

50376

1973

N° d'ordre 418

191

50376

1973

191

# THESE

*présentée à*

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

*pour obtenir le titre de*

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

*par*

**Danièle LOBRY BOULANGER**

INGENIEUR D.O.N.



ETUDE A PARTIR DES SPECTRES D'ABSORPTION  
DIPOLAIRE DE LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE  
PRESENTEE EN PHASE LIQUIDE  
PAR L'IDOETHANE COMPARAISON AVEC  
LES RESULTATS DE LA SPECTROSCOPIE RAMAN

Soutenue le 26 Octobre 1973, devant la Commission d'Examen

Membres du Jury : M. RACZY

Président

M. CONSTANT

Rapporteur

M. ABBAR

Examineur

M. LEROY

Examineur



M. GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. JOLY Robert	Biologie (Amiens)
Me LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	Informatique
Me SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. FLATRES Pierre	Géographie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. PRUDHOMME Rémy	Droit et Sciences Economiques
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LACOSTE Louis	Biologie
M. LANDAIS Jean	Chimie
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
M <sup>le</sup> MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. AUBIN Thierry	Mathématiques
M. BART André	Biologie
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOSQ Denis	Mathématiques
M. BRIDOUX Michel	Chimie
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean	I.E.E.A.
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
M. FONTAINE Jacques	Génie Electrique
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
M. HERMAN Maurice	Physique
M. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
M <sup>le</sup> KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M <sup>le</sup> LEGRAND Denise	Mathématiques
M <sup>le</sup> LEGRAND Solange	Mathématiques
M <sup>me</sup> LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M <sup>me</sup> MAILLET Monique	Sciences Economiques
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MERIAUX Emile	Sciences de la Terre
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)

M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mathématiques
M. PECQUE Marcel	Chimie
M. PERROT Pierre	Chimie
M. PERTUZON Emile	Biologie
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY Ladislas	Physique - Electronique
Me RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Biologie
M. SALMER Georges	Radio Electricité Electronique
M. SEGUIER Guy	Electronique
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie
Mle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique
M. WATERLOT Michel	Géologie
Me ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques.

*A la mémoire de mon Grand-Père*

*le Docteur M. JACQMARCO*

Ce travail a été effectué au Centre de Recherches sur les Propriétés Hyperfréquences des Milieux Condensés de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE I, dirigé par Monsieur le Professeur CONSTANT.

Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance, tant pour l'aide efficace qu'il m'a donnée, que pour la compréhension et l'aménité dont il a fait preuve à mon endroit.

Messieurs les Professeurs RACZY, LEROY, ABBAR ont accepté de juger mon travail, et me font l'honneur de faire partie de Jury de ma thèse ; je leur en exprime ma respectueuse gratitude.

J'ai tiré grand profit de l'aide et des conseils de Monsieur R. FAUQUEMBERGUE, ainsi que de ceux de Monsieur P. DESPLANQUES ; qu'ils en acceptent mon très amical remerciement.

J'ai bénéficié, au cours de ce travail, des possibilités du Laboratoire de Spectroscopie Raman de Monsieur le Professeur M. DELHAYE ; je tiens à lui en exprimer toute ma gratitude, et j'associe à ces remerciements Madame M. CONSTANT pour les conseils qu'elle m'a donnés et les expériences qu'elle a réalisées.

Je ne saurais oublier Madame D. PASQUIER qui a bien voulu se charger de la réalisation pratique de ce présent mémoire, et tiens à la remercier de l'aide sympathique qu'elle m'a apportée.

## S O M M A I R E

Notations utilisées.

Introduction générale.

Chapitre I : Absorption dipolaire et Dynamique moléculaire.

Chapitre II : Résultats expérimentaux.

Chapitre III : Interprétation de nos résultats expérimentaux.

Chapitre IV : Techniques et appareillages.

Conclusion générale.

Table des matières.

Bibliographie.

NOTATIONS

Absorption dipolaire

H	Hamiltonien d'interaction
k	Constante de Boltzmann
c	Vitesse de la lumière
x	Concentration de la solution en fractions molaires
$\theta$	Température en degrés Celsius
T	Température absolue
I	Moment d'inertie transversal de la molécules polaire $C_2H_5I$
$E(t)$	Champ électrique appliqué à l'échantillon
$E_m(t)$	Champ "microscopique" créé au niveau des molécules
$M_T(t)$	Moment électrique macroscopique total de l'échantillon
$M(t)$	Moment macroscopique résultant des moment dipolaires permanents des molécules polaires
$\mu(t)$	Moment dipolaire permanent de la molécule polaire $C_2H_5I$
$\mu_i(t)$	Moment dipolaire induit par le champ intermoléculaire
$\mu_v(t)$	Moment de vibration interne de la molécule polaire
$\vec{P}$	Vecteur polarisation représentant le moment dipolaire résultant non nul qui apparaît dans un volume unité
$\epsilon_v$	Permittivité du vide
$\epsilon_0$	Permittivité relative statique du matériau
$\epsilon^*(\omega)$	Permittivité relative complexe caractérisant la polarisation acquise par le matériau sous l'action d'un champ sinusoïdal appliqué $E(\omega)$
$n^*(\omega)$	Indice complexe du matériau ( $n^*(\omega) = \sqrt{\epsilon^*(\omega)}$ )
n	Partie réelle de $n^*(\omega)$
$\epsilon'(\omega)$	Partie réelle de $\epsilon^*(\omega)$ , notée $\epsilon'$ ; les variations de $\epsilon'$ sont liées à la dispersion de la substance
$\epsilon''(\omega)$	Partie imaginaire de $\epsilon^*(\omega)$ , notée $\epsilon''$ , et liée à l'atténuation de l'onde électrique traversant le matériau
$\alpha(\omega)$	Facteur d'atténuation en puissance, ou coefficient d'absorption de la substance, (noté $\alpha$ )
$\epsilon_\infty$	Valeur réelle de la permittivité relative pour les fréquences supérieures à notre domaine d'études (ou permittivité à fréquences infinies)
$\omega$	Pulsation du champ hyperfréquence $E(t)$ appliqué

$\omega_m$	fréquence moyenne du domaine d'absorption des solutions étudiées, caractéristique de la molécule polaire considéré.
$\omega_M$	fréquence correspondant au maximum de l'absorption obtenue expérimentalement
$\omega_0$	fréquence de libration moyenne
$\omega_N$	fréquence égale à 500GHz, utilisée dans le tracé de tous les spectres d'absorption $\alpha = f(\omega/\omega_N)$
$\rho(\omega)$	fonction de distribution normalisée des fréquences de rotation-libration
$f_{c1}$	fréquence critique de la substance étudiée
$f_{c2}$	fréquence introduite dans la théorie de l'effet inertiel, et telle que $f_{c1} \cdot f_{c2} = \frac{1}{4\pi^2} \frac{2kT}{I}$
$\vec{u}(t)$	vecteur unitaire représentant la direction de l'axe de symétrie d'ordre supérieur à 1 de la molécule étudiée. Dans notre travail, $\vec{u}(t)$ est également considéré comme le vecteur unitaire de $\vec{\mu}(t)$
$\beta(t)$	angle entre $\vec{\mu}(0)$ et $\vec{\mu}(t)$
$\theta(t)$	angle entre l'axe instantané de rotation et l'axe initial de la molécule (assimilé à $\pi/2$ pour la molécule polaire $C_2H_5I$ )
$\dot{\beta}(t)$	vitesse angulaire, à laquelle correspond un vecteur perpendiculaire au plan $\vec{u}(0), \vec{u}(t)$
$\vec{N}$	vecteur moment des forces agissant sur la molécule polaire
$\dot{\vec{N}}$	vecteur dérivée temporelle de $\vec{N}$
$\vec{\epsilon}$	vecteur rotation global de la molécule
$\vec{\omega}_\perp$	composante perpendiculaire à $\vec{u}(t)$ du vecteur $\vec{\omega}$
$\phi(t)$	fonction de corrélation orientationnelle du vecteur $\vec{u}(t)$ , déterminée par l'absorption dipolaire
$\psi(t)$	fonction d'auto-corrélation de $\dot{\beta}(t)$
$\psi_\perp(t)$	fonction d'auto-corrélation de $\vec{\omega}_\perp(t)$
$K(t)$	fonction mémoire du vecteur unitaire $\vec{u}(t)$
$K_{RL}(t)$	fonction mémoire dans le cas de la rotation libre, non perturbée, de la molécule polaire
$k(t)$	fonction mémoire du vecteur $\vec{\omega}_\perp$
$\tau_m$	intervalle de temps associé à la fréquence $\omega_m$
$\tau_0$	durée de vie moyenne d'une libration de fréquence de vie $\omega_0$

