fonction d'appareil (annexe I). On peut alors, connaissant  $\Delta v_A$ , déterminer la largeur réelle d'une raie  $\Delta v$  en fonction de la largeur mesurée  $\Delta v_m$ , on a :

$$\Delta v = \Delta v_m - \Delta v'_A \tag{IV.10}$$

$$\Delta \bar{v} = \Delta \bar{v}_m - \Delta \bar{v}'_A$$

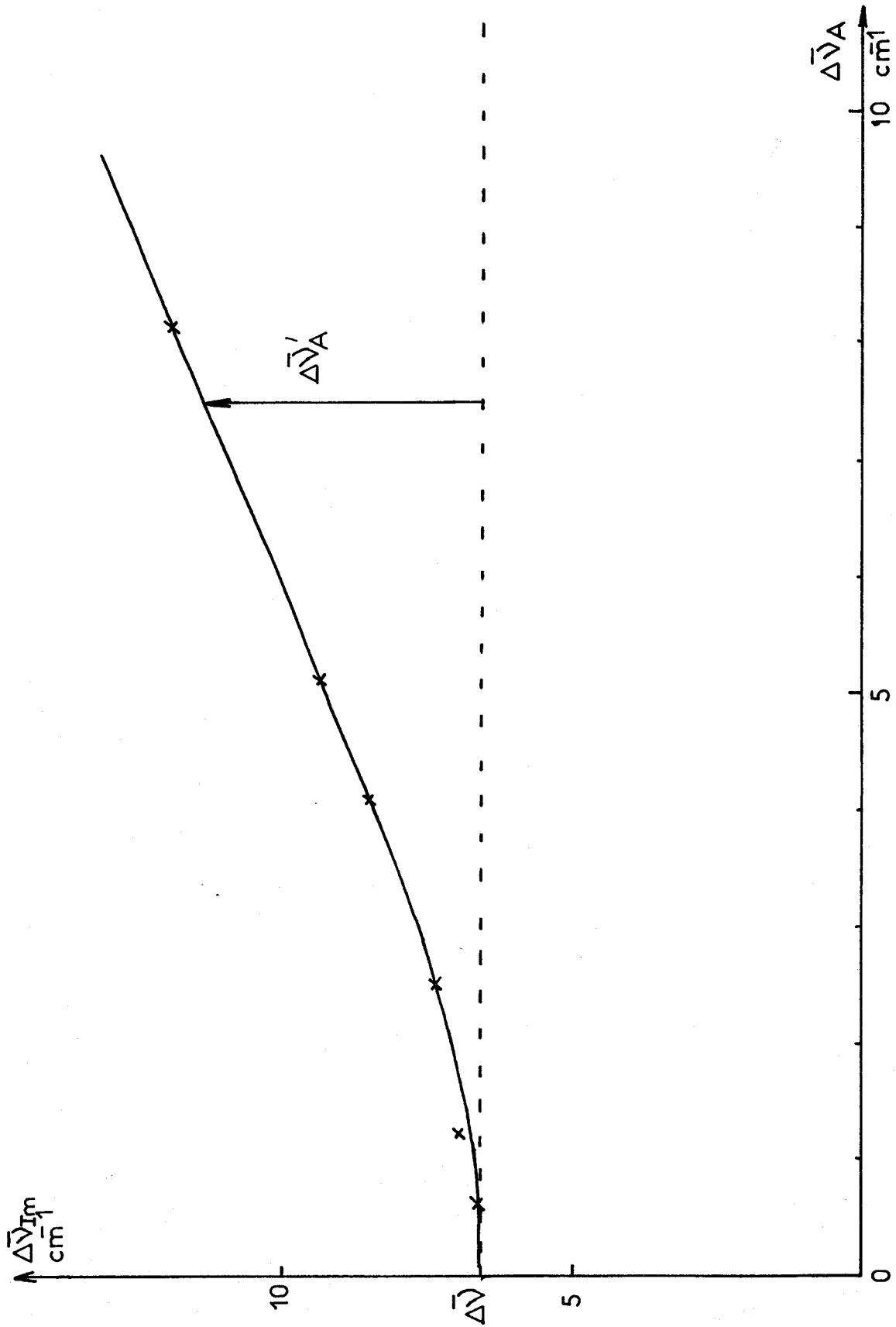
— courbe théorique  
 { segments d'erreurs  
 et points expérimentaux



Variation de K en fonction de  $\frac{\Delta \bar{v}_A}{\Delta \bar{v}_m}$

Fig: 14





Largeur de la composante I de la raie C-I de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I selon la largeur de la fonction d'appareil Fig:15

soit :

$$\Delta v'_A = K \Delta v_A = + \frac{2}{3} \frac{\frac{\Delta v_A^2}{\Delta v_m^2}}{1 - \frac{4}{3} \frac{\Delta v_A^2}{\Delta v_m^2}} \cdot \Delta v_m \quad (IV.11)$$

Nous donnons fig. 14, les variations de K en fonction de  $\frac{\Delta v_A}{\Delta v_m}$ . On voit que K n'est voisin de 1 que pour des rapports  $\frac{\Delta v_A}{\Delta v_m}$  voisins de l'unité. A partir de cette courbe, il est facile en utilisant la relation (IV.10) de déterminer la largeur corrigée d'une raie, compte tenu de la largeur de la fonction d'appareil.

Cette méthode n'est évidemment valable que dans le cas où les raies ont sensiblement une forme lorentzienne et la fonction d'appareil est triangulaire. Etant donné la simplicité de ce procédé et son domaine d'application assez étendu, il nous a paru intéressant de la vérifier expérimentalement. Dans ce but, nous avons relevé expérimentalement et représenté fig. 15 la largeur  $\Delta v_I$  de la composante I pour la raie de vibration C-I de  $C_2H_5I$ , pour différentes fonctions d'appareil. L'extrapolation  $\Delta v_A$  tendant vers zéro nous donne la largeur  $\Delta v_I$  de la raie et l'on peut donc déterminer expérimentalement  $\Delta v'_A = \Delta v_I - \frac{\Delta v}{I}$  en fonction de  $\Delta v_A$ . Les résultats correspondants sont reportés sur la fig. 14 ; on voit que l'accord obtenu est satisfaisant. Il nous est maintenant possible en utilisant cette méthode d'obtenir à partir de :

$$\Delta v_{(I_{pol})_m \frac{1}{2}} \quad \text{et} \quad \Delta v_{(I_{dep})_m \frac{1}{2}} \quad \text{les largeurs réelles} \quad \Delta v_{(I_{pol}) \frac{1}{2}} \quad \text{et} \quad \Delta v_{(I_{dep}) \frac{1}{2}}$$

Compte tenu de l'hypothèse a), on peut alors en déduire immédiatement les temps de corrélation  $\tau_v$  et  $\tau_{2R}$ . On a :

$$\tau_v = \frac{1}{2\pi \Delta v_{(I_{pol}) \frac{1}{2}}} \quad (IV.12)$$

$$\tau_{2R} = \frac{1}{2\pi (\Delta v_{(I_{dep}) \frac{1}{2}} - \Delta v_{(I_{pol}) \frac{1}{2}})} \quad (IV.13)$$





Solvants	$\Delta\nu_a$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{I \frac{1}{2}}$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{I \frac{1}{2} C}$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{I \text{ pol } \frac{1}{2}}$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{I \text{ pol } \frac{1}{2} C}$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{I \frac{1}{2}}$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{I \frac{1}{2} C}$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{I \frac{1}{2} C - \Delta\nu_{I \text{ pol } \frac{1}{2} C}}$ $\text{cm}^{-1}$	$\tau_V$ $(10^{-12} \text{ s})$	$\tau_{2R}$ $(10^{-12} \text{ s})$
	1,4	2,55	2,2	2,25	1,9				2,8	
pur	1,4					525	5,2	3,3		
	2,7					575	5,5	3,6		1,54
Hexane	2,5	1,97	1,1	1,7	0,77	6,1	5,92	5,15	6,9	1,03
$\text{CCl}_4$	2,5	2,5	1,9	2,33	1,7	525	4,85	3,15	3,14	
						6	5,5	3,8		1,51

$\text{CH}_3\text{I}$  Raie de vibration C-I

Calcul par la méthode simplifiée des temps de corrélation  $\tau_V$  et  $\tau_{2R}$   
Tableau IV

Solvants	$\Delta\nu_a$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{I\frac{1}{2}}$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{I\frac{1}{2}c}$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{I\text{pol}\frac{1}{2}}$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{I\text{pol}\frac{1}{2}c}$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{\frac{1}{2}c}$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{\frac{1}{2}c} - \Delta\nu_{I\text{pol}\frac{1}{2}c}$ $\text{cm}^{-1}$	$T_v$ ( $10^{-12}\text{s}$ )	$T_{2R}$ ( $10^{-12}\text{s}$ )
Heptane	1,4	2,7	2,5	2,42	2,26				2,55	
	2,5	3,15	2,75	2,5	1,9					
	4,5					6,5	6,34	4,19		
Cyclo- Hexane	1,4	2,85	2,71	2,56	2,44				2,18	
	2,5	3,2	2,93	2,88	2,44					
	2,5					5,25	5,03	2,56		
CS <sub>2</sub>	1,4	3,07	2,86	2,76	2,62				2,02	
	2,5					5,85	5,65	3,03		
Benzène	1,4	3,82	3,73	3,43	3,33				1,59	
	2,5					5,25	5,05	1,72		

C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> I Raie de vibration C-I

Calcul par la méthode simplifiée des temps de corrélation  $T_v$  et  $T_{2R}$   
Tableau V



Solvants	$\Delta\nu_d$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{I \frac{1}{2}}$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{I \frac{1}{2} c}$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{I \text{ pol } \frac{1}{2}}$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{I \text{ pol } \frac{1}{2} c}$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{i \frac{1}{2}}$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{i \frac{1}{2} c}$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{i \frac{1}{2} c} - \Delta\nu_{I \text{ pol } \frac{1}{2} c}$ $\text{cm}^{-1}$	$\tau_v$ $(10^{-12} \text{ s})$	$\tau_{2R}$ $(10^{-12} \text{ s})$	
pur	1,4	4,52	4,45	4,05	3,97				1,35		
	1,1	4,2	4,16	3,8	3,76						
	1,4	4,6	4,53	4,15	4,67						
Hexane	3					6,75	6,51				
	1,5					6,15	6,1	2,42		2,2	
	1,4					6,5	6,45				
	1,1	3,07	3	2,76	2,68				2		
Hexane	1,4	3,05	2,94	2,74	2,6						
	2,4					6,7	6,26				
	3,9					7,3	6,9	4,06		1,32	
CCl <sub>4</sub>	1,4										
	1,5	3,75	3,65	3,37	3,25						
	1,4	3,6	3,5	3,15	3,04				1,7		
CCl <sub>4</sub>	3					5,3	5	2,2		2,4	
	1,4					5,75	5,68				

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I Raie de vibration C-I

Calcul par la méthode simplifiée des temps de corrélation  $\tau_v$  et  $\tau_{2R}$

Tableau V

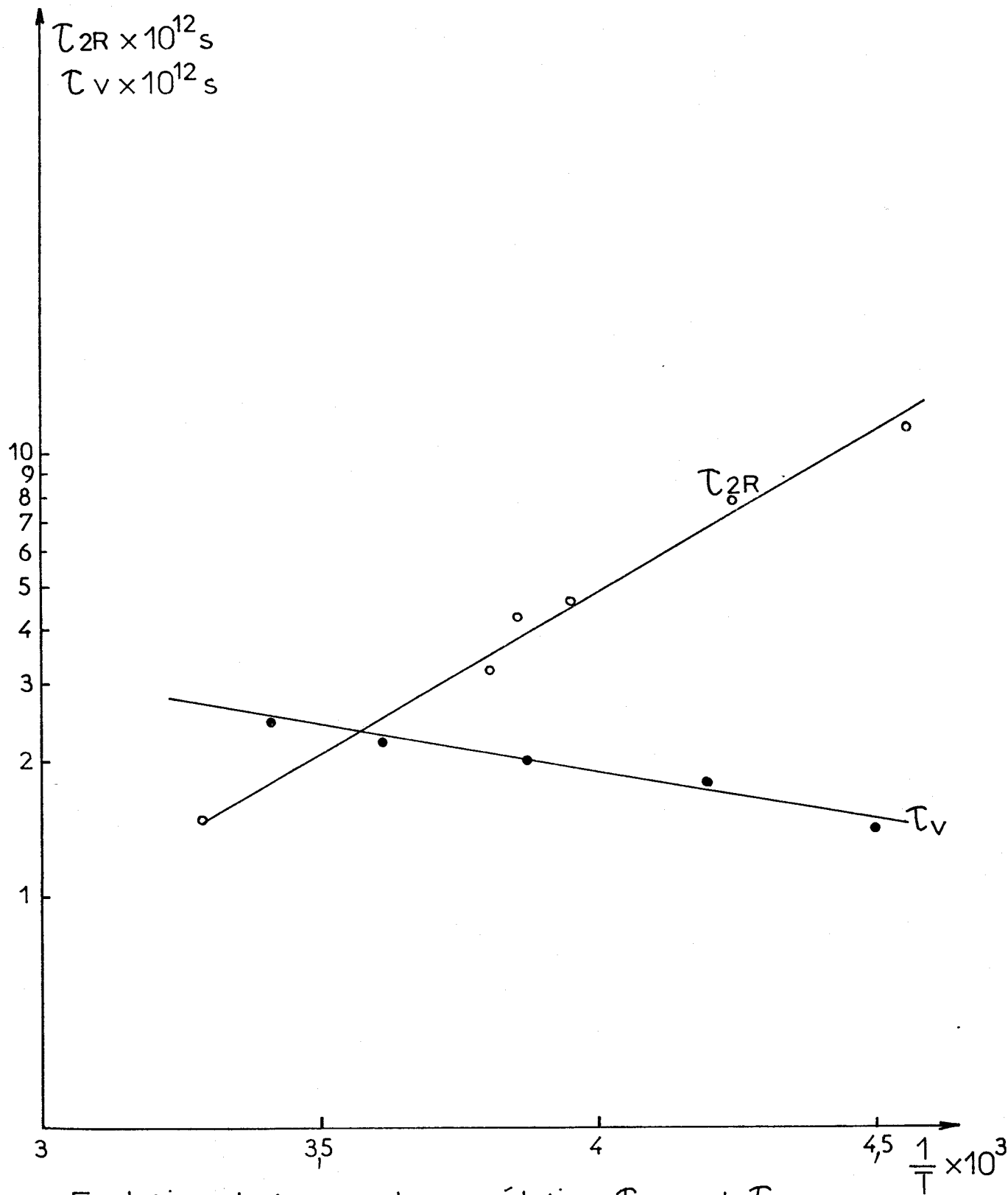


Solvants	$\Delta\nu_a$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{I, \frac{1}{2}}$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{I, \frac{1}{2} c}$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{I, \text{pol } \frac{1}{2}}$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{I, \text{pol } \frac{1}{2} c}$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{i, \frac{1}{2}}$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{i, \frac{1}{2} c}$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{i, \frac{1}{2} c}$ $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{I, \text{pol } \frac{1}{2} c}$ $\text{cm}^{-1}$	$\tau_v$ ( $10^{-12}$ s)	$\tau_{2R}$ ( $10^{-12}$ s)
pur	3	7	6,8	6,3	6,06	9,35	9,2	3,14	0,88		1,7
	3										
	3										
Hexane	2,5	5,25	5,04	4,7	4,45	9,35	9	4,55	1,2		1,17
	4,5										

(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> CCl Raie de vibration CCl

Calcul par la méthode simplifiée des temps de corrélation  $\tau_v$  et  $\tau_{2R}$

Tableau VI



Evolution de temps de corrélation  $\tau_{2R}$  et  $\tau_v$   
 en fonction de la température

Fig:16



Nous donnons, tableaux IV, V, VI, les résultats obtenus à la température ambiante \* pour  $\text{CH}_3\text{I}$  pur, en solution dans l'hexane et le  $\text{CCl}_4$ , pour  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  pur et en solution dans différents solvants et enfin pour  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$  pur et en solution dans l'hexane.

On peut dès maintenant, faire sur ces résultats les remarques suivantes :

- les temps de corrélation vibrationnels et orientationnels sont du même ordre de grandeur. Ce résultat nous semble particulièrement important car de nombreuses études effectuées par spectroscopie de vibration sur les mouvements moléculaires {10}{11} négligent complètement la relaxation vibrationnelle. Nos résultats montrent que pour des molécules telles que  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ , cette façon de procéder peut entraîner des erreurs extrêmement importantes.

- le temps de corrélation vibrationnel est d'autant plus faible que le solvant étudié est "actif" \*\* et la molécule étudiée de dimensions importantes. Il est particulièrement faible, lorsque l'on travaille sur le liquide pur, où la perturbation des états vibrationnels doit être particulièrement importante.

- Pour les temps de corrélation orientationnels on observe des effets pratiquement inverses ;  $\tau_{2R}$  est minimum dans les solvants, tels que les hydrocarbures (peu visqueux) et pour la molécule active de moment d'inertie le plus faible. Il augmente lorsque l'on travaille dans le  $\text{CCl}_4$  et sur le corps pur.

Ces premiers résultats semblent cohérents et vraisemblables. Pour tester de façon plus précise la validité de la méthode, nous avons étudié l'évolution des temps de corrélation  $\tau_v$  et  $\tau_{2R}$  avec la température, dans le cas de  $\text{CH}_3\text{I}$  pur, Les résultats obtenus sont donnés sur la fig. 16.

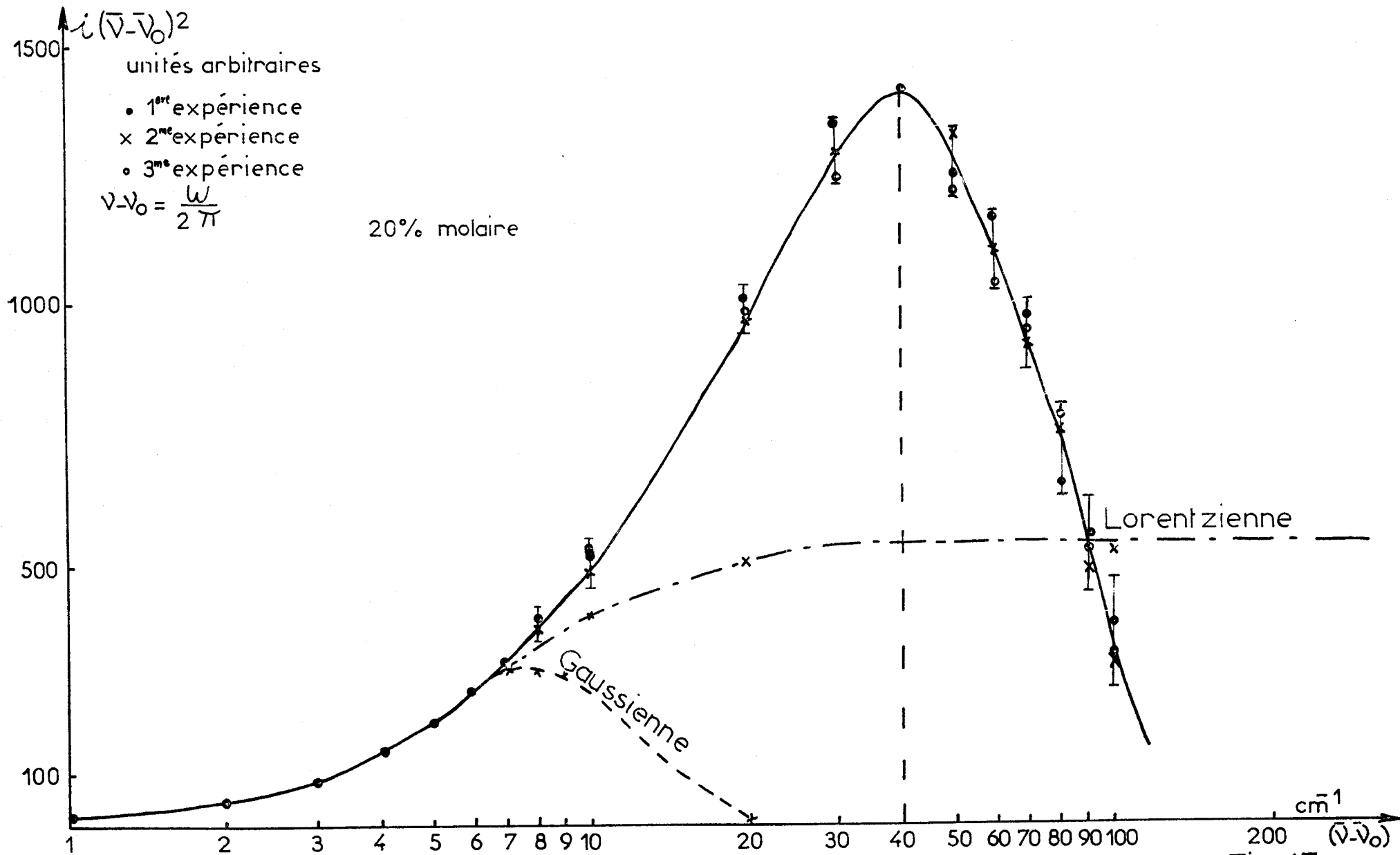
On constate, d'une part, que  $\tau_{2R}$  diminue comme il fallait s'y attendre lorsque la température augmente. De façon plus précise,  $\log \tau_{2R}$  semble être proportionnel à  $1/T$ . Le coefficient de proportionnalité permet la détermination de l'énergie d'activation du phénomène qui est de l'ordre de 3,5 Kcal.

---

\* En réalité, cette température peut différer de la température ambiante. En effet le liquide étudié, s'il n'est pas parfaitement transparent, peut s'échauffer sous l'influence du faisceau laser.

\*\* Nous utilisons ici le classement habituellement adopté par les spectroscopistes Infra-rouge soit par ordre d'activité croissante : Pentane. Hexane. cyclohexane,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$  ....

D'autre part, on peut remarquer que  $\tau_v$  varie beaucoup moins avec la température. Il diminue cependant avec T et sa variation est largement supérieure aux erreurs de mesure. Ce résultat, également, nous paraît intéressant, car il montre qu'il semble peu justifié, comme le fait par exemple Rakov {12} d'admettre que les effets liés à la relaxation vibrationnelle sont indépendants de T.



CH<sub>3</sub>I dans hexane Composante dépolarisée  $i$  de la raie de vibration C-I

Fig:17



## CHAPITRE V

### INTERPRETATION COMPLETE DE NOS RESULTATS EXPERIMENTAUX

#### 1. INTRODUCTION :

La méthode simplifiée précédente nous a permis d'obtenir l'ordre de grandeur des temps de corrélation vibrationnels et orientationnels. Il s'agit maintenant, en déterminant les lois d'évolution temporelle des fonctions de corrélation, d'obtenir des renseignements plus précis sur les interactions moléculaires en phase liquide.