- $\tau_1$  temps de corrélation de la fonction  $\phi(t)$
- $\tau_{c1}$  temps de "relaxation" ; déterminé à partir de la mesure expérimentale de  $f_{c1}$
- $\tau_{D1}$  valeur approchée du temps de relaxation ; déterminé graphiquement à partir de la fonction  $\phi(t)$  correspondante
- $\tau_2$  temps de corrélation des vitesses angulaires, déterminé à partir de  $f_{c2}$

Spectrométrie de diffusion RAMAN

$\vec{\epsilon}_1, \vec{\epsilon}_D$	Vecteurs unitaires parallèles respectivement aux champs électriques incident et diffusé
$I_D$	Intensité de la lumière diffusée
$I_{pol}$	Intensité de la composante polarisée de la raie de vibration C — I de $C_2H_5I$
$I_{dép}$	Intensité de la composante dépolarisée de la raie de vibration
$I$	Intensité de la lumière diffusée, mesurée lorsque $\vec{\epsilon}_1$ est perpendiculaire au plan de diffusion
$i$	Intensité de la lumière diffusée, mesurée lorsque $\vec{\epsilon}_1$ est dans le plan de diffusion
$\vec{\alpha}$	Tenseur polarisabilité de la molécule
$\alpha_{\perp}$	Polarisabilité suivant une direction perpendiculaire à $\vec{u}(t)$
$\alpha_{//}$	Polarisabilité suivant l'axe $\vec{u}(t)$
$\alpha(t)$	Partie isotrope du tenseur de polarisabilité $\vec{\alpha}$
$\beta(t)$	Partie anisotrope du tenseur de polarisabilité $\vec{\alpha}$
$\Delta\nu_{11/2}$	Demi-largeur de la composante $I$ de la raie de vibration
$\Delta\nu_{i1/2}$	Demi-largeur de la composante $i$ de la raie de vibration
$\Delta\nu(I_{pol})_{m/2}, \Delta\nu(I_{dép})_{m/2}$	Demi-largeurs mesurées expérimentalement pour les composantes $I_{pol}$ et $I_{dép}$
$\lambda_s$	Longueur d'onde de la radiation diffusée
$\omega_D$	Pulsation de la lumière diffusée
$\omega_R = \omega - \omega_D$	Pulsation repérée par rapport à la fréquence moyenne de transition
$D_R, D'_R$	Constantes
$\phi_R$	Fonction de corrélation orientationnelle déterminée par la spectroscopie RAMAN
$\phi_V$	Fonction de corrélation caractérisant la relaxation vibrationnelle
$\tau_{1R}$	Temps de corrélation de la fonction $\phi_R$
$\tau'_{1R}$	Valeur approchée de $\tau_{1R}$ , déterminée par une méthode simplifiée
$\tau_V$	Temps de corrélation de la relaxation vibrationnelle

## INTRODUCTION GENERALE

Depuis quelques années l'étude de la dynamique moléculaire en phase liquide a pris une grande extension. Alors que l'état gazeux et l'état solide sont relativement connus, ce n'est que très récemment que les progrès techniques, utilisant de nombreuses méthodes expérimentales, les simulations sur ordinateurs, ainsi que les études récentes effectuées en thermodynamique des phénomènes irréversibles, ont permis une progression dans la connaissance des théories sur l'état liquide.

Les travaux effectués ont tout d'abord porté sur les molécules les plus **simples**, monoatomiques, diatomiques, puis toupies symétriques. Il faut maintenant étendre ces travaux aux molécules plus complexes constituant les liquides tels que l'eau et les substances biologiques dont l'intérêt pratique est considérable. Un tel objectif ne peut être atteint que progressivement, et le présent travail a pour but d'apporter une contribution à la résolution de ce problème en abordant l'étude de la dynamique présentée par des molécules polyatomiques de symétrie plus faible que les toupies symétriques.

La molécule que nous avons choisi d'étudier dans ce but est l'iodoéthane. En effet, de nombreux travaux ont été consacrés à la dynamique moléculaire présentée par la toupie symétrique  $\text{CH}_3\text{I}$  (iodométhane), qui est une molécule de formule voisine de celle que nous envisageons ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ); de ce fait, il paraît intéressant de comparer les résultats déjà obtenus sur cette molécule à ceux qu'il nous sera possible d'atteindre avec l'iodoéthane  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ .

La méthode de base utilisée dans ce travail est l'étude des spectres d'absorption dipolaire, non seulement dans le domaine hertzien, mais aussi en infra-rouge lointain. Cette technique, actuellement bien au point, est la plus ancienne utilisée dans l'étude de la dynamique moléculaire, elle permet d'étudier avec la même précision les phénomènes dynamiques correspondant à une échelle de temps extrêmement étendue, comprise entre  $10^{-11}$  et  $10^{-14}$  s.

Il est cependant important de pouvoir contrôler la validité des résultats obtenus et des interprétations effectuées, c'est pourquoi nous comparons systématiquement les informations apportées par les spectres d'absorption dipolaire à celles obtenues par spectroscopie RAMAN. En effet, cette méthode, d'une part, a bénéficié depuis quelques années des progrès techniques liés au développement du laser, et d'autre part, les théories étudiées par l'équipe du Professeur BRATOS permettent comme dans le cas de l'absorption dipolaire, une exploitation des résultats expérimentaux à partir du concept de fonction de corrélation orientationnelle.

Ces différentes considérations nous ont incité à ordonner notre travail selon le plan suivant :

. Dans une première partie, nous rappelons comment, à partir des spectres d'absorption dipolaire, on peut accéder à la fonction de corrélation orientationnelle et à la dynamique moléculaire au sein du liquide.

Nous sommes amenés ensuite à rappeler les différentes formes proposées pour les fonctions de corrélation, et les conséquences qui en résultent pour les spectres d'absorption. Nous indiquons également de façon très sommaire comment la spectroscopie de vibration RAMAN peut nous apporter des informations sur la corrélation orientationnelle.

. Dans une seconde partie, nous justifions tout d'abord le choix de la molécule étudiée et celui des conditions expérimentales envisagées dans notre travail.

Nous présentons ensuite l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus par nous-même à partir des spectres d'absorption dipolaire, et par Madame M. CONSTANT, en spectroscopie de diffusion, dans le Laboratoire de spectroscopie RAMAN de Monsieur le Professeur M. DELHAYE.

Au cours de cette deuxième partie, nous mettons également en évidence les caractéristiques essentielles des différents résultats obtenus.

. La troisième partie est consacrée à l'interprétation des résultats expérimentaux et à leur exploitation en vue de préciser les mouvements orientationnels de la molécule polaire en phase liquide.

Nous proposons tout d'abord une interprétation de nos spectres d'absorption basée sur les théories de l'absorption dipolaire, en retenant plus particulièrement la théorie la plus récente, exprimée par l'intermédiaire du formalisme de la fonction mémoire, pour expliquer les effets de solvant et de température observés au cours de notre travail.

En second lieu, nous comparons les temps de corrélation et les fonctions de corrélation orientationnelles que nous avons obtenus à ceux déduits de la spectrométrie de diffusion RAMAN. Cette comparaison nous permet finalement de faire le point sur la nature des mouvements d'orientation des molécules possédant un moment dipolaire permanent.

. Enfin, dans une quatrième partie, nous présentons les ensembles de mesures et les techniques expérimentales qui, en gammes hertziennes, ultra-hertziennes, et infra-rouge lointain, nous ont permis d'obtenir les spectres d'absorption.

### Introduction

De nombreux travaux ont mis en évidence l'intérêt présenté par la fonction d'autocorrélation  $\phi(t)$  du moment dipolaire  $\vec{\mu}(t)$  d'une molécule polaire pour interpréter les spectres d'absorption dipolaire, et pour décrire la dynamique de la molécule soumise aux interactions du milieu qui l'entoure en phase liquide.

C'est pourquoi, dans ce chapitre, nous nous proposons tout d'abord de rappeler les relations théoriques permettant la détermination de la fonction d'auto-corrélation  $\phi(t)$  du moment  $\vec{\mu}$  de la molécule en solution dans un solvant non polaire à partir de la permittivité complexe  $\epsilon^*$  de la solution.

En second lieu, nous rappelons les principales formes adoptées pour la fonction  $\phi(t)$ , compte tenu des faits expérimentaux qu'elles permettent d'interpréter, et nous mettons en évidence l'importance d'une théorie plus générale utilisant le formalisme de la fonction mémoire pour la détermination des fonctions  $\phi(t)$ .

Enfin, au cours de ce travail, il nous a paru intéressant de comparer les informations apportées sur les mouvements orientationnels en phase liquide par les spectres d'absorption dipolaire à ceux obtenus en diffusion Raman. C'est pourquoi, dans ce chapitre, nous exposons en dernier lieu comment il est possible d'utiliser la spectroscopie vibrationnelle RAMAN dans l'étude des fonctions de corrélation orientationnelles.

I.1. ETUDE THEORIQUE DE LA FONCTION DE CORRELATION D'ORIENTATION DU  
MOMENT DIPOLAIRE ET DU PROFIL SPECTRAL CORRESPONDANT.

I.1.1. Détermination du spectre à partir de l'étude des fluctuations  
du moment dipolaire  $\vec{M}(t)$ .

Considérons un échantillon d'un matériau diélectrique de volume  $V$  ; le mouvement naturel de ce système est déterminé par son hamiltonien  $H$ . Lorsque le système est non perturbé (donc à l'équilibre), on peut étudier ses propriétés (en particulier sa permittivité complexe  $\epsilon^*$ ) en présence d'un champ  $\vec{E}(t)$  uniforme et de direction fixe à l'intérieur de l'échantillon.

Ce champ  $\vec{E}(t)$  crée au niveau des molécules un champ "microscopique"  $\vec{E}_m(t)$  supposé uniforme et de même direction que  $\vec{E}(t)$ . Si le champ appliqué est suffisamment faible pour pouvoir négliger les termes en  $E_m^2$ , la perturbation qu'il apporte au système peut se traiter par la théorie de la réponse linéaire, où il suffit d'étudier l'évolution du système à l'équilibre, en l'absence de champ appliqué.

En effet, dans le cas de l'absorption dipolaire, le hamiltonien d'interaction s'écrit :

$$\Delta H = - \vec{M}_T [\vec{q}(t)] \cdot \vec{E}_m(t) \quad (101)$$

relation dans laquelle  $\vec{M}_T$  est la somme de tous les moments dipolaires microscopiques de l'échantillon, et dépend dans le cas le plus général du vecteur  $\vec{q}(t)$  qui représente l'ensemble des degrés de liberté du système.

---

\* Nous reprenons ici, en grande partie, le développement suivi par M. DESPLANQUES dans sa thèse (1).

En intégrant l'équation de LIOUVILLE au 1er ordre, il est possible de calculer la valeur moyenne  $\langle \vec{M}_T(t) \rangle$  du moment macroscopique total  $\vec{M}_T(t)$  qu'a acquis le système sous l'influence de la perturbation  $\vec{E}(t)$ . On a en effet :

$$\langle \vec{M}_T(t) \rangle = T_r \rho(t) \vec{M}_T(t) \quad (102)$$

relation dans laquelle le symbole  $T_r$  signifie l'opérateur "trace" de la mécanique quantique, et où  $\rho(t)$  représente la fonction de distribution du système en présence du champ  $\vec{E}(t)$  uniforme et de direction fixe.

Si, dans le repère cartésien Oxyz, on suppose que le champ  $\vec{E}(t)$  est porté par Ox, l'opération (102) s'applique alors à la composante  $M_{Tx}(t)$  de  $\vec{M}_T(t)$ .

Compte tenu de la distribution canonique à l'équilibre (en l'absence de champ appliqué), on obtient alors (2,3) :

$$\langle M_{Tx}(t) \rangle = -\frac{1}{kT} \int_{-\infty}^{t_1} E_m(t') \langle M_{Tx}(0) \dot{M}_{Tx}(t-t') \rangle_{\text{éq.}} dt' \quad (103)$$

L'opération  $\langle M_{Tx}(0) \dot{M}_{Tx}(t-t') \rangle_{\text{éq.}}$  est une moyenne effectuée sur le système à l'équilibre, la direction Ox n'est donc pas privilégiée, et on peut écrire :

$$\langle M_{Tx}(0) \dot{M}_{Tx}(t-t') \rangle_{\text{éq.}} = \frac{1}{3} \langle \vec{M}_T(0) \cdot \dot{\vec{M}}_T(t-t') \rangle \quad (104)$$

En particulier, dans le cas d'un champ électrique sinusoïdal de pulsation  $\omega$ , on peut écrire, en utilisant la notation complexe :

$$E = R_e(\tilde{E}) = R_e(E_1 e^{j\omega t}) \quad (105)$$

En posant  $t-t' = \tau$ , la relation (103) devient alors :

$$\tilde{M}_T(\tau) = -\frac{1}{3kT} \tilde{E}_m \int_0^{\infty} \langle \vec{M}_T(0) \cdot \dot{\vec{M}}_T(\tau) \rangle e^{-j\omega\tau} d\tau \quad (106)$$

En introduisant le vecteur polarisation totale  $\tilde{P}_T$  lié au champ électrique  $\tilde{E}$  par la relation :

$$\tilde{P}_T = \frac{\tilde{M}_T}{V} = \epsilon_V(\epsilon^* - 1)\tilde{E} \quad (107)$$

$\epsilon_V$  = permittivité du vide

$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega)$  = permittivité relative complexe du matériau, la relation (106) peut s'écrire, en considérant un instant  $t$  quelconque :

$$\epsilon_V(\epsilon^* - 1) = -\frac{1}{3kTV} \frac{\tilde{E}_m(\omega)}{\tilde{E}(\omega)} \int_0^\infty \langle \tilde{M}_T(0) \cdot \tilde{M}_T(t) \rangle e^{-j\omega t} dt \quad (108)$$

Lorsqu'on fait  $\omega = 0$ , les champs  $\tilde{E}_m(\omega)$  et  $\tilde{E}(\omega)$  se réduisent à leurs valeurs "statiques"  $E_{m0}$  et  $E_0$ ; la relation (108) donne alors la dispersion totale du matériau :

$$\epsilon_V(\epsilon_0 - 1) = \frac{-\langle M_T^2(0) \rangle E_{m0}}{3kTV E_0} \quad (109)$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité relative statique du matériau considéré.

En faisant le quotient de (108) et (109), on obtient :

$$\frac{(\epsilon^* - 1)}{(\epsilon_0 - 1)} = \frac{-\tilde{E}_m(\omega) E_0}{\tilde{E}(\omega) E_{m0}} \int_0^\infty \frac{\langle \tilde{M}_T(0) \cdot \tilde{M}_T(t) \rangle}{\langle M_T^2(0) \rangle} e^{-j\omega t} dt \quad (110)$$

Au cours de ce travail, nous envisageons le cas de solutions diluées de molécules polaires dans un solvant non polaire; nous pouvons alors donner une forme plus simple à la relation (110). En effet, l'application du champ  $\tilde{E}(\omega)$  provoque une polarisation des molécules; cette polarisation se traduit par un champ microscopique  $\tilde{E}_m(\omega)$  qui est différent du champ appliqué.