Des renseignements d'ordre qualitatif peuvent être obtenus également en observant la forme des composantes polarisée et dépolarisée de la raie de vibration. En particulier, des informations intéressantes peuvent être extraites aux fréquences élevées, c'est à dire (en terme de corrélation) aux temps courts où les effets liés à une structure temporairement ordonnée peuvent sans doute, être observés. IL suffit de représenter en fonction de  $\omega$ , non pas l'intensité diffusée  $I(\omega)$  mais le produit  $\omega^2 \cdot I(\omega)$ . Dans le cas où le spectre est lorentzien le produit  $\omega^2 \cdot I(\omega)$  doit rester constant aux fréquences élevées, et il sera possible de mettre ainsi, en évidence, tout écart par rapport à la forme lorentzienne caractéristique d'une fonction de corrélation exponentielle.

Malheureusement les spectres de diffusion sont déterminés par les effets orientationnels et vibrationnels et il est souvent difficile par cette méthode de séparer les 2 mécanismes. Néanmoins, en se plaçant dans le cas où  $\tau_V$  est sensiblement plus grand que  $\tau_{2R}$ , on peut espérer, à partir de la composante dépolarisée  $i$ , observer surtout les effets orientationnels. Par ailleurs, l'étude de la composante  $I$  polarisée nous permet de déterminer uniquement les effets vibrationnels.

#### II. ETUDE DES MOUVEMENTS ORIENTATIONNELS :

##### 1) Les faits expérimentaux

Pour mettre en évidence dans le domaine des fréquences de vibration les principales caractéristiques des mouvements orientationnels, il est intéressant de tracer tout d'abord (fig. 17) en fonction de  $\omega$  le produit  $i(\omega) \cdot \omega^2$

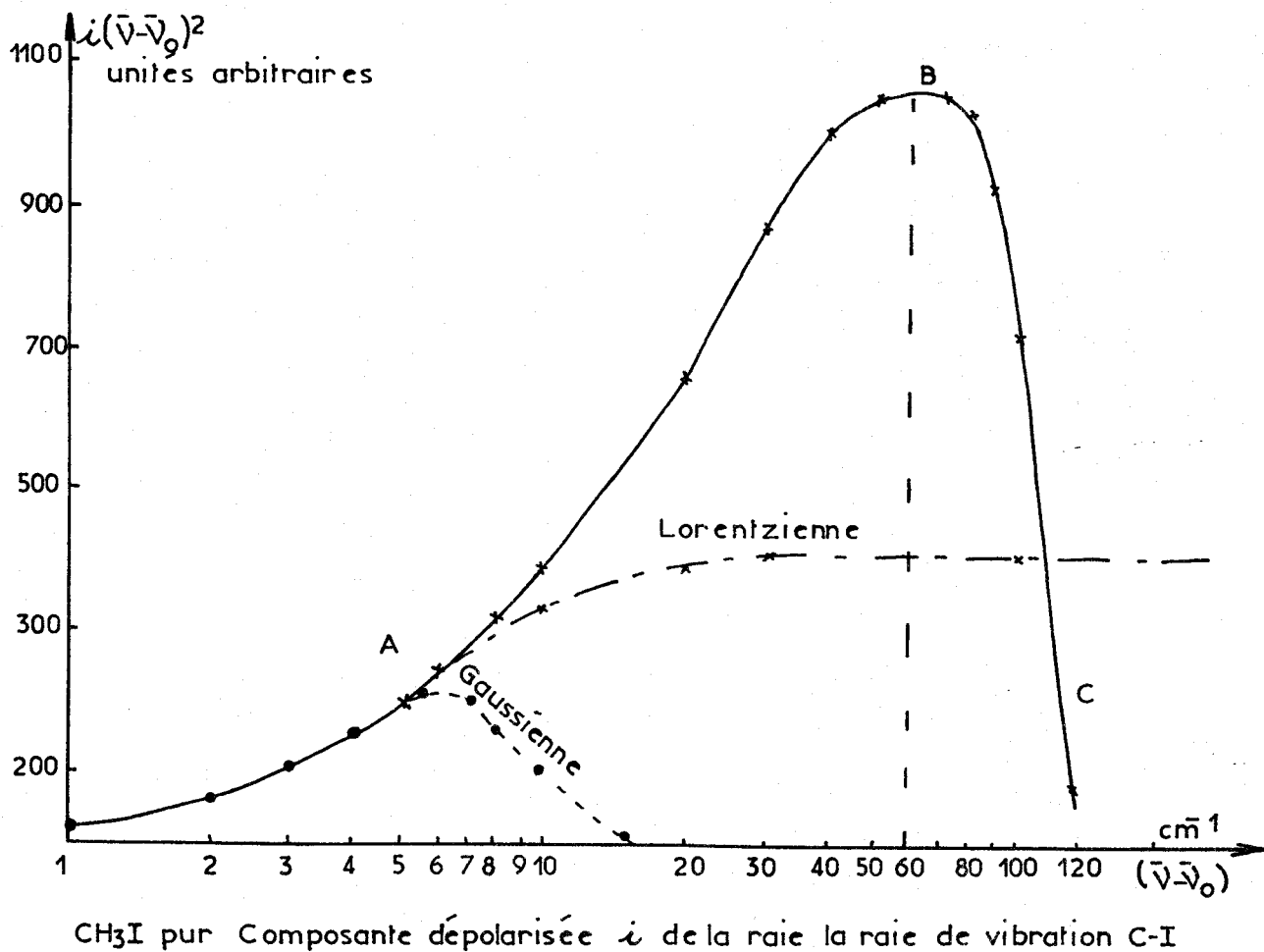
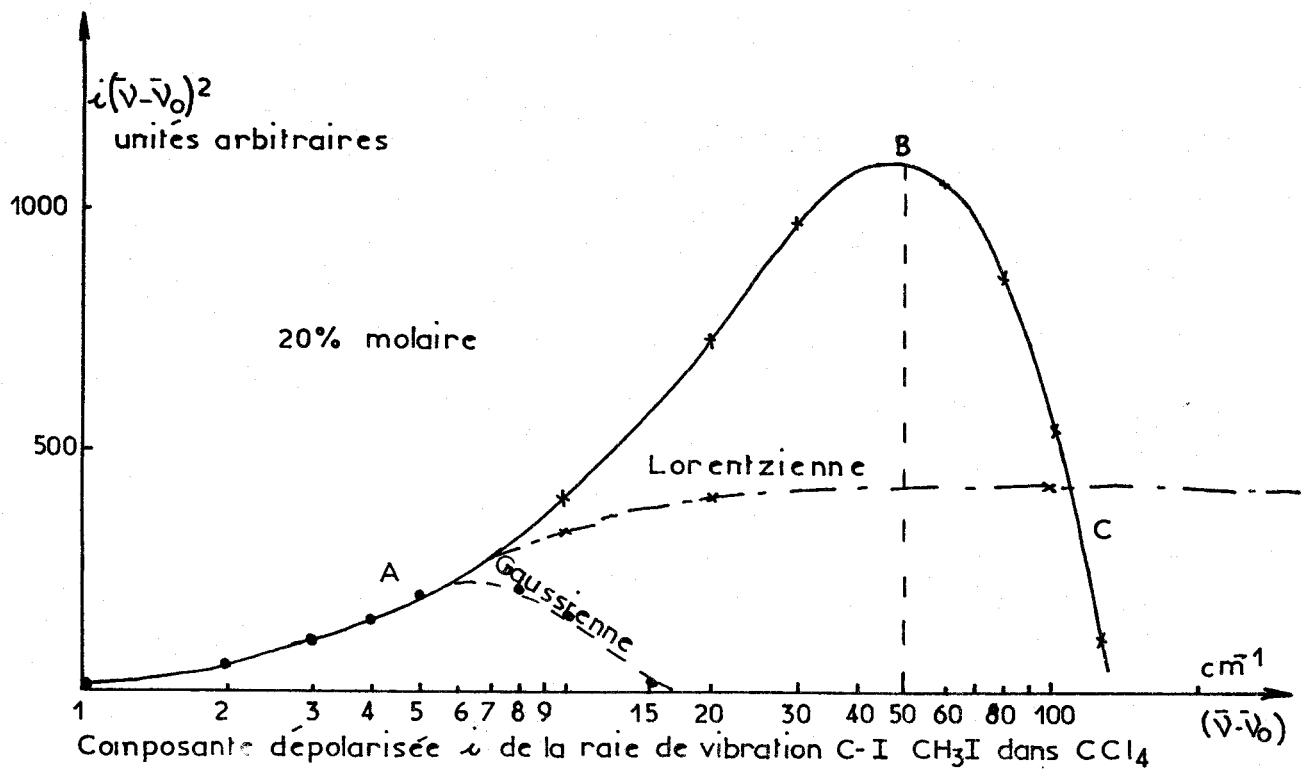


Fig:18

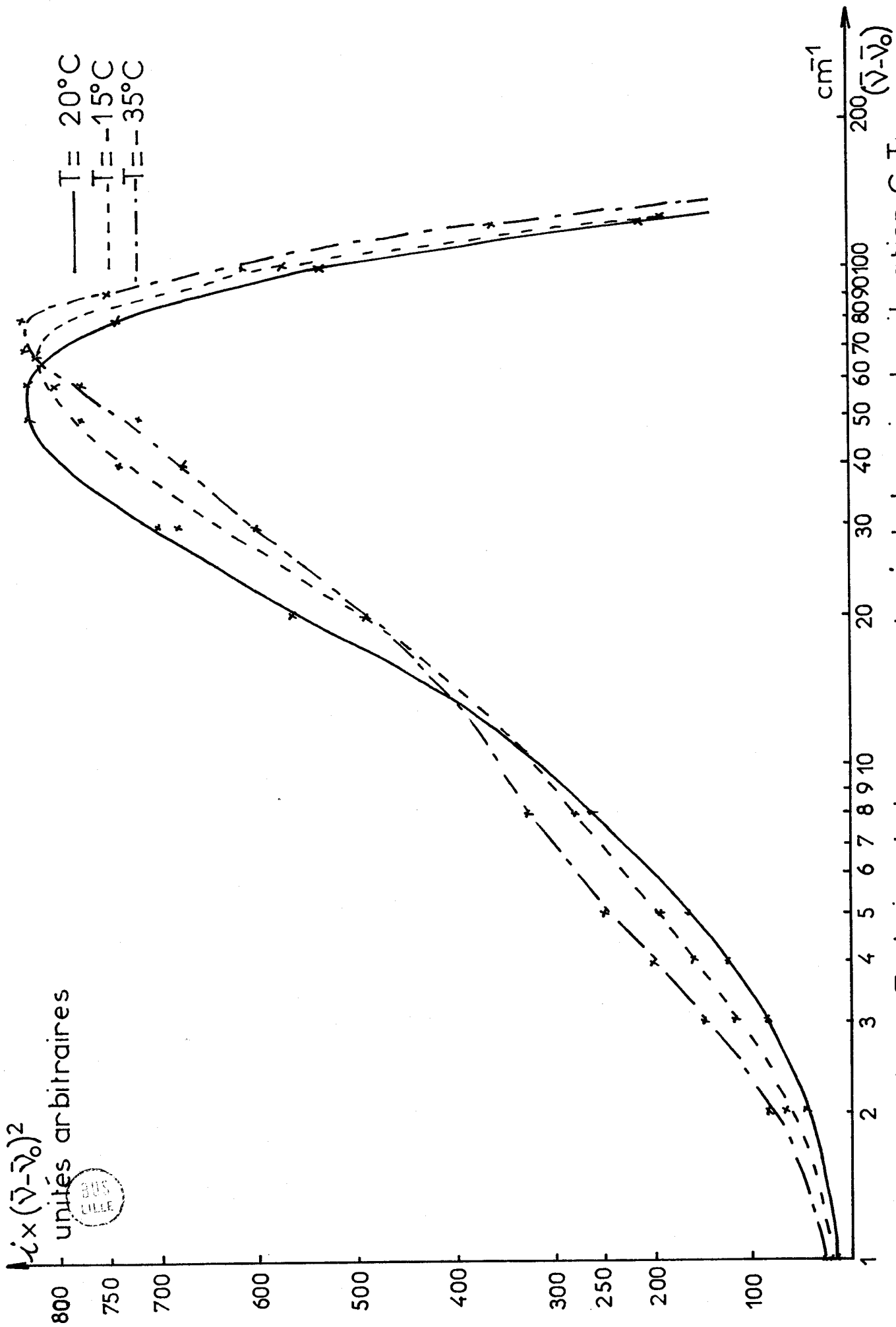


Fig:19  $\text{CH}_3\text{I}$  pur - Evolution de la composante  $\lambda$  de la raie de vibration C-I en fonction de la température

correspondant à la raie de vibration C-I de  $\text{CH}_3\text{I}$  en solution dans l'hexane (pour lequel  $\tau_v$  est nettement inférieur à  $\tau_{2R}$  et les effets orientationnels sont prépondérants). Nous donnons également les segments des erreurs expérimentales. On remarque l'augmentation de cette erreur avec la fréquence  $\omega$ , liée essentiellement à la diminution de l'intensité diffusée lorsqu'on s'éloigne de la fréquence centrale. Sur la même figure nous représentons les spectres théoriques correspondant à une forme lorentzienne et gaussienne ayant la même largeur que la largeur expérimentale. L'examen des résultats obtenus permet de faire les remarques suivantes :

a) le spectre expérimental diffère sensiblement aux fréquences élevées de la forme lorentzienne et également de la forme gaussienne. Le fait important est qu'il n'est pas intermédiaire entre ces 2 profils et que son évolution en fréquence est profondément différent.

b) de façon schématique on peut décomposer le spectre en trois parties :

- PARTIE A : aux fréquences les plus faibles le spectre est sensiblement lorentzien

- PARTIE B : aux fréquences intermédiaires, l'intensité diffusée est largement supérieure à celle prévue par une loi de lorentz et à fortiori par une fonction gaussienne.

- PARTIE C : enfin aux fréquences élevées l'intensité diffusée diminue très rapidement avec la fréquence et devient plus faible que l'intensité correspondant à une forme lorentzienne.

Il s'agit d'interpréter ces différents aspects, présentés par les spectres Raman, qui se retrouvent systématiquement sur tous les spectres dépolarisés\* des solutions ou du liquide pur à la température ambiante et également aux températures plus basses comme le montrent les fig. 18 et 19.

On observe en particulier, dans la représentation  $i \cdot \omega^2$  en fonction de  $\omega$ , que le produit  $i \cdot (\omega)^2$  présente toujours un maximum dans le domaine de fréquences compris entre 40 et 70  $\text{cm}^{-1}$ . Il est intéressant de remarquer que la

---

\* Les spectres dépolarisés sont déterminés par les effets orientationnels et ceux liés à la relaxation vibrationnelle. Pour obtenir les spectres liés uniquement aux mouvements orientationnels une "déconvolution" serait en toute rigueur, nécessaire, tenant compte de la fonction de corrélation  $\phi_v$ .

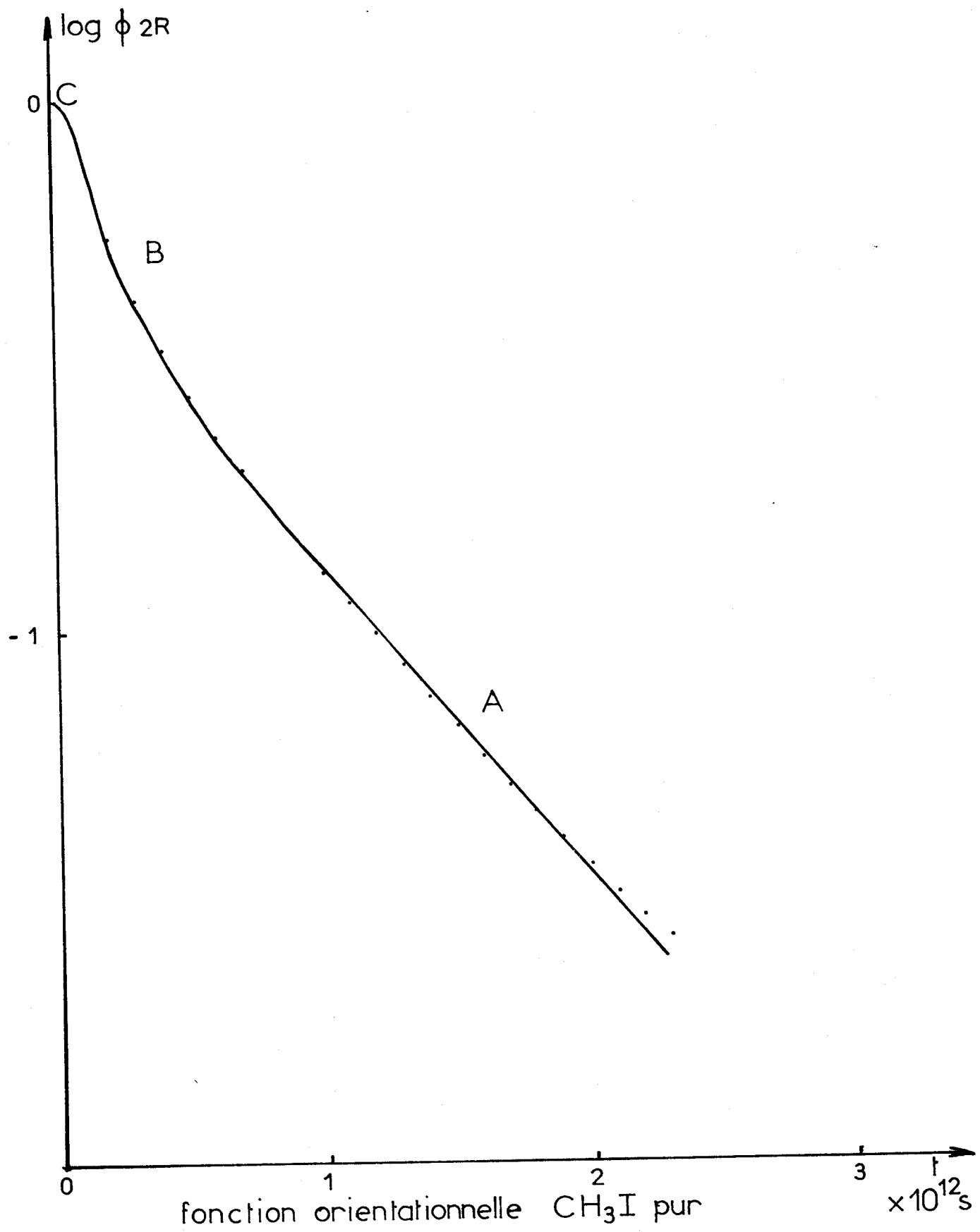


Fig:20



fréquence du maximum augmente légèrement quand la température diminue et dans le cas de  $\text{CH}_3\text{I}$  quand on passe de la solution dans l'hexane ( $\omega_{\text{max}} = 40 \text{ cm}^{-1}$ ) à la solution dans  $\text{CCl}_4$  ( $\omega_{\text{max}} = 50 \text{ cm}^{-1}$ ) et au corps pur ( $\omega_{\text{max}} = 60 \text{ cm}^{-1}$ ).

Les différentes remarques précédentes, peuvent être précisées par l'étude de la fonction orientationnelle  $\phi_{2R}$ . Cette fonction peut se déterminer numériquement en tenant compte de la relaxation vibrationnelle et de la fonction d'appareil. Le principe de cette détermination a déjà été exposé au chapitre IV. Les programmes numériques ont été mis au point, dans le Centre de recherche sur les propriétés hyperfréquences des milieux condensés, par Monsieur FAUQUEMBERGUE. Nous donnons fig. 20 les résultats obtenus pour  $\text{CH}_3\text{I}$  pur. On peut ici encore décomposer l'évolution temporelle de  $\phi_{2R}$  en trois parties :

- Aux temps longs, la décroissance en fonction du temps de  $\phi_{2R}$  est sensiblement exponentielle et correspond à la partie A du spectre décrit précédemment.

- Aux temps intermédiaires, la décroissance en fonction du temps est beaucoup plus rapide et donne lieu à l'intensité diffusée excédentaire correspondant à la partie B du spectre

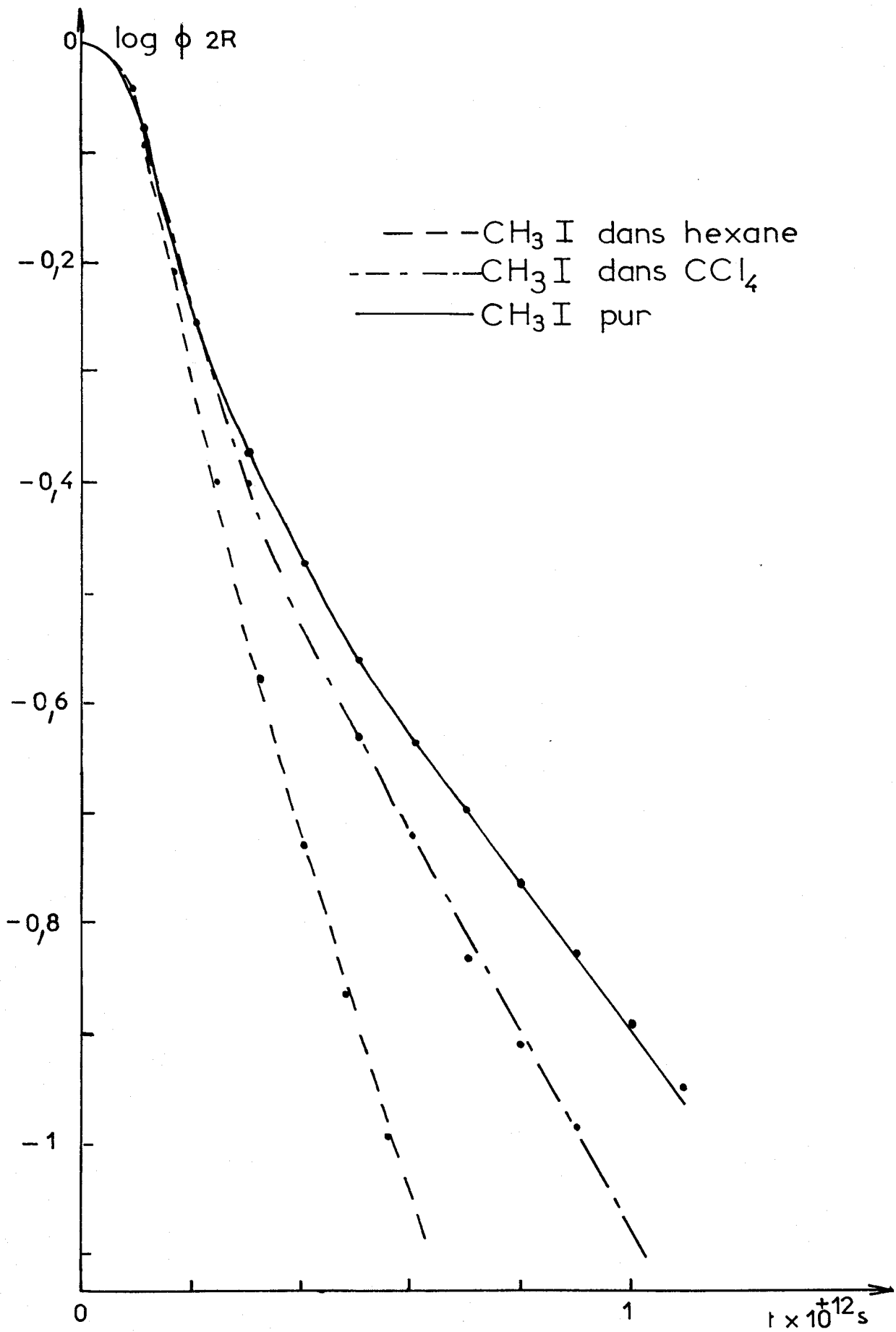
- Enfin aux temps les plus courts,  $\phi_{2R}$  présente une dérivée nulle à l'origine et à ce palier correspond en 1ère approximation la partie C du spectre.