Cependant, compte-tenu du domaine de fréquences étudié, on peut considérer que la polarisation s'établit de façon instantanée pour les molécules du solvant (il s'agit alors de polarisation induite); comme ces dernières sont très nombreuses par rapport aux molécules de soluté, on peut donc faire l'approximation que le rapport  $\tilde{E}_m(\omega)/\tilde{E}(\omega)$  est indépendant de la fréquence,

d'où

$$\frac{\tilde{E}_m(\omega)}{E(\omega)} \approx \frac{E_{m0}}{E_0} \quad (111)$$

La relation (110) s'écrit alors :

$$\frac{\epsilon^* - 1}{\epsilon_0 - 1} = - \int_0^\infty \frac{\langle \vec{M}_T(0) \cdot \vec{M}_T(t) \rangle}{\langle M_T^2(0) \rangle} e^{-j\omega t} dt \quad (112)$$

Nous nous intéressons plus particulièrement, dans le cadre de ce travail, aux mouvements orientationnels de la molécule qui provoquent l'absorption et la dispersion liées aux dipôles permanents portés par ces molécules. Or, la relation fondamentale (112) montre que le spectre d'absorption des molécules polaires est déterminé uniquement par les fluctuations du moment dipolaire global macroscopique  $\vec{M}\{q(t)\}$  du système à l'équilibre. Il s'agit maintenant d'étudier dans quel cas et sous quelles approximations  $\vec{M}\{q(t)\}$  ne dépend que des degrés de liberté orientationnels.

Dans le cas d'un système de N molécules, le moment macroscopique total s'écrit :

$$\vec{M}_T(t) = \sum_{j=1}^{j=N} \left[ \vec{\mu}_p(t) + \vec{\mu}_i(t) + \vec{\mu}_v(t) + \vec{\mu}_e(t) \right] \quad (113)$$

avec

$\vec{\mu}_p(t)$  : moment dipolaire permanent de la molécule de soluté isolée, de module indépendant

$\vec{\mu}_i(t)$  : moment dipolaire induit par le champ intermoléculaire

$\vec{\mu}_v(t)$  : moment de vibration interne de la molécule (existant même en l'absence de champ extérieur appliqué)

$\vec{\mu}_e(t)$  : moment dû à la déformation des orbitales électroniques, phénomène donnant lieu à la polarisation électronique

Si l'on tient compte de l'expression (113) de  $\vec{M}_T(t)$  dans la relation (112) pour exprimer le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  de la substance, on voit que l'absorption totale résulte de trois types d'absorption :

- une absorption de vibration, liée au moment  $\vec{\mu}_v(t)$ , se situant en gamme infra-rouge
- une absorption liée à  $\vec{\mu}_e(t)$ , apparaissant dans une gamme de fréquences encore supérieure

. une absorption liée aux dipôles permanents et induits, s'observant à des fréquences voisines des fréquences de rotation et de translation de la molécule, c'est-à-dire en gamme hertzienne et infra-rouge lointain.

Dans ce travail, nous nous intéressons uniquement à ce dernier type d'absorption ; de ce fait, nous désignerons par  $\epsilon_{\infty}$  la valeur réelle de la permittivité relative pour les fréquences supérieures de notre domaine d'étude, pour lesquelles l'orientation de la molécule n'est plus possible ( $\epsilon_{\infty}$  est encore nommée permittivité à la fréquence "infinie").

Les dispersions introduites en (108) et (109) deviennent égales à  $\epsilon_V(\epsilon^* - \epsilon_{\infty})$  et  $\epsilon_V(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})$ .

On considère le moment macroscopique  $\vec{M}_1(t)$  tel que, pour le système des N molécules, on ait :

$$\vec{M}_1(t) = \vec{M}_T(t) - \sum_{j=1}^{j=N} \vec{\mu}_V(t) - \sum_{j=1}^{j=N} \vec{\mu}_E(t) \quad (114)$$

On peut alors, en première approximation, écrire la relation (112) sous la forme :

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}} = - \int_0^{\infty} \frac{\langle \vec{M}_1(0) \cdot \vec{M}_1(t) \rangle}{\langle M^2(0) \rangle} e^{-j\omega t} dt \quad (115)$$

Si, de plus, on néglige la contribution due aux moments induits, l'expression du moment macroscopique total s'écrira :

$$\vec{M}(t) = \sum_{j=1}^{j=N} \vec{\mu}_{pj}(t) \quad (116)$$

Dans le cas, presque toujours envisagé dans ce travail, où l'on opère sur des solutions diluées, les interactions entre les molécules polaires deviennent négligeables, et les orientations des moments permanents  $\vec{\mu}_p$

ne sont plus corrélées ; en conséquence, la relation (115), appliquée à  $\vec{M}(t)$ , peut encore se simplifier sous la forme suivante :

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = - \int_0^\infty \frac{\langle \vec{\mu}(0) \cdot \dot{\vec{\mu}}(t) \rangle}{\langle \mu^2(0) \rangle} e^{-j\omega t} dt \quad (117)$$

(comme dans la suite de ce travail, le moment dipolaire considéré sera toujours  $\vec{\mu}_P(t)$ , nous convenons de le noter désormais  $\vec{\mu}(t)$ , l'indice P étant sous-entendu).

Si nous introduisons maintenant la fonction d'auto-corrélation normalisée  $\phi(t)$  du moment dipolaire  $\vec{\mu}(t)$ , telle que :

$$\phi(t) = \frac{\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(t) \rangle}{\langle \mu^2(0) \rangle} \quad (118)$$

la relation (117) s'écrit :

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = - \int_0^\infty \dot{\phi}(t) e^{-j\omega t} dt \quad (119)$$

Cette relation fondamentale montre que la fonction  $\phi(t)$  de corrélation de rotation moléculaire au sein du liquide peut être déterminée à partir des données des spectres hertziens et ultra-hertziens des substances polaires considérées.

### I.1.2. Relations de base entre la fonction $\phi(t)$ et les grandeurs caractéristiques du spectre d'absorption.

Une intégration par parties de la relation (119) donne les expressions des grandeurs mesurables  $\epsilon'(\omega)$ ,  $\epsilon''(\omega)$  et  $\alpha(\omega)$ . On obtient :

$$\frac{\epsilon_0 - \epsilon'(\omega)}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \omega \int_0^\infty \sin \omega t \phi(t) dt \quad (120)$$

$$\frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \omega \int_0^\infty \cos \omega t \phi(t) dt \quad (121)$$

Le coefficient  $\alpha(\omega)$  de la substance est directement lié à  $\epsilon''(\omega)$  par :

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega \epsilon''(\omega)}{nc} = \frac{\omega^2 (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{nc} \int_0^\infty \cos \omega t \phi(t) dt \quad (122)$$

$n$  étant l'indice de réfraction de la substance relié à la permittivité  $\epsilon^*$  par la relation :

$$n = \sqrt{\epsilon^*} \quad (123)$$

En éliminant  $\phi(t)$  entre (120) et (121), on peut relier directement  $\epsilon'(\omega)$  et  $\epsilon''(\omega)$ , et retrouver les relations de Kramers-Kronig<sup>(4)</sup>.

$$\epsilon'(\omega) - \epsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon''(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (124)$$

et

$$\epsilon''(\omega) = - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon'(\omega') - \epsilon_\infty}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (125)$$

La dispersion totale de la substance, dans tout le domaine de fréquences considéré, s'obtient en faisant tendre  $\omega$  vers 0 dans la relation (124) ; on obtient :

$$\epsilon_0 - \epsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon''(\omega)}{\omega} d\omega \quad (126)$$

On peut par ailleurs, déterminer la fonction  $\phi(t)$  par transformation de Fourier de l'équation (125) :

$$\phi(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon''(\omega)}{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)} \cos \omega t \frac{d\omega}{\omega} \quad (127)$$

### I.1.3. Conclusion.

Notre travail expérimental et l'interprétation de nos résultats en absorption dipolaire reposeront, en pratique, sur la relation (127) qui relie directement la mesure de  $\epsilon''(\omega)$  à la détermination de  $\phi(t)$ . Il nous faudra donc déterminer le spectre  $\epsilon''(\omega)$  dans l'intervalle de fréquences le plus grand possible de façon à obtenir les valeurs de  $\phi(t)$  dans un intervalle de temps suffisant. Il nous paraît toutefois important de rappeler les approximations sur lesquelles reposent les relations fondamentales.

1. Le champ hyperfréquence appliqué est supposé d'amplitude suffisamment faible pour justifier l'emploi de la théorie de la réponse linéaire d'un système.
2. Le rapport  $\tilde{E}_m(\omega)/\tilde{E}(\omega)$  est supposé indépendant de  $\omega$ .
3. Les interactions entre les dipôles permanents, c'est-à-dire entre les mouvements des molécules polaires, sont supposées négligeables.
4. Les moments induits par le champ intermoléculaire sont négligeables devant les moments électriques permanents.