Les résultats obtenus pour les fonctions de corrélation  $\phi_{2R}$  de  $\text{CH}_3\text{I}$  en solution dans l'Hexane et dans le  $\text{CCl}_4$  représentées Fig. 21 présentent des caractéristiques voisines. La décroissance de  $\phi_{2R}$  est cependant beaucoup plus rapide dans l'hexane que dans le  $\text{CCl}_4$  ; elle est du même ordre de grandeur pour  $\text{CH}_3\text{I}$  en solution dans  $\text{CCl}_4$  que pour le liquide pur. Remarquons que les temps de corrélation  $\tau_{2R}$  obtenus ici sont un peu plus faibles que ceux déterminés par la méthode simplifiée (Chapitre IV). En effet, il est facile de voir que, dans le cas de  $\text{CH}_3\text{I}$ , l'hypothèse consistant à admettre pour  $\phi_{2R}$  une évolution exponentielle est assez approximative et peut entraîner des erreurs assez appréciables dans la détermination de  $\tau_{2R}$  par la méthode décrite au chapitre IV.

## 2° *Interprétation des résultats obtenus*

---

Il s'agit maintenant d'interpréter les évolutions temporelles observées expérimentalement pour les fonctions orientationnelles. L'évolution de  $\phi_{2R}$  en fonction du temps est liée à deux facteurs :



Fonctions orientationnelles

Fig:21



a) la distribution des vitesses de rotation sur l'ensemble des molécules actives, qui est indépendante des interactions moléculaires et qui s'obtient à partir de la distribution Maxwell-Boltzman. En particulier la vitesse quadratique moyenne de rotation perpendiculaire au moment dipolaire peut se calculer facilement si l'on connaît le moment d'inertie correspondant I et la température T, on a :

$$\Omega_R = \sqrt{\frac{2kT}{I}} \quad (V.1)$$

Aussi pour  $\text{CH}_3\text{I}$ , à  $T = 300^\circ\text{K}$  on a :  $\Omega_R = 2,65 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$

b) les interactions moléculaires qui modulent et perturbent en fonction du temps les vitesses de rotation.

Ces deux facteurs apparaissent dans le développement limité de  $\phi_{2R}$  aux temps courts<sup>{13}</sup>. Pour une molécule toupie-symétrique, on a l'expression<sup>{14}</sup>

$$\phi_{2R} = 1 - \frac{3}{2} \Omega_R^2 t^2 + \left[ \Omega_R^4 \left( 1 + \frac{I'}{16I} \right) + \frac{\langle N^2 \rangle}{8I^2} \right] t^4 + O(t^6) \quad (V.2)$$

où  $\vec{N}$  est le moment des forces résultant des interactions moléculaires et agissant sur l'orientation des molécules actives, et  $I'$  le moment d'inertie longitudinal de la molécule. Cette relation montre que la décroissance de  $\phi_{2R}$  est toujours moins rapide en présence d'interactions qu'en leur absence. Le cas limite où les interactions sont nulles correspond à la rotation libre où seule intervient la distribution des fréquences de rotation.

A l'état liquide, au contraire, les interactions moléculaires sont prépondérantes {15} et vont moduler continuellement les vitesses de rotation, Si  $\vec{\Omega}_r(t)$  est la composante du vecteur rotation instantanée, de la molécule, perpendiculaire au moment dipolaire, on peut définir un temps de corrélation

---

\* Dans le cas de la relation (V.2) on a  $\vec{N} = \frac{d\vec{\Omega}_r}{dt}$



de la vitesse  $\tau_{\Omega R}$  par la relation

$$\tau_{\Omega R} = \frac{\int_0^{\infty} \langle \vec{\Omega}_R(o) \vec{\Omega}_R(t) \rangle dt}{\Omega_R^2} \quad (V.3)$$

Généralement, en phase liquide,  $\tau_{\Omega R} \Omega_R$  est beaucoup plus petit que 1, nous sommes dans le cas de ce que l'on appelle la "modulation rapide" et le vecteur vitesse de rotation change constamment de valeur et de sens avant que la molécule ait pu tourner d'un angle appréciable. Dans ce cas Maréchal et Bratos ont pu montrer, à partir de la théorie des cumulants, [16] que l'expression de  $\phi_{2R}$  pour les temps suffisamment longs s'écrivait \*

$$\phi_{2R} \neq e^{-3\Omega_R^2 \tau_{\Omega R} t} \quad (V.4)$$

L'angle quadratique moyen entre  $\vec{u}(o)$  et  $\vec{u}(t)$  varie alors proportionnellement à  $\sqrt{t}$  et nous sommes en présence d'un phénomène de diffusion rotationnelle de constante  $D_R$  donnée par :

$$D_R = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\left[ \text{arc } \vec{u}(o) \vec{u}(t) \right]^2}{4t} \quad (V.5)$$

La fonction  $\phi_{2R}$  peut alors s'écrire :

$$\phi_{2R} \neq e^{-6D_R t} \quad (V.6)$$

Ces deux dernières expressions ne sont évidemment valables que dans le cas où  $\Omega_R \tau_{\Omega R} \ll 1$ . S'il en est ainsi  $\tau_{2R}$  est peu différent de  $\frac{1}{3 \Omega_R^2 \tau_{\Omega R}}$  soit encore :

$$3 \Omega_R \tau_{2R} \neq \frac{1}{\Omega_R \tau_{\Omega R}}$$

Il est alors très simple de contrôler si cette approximation est justifiée dans les cas étudiés expérimentalement ; il suffit de vérifier si le facteur  $3 \Omega_R \tau_{2R}$  est  $\gg 1$ . Nous donnons tableau VII les résultats obtenus pour  $\text{CH}_3\text{I}$  pur et en solution à la température ambiante.

---

\* La définition de  $\tau_{\Omega R}$  donnée par Maréchal est quelque peu différente de celle correspondant à la relation (V.3). Cependant on peut montrer que dans le cas de la modulation rapide, les deux définitions deviennent équivalentes.

	CH <sub>3</sub> I pur	CH <sub>3</sub> I dans CCl <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> I dans l'hexane
$3\omega_R \cdot \tau_{2R}$ *	12,2	12	8,2

Tableau VII

On voit que dans tous les cas  $3\omega_R \cdot \tau_{2R}$  est supérieur à 1 et l'on peut conclure que l'on se trouve, avec une bonne approximation, pour ces trois exemples, dans le cas de la modulation rapide. Dans ces conditions  $\phi_{2R}$  doit être aux temps longs, régie par une loi exponentielle et selon la relation (V.2) présenter un palier à l'origine.

Ces caractéristiques se retrouvent bien sur toutes les fonctions de corrélation représentées Fig. 21. En particulier les spectres obtenus expérimentalement sont décrits aux fréquences les plus faibles (en terme de corrélation aux temps les plus longs) par une forme lorentzienne. Par ailleurs, lors de la description des faits expérimentaux, nous avons montré la décroissance très rapide avec  $\omega$ , du produit  $I \cdot (\omega^2)$  dans la partie haute fréquence du spectre de diffusion. Cette décroissance s'explique facilement à partir de la nullité de la dérivée première à l'origine (relation V.2). En effet, aux fréquences élevées, seuls les termes impairs dans le développement de  $\phi_{2R}(t)$  interviennent dans le calcul du facteur  $I \cdot \omega^2$  et le développement asymptotique de  $i \cdot \omega^2$  tend vers zéro lorsque  $\omega \rightarrow \infty$ . Un phénomène analogue a été observé et interprété par Leroy {17} en absorption dipolaire.

Il est ainsi possible d'interpréter les spectres obtenus et les fonctions orientationnelles et vibrationnelles correspondant aux fréquences les plus élevées et les plus basses (partie C et A du spectre de diffusion). Il nous reste à essayer d'expliquer, dans le cas des fréquences intermédiaires, l'intensité diffusée excédentaire (par rapport à une forme lorentzienne ou gaussienne) observée dans le domaine compris entre quelques dizaines de  $\text{cm}^{-1}$  et  $100 \text{ cm}^{-1}$ , et la décroissance rapide de  $\phi_{2R}$  pour les temps correspondants. Des interprétations récentes {18}{19} {20} des spectres d'absorption dipolaire ont

---

\* Nous utilisons ici les temps de corrélation  $\tau_{2R}$  déterminés en considérant les fonctions de corrélation exponentielles. (chapitre IV).

été données en admettant que la molécule effectue un mouvement de libration très amortie sous l'action d'un potentiel anisotrope <sup>Réf. {28}{29}</sup> lié à une structure locale temporairement ordonnée. Ce phénomène doit apparaître sur la fonction  $\phi_{2R}$  et provoquer une intensité diffusée excédentaire dans le domaine des fréquences de libration de la molécule.\* Dans l'hypothèse très simple où l'on admet que le potentiel anisotrope temporaire auquel est soumis la molécule est de la forme  $-\frac{A}{2} \cos n\theta$  où  $\theta$  repère l'orientation de l'axe de symétrie moléculaire  $\vec{u}(t)$  par rapport à la position d'équilibre temporaire, le mouvement de la molécule sera (pour les faibles élongations) harmonique, et la pulsation de libration  $\omega_1$  sera donnée par la relation :

$$\omega_1 = n \sqrt{\frac{A}{2 \cdot I}} = n \Omega_R \sqrt{\frac{A}{4 kT_0}}$$

soit :

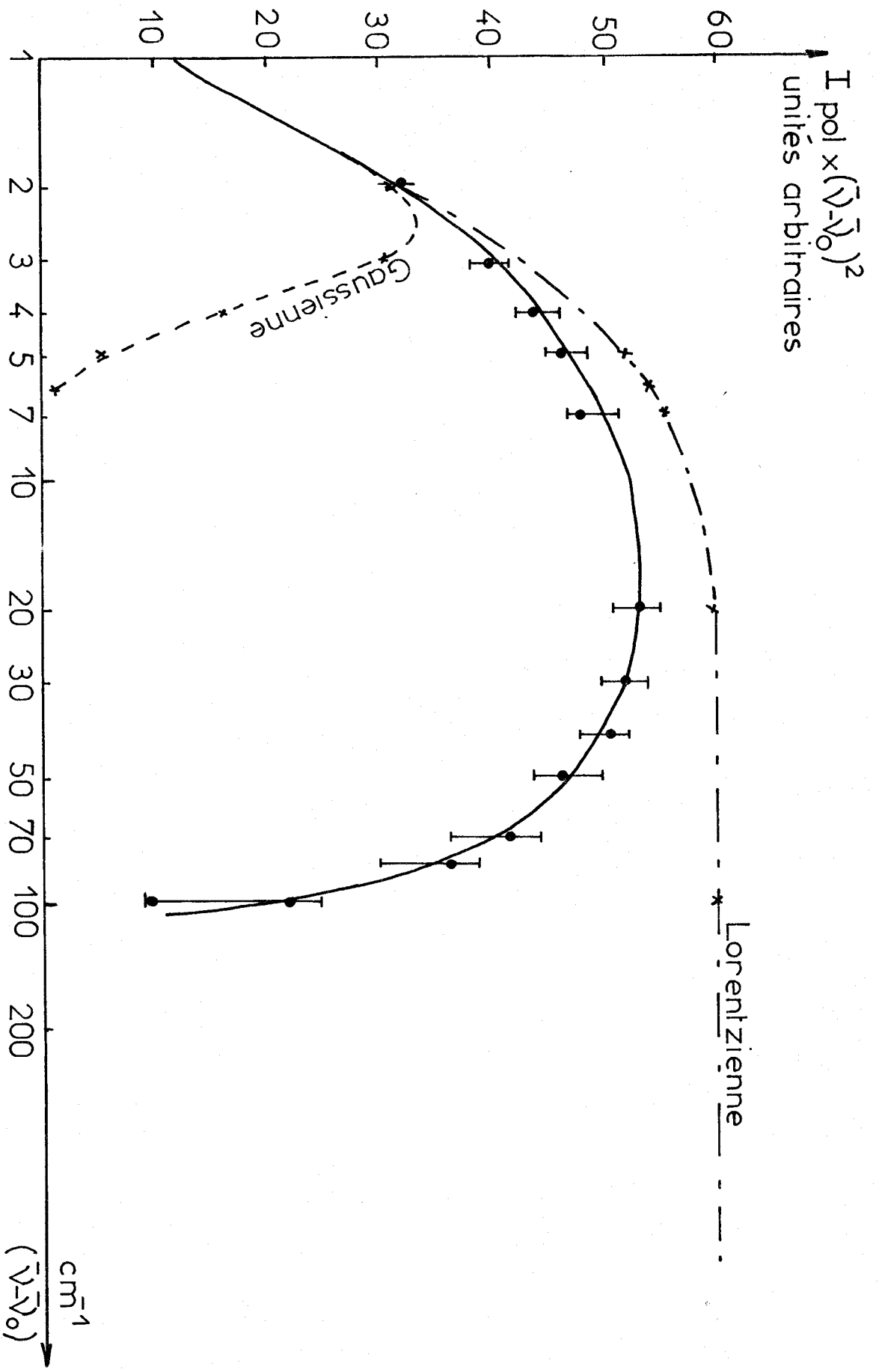
$$\frac{A}{kT_0} = \frac{4}{n^2} \left( \frac{\omega}{\Omega_R} \right)^2 \quad (V.5)$$

Dans le cas de  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\nu_R = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2kT}{I}}$  est à la température ambiante de  $14,1 \text{ cm}^{-1}$  ; par ailleurs l'intensité diffusée excédentaire est maximale, pour des nombres d'onde compris entre  $40$  et  $60 \text{ cm}^{-1}$ . Si l'on suppose que  $\nu_1$  est compris entre ces deux valeurs, il est facile d'estimer la valeur de  $A$ , qui représente, en quelque sorte, la hauteur de la barrière de potentiel qui s'oppose à la rotation de la molécule. Ainsi par exemple, dans le cas où  $n = 2$ , on obtient aisément l'ordre de grandeur de  $A$  soit  $8 k T$ . Rappelons qu'à partir de l'évolution de  $\tau_{2R}$  avec la température, nous avons obtenu pour l'énergie d'activation correspondant à la relaxation orientationnelle de  $\text{CH}_3\text{I}$ , le même ordre de grandeur.

Lors de l'étude des résultats expérimentaux nous avons remarqué que la fréquence correspondant au maximum de l'intensité diffusée excédentaire augmentait quand on passait de l'hexane au  $\text{CCl}_4$  et au corps pur, et lorsqu'on diminuait la température. Si l'on interprète ce phénomène à partir d'un mouvement de "libration", on voit que le potentiel anisotrope (caractérisé par  $A$ ) serait plus élevé dans le corps pur ou le  $\text{CCl}_4$  que dans l'hexane, et augmenterait lorsque la température diminue. Ces résultats semblent cohérents et militent en faveur de l'interprétation des phénomènes en terme de libration.

---

\* Ceci est réalisé que si la rotation est "active" c'est à dire si le tenseur polarisabilité présente une anisotropie pour la vibration considérée.



CH<sub>3</sub>I pur - Composante polarisée I de la raie de vibration C-I

Fig: 22

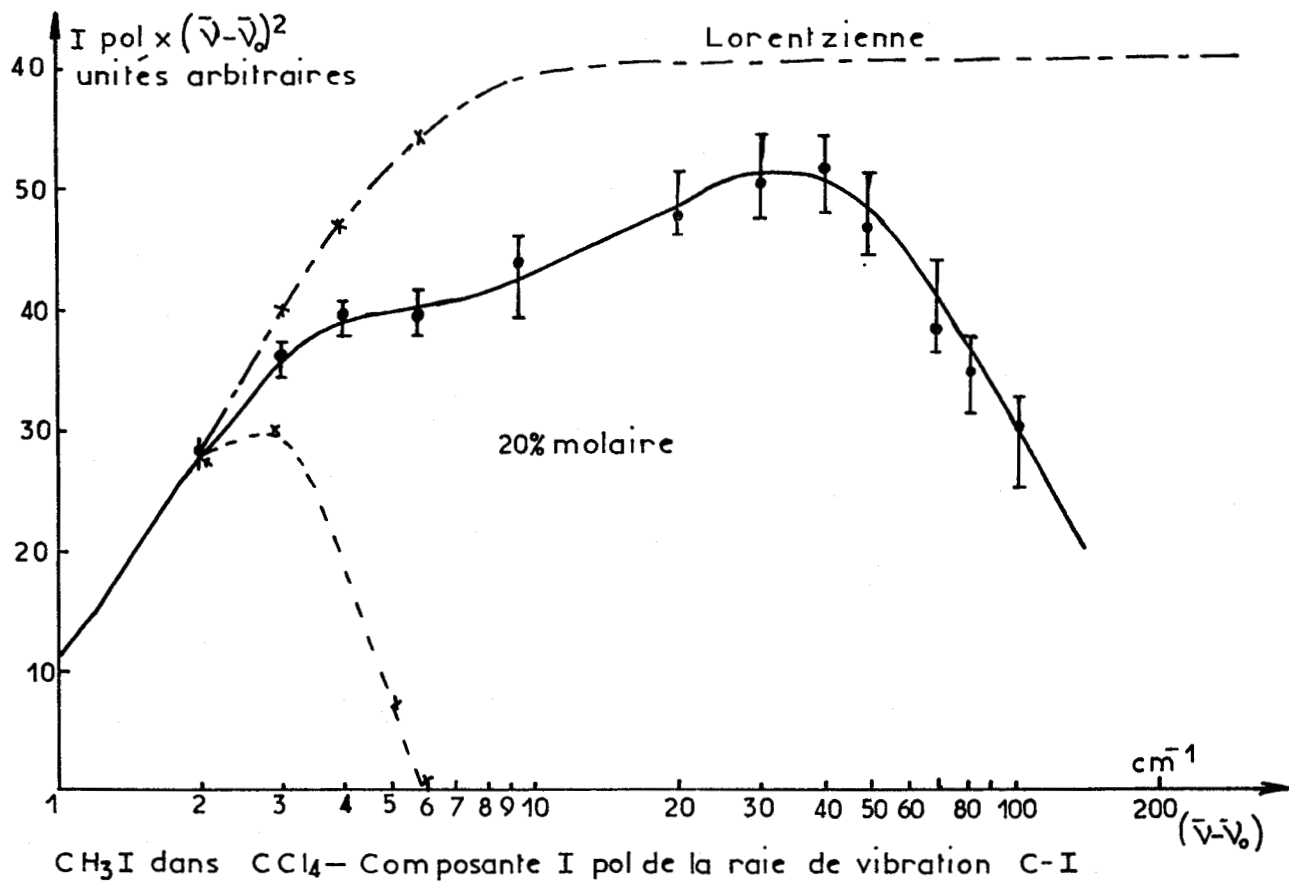
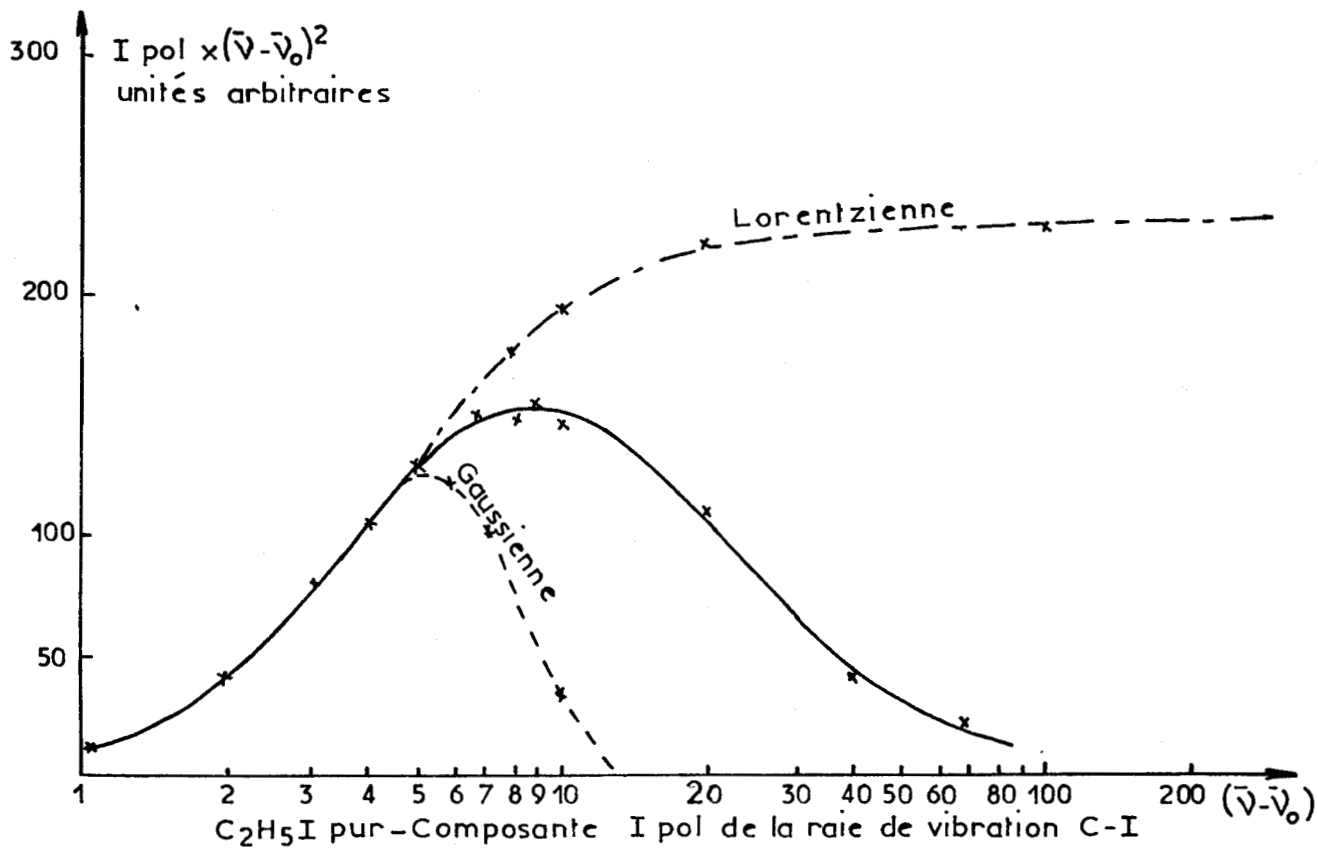
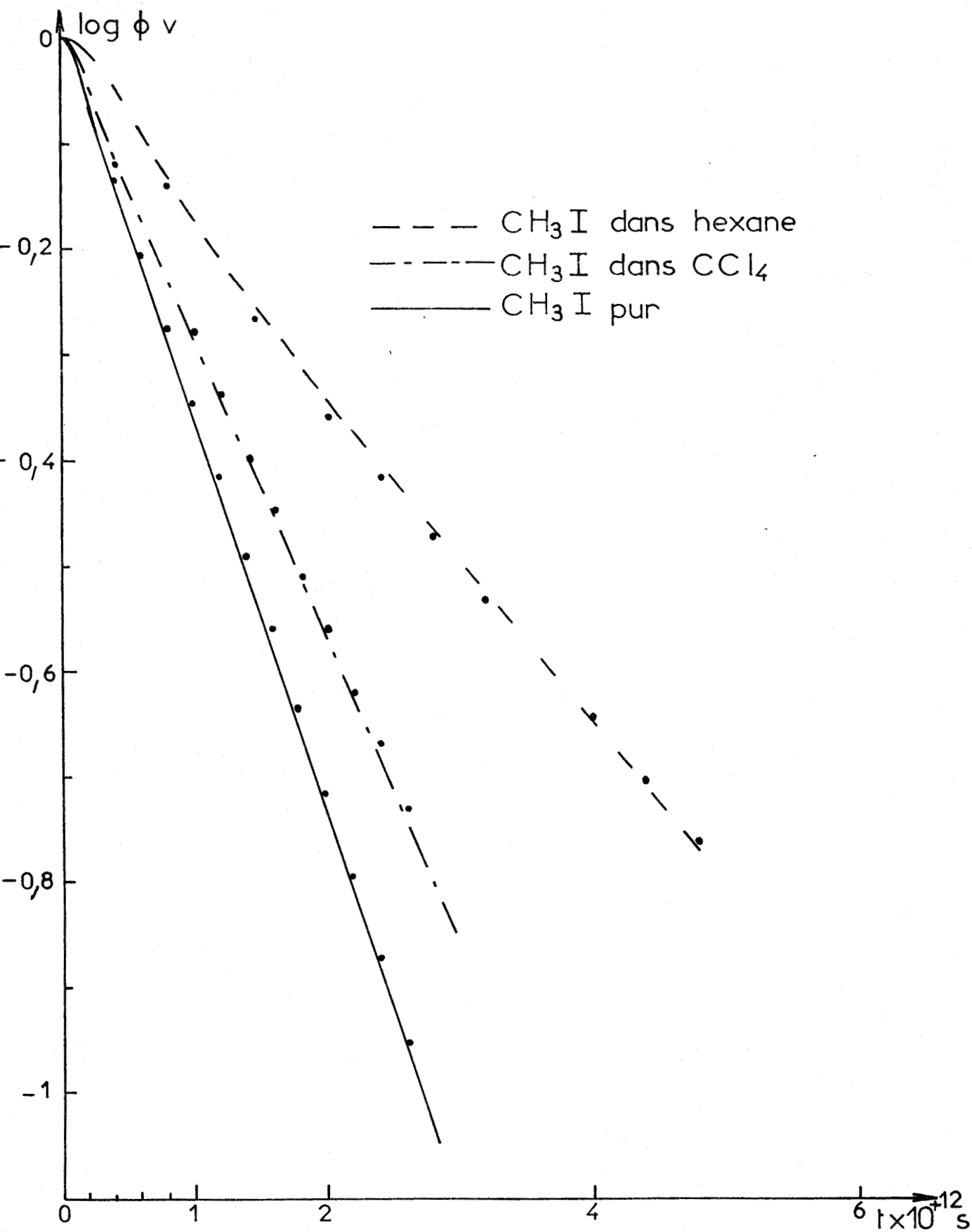


Fig: 23

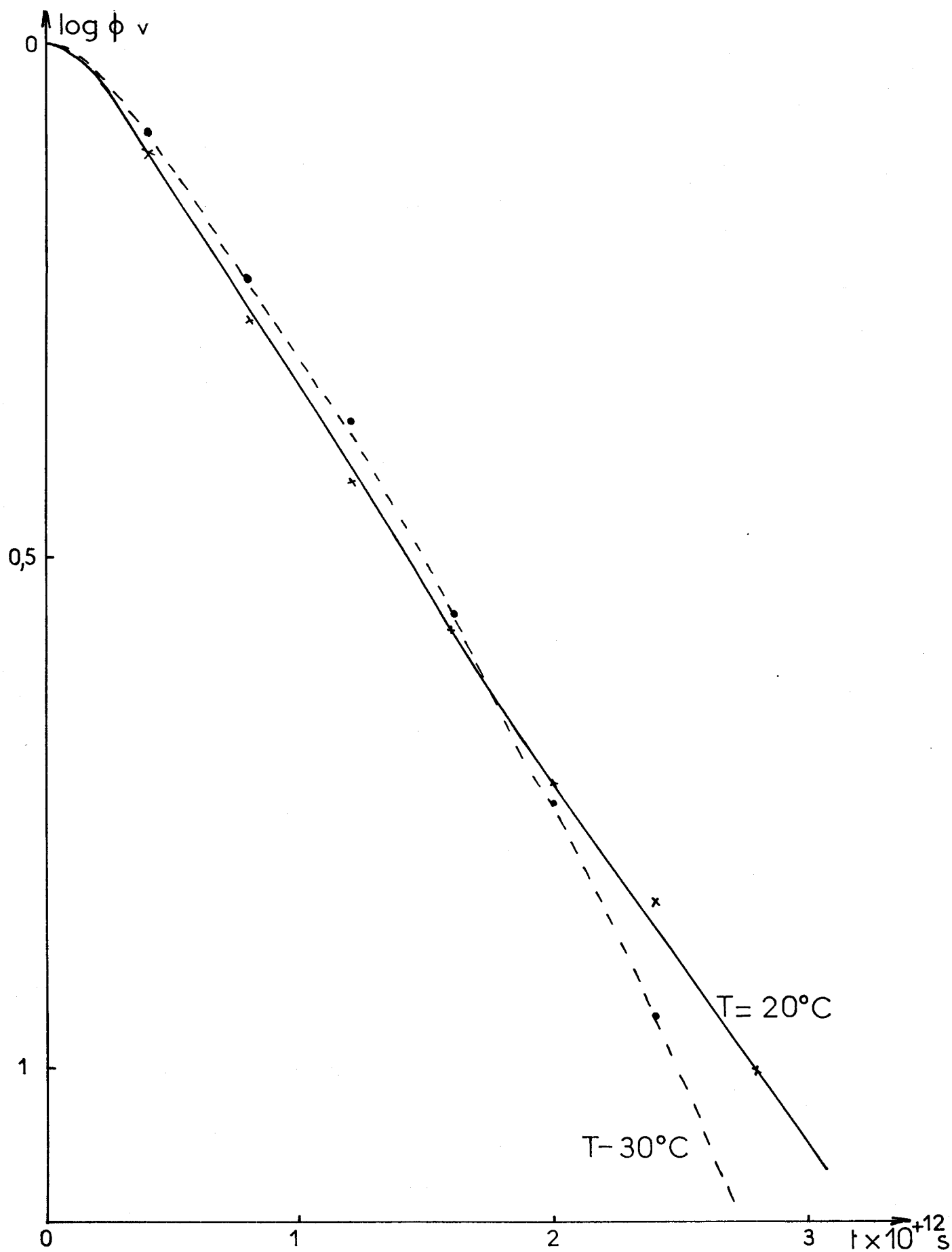




Fonctions de corrélation vibrationnelle

Fig:24





CH<sub>3</sub>I pur - Etude de la fonction vibrationnelle  $\phi v$  en fonction de la température

Fig: 25



### III. ETUDE DE LA RELAXATION DES ETATS VIBRATIONNELS

#### 1) les faits expérimentaux

Afin d'étudier dans le domaine des fréquences des molécules, la perturbation des états vibrationnels des molécules actives, il est intéressant de représenter Fig. 22 l'évolution du produit  $I_{\text{pol}} \cdot \omega^2$  en fonction de  $\omega$  pour  $\text{CH}_3\text{I}$  pur, et Fig. 23 pour  $\text{CH}_3\text{I}$  en solution dans  $\text{CCl}_4$  et pour  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  à l'état pur. Nous traçons sur les mêmes figures les spectres correspondant à une forme lorentzienne et gaussienne de même largeur. On remarque que, d'une part aux fréquences les plus faibles les spectres obtenus sont sensiblement lorentziens et que d'autre part aux fréquences plus élevées le facteur  $I_{\text{pol}} \cdot \omega^2$  après avoir présenté le palier correspondant à une forme de lorentz, décroît très rapidement avec la fréquence.\* Par ailleurs, contrairement à ce que l'on observe dans les composantes dépolarisées, le facteur  $I_{\text{pol}} \cdot \omega^2$  ne présente pas un maximum dans le domaine compris entre 40 et 60  $\text{cm}^{-1}$ .

Les mêmes phénomènes peuvent également être étudiés dans le domaine temporel. Nous donnons Fig. 24 les fonctions de corrélation vibrationnelle calculées numériquement pour  $\text{CH}_3\text{I}$  pur, en solution dans  $\text{CCl}_4$  et dans l'hexane. On constate que  $\phi_v$  après avoir présenté un palier aux temps courts, décroît ensuite exponentiellement plus rapidement pour le liquide pur que pour la solution dans  $\text{CCl}_4$  et dans l'hexane.

Nous étudions également sur la Figure 25 l'évolution de la fonction de corrélation vibrationnelle avec la température dans le cas de  $\text{CH}_3\text{I}$  pur. On remarque que si, à la température ordinaire, l'évolution de  $\phi_v$  est exponentielle à température plus basse,  $\phi_v$  varie en première approximation selon une loi gaussienne. Nous nous proposons maintenant d'essayer d'interpréter l'ensemble de ces constatations expérimentales.

#### 2) Interprétation des résultats concernant la relaxation vibrationnelle

L'expression permettant le calcul de la fonction de corrélation  $\phi_v$ , établie au chapitre I s'écrit :

---

\* Remarquons cependant que, dans ce domaine de fréquence la précision obtenue est assez faible :  $I_{\text{pol}}$  s'obtient en effet en faisant la différence de deux intensités ( $I$  et  $\frac{7}{6}i$ ) qui sont alors du même ordre de grandeur.



$$\phi_v = e^{-i} \overline{\int_0^t \left[ \Delta\omega_v(t') - \overline{\Delta\omega_v} \right] dt'} \quad (V.8)$$

soit en introduisant la fonction aléatoire  $\Omega_v = \Delta\omega_v(t') - \overline{\Delta\omega_v}$

$$\phi_v = e^{-i} \overline{\int_0^t \Omega_v(t') dt'}$$

$\Omega_v$  représente la déviation instantanée de la fréquence de transition vibrationnelle par rapport à sa valeur moyenne dans le système étudié (liquide pur ou solution). On a évidemment :

$$\overline{\Omega_v} = 0 \text{ et } \overline{\Omega_v^2} = \overline{\Delta\omega_v^2} - \left( \overline{\Delta\omega_v} \right)^2 = \Omega_v^2$$

Par ailleurs le développement limité à l'origine de  $\phi_v$  peut facilement se calculer soit :

$$\phi_v = 1 - \Omega_v^2 \frac{t^2}{2} \quad (V.9)$$

Pour étudier l'évolution de  $\phi_v$  aux temps plus longs, il est intéressant d'introduire le temps de corrélation  $\tau_{\Omega_v}$  défini par :

$$\tau_{\Omega_v} = \frac{\int_0^\infty \langle \Omega_v(0) \Omega_v(t) \rangle dt}{\Omega_v^2} \quad (V.10)$$

Deux cas limites peuvent alors se présenter :

a) la modulation de la fréquence de transition est lente :  $\tau_{\Omega_v} \Omega_v \gg 1$   
 Dans ce cas, seule la distribution de fréquence de transition détermine l'évolution de  $\phi_v$  qui peut alors s'écrire :

$$\phi_v = \overline{e^{-i\Omega_v t}} = \int_{-\infty}^{\infty} f(\Omega_v) e^{-i\Omega_v t} d\Omega \quad (V.11)$$

Etant donné que le spectre est donné par la transformée de Fourier de  $\phi_v$ , la composante Ipol est proportionnelle à  $f(\Omega_v)$  soit :

$$I_{pol}(\omega) = C f(\omega) \quad (V.12)$$

(Rappelons que  $\omega$  est la pulsation repérée par rapport à la fréquence moyenne de la transition pour le système étudié et s'identifie dans ce cas à  $\Omega_v$ ).

En particulier, dans le cas où la molécule active est perturbée

par un nombre  $n$  de molécules voisines,  $\Omega_V$  résulte de la superposition de plusieurs fonctions aléatoires élémentaires résultant chacune de l'action d'une seule molécule ; si  $n \rightarrow \infty$  et si ces perturbations élémentaires sont indépendantes  $\Omega_V$  sera une fonction aléatoire de Laplace. On peut alors prévoir pour  $f(\Omega_V)$   $I_{pol}$ , et  $\phi_V$  une fonction gaussienne soit

$$\phi_V = e^{-\frac{\Omega_V^2 t^2}{2}} \quad (V.13)$$

et :

$$I_{pol} = C e^{-\frac{\omega^2}{2 \Omega_V^2}} \quad (V.14)$$

Dans ce cas la largeur de la raie polarisée ne dépend que de  $\nu_V = \frac{\Omega_V}{2\pi}$  et l'on a :

$$\Delta\nu \neq 2,3 \nu_V \quad (V.15)$$

b) la modulation de la fréquence de transition est rapide soit

$$\tau_{\Omega V} \cdot \Omega_V \ll 1$$

Dans ces conditions, le comportement de  $\phi_V$  peut au moins en première approximation se déterminer facilement. Il suffit d'appliquer à la fonction  $\phi_V$  les résultats de la théorie des cumulants de Kubo {21} . On obtient pour les temps suffisamment longs, c'est à dire pour les fréquences faibles :

$$\phi_V \neq e^{-\Omega_V^2 \tau_{\Omega V} \cdot t} = e^{-\frac{\tau}{\tau_V}} \quad (V.16)$$

avec :

$$\tau_V \neq \frac{1}{\Omega_V^2 \tau_{\Omega V}} \quad (V.17)$$

et la composante polarisée présente alors une forme lorentzienne

$$I_{pol} \neq \frac{I_{Max}}{1 + \omega^2 \tau_V^2} \quad (V.18)$$

la largeur de la raie étant :

$$\Delta\nu = 2 \nu_V \cdot (\Omega_V \tau_{\Omega V}) \quad (V.19)$$

Les relations (V.16) et (V.18) ne sont qu'approchées puisque la dérivée à l'origine de  $\phi_V$  n'est pas nulle et qu'en conséquence le facteur  $I_{pol} \cdot \omega^2$  ne tend pas vers zéro quand  $\omega \rightarrow \infty$  contrairement aux résultats expérimentaux. Une évaluation plus rigoureuse de  $\phi_V$  et  $I_{pol}$  est donc nécessaire. On peut l'effectuer en supposant que :

$$\langle \Omega_V(\sigma) \Omega_V(t) \rangle = \Omega_V^2 e^{-\frac{t}{\tau_{\Omega V}}} \quad (V.20)$$

Le calcul de  $\phi_V$  est identique à celui effectué par Leroy [22] dans le cas de la fonction de corrélation orientationnelle. On obtient :

$$\phi_V = \exp \left[ -\frac{t}{\tau_V} \right] \cdot \exp \left[ \frac{\tau_{\Omega V}}{\tau_V} \right] \cdot \exp \left[ -\frac{\tau_{\Omega V}}{\tau_V} \cdot \exp \left[ -\frac{t}{\tau_{\Omega V}} \right] \right] \quad (V.21)$$

soit si :

$$\tau_{\Omega V} \cdot \Omega_V \ll 1$$

$$I_{pol} = \frac{I_{max}}{(1 + \omega^2 \tau_V^2) (1 + \omega^2 \tau_{\Omega V}^2)} \quad (V.22)$$

A partir de nos résultats expérimentaux il est possible d'étudier maintenant dans quelle mesure la modulation peut être considérée comme lente ou rapide et laquelle des relations précédentes (V.22) ou (V.14) peut être utilisée pour calculer  $I_{pol}$ . Remarquons tout d'abord que la modulation sera lente lorsque la température sera basse ( $\tau_{\Omega V}$  élevé) ou lorsque la perturbation de la fréquence de transition sera importante ( $\Omega_V$  élevée). C'est le cas lorsque l'on utilise des solvants particulièrement "actifs" qui peuvent à la limite se complexer avec les molécules dont on étudie les vibrations internes. On peut alors considérer que le spectre obtenu reproduit la distribution des fréquences de transition et l'on pourra séparer, à la limite, les raies de vibration correspondant respectivement à la molécule active non complexée et complexée.

Pour les molécules et les solvants étudiés ici, où les interactions solvant-soluté sont peu spécifiques, le problème reste cependant posé. Pour essayer de le résoudre à partir de nos résultats expérimentaux, il suffit de comparer les largeurs expérimentales à :

$$\nu_V = \frac{\Omega_V}{2\pi}$$

Dans le cas de la modulation lente, on doit avoir :

$$\Delta\nu \neq 2,3 \nu_V \quad (V. 23)$$

Dans le cas de la modulation rapide on aura :

$$\Delta\nu = 2\nu_V (\Omega_V \tau_{\Omega V}) \quad (V. 24)$$

et la largeur observée devra être beaucoup plus petite que  $2\nu_V (\Omega_V \tau_{\Omega V} \ll 1)$   
La difficulté réside dans la détermination de  $\nu_V$ .

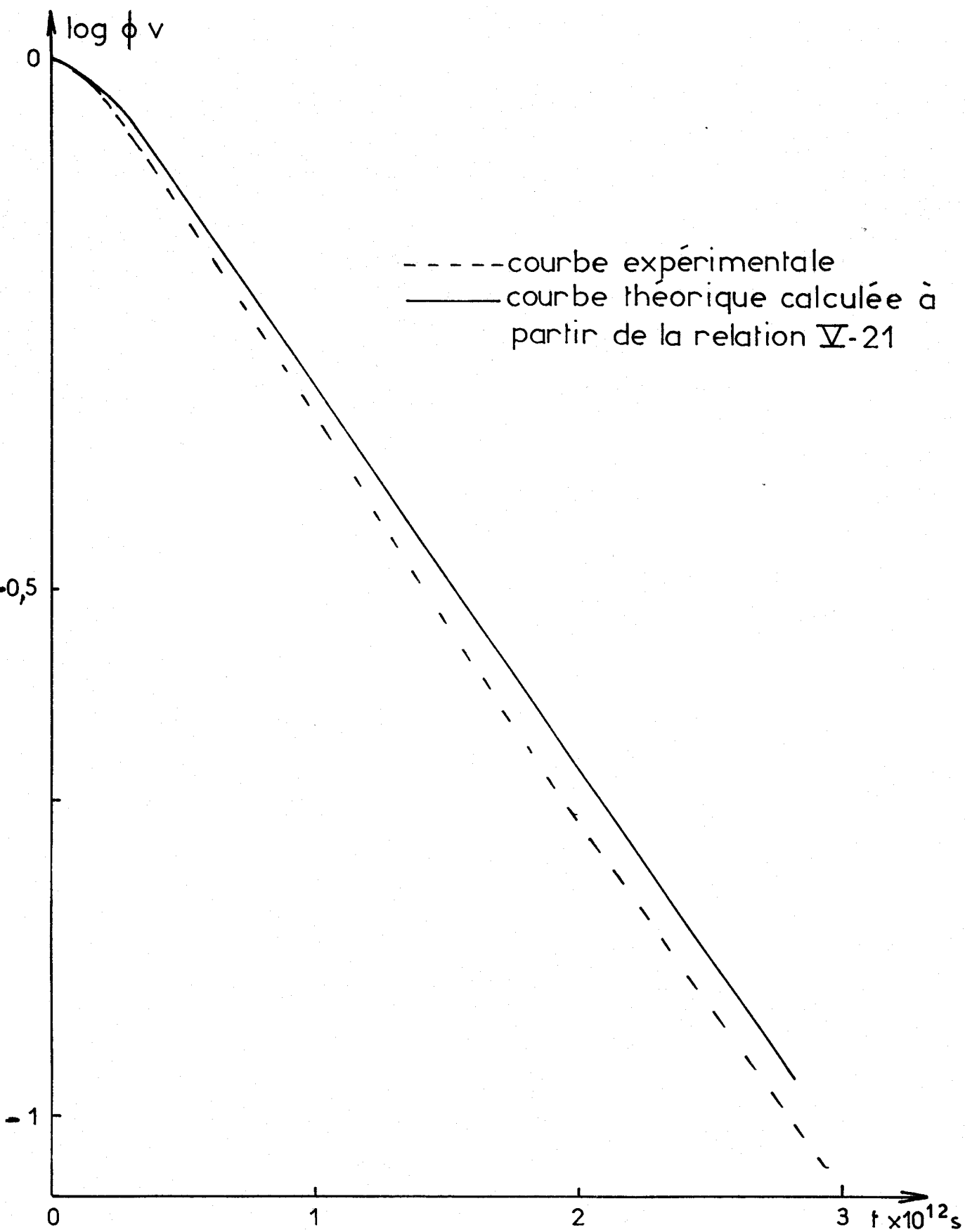
Une estimation approchée de  $\nu_V$ , peut dans certains cas, être effectuée à partir de la différence entre la fréquence de transition correspondant à la molécule isolée et celle de la molécule active au sein du liquide étudié. La seule détermination rigoureuse consiste à calculer  $\Omega_V$  à partir de la dérivée seconde de  $\phi_V$  ou ce qui revient au même du moment d'ordre deux du spectre. Il suffit de développer en série de Taylor la relation donnant  $\phi_V$  en fonction de  $I(\omega)$  soit :

$$\phi_V = \frac{\int_0^\infty I(\omega) \cos \omega t \, d\omega}{\int_0^\infty I(\omega) \, d\omega}$$