La condition 1. est généralement toujours vérifiée. En pratique, les conditions 2. et 3. le sont lorsqu'on travaille en solution suffisamment diluée.

Les conditions de validité de la dernière approximation sont généralement plus difficiles à remplir, et nous aurons l'occasion, au cours de notre travail, de discuter des différents effets liés à ces moments induits.

## I.2. DIFFERENTES EXPRESSIONS THEORIQUES DE LA FONCTION D'AUTO-CORRELATION

$\phi(t)$  DU MOMENT DIPOLAIRE  $\vec{\mu}(t)$ .

### I.2.1. Rappel des propriétés fondamentales de $\phi(t)$ .

On peut montrer mathématiquement (5) que la fonction d'auto-corrélation  $\phi(t)$  du moment dipolaire  $\vec{\mu}(t)$  doit vérifier les propriétés intrinsèques suivantes :

$$\phi(0) = 1 \quad (128) \qquad \dot{\phi}(0) = 0 \quad (129) \qquad \ddot{\phi}(0) < 0 \quad (130)$$

De plus, cette fonction tend vers 0 pour  $t$  tendant vers l'infini avec une constante de temps  $\tau_1$  (temps de corrélation) définie par :

$$\tau_1 = \int_0^{\infty} \phi(t) dt \quad (131)$$

Compte tenu des expressions (118) de  $\epsilon'(\omega)$  et (120) de  $\alpha(\omega)$ , les relations (129) et (130) permettent d'affirmer que, pour toute substance polaire, lorsque  $\omega \rightarrow \infty$  :

- la partie réelle  $\epsilon'$  de la permittivité  $\epsilon^*$  tend vers  $\epsilon_\infty$  par valeurs inférieures ( $\epsilon' < \epsilon_\infty$ )
- le coefficient d'absorption  $\alpha$  tend vers 0.

Ces propriétés sont des caractéristiques intrinsèques de toute absorption dipolaire, et sont valables quelle que soit la dynamique réelle de la molécule polaire.

De plus, aux temps très courts,  $\phi(t)$  peut s'écrire :

$$\phi(t) = 1 - \frac{kT}{I} t^2 + \epsilon(t^2) \quad (132)$$

$I$  étant le moment d'inertie de la molécule par rapport à un axe perpendiculaire au vecteur  $\vec{\mu}(t)$ . Cette forme a déjà été proposée par Gordon <sup>(6)</sup> pour le comportement aux temps courts des fonctions de corrélation régissant un processus d'orientation.

### I.2.2. Théories de la relaxation pure

Les premières théories de l'absorption dipolaire ont été développées par DEBYE <sup>(7)</sup>, VAN VLECK <sup>(8)</sup> et FRÖHLICH <sup>(9)</sup>. Quoique différentes dans leurs hypothèses et leurs modèles, ces théories conduisent toutes à admettre une fonction  $\phi(t)$  exponentielle, de la forme :

$$\phi(t) = e^{-t/\tau_{c1}} \quad (133)$$

La signification physique de  $\tau_{c1}$  (temps de corrélation, ou encore temps de relaxation), est cependant différente suivant les auteurs :

a) pour DEBYE<sup>(7)</sup>,  $\tau_{c1}$  est relié à la viscosité  $\eta$  du milieu et au rayon  $a$  de la molécule (supposée sphérique) par la relation :

$$\tau_{c1} = \frac{4\pi\eta a^3}{kT} \quad (134)$$

(8)

b) pour VAN VLECK et WEISSKOPF,  $\tau_{c1}$  représente l'intervalle de temps moyen entre 2 chocs forts, distribués au hasard, chocs suffisamment intenses pour détruire toute cohérence entre  $\vec{\mu}(t)$  et  $\vec{\mu}(t+dt)$

c) pour FROHLICH<sup>(9)</sup> enfin, la molécule peut prendre 2 positions d'équilibre distinctes, séparées par une barrière de potentiel  $H$ . Dans ces conditions, on a :

$$\tau_{c1} = \frac{\tau_0}{2} \exp\left(\frac{-H}{kT}\right) \quad (135)$$

dans cette relation,  $\tau_0$  peut être considéré comme période correspondant au mouvement de libration de la molécule dans sa position d'équilibre.

Si on porte l'expression (133) de  $\phi(t)$  dans les expressions (119, 120 et 121), on obtient les relations suivantes dites de DEBYE :

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_{\infty D}}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty D}} = \frac{1}{1 + j\omega\tau_{c1}} \quad (136)$$

$$\frac{\epsilon' - \epsilon_{\infty D}}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty D}} = \frac{1}{1 + \omega^2\tau_{c1}^2} \quad (137)$$

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty D}} = \frac{\omega\tau_{c1}}{1 + \omega^2\tau_{c1}^2} \quad (138)$$

Le diagramme de Cole et Cole ( $\epsilon''$  en fonction de  $\epsilon'$ ) correspondant est un demi-cercle qui fournit la valeur  $\epsilon_{\infty D}$  de la permittivité  $\epsilon'$  extrapolée aux fréquences infinies. A partir de (122), on peut calculer le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  :

$$\alpha(\omega) = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty D}}{n(\omega) \cdot c} \cdot \frac{\omega^2\tau_{c1}^2}{1 + \omega^2\tau_{c1}^2} \quad (139)$$

La relation (138) montre que l'absorption d'un matériau polaire doit augmenter avec la fréquence, et tendre pour  $\omega\tau_{c1} \gg 1$  vers une limite égale à :

$$\alpha_{MD} = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty D}}{n(\infty)^2 \times c \times \tau_{c1}} \quad (140)$$

Le spectre d'absorption  $\alpha(\omega)$  présente donc, d'après cette théorie, un palier à la fréquence infinie. La relation (137) montre que  $\epsilon''$  est maximum pour  $\omega\tau_{c1} = 1$  ; cette remarque peut être utilisée pour déterminer expérimentalement le temps de relaxation  $\tau_{c1}$ , et la fréquence critique de relaxation  $f_{c1}$  telle que :

$$f_{c1} = \frac{1}{2\pi\tau_{c1}} \quad (141)$$

Les théories de la relaxation pure conduisent à des relations décrivant de façon satisfaisante les profils d'absorption observés dans le domaine hertzien ; il n'en est plus de même aux fréquences élevées, où on constate toujours expérimentalement le retour à la transparence. Cette imperfection des théories de la relaxation pure pouvait être prévue à partir des propriétés générales de la fonction  $\phi(t)$  énoncées en (129) et (130).

La fonction  $\phi(t) = e^{-t/\tau_{c1}}$  (133) donne en effet :

$$\dot{\phi}(0) = -\frac{1}{\tau_{c1}} \neq 0 \quad \text{et} \quad \ddot{\phi}(0) = \frac{1}{\tau_{c1}^2} > 0, \quad \text{ce qui est en contradiction}$$

avec les résultats précédents.

La fonction d'autocorrélation  $\phi(t) = \exp^{-t/\tau_{c1}}$  n'étant pas valable aux temps courts (fréquences ultra-hertziennes et hautes fréquences), il nous faut donc rechercher une expression générale de  $\phi(t)$  plus exacte.

### I.2.3. Recherche d'une expression plus générale de $\phi(t)$

#### I.2.3.1. Introduction de la fonction d'auto-corrélation de la vitesse angulaire

Un calcul statistique développé par KUBO <sup>(2)</sup> et utilisé par LEROY <sup>(10)</sup> conduit à l'établissement d'une expression particulièrement intéressante de  $\phi(t)$ , faisant intervenir la vitesse angulaire du moment dipolaire  $\vec{\mu}(t)$ .