En identifiant les termes en  $t^2$  dans les deux membres on obtient immédiatement :

$$\frac{\int_0^\infty I(\omega) \cdot \omega^2 \, d\omega}{\int_0^\infty I(\omega) \, d\omega} = \phi_V''(0) = \Omega_V^2 = 4\pi^2 \nu_V^2 \quad (V. 25)$$

Ainsi  $\Omega_V$  peut se déterminer numériquement à partir de l'évolution du facteur  $I \cdot \omega^2$  avec  $\omega$ . Nous avons fait ce calcul dans le cas de  $\text{CH}_3\text{I}$  pur et en solution dans  $\text{CCl}_4$  et dans le cas de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  et, nous avons comparé les valeurs obtenues aux largeurs expérimentales. Les résultats sont donnés dans le tableau VIII. On constate que le rapport  $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_V}\right)_{\text{exp}}$  est largement inférieur à la valeur 1,15 correspondant à une raie de forme gaussienne (caractéristique d'une modulation lente). Si l'on prend donc l'hypothèse d'une modulation rapide, on peut à partir de  $\Delta\nu$  déterminer le facteur  $\Omega_V \cdot \tau_{\Omega V}$  (relation V.24) et  $\tau_{\Omega V}$

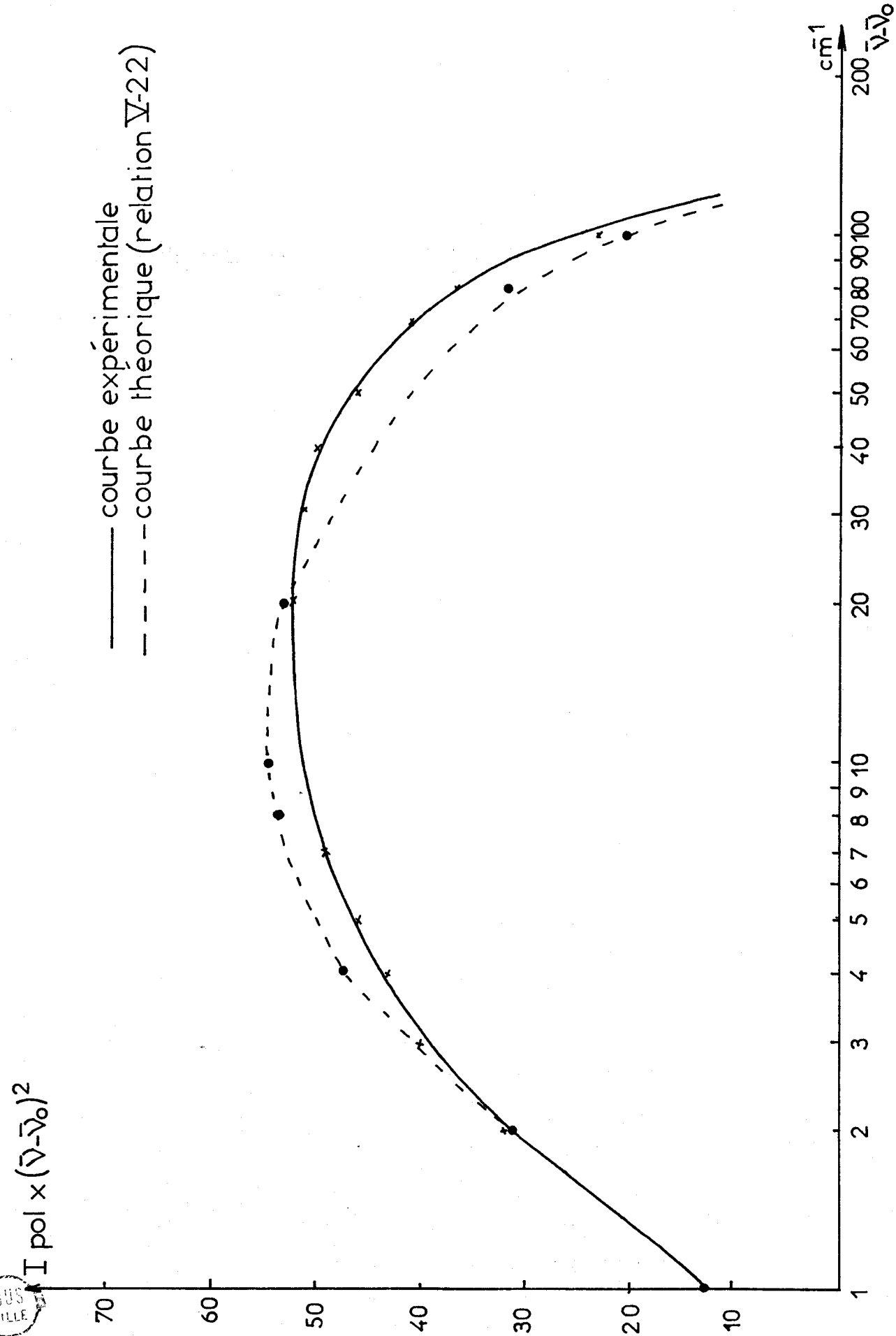


$CH_3I$  pur – Comparaison fonction vibrationnelle expérimentale et théorique

Fig: 26



BUS  
LILLE



CH<sub>3</sub>I pur - Composante polarisée I de la raie de vibration C-I

Fig: 27

	$\nu_V (\text{cm}^{-1})$	$\left\{ \frac{\Delta\nu_1}{2} \right\}_{\text{exp}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\left\{ \frac{\Delta\nu_1}{2} \right\}_{\text{exp}}$ $\nu_V (\text{cm}^{-1})$	$\Omega_V \tau_{\Omega V}$	$\tau_{\Omega V}$ secondes
CH <sub>3</sub> I pur	9,1	1,9	0,209	0,209	$1,22 \cdot 10^{-13}$
CH <sub>3</sub> I Solution CCl <sub>4</sub>	7,4	1,7	0,23	0,23	$1,66 \cdot 10^{-13}$
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I pur	8,3	3,93	0,47	0,47	$3,10^{-13}$

Tableau VIII

On constate (tableau VIII) que ce facteur est dans tous les cas sensiblement inférieur à 1. Dans ces conditions il paraît intéressant de vérifier expérimentalement les relations permettant le calcul de la fonction de corrélation  $\phi_V$  et du spectre correspondant  $I_{\text{pol}}$  dans le cas de la modulation rapide.

Nous comparons Fig 26 et Fig 27 dans le cas de CH<sub>3</sub>I pur, les fonctions de corrélation et les spectres expérimentaux aux fonctions théoriques correspondantes calculées à partir des relations (V.21) et (V.22). On voit que l'accord obtenu est assez satisfaisant compte tenu des erreurs expérimentales. Remarquons en particulier que les relations théoriques permettent d'expliquer les deux effets essentiels observés expérimentalement :

- le palier présenté par  $\phi_V$  aux temps courts et la décroissance rapide avec  $\omega$  observée aux fréquences élevées du produit  $I_{\text{pol}} \cdot \omega^2$ .

- la décroissance exponentielle de  $\phi_V$  aux temps longs, et aux fréquences plus faibles, la forme lorentzienne présentée par les raies de vibration.

En conclusion, dans le cas particulier étudié ici (molécule assez lourde, de type "toupie symétrique" en solution dans des solvants relativement inertes) les résultats expérimentaux semblent indiquer qu'un processus de "modulation rapide" détermine la relaxation vibrationnelle. Des études plus complètes et plus poussées sont cependant nécessaires, afin de se prononcer sur la réalité de ce processus de "modulation rapide". Ce résultat ne semble d'ailleurs valable qu'à la température ordinaire. En effet à la température plus faible, l'augmentation de  $\tau_{\Omega V}$  et éventuellement de  $\Omega_V$  entraîne celle du facteur  $\Omega_V \cdot \tau_{\Omega V}$  et nous passons progressivement à un processus de modulation plus lente. Expérimentalement nous constatons en effet Fig. 25 que la fonction de relaxation vibrationnelle tend aux basses températures vers une forme gaussienne.



## CHAPITRE VI

### COMPARAISON AVEC LES RESULTATS OBTENUS

### PAR D'AUTRES METHODES SPECTROSCOPIQUES

#### 1. SPECTRE DE DIFFUSION BASSE FREQUENCE ("Ailes" de la raie Rayleigh)

---

La théorie résumée dans le premier chapitre peut dans certaines conditions être appliquée au calcul des spectres de diffusion basses fréquences et à leur interprétation. Rappelons que la relation donnant l'intensité diffusée par la composante anisotrope s'écrit :

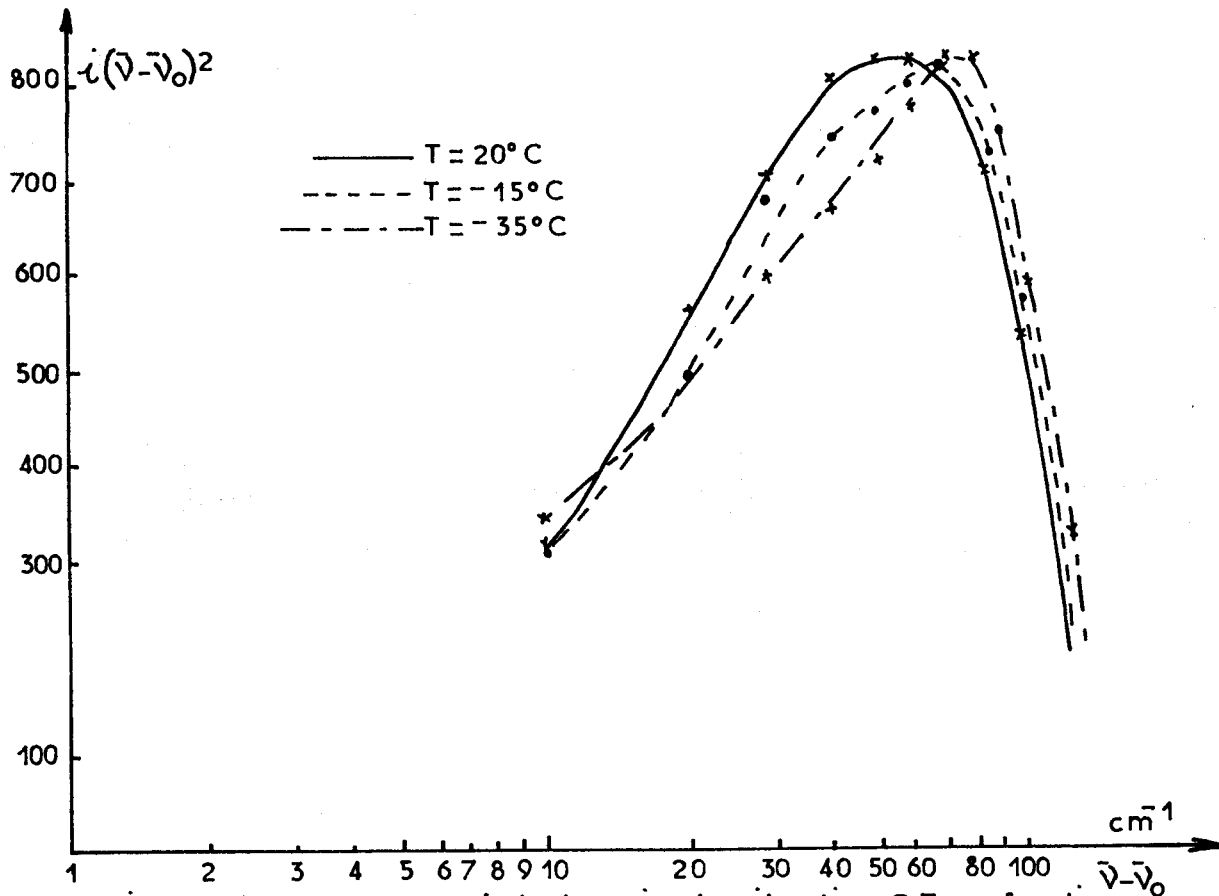
$$I_{\text{dep}} = K \int_{-\infty}^{\infty} \phi_{\text{va}} \left\{ \frac{3}{2} \left[ \vec{u}(t) \cdot \vec{u}(0) \right]^2 - \frac{1}{3} \right\} e^{i\omega' t} dt \quad (\text{VI.1})$$

Dans le cas où l'on s'intéresse au spectre diffusé dans le domaine des basses fréquences, il faut considérer la partie  $\phi_{\text{va}}$  qui est indépendante du temps. Le spectre obtenu ne dépend alors que des mouvements orientationnels de la molécule caractérisés par la fonction  $\phi_{2R}$ , et l'on peut donc espérer, à partir de la composante  $I_{\text{Rdép}}$  accéder à l'étude de ces mouvements.

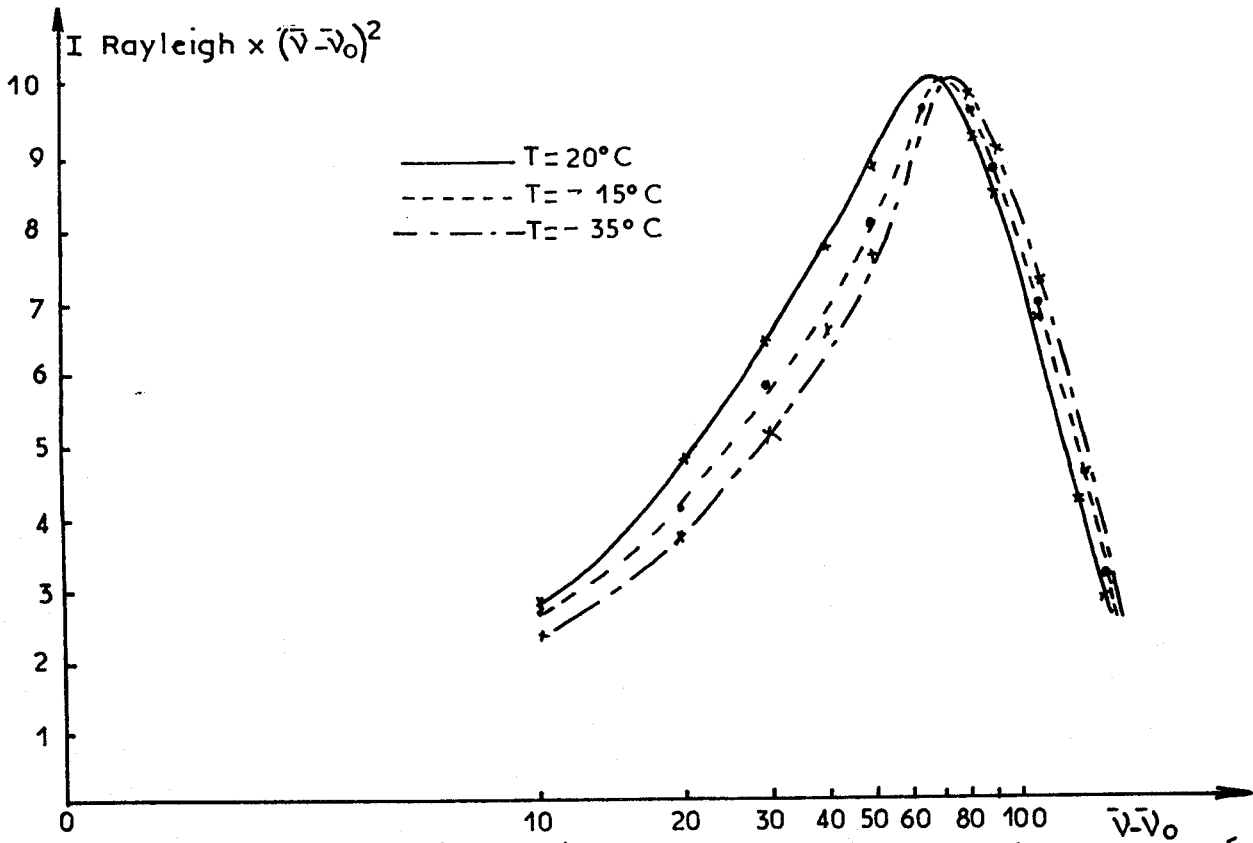
De nombreuses complications se présentent cependant en pratique. On peut rapidement les énumérer ici :

a) Il n'est plus possible dans ce domaine de fréquences, d'admettre que les tenseurs de polarisabilité des différentes molécules actives du système étudié ne sont pas corrélés. En effet, les fluctuations du tenseur polarisabilité liées aux vibrations internes de la molécule et le facteur de décorrélation spatial résultant de l'incohérence entre les phases de ces vibrations n'interviennent plus. Dans ces conditions les termes croisés correspondant au produit des polarisabilités de deux molécules adjacentes ne seront pas nuls et les fluctuations temporelles de ce terme, déterminées par les mouvements de translation de ces deux molécules, provoquera une intensité diffusée supplémentaire qui s'ajoutera à l'intensité donnée par la relation (VI.1).

b) Contrairement à ce qui se passe dans l'étude des spectres de vibration interne, l'étude d'un système de molécules actives en solution



Evolution de la composante  $i$  de la raie de vibration C-I en fonction de la température



Evolution de la composante dépolariée de la raie Rayleigh en fonction de la température

Fig:28



dans un solvant est extrêmement difficile. Il n'est plus possible ici, en travaillant dans le domaine de fréquences ne correspondant pas aux vibrations internes des molécules actives, de séparer et d'étudier sélectivement la contribution à l'intensité diffusée de ces seules molécules. En effet, les molécules du solvant donnent généralement une intensité diffusée comparable ou même supérieure à celle des molécules actives. Il faut donc se limiter dans ce cas à l'étude des liquides purs.

Ces différentes considérations nous ont fait renoncer à entreprendre une étude systématique comparative par rapport aux spectres de vibration, de l'intensité diffusée dans tout le domaine "basses fréquences". Nous nous sommes limités dans le cas de  $\text{CH}_3\text{I}$  pur à la détermination de cette intensité dans le domaine de fréquences compris entre  $10 \text{ cm}^{-1}$  et  $200 \text{ cm}^{-1}$ . Nous avons alors recherché si les spectres obtenus présentaient une évolution en fréquence comparable aux spectres des composantes dépolarisées des raies de vibration, comme le prévoit la relation VI.1.

En pratique cette comparaison est effectuée en étudiant l'évolution de  $i_R \cdot \omega^2$  en fonction de  $\omega$ . Rappelons que cette représentation permet de mettre en évidence tout écart par rapport à une forme lorentzienne et d'exalter les phénomènes correspondant aux fréquences élevées. Par ailleurs la nullité de la dérivée première à l'origine de  $\phi_{2R}$  doit entraîner aux fréquences suffisamment élevées une décroissance très rapide avec  $\omega$  du produit  $i_R \cdot \omega^2$ .

Nous donnons Fig. 28 les spectres obtenus pour  $\text{CH}_3\text{I}$  à différentes températures. Sur la même figure nous reportons, pour les mêmes températures, les spectres dépolarisés des raies de vibration. On constate que, les spectres de diffusion basses fréquences et de vibration présentent une évolution comparable. En particulier le facteur  $i_R \cdot \omega^2$  présente un maximum pour des fréquences pratiquement identiques et dans les deux cas la fréquence correspondant à ce maximum augmente légèrement quand la température diminue.

Dans le chapitre V nous avons interprété cette intensité diffusée excédentaire par rapport à une forme lorentzienne à partir d'un mouvement de libration temporaire des molécules actives. Nos résultats expérimentaux semblent indiquer qu'un tel mouvement pourrait contribuer de façon appréciable à l'intensité diffusée basses fréquences et être à l'origine de l'intensité excédentaire observée dans ce domaine de fréquences. Remarquons cependant que des molécules de symétrie quasi-sphérique (par ex  $\text{CCl}_4$ ) présentent

également dans ce domaine de fréquences une intensité diffusée excédentaire {23} . Pour de telles molécules, le tenseur polarisabilité peut être considéré comme isotrope pour la molécule non perturbée. Dans ce cas il semble que l'intensité diffusée excédentaire ne résulte pas d'un mouvement de libration de la molécule, mais plutôt d'une interaction entre plusieurs molécules adjacentes dont l'évolution temporelle est déterminée par les mouvements de translation externe des molécules et dont la fréquence se situe également dans le domaine de quelques dizaines de  $\text{cm}^{-1}$ . Un tel phénomène doit également intervenir pour les molécules dont le tenseur  $\vec{\alpha}$  est anisotrope et une étude théorique et expérimentale plus précise semble nécessaire avant de se prononcer sur la contribution relative des mouvements orientationnels et translationnels à l'intensité diffusée dans le domaine des basses fréquences.

## II. COMPARAISON AVEC LES RESULTATS OBTENUS A PARTIR DES SPECTRES D'ABSORPTION DIPOLAIRE

### 1. Rappels sur la théorie de l'absorption dipolaire

Dans le cas de l'absorption dipolaire, le hamiltonien d'interaction entre la matière et la rayonnement s'écrit :

$$\Delta H = - \vec{M} \left[ \vec{q}(t) \right] \vec{E}(t) \quad (\text{VI.2})$$

où .  $\vec{M}$  est le moment électrique macroscopique instantané total de l'échantillon  
 .  $\vec{q}(t)$  représente l'ensemble des coordonnées généralisées du système  
 .  $\vec{E}(t)$  le champ électrique appliqué.

Si le champ électrique appliqué est suffisamment faible, cette perturbation peut être considérée comme proportionnelle à  $\vec{E}(t)$  et l'on peut appliquer la théorie des phénomènes dissipatifs linéaires de Kubo pour déterminer la réponse du système à la perturbation  $\Delta H$ . La grandeur du système qui nous intéresse est ici le moment macroscopique moyen  $\langle \vec{M} \rangle$  apparaissant sous l'influence du champ électrique appliqué  $\vec{E}(t)$ . Dans le cas où  $\vec{E}(t)$  est sinusoïdal de pulsation  $\omega$  la détermination de  $\langle \vec{M}(t) \rangle$  se fait à partir de l'admittance complexe généralisée du système  $\chi^*(\omega)$  qui dépend ici simplement de la permittivité complexe

$\epsilon^*$  du système. En notations complexes on a ( $\langle \vec{M} \rangle$  et  $\vec{E}$  ayant la même direction, nous considérons ici que leurs modules) :

$$\chi^*(\omega) = \frac{\langle \hat{M}(t) \rangle}{\hat{E}} = V \epsilon_0 (\epsilon^* - 1) \quad (\text{VI.3})$$

où  $V$  est le volume de l'échantillon

$\epsilon_0$  est la permittivité du vide

$\chi^*$  se calcule immédiatement à partir de la théorie de Kubo {22} soit :

$$\chi^*(\omega) = \frac{1}{3kT} \int_0^{+\infty} - \dot{\phi}(t) e^{-i\omega t} dt \quad (\text{VI.4})$$

où :

$$\phi(t) = \langle \vec{M}(0) \cdot \vec{M}(t) \rangle \quad (\text{VI.5})$$

est la fonction d'autocorrélation du moment macroscopique du système à l'équilibre (non perturbé par le champ électrique).

Un calcul simple permet alors la détermination du coefficient d'absorption  $\alpha^{(*)}$  de la substance en fonction de la pulsation  $\omega$ .

$$\alpha(\omega) = \frac{\epsilon'' \omega}{nc} = \frac{2}{3VkT} \int_0^{+\infty} \phi(t) e^{-i\omega t} dt \quad (\text{VI.6})$$

où  $\epsilon''$  est la partie imaginaire de  $\epsilon^*$

-  $n$  est la partie réelle de l'indice de refraction de l'échantillon

-  $c$  vitesse de l'onde électromagnétique dans le vide

Dans le cas d'un système de  $N$  molécules le moment macroscopique du système s'écrit :

$$\vec{M}(t) = \sum_{j=1}^N \mu_{oj} \cdot \vec{\mu}_j(t) + \vec{\mu}_{in_j}(t) + \vec{\mu}_{v_j}(t) \quad (\text{VI.7})$$

(\*)  $\alpha$  est la partie réelle de la constante de propagation dans la substance, de l'onde électromagnétique associée à  $\vec{E}$

où  $\vec{\mu}_{o_j}$ ,  $\vec{\mu}_{in_j}$ ,  $\vec{\mu}_{v_j}$  sont respectivement le moment permanent, le moment induit par le champ électrique existant dans la substance en l'absence du champ appliqué extérieur, le moment de vibration interne de la molécule  $j$ , et  $\vec{u}_j$  repère l'axe de symétrie. Le coefficient d'absorption de la substance s'écrit donc, étant donné le rôle indiscernable joué par les  $N$  molécules :

$$\alpha(\omega) = \frac{N\omega^2}{3.VkT} \int_0^\infty e^{-i\omega t} \left[ \vec{\mu}_o \vec{u}(o) + \vec{\mu}_{in}(o) + \vec{\mu}_v \vec{u}(o) \right] \left[ \sum_{j=1}^N \mu_o \vec{u}_j(t) + \vec{\mu}_{in_j}(t) + \vec{\mu}_{v_j}(t) \right] . dt \quad (VI.8)$$

et l'on voit que le spectre d'absorption résulte de la superposition de trois types d'absorption :

- la première est liée au moment permanent et se situe dans le domaine hertzien et Infrarouge lointain.

- la seconde liée au moment induit s'observe généralement dans le domaine Infrarouge lointain.

- la dernière liée au moment de vibration interne se situe dans le domaine des fréquences de vibration interne de la molécule et on peut donc la négliger, dans le domaine de fréquences étudié expérimentalement ( $0 - 200 \text{ cm}^{-1}$ ).

Malgré cette simplification, l'utilisation de la relation VI.8 se révèle dans le cas général très complexe et si on veut essayer de l'exploiter commodément il faut se placer dans des conditions expérimentales telles que des hypothèses simplificatrices pourront être utilisées. C'est le cas par exemple lorsque l'on opère sur des solutions diluées de molécules polaires. Si le moment permanent est suffisamment élevé, on peut en général négliger la contribution due au moment induit. Par ailleurs, si la dilution est suffisante, les interactions entre ces molécules deviennent négligeables et leurs orientations caractérisées par le vecteur  $\vec{u}_j$  ne sont plus corrélées. On peut alors écrire :

$$\alpha \approx \frac{N \omega^2 \mu_o^2}{3kT} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \vec{u}(t) \vec{u}(o) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (VI.9)$$

On voit que l'étude du spectre  $\alpha(\omega)$  permet dans ce cas d'accéder à la fonction  $\langle \vec{u}(o) \vec{u}(t) \rangle$ , que nous noterons  $\phi_{IR}$ , traduisant les mouvements orientationnels dans la substance. On peut alors comparer les résultats obtenus par cette méthode à ceux donnés par la diffusion Raman et la diffusion Rayleigh.

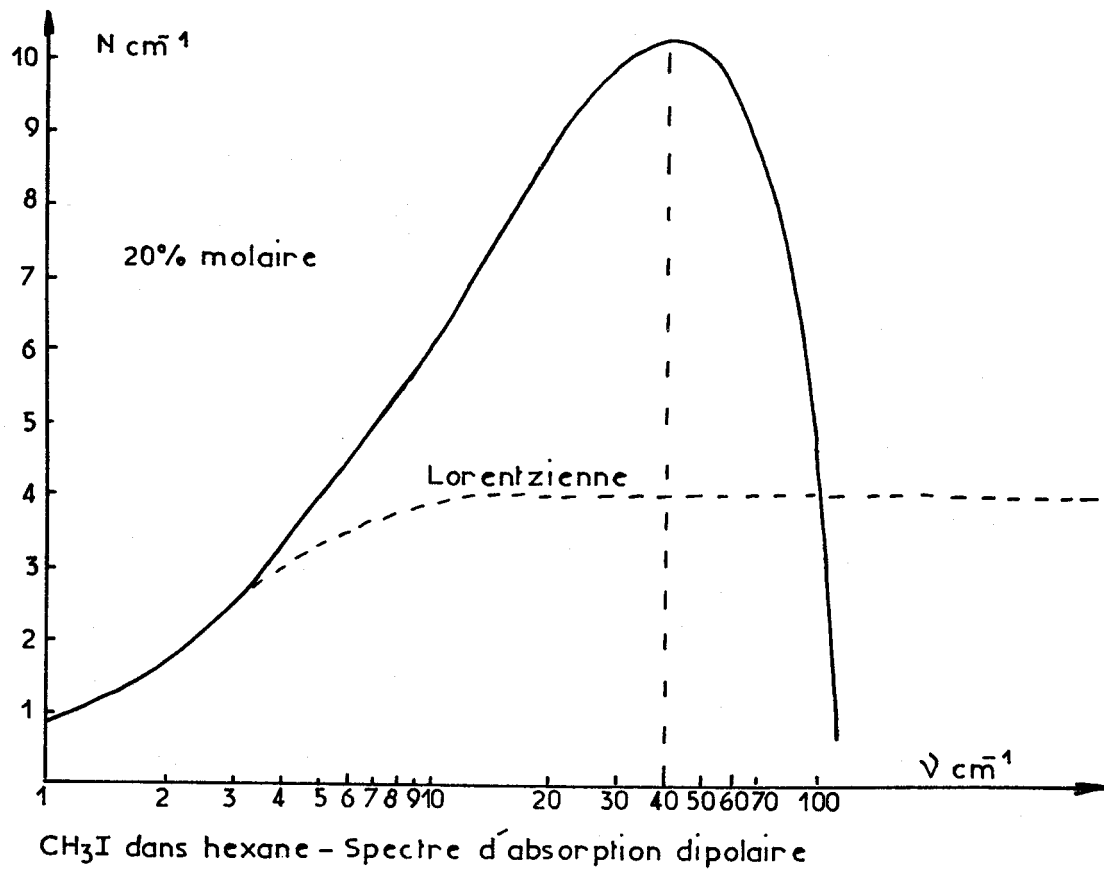
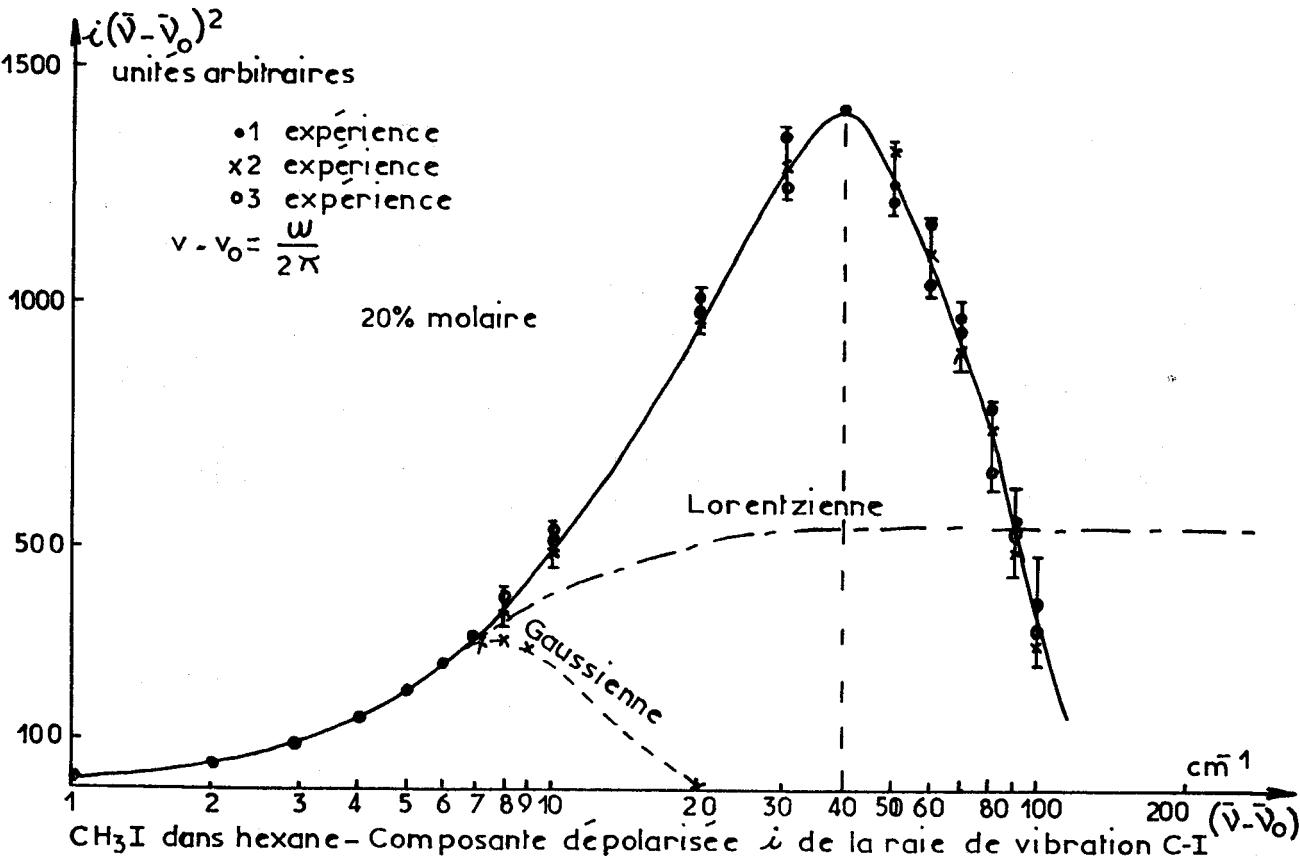


Fig: 29



Cette comparaison se fera en pratique sur  $\text{CH}_3\text{I}$  en solution dans l'hexane, dans  $\text{CCl}_4$ , et sur le liquide pur. Dans ce dernier cas, l'interaction entre les molécules polaires n'est plus négligeable et la formule (VI.9) n'est plus valable. Nous l'utiliserons cependant en première approximation.

Nous nous proposons d'effectuer cette comparaison tout d'abord sur les spectres d'absorption et de diffusion. Nous étudierons ensuite les temps de corrélation obtenus par les deux méthodes et nous comparons les fonctions  $\phi_{1R}$  et  $\phi_{2R}$  caractérisant les orientations au sein de la substance.

## 2. Comparaison directe des spectres d'absorption et de diffusion

Si l'on considère les relations donnant respectivement l'intensité diffusée et le coefficient d'absorption dipolaire de la substance :

$$\alpha(\omega) = \frac{N\mu_0^2 \omega^2}{3kT} \int_0^\infty \phi_{1R} e^{-i\omega t} dt \quad (\text{VI.10})$$

$$i(\omega) = C \int_0^\infty \phi_{2R} \phi_V e^{-i\omega t} dt \quad (\text{VI.11})$$

on voit qu'il faut comparer ici le spectre  $\alpha(\omega)$  au facteur  $\omega^2 \cdot i(\omega)$ . Dans la mesure où  $\phi_V$  n'intervient pas ( $\tau_V \gg \tau_{2R}$ ) et où l'évolution de  $\phi_{2R}$  se fait de façon analogue à celle de  $\phi_{1R}$ ,  $\alpha(\omega)$  et  $\omega^2 \cdot i(\omega)$  doivent être directement comparables. Nous donnons sur la Fig. 29 le spectre de diffusion Raman et le spectre d'absorption dans le cas de  $\text{CH}_3\text{I}$  en solution dans l'hexane, pour lequel les effets liés à la relaxation vibrationnelle sont pratiquement négligeables. On constate que l'évolution en fréquence s'effectue pour les deux spectres de façon comparable. Dans le cas du spectre d'absorption on distingue, comme nous l'avons fait chapitre V pour les spectres de diffusion Raman, trois parties :

- une partie A située aux fréquences les plus basses correspondant à une forme de Lorentz (ou de Debye) caractéristique d'une fonction de corrélation exponentielle.

- une partie B, située aux fréquences intermédiaires où l'absorption est plus élevée que celle prévue par la théorie de Debye.

- une partie C, qui se trouve aux fréquences les plus élevées où le coefficient d'absorption diminue très rapidement avec la fréquence.



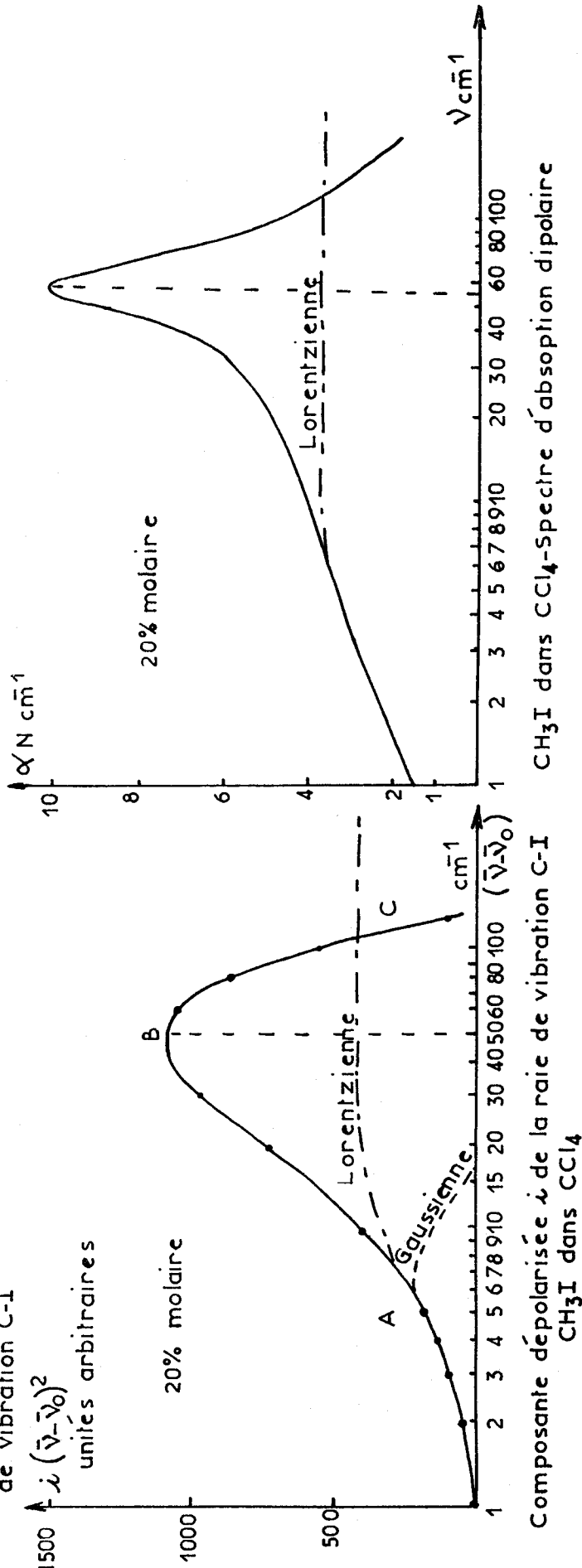
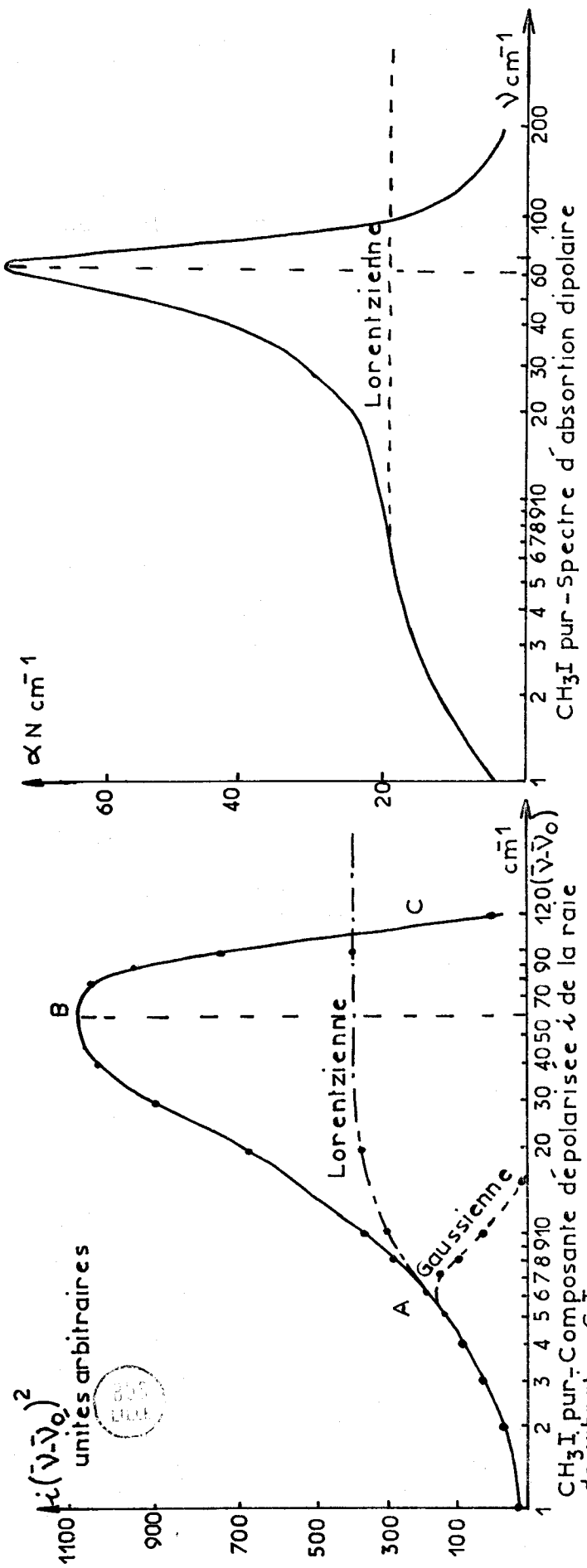


Fig: 30

On remarque, en particulier, que la fréquence correspondant au maximum de l'absorption ( $40 \text{ cm}^{-1}$ ) est la même que celle du maximum du facteur  $i \cdot \omega^2$ . Cette constatation peut également être effectuée sur la Fig. 30, pour les spectres de  $\text{CH}_3\text{I}$  pur et en solution dans  $\text{CCl}_4$  où les fréquences correspondant au maximum de  $\alpha(\omega)$  et de  $i \cdot \omega^2$  sont égales aux erreurs expérimentales près. Rappelons que nous avons obtenu un résultat identique pour le spectre de diffusion basse fréquence dans le cas de  $\text{CH}_3\text{I}$  pur. Le mécanisme donnant lieu à la diffusion ou à l'absorption excédentaire apparaissant dans ces trois types de spectres semble donc être le même. Dans ces conditions l'origine la plus probable de ces diffusions et de l'absorption excédentaire, nous paraît être, comme nous l'avons signalé chapitre V, la présence d'un mouvement de libration temporaire des molécules actives au sein du liquide étudié. Des mesures plus complètes, aussi bien en diffusion basse fréquence et Raman qu'en absorption dipolaire semblent cependant nécessaires pour se prononcer définitivement sur ce point.

### 3. Comparaison des temps de corrélation des fonctions orientationnelles obtenues par spectroscopie d'absorption et de diffusion

Les spectres d'absorption permettent la détermination du temps de corrélation  $\tau_{1R}$  caractéristique de la fonction de corrélation :

$$\phi_{1R} = \langle \cos \theta \rangle = \langle \vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t) \rangle \quad (\text{VI.12})$$

En spectroscopie de diffusion, on détermine le temps  $\tau_{2R}$  traduisant la décroissance de  $\phi_{2R}$  donnée par la relation suivante :

$$\phi_{2R} = \frac{3}{2} \left[ \langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3} \right] \quad (\text{VI.13})$$

Le rapport entre ces deux temps de corrélation  $\frac{\tau_{2R}}{\tau_{1R}}$  dépendra des caractéristiques des mouvements orientationnels des molécules actives au sein du liquide. Dans le cas où la modulation de la vitesse de rotation peut être considérée comme rapide ( $\Omega_R \tau_{\omega R} \ll 1$ ), nous avons vu au chapitre V que  $\phi_{2R}$  était donné par la relation :

$$\phi_{2R} = e^{-3\Omega_R^2 \tau_{\omega R} t}$$

A partir de la théorie des cumulants, Leroy {26} a montré que dans le cas où l'on peut considérer que  $\Omega_R \tau_{\omega R} \ll 1$  on a de même :

$$\phi_{1R} = e^{-\frac{\Omega_R^2}{\tau_{\omega R}} t} \quad (VI.14)$$

On voit dans ce cas limite que  $\frac{\tau_{1R}}{\tau_{2R}}$  est égal à 3. La relaxation orientationnelle de la molécule se fait alors par des mouvements angulaires successifs de très faible amplitude  $\Delta\theta$ . ( $\Delta\theta \rightarrow 0$ ).

Dans le cas limite opposé où les mouvements orientationnels se font par "bonds" de très grande amplitude ( $\Delta\theta$  de l'ordre de  $\frac{\pi}{2}$ ), les temps orientationnels caractérisant la décroissance de  $\phi_{1R}$  et  $\phi_{2R}$  se confondent et deviennent égales à l'intervalle de temps séparant deux "bonds" et l'on a

$$\frac{\tau_{1R}}{\tau_{2R}} = 1.$$

On constate ainsi qu'à partir du rapport  $\frac{\tau_{1R}}{\tau_{2R}}$  il est possible d'obtenir l'amplitude  $\Delta\theta$  des variations d'orientations successives de la molécule au sein du liquide. Certains auteurs, par exemple Litovitz {24} {25} utilisant des modèles plus précis ont établi une correspondance quantitative entre  $\Delta\theta$  et  $\frac{\tau_{1R}}{\tau_{2R}}$ . quelques exemples sont donnés dans le tableau IX.