\*  $n(\infty_D) \neq \sqrt{\epsilon_{\infty D}}$

Si l'on appelle  $\beta(t)$  l'angle  $\{\vec{\mu}(0), \vec{\mu}(t)\}$ , l'expression (118) de  $\phi(t)$  peut s'écrire :

$$\phi(t) = \langle \cos \beta(t) \rangle \quad (142)$$

Par ailleurs, on a :

$$\beta(t) = \int_0^t \dot{\beta}(t) dt \quad (143)$$

$\dot{\beta}(t)$  étant la composante du vecteur rotation instantanée  $\vec{\omega}(t)$  de la molécule sur un axe perpendiculaire au plan  $\{\vec{\mu}(0), \vec{\mu}(t)\}$ ; (voir figure I-1)

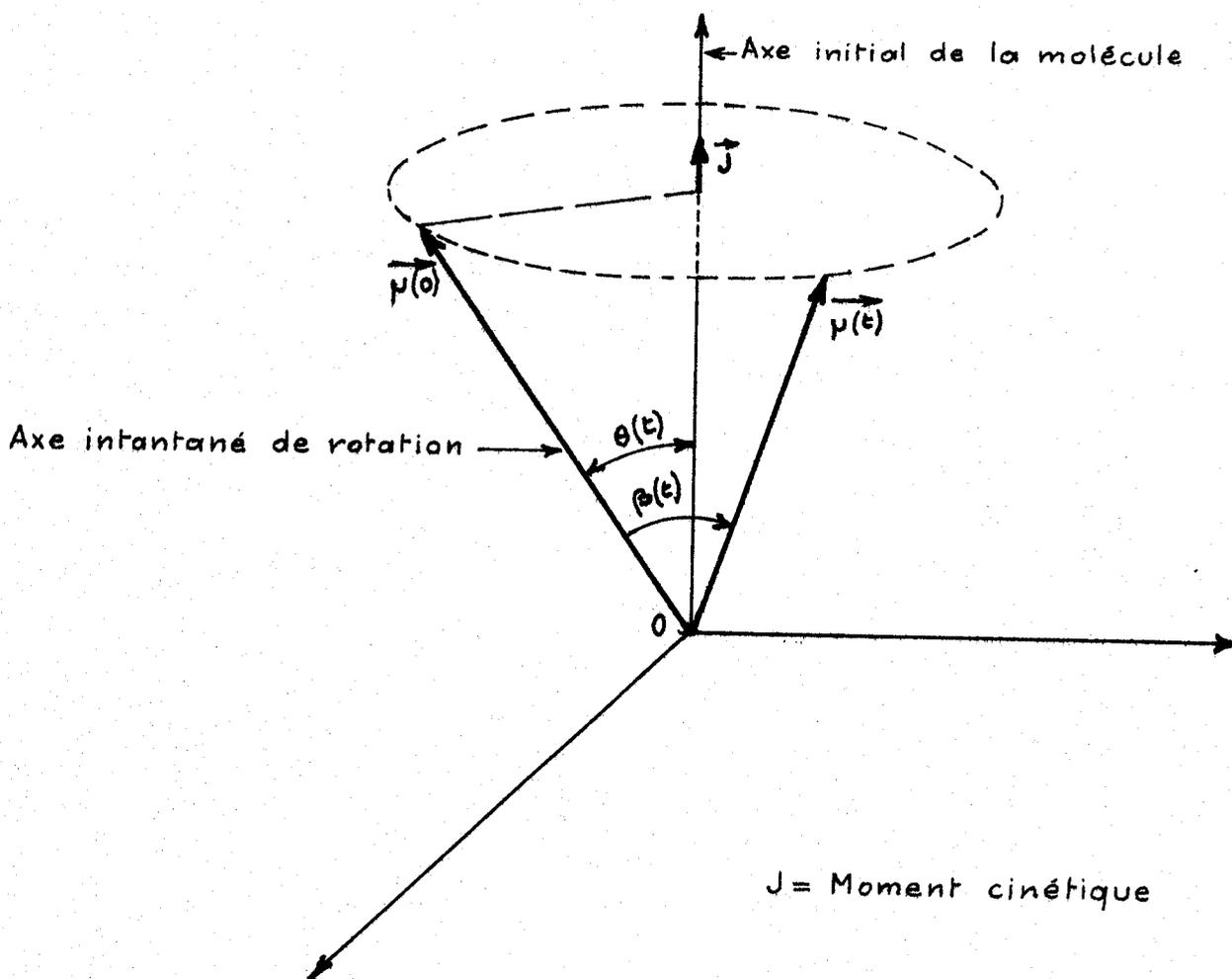


Fig. I.1.

Degrés de liberté rotationnels du mouvement de la molécule  
(pour une molécule linéaire,  $\theta = \pi/2$ )

Si maintenant on admet, en phase liquide le caractère gaussien de  $\dot{\beta}(t)$ , et si l'on se place dans le cas de la modulation rapide, c'est-à-dire dans le cas où la molécule n'a pas le temps de tourner d'un angle appréciable avant que sa vitesse ne varie, on obtient pour  $\phi(t)$  l'expression suivante (11) :

$$\phi(t) = \text{Exp} \left[ - \langle \dot{\beta}^2(0) \rangle \int_0^t (t-t') \psi(t') dt' \right] \quad (144)$$

Dans cette expression, on a introduit la fonction d'auto-corrélation  $\psi(t)$  de la vitesse angulaire  $\dot{\beta}(t)$  telle que :

$$\psi(t) = \frac{\langle \dot{\beta}(0) \cdot \dot{\beta}(t) \rangle}{\langle \dot{\beta}^2(0) \rangle} \quad (145)$$

à la fonction normée  $\psi(t)$  définie en (145), on peut associer le temps de corrélation  $\tau_2$  de la vitesse  $\dot{\beta}(t)$ , donné par :

$$\tau_2 = \int_0^{\infty} \psi(t) dt \quad (146)$$

L'approximation de la modulation rapide se traduit alors par la relation :

$$\sqrt{\langle \dot{\beta}^2(0) \rangle} \tau_2 \ll 1 \quad (147)$$

Les 2 premières dérivées de  $\phi(t)$  calculées à partir de l'expression (142) donnent, pour  $t = 0$  :

$$\dot{\phi}(0) = 0 \quad (148) \quad \ddot{\phi}(0) = - \langle \dot{\beta}^2(0) \rangle \quad (149) ;$$

elles rendent bien compte des propriétés intrinsèques de l'absorption dipolaire aux fréquences élevées.

De plus, en tenant compte de (149) dans le développement en série de GORDON<sup>(6)</sup> donné en (132) pour les temps courts, on a :

$$\dot{\beta}^2(0) = \frac{2kT}{T} \quad (150)$$

L'expression (144) de  $\phi(t)$  devient alors :

$$\phi(t) = \text{Exp} \left[ \frac{-2kT}{T} \int_0^t (t-t') \psi(t') dt' \right] \quad (151)$$

I.2.3.2. Expression de  $\phi(t)$  aux temps longs

Pour obtenir une expression asymptotique de  $\phi(t)$  aux temps longs, on fait tendre la borne d'intégration  $t$  vers l'infini ; on obtient, pour  $t \gg \tau_2$ <sup>(10)</sup>:

$$\phi(t) = \exp^{-t/\tau_{D1}} \exp^C \quad (152)$$

avec :

$$\tau_{D1} \times \tau_2 = \frac{1}{2kT} \quad (153) \quad \text{et} \quad C = \frac{2kT}{T} \int_0^{\infty} t \psi(t) dt \quad (154)$$

Il apparaît une similitude de forme entre l'expression (133) de  $\phi(t)$ , donnée par la théorie de la relaxation pure, et l'expression (152) valable pour les temps longs ; toutefois, les relations diffèrent par le coefficient  $e^C$ , et par l'introduction de deux temps  $\tau_{D1}$  et  $\tau_{C1}$ .

Le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$ , calculé à partir de la forme (152) de  $\phi(t)$ , s'exprime par<sup>(13)</sup> :

$$\alpha(\omega) = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{n(\omega) \times c} \left( \frac{\omega^2 \tau_{D1}^2}{1 + \omega^2 \tau_{D1}^2} \right) \quad (155)$$

En comparant les expressions (139) et (155) de  $\alpha(\omega)$ , on obtient les relations :

$$\tau_{c1} = \tau_{D1} \quad (156) \quad \epsilon_0 - \epsilon_{\infty D} = (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \exp C \quad (157)$$

L'analogie mise en évidence par (155) démontre pourquoi la théorie de la relaxation pure s'applique dans le domaine des basses fréquences ; dans ce domaine (temps longs), la courbe représentant  $\log \phi(t) = f(t)$  sera une droite de pente  $-1/\tau_{c1}$ , dont l'ordonnée à l'origine nous permet une détermination expérimentale du paramètre C introduit dans (152).