$\frac{\tau_{1R}}{\tau_{2R}}$	:	3	:	2,8	:	2,5	:	2,2	:	1
$\Delta\theta$	:	0°	:	5°	:	17°	:	40°	:	90°

Tableau IX

Il paraît donc intéressant à partir de nos résultats expérimentaux et des données obtenues par l'équipe de M. FAUQUEMBERGUE en absorption dipolaire de déterminer le rapport  $\frac{\tau_{1R}}{\tau_{2R}}$  pour les liquides et les solutions étudiées. Nous donnons tableau X les résultats obtenus qui appellent les remarques suivantes :

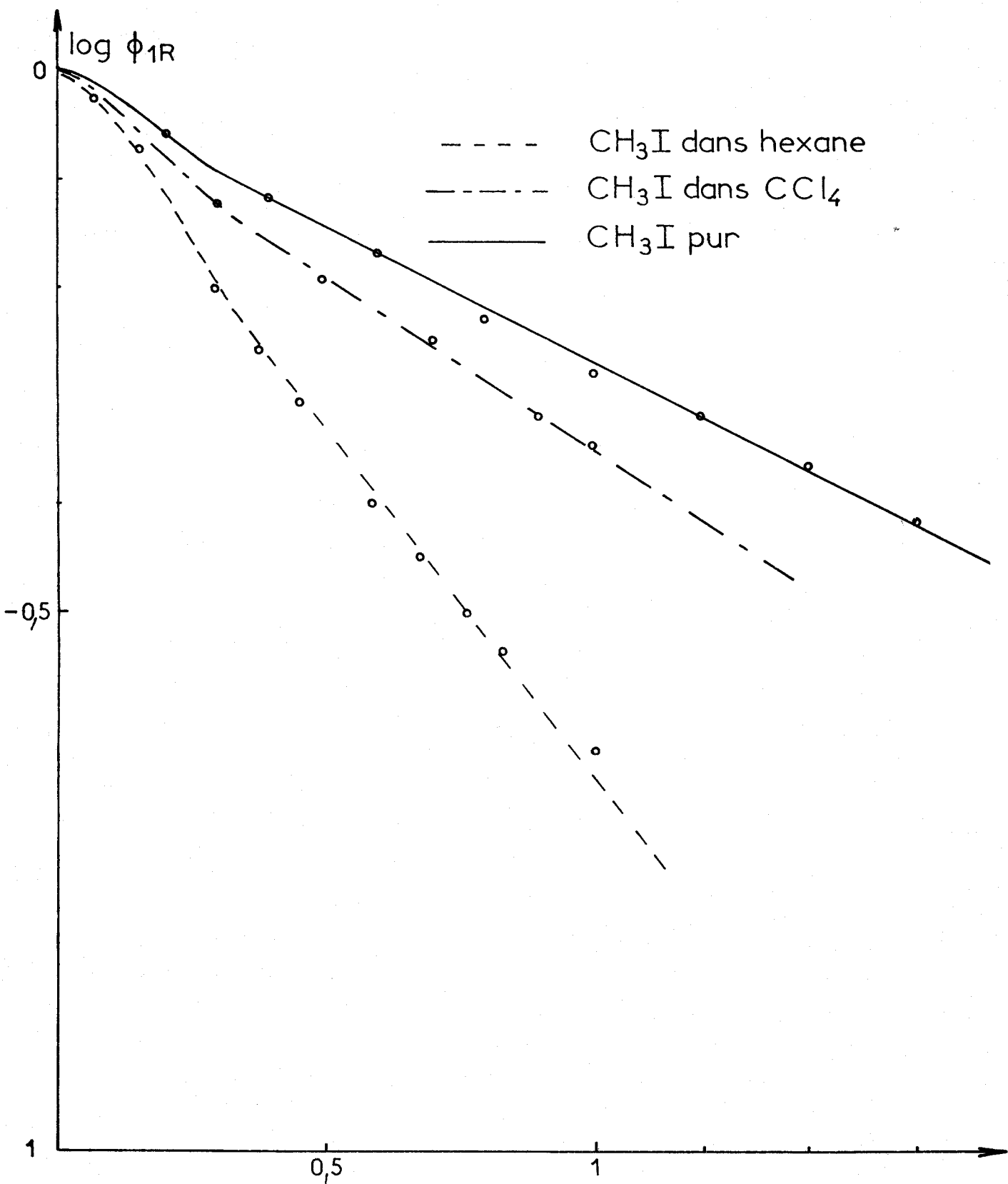
	hexane	CCl <sub>4</sub>	pur
$\tau_{1R}$	2,12	3,55	4
$\tau_{2R}$ méthode simplifiée	1,03	1,51	1,54
$\tau_{2R}$ méthode numérique (estimation)	0,75	1,2	1,3
$\frac{\tau_{1R}}{\tau_{2R}}$	2,1 - 2,8	2,35 - 2,92	2,6 - 3,05

Tableau X



- les valeurs de  $\tau_{1R}$  sont obtenues avec une erreur de l'ordre de 10%  
 - nous donnons dans la seconde ligne du tableau les résultats obtenus pour  $\tau_{2R}$  par la méthode simplifiée où l'on suppose que  $\phi_{2R}$  est exponentielle. Nous avons vu que cette hypothèse n'était vérifiée qu'en première approximation et de ce fait, les temps de corrélation déterminés par cette méthode sont approchés.

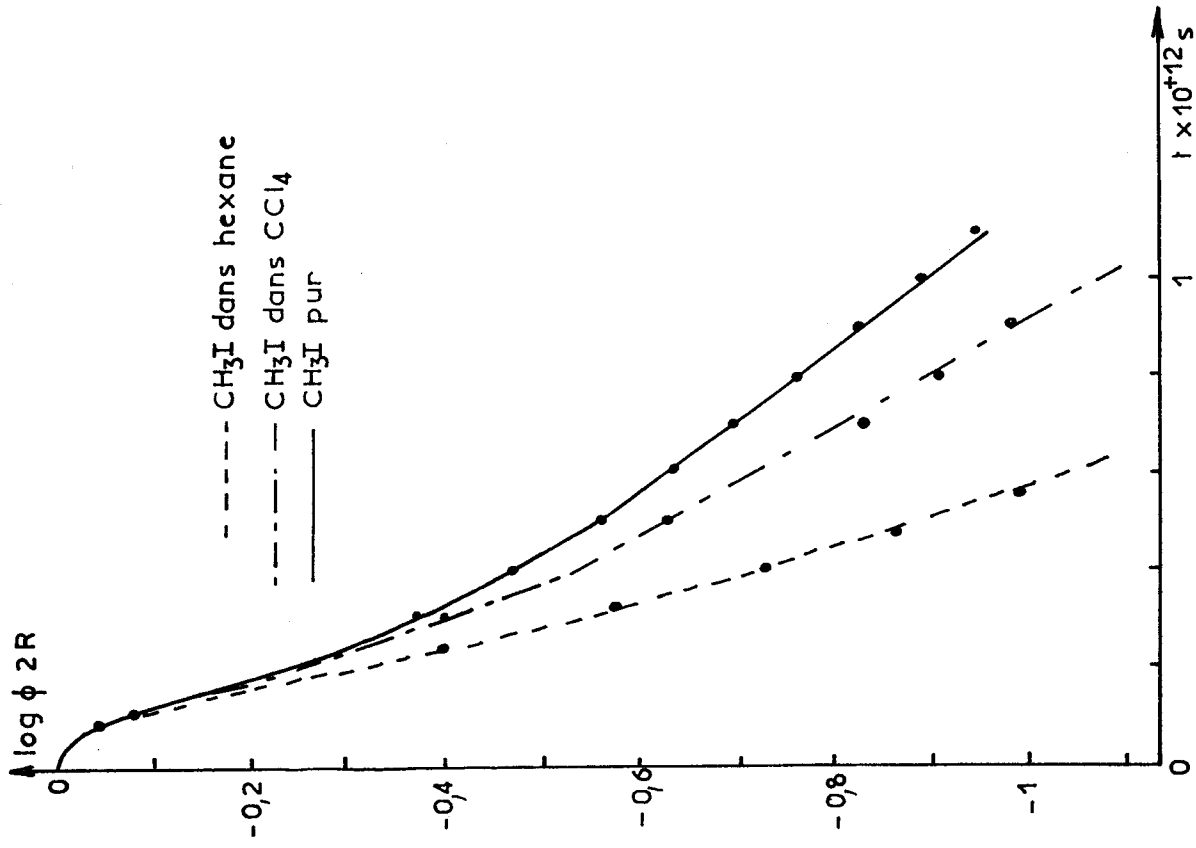
- nous reportons dans la troisième ligne du tableau les  $\tau_{2R}$  déterminés par la méthode générale. Remarquons cependant, que, dans l'état actuel de notre travail la détermination numérique de  $\phi_{2R}$  aux temps très longs est encore imprécise et entraîne des erreurs relativement importantes sur  $\tau_{2R}$ . Dans ces conditions on peut considérer que le rapport  $\frac{\tau_{1R}}{\tau_{2R}}$  est déterminé avec une erreur relative de 20%. Compte tenu de cette imprécision on peut simplement constater que pour les trois cas étudiés ici, la valeur la plus probable du rapport  $\frac{\tau_{1R}}{\tau_{2R}}$  est comprise entre 2,3 et 3. On peut néanmoins en conclure que le mouvement orientationnel des molécules semble dans les cas étudiés posséder des caractéristiques voisines d'un processus de modulation rapide et l'angle  $\Delta\theta$  caractérisant l'amplitude des changements d'orientation dans la substance doit être



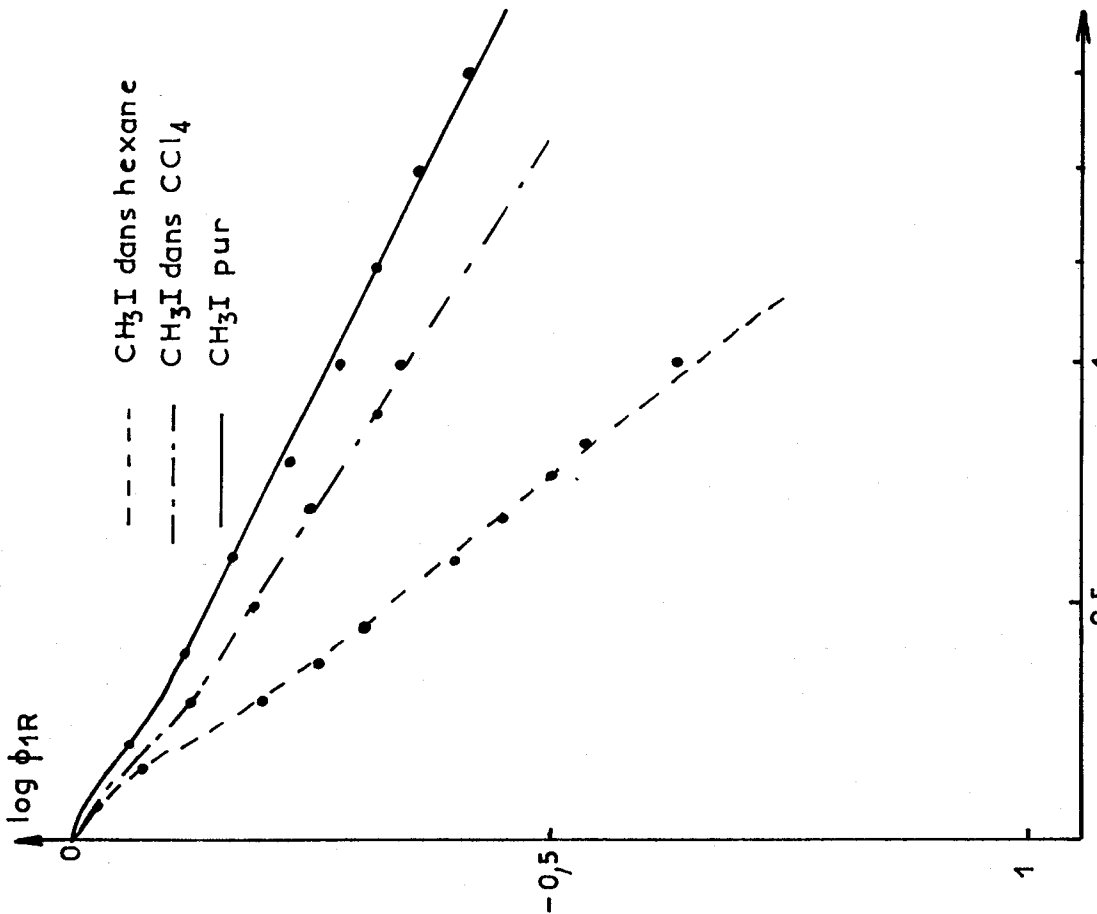
Fonctions orientationnelles déterminées par l'absorption dipolaire

Fig:31





Fonctions orientationnelles déterminées par la spectroscopie Raman



Fonctions orientationnelles déterminées par l'absorption dipolaire

Fig: 32

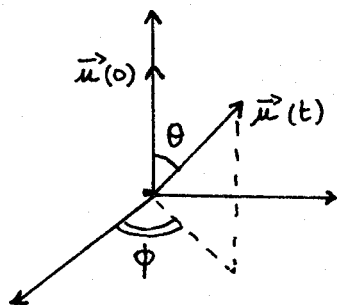
inférieur à  $20^\circ$ . Cette constatation confirme l'interprétation des mouvements orientationnels effectués chapitre V et montre que les informations apportées par les spectres d'absorption dipolaire concordent avec les résultats obtenus par la spectroscopie Raman

#### 4. Comparaison des fonctions orientationnelles

Nous nous proposons maintenant de comparer directement les fonctions  $\phi_{1R}$  obtenues à partir des spectres d'absorption dipolaire aux fonctions  $\phi_{2R}$  obtenues à partir des spectres de diffusion Raman. Nous représentons Fig. 31 l'évolution temporelle de  $\phi_{1R}$  pour  $\text{CH}_3\text{I}$  pur, et en solution dans l'hexane et le  $\text{CCl}_4$ .

On constate Fig. 32 que l'évolution temporelle de  $\phi_{1R}$  est très analogue à celle de  $\phi_{2R}$ . Après avoir présenté un palier à l'origine,  $\phi_{1R}$  décroît ensuite rapidement et son évolution, pour les temps les plus longs, est exponentielle. On remarque par ailleurs que  $\phi_{1R}$  décroît plus rapidement pour  $\text{CH}_3\text{I}$  en solution dans l'hexane et dans  $\text{CCl}_4$  que pour le liquide pur. Un effet analogue a été décrit au chapitre V lors de l'étude des fonctions  $\phi_{2R}$ .

Il s'agit maintenant d'exploiter plus qualitativement les informations apportées par  $\phi_{1R}$  et  $\phi_{2R}$ . Remarquons que le mouvement orientationnel des molécules actives au sein du liquide serait parfaitement caractérisé d'un point de vue statistique si l'on connaissait pour tout instant  $t$  la fonction  $P(\theta, \phi, t)$ , définie de façon que  $P(\theta, \phi, t) d\Omega$  représente la probabilité pour que  $\vec{u}(t)$  soit orienté dans un angle solide  $d\Omega$ . ( $\theta$  et  $\phi$  sont alors les



angles polaire et azimuthal qui repèrent la direction de  $\vec{u}(t)$  par rapport à  $\vec{u}(0)$ ).

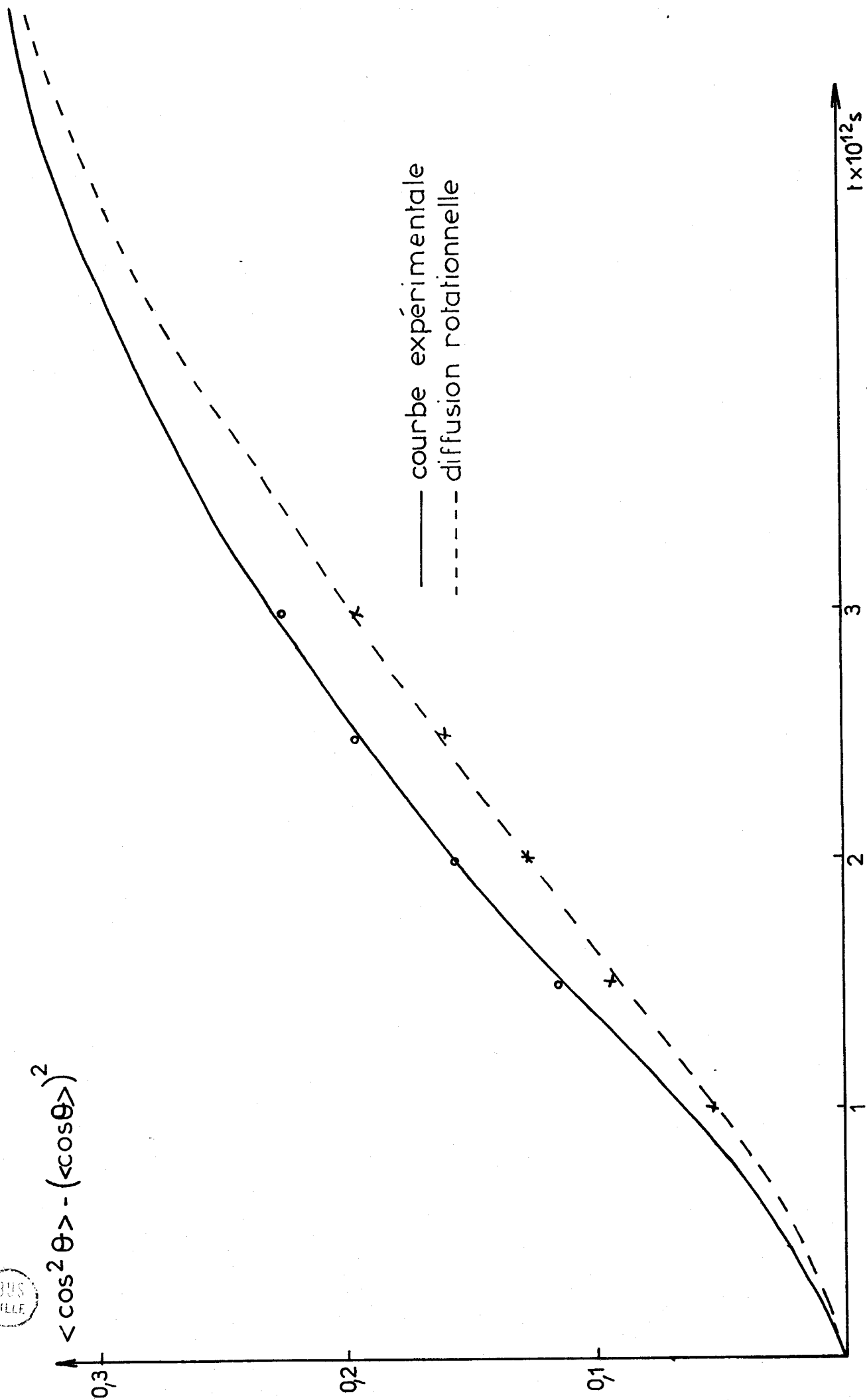
La fonction  $P(\theta, \phi, t)$  n'est connue que pour  $t = 0$  où elle se confond avec une fonction de Dirac et pour  $t = \infty$  où elle correspond à une distribution uniforme soit :

$$P(\theta, \phi, t) = \frac{1}{4\pi} \quad (\text{VI.15})$$

La connaissance d'une des fonctions orientationnelles n'est pas suffisante pour déterminer  $P(\theta, \phi, t)$ . Néanmoins l'exploitation simultanée des résultats obtenus sur  $\phi_{1R}$  et  $\phi_{2R}$  permet d'évaluer l'évolution en fonction du temps de la fonction de distribution  $P(\theta, \phi, t)$ . En effet à partir des relations

BUS  
LILLE

$$\langle \cos^2 \theta \rangle - (\langle \cos \theta \rangle)^2$$



CH<sub>3</sub>I pur - Evolution de l'écart quadratique moyen de  $\cos \theta$  en fonction du temps

Fig: 33



de définition de  $\phi_{1R}$  et  $\phi_{2R}$  on obtient immédiatement :

$$\Delta a^2 = \langle \cos^2 \theta \rangle - \langle \cos \theta \rangle^2 = \frac{2}{3} \phi_{2R} + \frac{1}{3} - \phi_{1R}^2 \quad (\text{VI.16})$$

$\Delta a$  est l'écart quadratique de la fonction aléatoire  $\cos \theta$  et sa détermination permet, à tout instant  $t$ , une estimation du degré de distribution de l'angle  $\theta$  par rapport à sa valeur moyenne.

Nous donnons Fig. 33 dans le cas de  $\text{CH}_3\text{I}$  pur, l'évolution temporelle de  $\Delta a^2$ . On voit que pour  $t$  égal à zéro l'écart quadratique est nul (l'angle  $\theta$  est alors parfaitement connu). La valeur de  $\Delta a^2$ , c'est à dire l'incertitude sur <sup>la</sup> connaissance de  $\theta$ , croît ensuite vers sa valeur maximale  $\frac{1}{3}$  qui correspond au désordre complet et à une distribution uniforme de l'angle  $\theta$ . Sur la même figure, nous reportons les valeurs de  $\Delta a$  calculés à partir de  $\phi_{1R}$ , en supposant un mouvement de diffusion rotationnelle ( $\phi_{2R} = \phi_{1R}^3$ ). On voit que les points théoriques sont assez proches des points expérimentaux et il est possible d'en déduire ici encore, que le mécanisme d'orientation des molécules dans le système étudié peut en première approximation être décrit par un processus de modulation rapide.

Si la connaissance simultanée de  $\phi_{1R}$  et  $\phi_{2R}$  permet une évaluation de l'évolution temporelle de  $\theta$  et de la largeur de la distribution de  $\theta$  à partir de  $\Delta a$ , aucune détermination précise et quantitative de  $P(\theta, \phi, t)$  ne peut cependant être effectuée. En conséquence, une autre façon de procéder est de supposer à priori que la fonction  $P(\theta, \phi, t)$  possède certaines propriétés caractéristiques et de vérifier à partir des résultats obtenus sur  $\phi_{1R}$  et  $\phi_{2R}$  la validité des hypothèses de départ. Harp [27], dans ses travaux sur les fonctions de corrélation caractérisant la dynamique moléculaire en phase condensée, admet que  $P(\theta, \phi, t)$  possède les propriétés suivantes :

$$\text{a) } P(\theta, \phi, t) > 0 \quad (\text{VI.17})$$

$$\text{b) } \int P(\theta, \phi, t) d\Omega = 1 \quad (\text{VI.18})$$

$$\text{c) } S \left[ P(\theta, \phi, t) \right] = - \int P(\theta, \phi, t) \ln \left[ P(\theta, \phi, t) \right] d\Omega \quad \text{est maximum} \quad (\text{VI.19})$$

les propriétés a) et b) découlent directement de la définition de  $P(\theta, \phi, t)$  et sont triviales. La propriété c) est relative à "l'entropie d'information" des degrés de liberté orientationnels du système étudié. On pose à priori que

cette entropie doit pour tout instant  $t$  être maximale. D'un point de vue physique, cela revient à supposer à tout instant  $t$  que "le désordre est maximal" dans le système, compte tenu de l'ordre initial à l'instant  $t = 0$ . En phase liquide, une telle hypothèse ne doit pas être éloignée de la vérité et nous nous proposons d'essayer de la vérifier à partir de nos résultats expérimentaux. Dans ce but, essayons de calculer théoriquement  $\phi_{2R}$  à partir des valeurs expérimentales obtenues pour  $\phi_{1R}$  et comparons les valeurs théoriques de  $\phi_{2R}$  aux valeurs expérimentales. Dans ce cas aux trois relations a) b) c) il faut ajouter une quatrième équation :

$$\phi_{1R} = \int P(\theta, \phi, t) \cos \theta \, d\Omega \quad (\text{VI.20})$$

Dans ces conditions, en utilisant avec Harp {27} la méthode des multiplicateurs de Lagrange, notés ici  $\alpha$  et  $\beta$ , on obtient immédiatement l'expression générale de  $P(\theta, \phi, t)$  :

$$P(\theta, \phi, t) = e^{\alpha + \beta \cos \theta} \quad (\text{VI.21})$$

soit encore en utilisant la relation de normalisation de  $P(\theta, \phi, t)$  :

$$P(\theta, \phi, t) = \frac{1}{2\pi} \frac{e^{\beta \cos \theta}}{e^{\beta} - e^{-\beta}} \quad (\text{VI.22})$$

On en déduit, en fonction de  $\beta$ , l'expression de  $\phi_{1R}$  :

$$\phi_{1R} = -\frac{1}{\beta} + \coth \beta \quad (\text{VI.23})$$

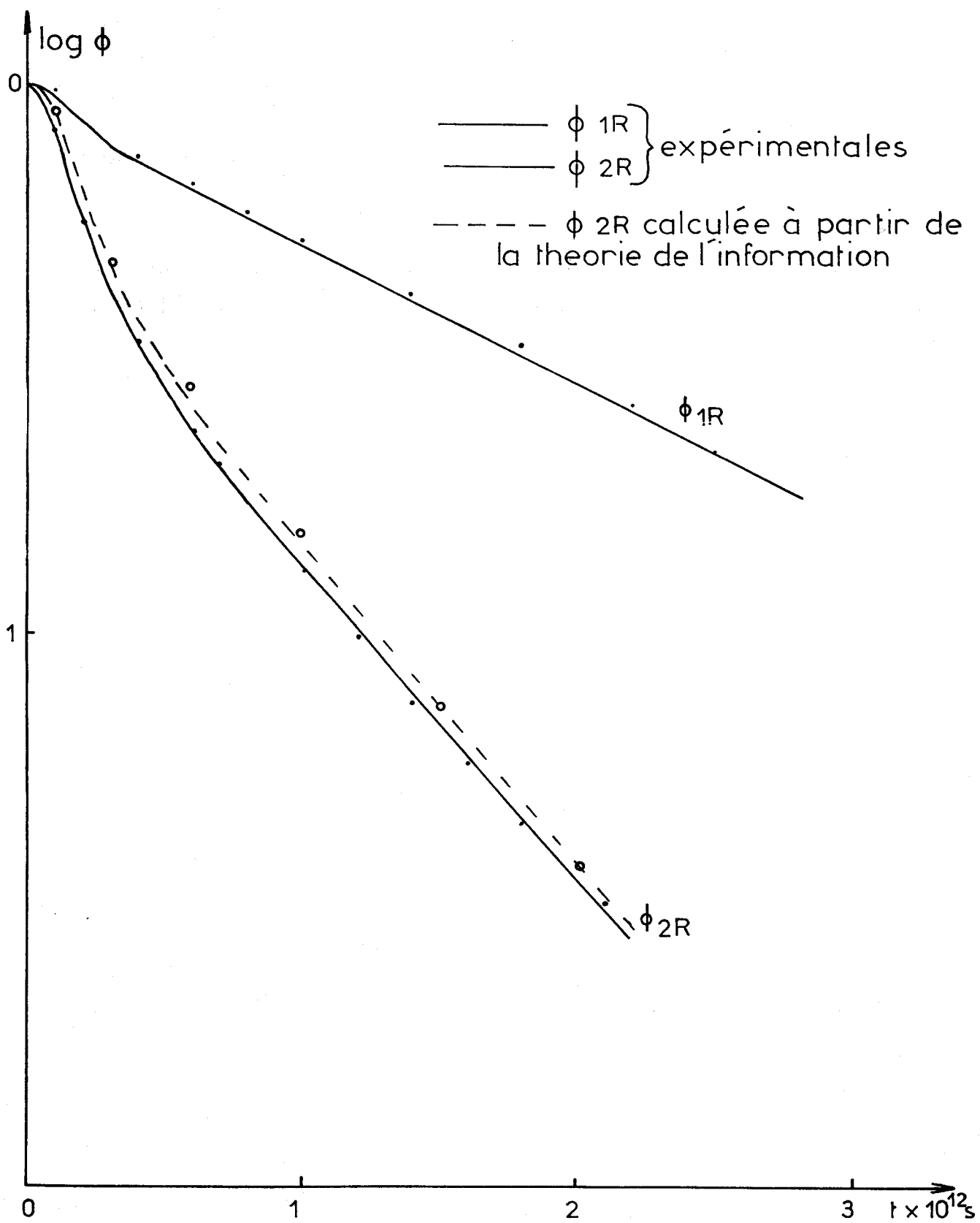
et celle de  $\phi_{2R}$  :

$$\phi_{2R} = \frac{1}{2} \int P(\theta, \phi, t) (3 \cos^2 \theta - 1) \, d\Omega \quad (\text{VI.24})$$

soit :

$$\phi_{2R} = 1 + \frac{3}{\beta(t)} \left[ \frac{1}{\beta(t)} - \coth \beta(t) \right] \quad (\text{VI.25})$$

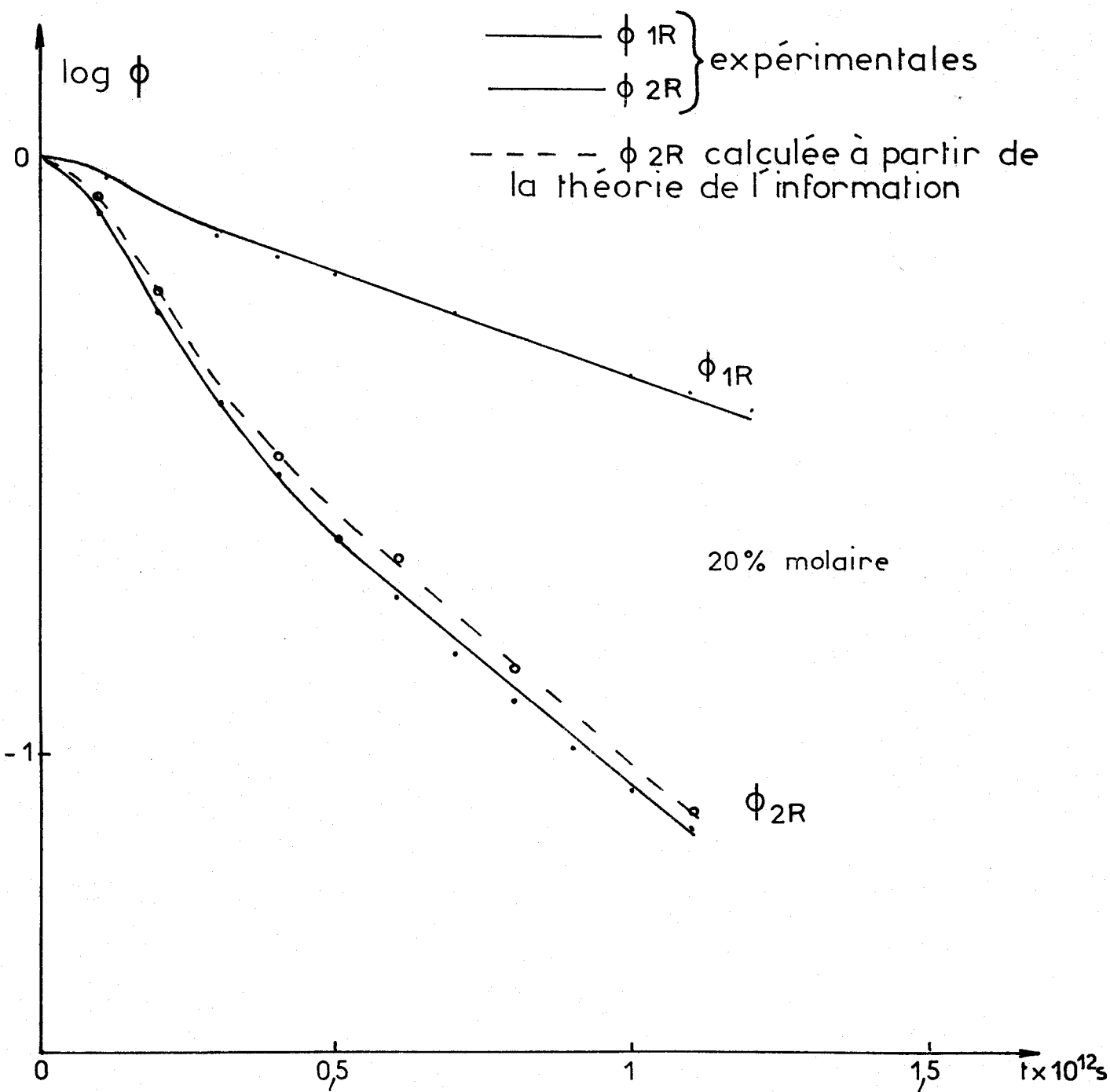
Les relations (VI.23) et (VI.25) permettent par l'intermédiaire du paramètre  $\beta$ , la détermination de  $\phi_{2R}$  à partir de  $\phi_{1R}$ . Il paraît donc intéressant d'étudier dans quelle mesure ces relations sont vérifiées dans le cas de  $\text{CH}_3\text{I}$



CH<sub>3</sub>I pur - fonctions de corrélation orientationnelle

Fig: 34

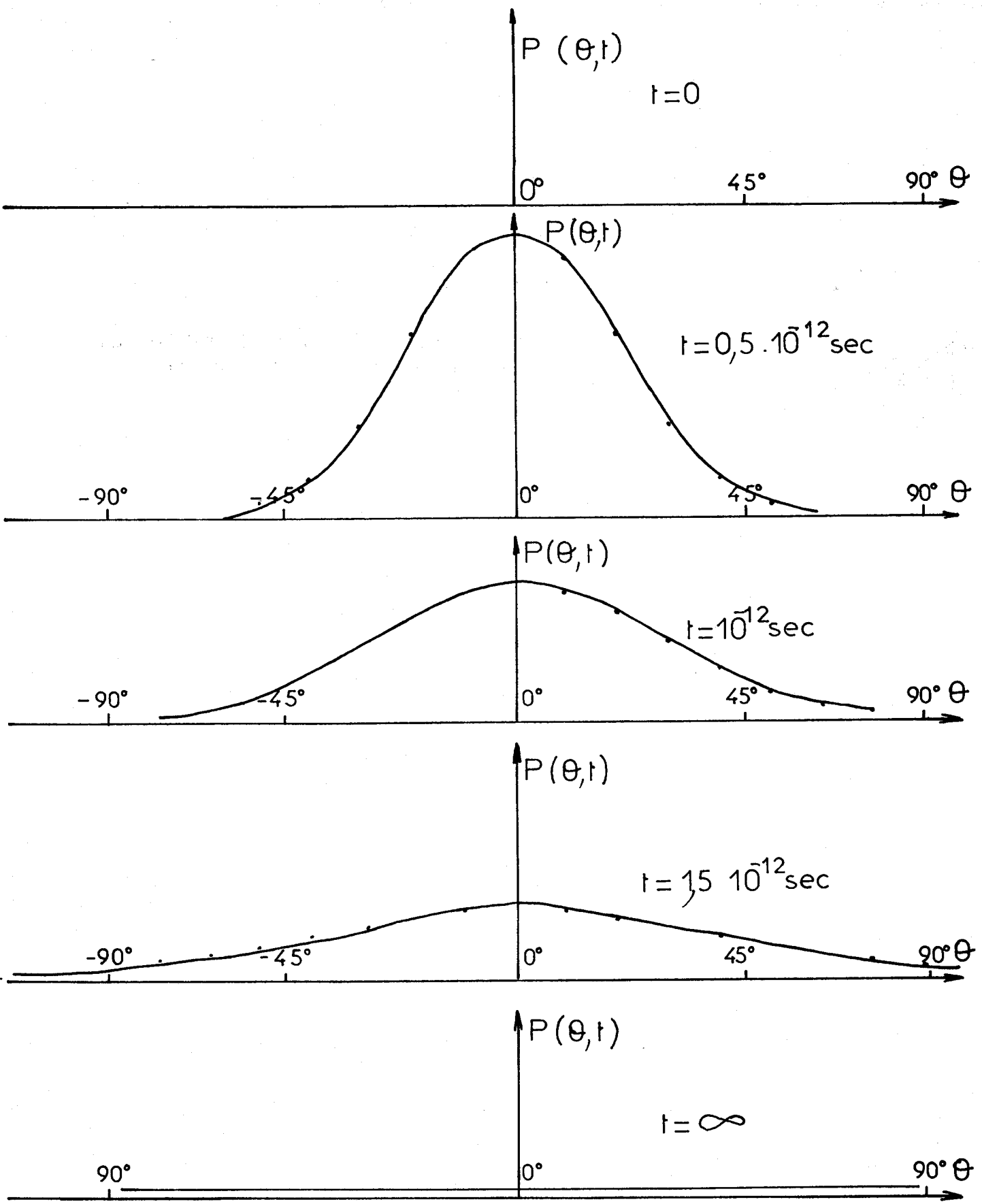




CH<sub>3</sub>I dans CCl<sub>4</sub> - fonctions de corrélation orientationnelle

Fig: 35





CH<sub>3</sub>I pur - Evolution de la fonction de distribution  $P(\theta, t)$  en fonction du temps  $T=25^\circ\text{C}$

Fig:36



pur et en solution dans  $\text{CCl}_4$ . Nous comparons Fig. 34 et 35 les valeurs de  $\phi_{2R}$  ainsi obtenues aux valeurs expérimentales ; on constate que l'accord obtenu est tout à fait satisfaisant. Cette concordance semble indiquer que l'hypothèse physique utilisée est bien vérifiée pour les systèmes étudiés dans ce travail. Il est alors possible pour tout instant  $t$  de calculer la fonction de distribution  $P(\theta, \phi, t)$ . Nous représentons Fig. 36, la fonction  $P(\theta, \phi, t)$  pour différents temps  $t$  dans le cas de  $\text{CH}_3\text{I}$  pur. On peut ainsi observer et étudier l'évolution temporelle de la largeur de la fonction de distribution jusqu'au moment où la distribution devient uniforme et caractérise un désordre complet dans le système.

### CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous nous sommes efforcés de comparer les informations apportées sur les mouvements orientationnels en phase liquide, par les spectres de diffusion Raman et les spectres d'absorption dipolaire. La cohérence des résultats obtenus indique que ces deux techniques constituent des procédés intéressants d'étude des mouvements moléculaires en phase liquide. De façon plus précise, nos résultats montrent d'une part qu'il est désormais possible de tenir compte en spectrométrie Raman de l'influence de la relaxation vibrationnelle et d'autre part, qu'au moins pour les cas étudiés ici, les effets liés au moment induit et à l'interaction dipôle-dipôle ne semblent pas jouer un rôle essentiel sur les spectres d'absorption dipolaire.

ANNEXE I

Soient  $\Delta v_A \frac{1}{2}$ ,  $\Delta v_l \frac{1}{2}$ ,  $\Delta v_m \frac{1}{2}$  les demi largeurs de la fonction d'appareil, de la raie réelle et de la raie observée expérimentalement. Définissons les temps de corrélation caractéristiques :

$$\tau_A = \frac{1}{2\pi \Delta v_A \frac{1}{2}}$$

$$\tau_m = \frac{1}{2\pi \Delta v_m \frac{1}{2}}$$

$$\tau = \frac{1}{2\pi \Delta v_l \frac{1}{2}}$$

Si l'on suppose que les formes des raies sont lorentziennes on a :

$$\tau_m = \int_0^{\infty} \phi_A e^{-\frac{t}{\tau}} dt \quad (1)$$

Par ailleurs nous prenons comme fonction d'appareil une forme triangulaire. La fonction de corrélation  $\phi_A$  peut alors se calculer facilement soit :

$$\phi_A(t) = \frac{1}{8\pi^2 t^2 \Delta v_A \frac{1}{2}} (1 - \cos 4\pi t \Delta v_A \frac{1}{2}) \quad (2)$$

En portant la relation (1) dans celle de  $\tau_m$  on obtient :

$$\tau_m = \tau - \frac{2 \tau^3}{3 \tau_A^2}$$

soit :

$$\Delta v_m = \frac{\Delta v}{1 - \frac{2}{3} \frac{\Delta v_A^2}{\Delta v^2}}$$

et l'on trouve, si  $\Delta v_A \ll \Delta v_m$  la relation (IV.11)

## C O N C L U S I O N

--ooo0ooo--

Au cours de ce travail expérimental, nous espérons avoir montré que la spectroscopie Raman constitue de nos jours une méthode d'étude particulièrement intéressante des mouvements moléculaires en phase liquide. Jusqu'à présent toutes les possibilités de cette méthode n'avaient pas été pleinement exploitées car la plupart des travaux ne tenant pas compte de la relaxation vibrationnelle et les informations obtenues pouvaient difficilement être exploitées.

Nous inspirant des travaux du laboratoire de Monsieur BRATOS sur la spectroscopie Infra-rouge pris sur la spectroscopie Raman, nous pensons avoir été, les premiers à tenir compte dans l'exploitation des spectres Raman dépolarisés, des informations fournies sur la relaxation vibrationnelle par les composantes polarisées. Nous avons pu obtenir ainsi des résultats sur les mouvements vibrationnels et orientationnels suffisamment cohérents pour être comparés à ceux donnés par d'autres méthodes d'étude des mouvements moléculaires. Des travaux postérieurs aux nôtres, utilisant un procédé identique viennent d'être publiés très récemment par LITOVITZ {24} {25} et les résultats qu'ils contiennent confirment la validité de la méthode utilisée.

Après ce premier travail, il reste à exploiter la méthode de façon plus précise et plus quantitative sur un nombre plus élevé de molécules et à comparer les informations obtenues non seulement à ceux donnés par les spectres d'absorption dipolaire mais également à ceux résultant de la spectroscopie Infra-rouge. Une telle étude nécessitera au préalable une amélioration des techniques permettant la détermination quantitative des spectres de diffusion Raman et nous comptons dans un proche avenir, porter nos efforts dans ces différentes directions.



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

--oooOooo--

- {1} M. CONSTANT D.E.A. Lille Septembre 1970
- {2} M. CONSTANT, M. DELHAYE, R. FAUQUEMBERGUE CR Acad. Sciences Paris  
t. 271 Série B p. 1117  
M. CONSTANT, R. FAUQUEMBERGUE CR Acad Sciences Paris t. 272 Série B p. 1293
- {3} E. MARECHAL Thèse d'Etat Paris Juin 1971
- {4} S. BRATOS, E. MARECHAL Physical Review A Volume 4, number 3 Septembre 1971
- {5} GORDON Advances in magnetic résonance vol 3 1968 p. 11
- {6} G. PLACZEK Physik 70. 84 (1931)  
"Marx Handbuch der Radiologie" chapter 2 p. 205 Akad Verlagsges  
Leipzig 1934
- {7} F. BLIOT, B. CANTEGRIT, E. CONSTANT CR Acad Sciences Paris t. 271. p 1174-  
1176 (21 Déc. 1970)
- {8} A. BAUER Thèse d'Etat Lille Juin 1970
- {9} F. WALLART Thèse d'Etat Lille Décembre 1970
- {10} ROTSCHILD J. Chem. Phys Vol 53 N° 8 15 Octobre 1970
- {11} I. ROSSI Thèse d'Etat Paris 1970
- {12} RAKOV Thèse. Pro. of the P.N. Lebedev phys. Inst (1965), 27
- {13} GORDON Advances in magnetic resonance, vol 3 1968 p.29.
- {14} P. DESPLANQUES Communication personnelle
- {15} P. DESPLANQUES, E. CONSTANT . CR Acad Sciences Paris t. 272 p. 1354-1356  
(14 Juin 1971)
- {16} E. MARECHAL Thèse d'Etat Paris p. 33
- {17} Y. LEROY, E. CONSTANT, P. DESPLANQUES Journal de chimie Physique  
1967, 64, N° 10 p. 1499
- {18} P. DESPLANQUES. Thèse de 3ème cycle, Lille, Janvier 1969
- {19} B. POURPRIX, C. ABBAR, E. CONSTANT CR Acad Sciences t. 270 p. 826-831  
(1er Avril 1970)

- {20} C. BROT, I. DARMON Molecular Physics, 1971, Vol 21, n° 5, 785-803
- {21} Y. LEROY, CR Acad Sciences Paris t. 264 p. 533-536 (13 Février 1967)
- {22} R. KUBO Journal of the physical Society of Japan Vol 12, n° 6, June 1957  
R. KUBO "Lectures in theoretical Physics", Inter Science Publishers (1959)
- {23} N. MAC CLINTOK D.A. Jennings and Mizushima. Phys. Rev. Letters 21,  
276 (1968)
- {24} F.J. BARTOLI and T.A. LITOVITZ Journal of chemical physics volume 56,  
number 1, 1 january 1972, p. 404-413
- {25} F.J. BARTOLI and T.A. LITOVITZ Journal of chemical physics. Volume 56,  
number 1, 1 january 1972 p. 414-425
- {26} Y. LEROY Thèse d'Etat Lille Novembre 1967
- {27} G.D. HARP and B.J. BERNE Physical Review A Volume 2, number 3 Septembre 1970
- {28} L. BONAMY, D. ROBERT, L. GALATRY J. Mol. Struct. 1 (1967-68) 139
- {29} D. ROBERT, L. GALATRY Chem. Phys. Let, 1 (1967) 399