La relation (157) montre la signification physique de C, qui traduit l'écart que présente la dispersion réelle  $\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}$  et la dispersion apparente  $\epsilon_0 - \epsilon_{\infty D}$ . Si C est petit, on peut alors écrire :

$$C \approx \frac{\epsilon_{\infty} - \epsilon_{\infty D}}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}} \quad (158)$$

### I.2.3.3. Conclusion

Dans l'étude générale précédente, nous avons relié  $\phi(t)$  à  $\psi(t)$ , fonction d'autocorrélation de  $\beta(t)$ , avec la seule hypothèse que  $\beta(t)$  est une fonction aléatoire gaussienne. Pour permettre une investigation plus complète, il faut maintenant expliciter  $\psi(t)$  en précisant davantage la dynamique de la molécule polaire dans son milieu.

### I.2.4. Fonction $\phi(t)$ calculée d'après la théorie de l'effet inertiel pur

#### I.2.4.1. Expression de $\phi(t)$ et de $\epsilon^*$

Si l'on admet que la variable  $\beta(t)$  est régie par un processus à la fois gaussien et markovien, on a :

$$\psi(t) = e^{-t/\tau_2} \quad (159)$$

Compte tenu des relations (151) et (153) on obtient pour  $\phi(t)$  la fonction de Steele<sup>(12)</sup> dont l'expression est :

$$\phi(t) = \text{Exp} \left[ \frac{-t}{\tau_{c1}} + \frac{\tau_2}{\tau_{c1}} (1 - \exp^{-t/\tau_2}) \right] \quad (160)$$

Cette expression, portée dans la relation (119) a fourni un développement en série de  $\epsilon'$  et de  $\epsilon''$ , dont on ne conserve que les premiers termes si  $(\tau_2/\tau_{c1})^2 \ll 1$  ; on obtient<sup>(14-15)</sup> :

$$\frac{\epsilon' - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1 - \omega^2 \tau_{c1} \tau_2}{(1 + \omega^2 \tau_{c1}^2) (1 + \omega^2 \tau_2^2)} \quad (161)$$

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{\omega (\tau_{c1} + \tau_2)}{(1 + \omega^2 \tau_{c1}^2) (1 + \omega^2 \tau_2^2)} \quad (162)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega \epsilon''(\omega)}{n(\omega) \chi C} = \left[ \frac{\omega^2 (\tau_{c1} + \tau_2)}{(1 + \omega^2 \tau_{c1}^2) (1 + \omega^2 \tau_2^2)} \right] \left[ \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{n(\omega) \chi C} \right] \quad (163)$$

#### I.2.4.2. Conclusion

La fonction  $\phi(t)$  ainsi introduite rend bien compte dans tous les cas de l'absorption de Debye en basses fréquences ; de plus, pour les corps présentant un effet inertiel pur, la relation (163) décrit de façon satisfaisante les spectres d'absorption dans tout le domaine de fréquences<sup>(14-15)</sup> (0 - 6000 GHz).

Toutefois, cette théorie de l'effet inertiel pur n'explique pas l'absorption excédentaire observée en gammes ultra-hertziennes et infra-rouge lointain pour de nombreuses substances polaires.<sup>(16-17)</sup> Il faut conclure que l'hypothèse selon laquelle  $\beta(t)$  est une fonction aléatoire markovienne est encore trop restrictive pour permettre d'interpréter l'ensemble des phénomènes observés.

Leroy<sup>(10)</sup> et Fauquembergue<sup>(15)</sup>, tout en conservant le caractère gaussien de  $\beta(t)$ , ont par contre utilisé une forme plus générale de la fonction  $\psi(t)$ , qui, moyennant certaines conditions, rend qualitativement compte de l'allure générale des spectres observés.

I.2.5. Théorie simplifiée du formalisme général de Leroy pour une interprétation du spectre global

I.2.5.1. Hypothèses simplificatrices. Spectre théorique

L'expression de  $\psi(t)$  proposée à priori par Leroy (10,19)

$$\psi(t) = \int_0^{\infty} \rho(\omega) \cos \omega t \exp \left[ -t/\tau(\omega) \right] d\omega \quad (165)$$

peut être justifiée physiquement en considérant que la molécule polaire est animée d'un mouvement de libration - rotation de fréquence  $\omega$ , et que les fluctuations du potentiel anisotrope  $V$ , induit par les molécules de solvant, modifient sa fréquence  $\omega$ . Dans l'expression (165),  $\rho(\omega)$  représente la fonction de distribution des fréquences de libration - rotation, et  $\tau(\omega)$  la durée de vie moyenne du mouvement entre 2 perturbations ( $\tau(\omega)$  dépend en toute rigueur de  $\omega$ ).

Dans le cas où on adopte pour  $\rho(\omega)$  une fonction infiniment étroite représentée par une fonction de Dirac  $\delta(\omega - \omega_0)$ , centrée sur la fréquence de libration moyenne  $\omega_0$ , la durée de vie moyenne de la libration est  $\tau(\omega_0) = \tau_0 =$  constante. Leroy (10,19) et Fauquembergue (18) ont montré que la fonction de corrélation  $\phi(t)$  pouvait alors s'écrire :

$$\phi(t) = \text{Exp} \left[ \frac{-t}{\tau_{c1}} + C - C \exp \left[ \frac{-t}{\tau_0} \right] \times \cos \omega_0 t + 2\omega_0 \tau_0 \frac{\tau_2}{\tau_1} \exp \left[ \frac{-t}{\tau_0} \right] \sin \omega_0 t \right] \quad (166)$$

Cette expression dépend de 5 paramètres  $\tau_{c1}$ ,  $\tau_2$ ,  $C$ ,  $\omega_0$ ,  $\tau_0$ , liés par les relations :

$$\tau_{c1} \tau_2 = \frac{1}{2kT} \quad (167)$$

$$\tau_2 = \frac{\tau_0}{1 + \omega_0^2 \tau_0^2} \quad (168)$$

$$C = \frac{\tau_2}{\tau_{c1}} (1 - \omega_0^2 \tau_0^2) \quad (169)$$

Fauquembergue<sup>(18,20)</sup> admet de plus que l'on a :

$$\tau(\omega) = \tau_0 = \frac{\tau_{c1}}{n} \quad (170)$$

dans cette relation,  $\tau_{c1}$  représente l'intervalle de temps moyen entre deux perturbation "fortes" de la molécule polaire, suffisantes pour modifier l'orientation du moment dipolaire  $\vec{\mu}(t)$  ; par contre,  $\tau_0$  est l'intervalle de temps moyen entre 2 perturbations "faibles", modifiant la fréquence du mouvement de rotation - libration de la molécule polaire ; n peut être considéré comme étant le nombre de molécules de solvant entourant la molécule polaire.

D'autre part, on appelle  $\omega_m$  la fréquence moyenne du domaine d'absorption, définie par la relation :

$$\omega_m^2 = \frac{2kT}{I} = \frac{1}{\tau_{c1}\tau_2} = \frac{1}{\tau_m^2} \quad (171)$$

$\omega_m$  et  $\tau_m$  sont donc des caractéristiques de la molécule polaire  $C_2H_5I$  considérée.

En adoptant la relation (170), on peut obtenir des réseaux de courbes  $\phi(t/\tau_m)$  et  $\alpha(\omega/\omega_m)$  dépendant de 2 paramètres de signification physique simple :

- .  $\omega_0$ , fréquence centrale de libration ;
- . n, nombre moyen de plus proches voisins molécules de solvant dans le modèle classique de cage<sup>(21)</sup>.

On peut encore introduire le paramètre a par la relation :

$$a = \frac{\tau_2}{\tau_{c1}} = \left( \frac{f_{c1}}{f_m} \right)^2 \quad (172)$$

les principaux paramètres intervenant dans l'expression (166) de  $\phi(t)$  peuvent alors s'exprimer en fonction de a et de n, on obtient :

$$\tau_{c1} = \frac{\tau_m}{\sqrt{a}} ; \quad \tau_0 = \frac{\tau_m}{n\sqrt{a}} ; \quad \tau_2 = \tau_m \sqrt{a} \quad (173) \quad (174) \quad (175)$$

$$\omega_0 = \omega_m \sqrt{n-n^2a} \quad (176) \quad \text{et} \quad C = 2a - \frac{1}{n} \quad (177)$$

On peut alors obtenir des réseaux de courbes universelles  $\phi(t/\tau_m)$  et  $\alpha(\omega/\omega_m)$  en fonction de  $a$  et de  $n$  ; en particulier, en transformant (166), on a :

$$\begin{aligned} \text{Log } \phi(t) = & \frac{-t}{\tau_m} \sqrt{a} + (2a - \frac{1}{n}) + \left[ \exp(-n\sqrt{a} \frac{t}{\tau_m}) \right] \left[ (2\sqrt{a} \sqrt{\frac{1}{n} - a}) \sin \left( n \frac{t}{\tau_m} \sqrt{\frac{1}{n} - a} \right) \right. \\ & \left. - (2a - \frac{1}{n}) \cdot \cos \left( n \frac{t}{\tau_m} \sqrt{\frac{1}{n} - a} \right) \right] \end{aligned} \quad (178)$$

En se fixant pour  $n$  la valeur la plus probable<sup>(18,21)</sup>, il est possible, moyennant certaines hypothèses, de connaître par une étude théorique de la fréquence de libration  $\omega_0$ <sup>(22,23)</sup>.

Le calcul théorique du spectre d'absorption  $\alpha = f(\omega/\omega_m)$  est possible en reportant (178) dans (122) et en intégrant numériquement.

En pratique, les spectres théoriques obtenus présentent une absorption de type Debye, de fréquence correspondant à une valeur de  $\tau_{c1}$  telle que :

$$\tau_{c1} = \sqrt{\frac{n}{\omega_m^2 - \omega_0^2}} \quad (179)$$

relation équivalente à (173) ; on observe ensuite une absorption supérieure au palier de Debye dans le domaine infra-rouge lointain, la fréquence  $\omega_M$  du maximum de cette absorption coïncidant avec  $\omega_0$ , et enfin, un retour à la transparence.

La fonction  $\text{Log } \phi(t)$  théorique tracée d'après (178), présente un palier en 0 (effet inertiel) ; elle devient une droite aux temps longs, d'ordonnée à l'origine tel que :

$$C = \frac{\omega_m^2 - 2\omega_0^2}{n\omega_m^2} \quad (180)$$

relation équivalente à (169) ; dans le cas où  $a \ll 1/n$ ,  $C$  est alors négatif ; on a une absorption excédentaire prépondérante.

#### I.2.5.2. Conclusion

L'hypothèse trop simplificatrice adoptée dans la théorie de Fauquembergue<sup>(18,20)</sup> en ce qui concerne  $\rho(\omega)$  prise égale à  $\delta(\omega - \omega_0)$ , rend difficile la comparaison entre courbes théoriques et courbes expérimentales,

comme nous nous en rendrons compte dans la suite de ce travail. Un accord plus satisfaisant pourrait être obtenu en prenant une fonction de distribution  $\rho(\omega)$  plus large.

La détermination de  $\rho(\omega)$  est toutefois difficile, et c'est pourquoi il nous paraît intéressant d'exposer une théorie plus générale développée récemment par Desplanques <sup>(1,26,27)</sup> et utilisant la fonction mémoire.

I.2.6. Utilisation de la fonction mémoire dans l'interprétation des spectres d'absorption dipolaire

I.2.6.1. Définition et expressions de  $K(t)$

Soit  $\vec{u}(t)$  le vecteur unitaire porté par le moment dipolaire  $\vec{\mu}(t)$  de la molécule et :

$$\phi(t) = \langle \vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t) \rangle \tag{181}$$

la fonction d'auto-corrélation de  $\vec{u}(t)$ , ou de  $\mu(t)$

Différents auteurs <sup>(24,25)</sup> ont montré qu'à la fonction de corrélation orientationnelle  $\phi(t)$ , on peut associer une fonction mémoire  $K(t)$  ; le couple de fonctions  $(\phi(t), K(t))$  vérifie la relation générale :

$$\dot{\phi}(t) = - \int_0^t [K(t-\tau)] \phi(\tau) d\tau \tag{182}$$

Pour Berne et Harp <sup>(24,25)</sup>, cette fonction  $K(t)$  est directement en relation avec le champ de forces "aléatoire" qui agit sur les molécules considérées, donc avec les vitesses instantanées des molécules ; en effet, les interactions moléculaires que nous considérons modifient  $\phi(t)$ , ainsi que le vecteur rotation global  $\vec{\omega}$  de la molécule.

Si, dans le cas général, on définit  $\vec{\omega}_\perp = \vec{\omega} \wedge \vec{u}$  comme la composante perpendiculaire à  $\vec{u}$  du vecteur rotation de la molécule, on peut introduire la fonction d'auto-corrélation normalisée  $\psi_\perp(t)$  de  $\vec{\omega}_\perp$  à l'aide de la relation <sup>(26)</sup> :

$$\psi_\perp(t) = \frac{\langle \vec{\omega}_\perp(0) \cdot \vec{\omega}_\perp(t) \rangle}{\langle \omega_\perp^2 \rangle} \tag{183}$$

avec :

$$\langle \omega_{\perp}^2 \rangle = \omega_m^2 = \frac{2kT}{I} \quad (184)$$

Dans le cas de  $C_2H_5I$ , nous considérons en première approximation que le vecteur  $\vec{\mu}(t)$  coïncide avec l'axe de la molécule. Dans ce cas,  $\vec{\omega}_{\perp}$  coïncide avec le vecteur rotation global  $\vec{\omega}$  de la molécule, tandis que :

$$\vec{\omega} = \frac{\vec{N}}{I} \quad (185)$$

$\vec{N}$  étant le moment des forces agissant sur la molécule.

Desplanques a montré que, dans le cas de la modulation rapide (26,27) on a :

$$K(t) = \omega_m^2 \psi_{\perp}(t) \quad (186)$$

Par ailleurs, un développement de  $K(t)$  limité au second ordre donne, compte tenu de la relation

$$K(t) = \omega_m^2 - \left[ \langle \omega_{\perp}^4 \rangle - \omega_m^2 + \frac{\langle N^2 \rangle}{I^2} \right] \frac{t^2}{2} + O(t^4) \quad (187)$$

Cette expression (187) de  $K(t)$  montre que deux mécanismes physiques contribuent à la décroissance de  $K(t)$  :

. d'une part, la distribution des vitesses de rotation de la molécule qui est liée aux termes en  $\omega_m^2$  et  $\langle \omega_{\perp}^4 \rangle$  ;

. d'autre part, la perturbation de ces vitesses (due aux interactions moléculaires), liée au terme en  $\frac{N^2}{I^2}$  par l'intermédiaire de  $\vec{N}$ .

Il faut tenir compte de ces 2 mécanismes pour obtenir une expression plus générale de  $K(t)$ .

En rotation libre classique, seul intervient le premier mécanisme, pour en tenir compte, Desplanques introduit la fonction mémoire correspondante  $K_{RL}(t)$  qui ne dépend que de  $\omega_m$ .

Le second mécanisme intervenant par la fonction  $\psi_{\perp}(t)$ , il pose :

$$K(t) = [K_{RL}(t)] \times \psi_{\perp}(t) \quad (188)$$

En pratique, on utilise une expression approchée de  $K_{RL}(t)$  donnée par la relation :

$$K_{RL}(t) = \omega_m^2 \exp\left(\frac{-\omega_m^2 t^2}{2}\right) \quad (189)$$

d'où pour l'expression générale de  $K(t)$  :

$$K(t) = \left[ \omega_m^2 \exp\left(\frac{-\omega_m^2 t^2}{2}\right) \right] \psi(t) \quad (190)$$

L'expression de  $\phi(t)$ , donc du spectre, dépend alors de  $\psi_{\perp}(t)$ .

I.2.6.2. Détermination de  $\psi_{\perp}(t)$  à partir de sa fonction mémoire

Soit  $k(t)$  la fonction mémoire du vecteur  $\vec{\omega}_{\perp}$ ;  $k(t)$  est reliée à la fonction d'auto-corrélation  $\psi_{\perp}(t)$  de  $\vec{\omega}_{\perp}$  par la relation :

$$\dot{\psi}_{\perp}(t) = - \int_0^t k(\tau) \times \psi_{\perp}(t-\tau) dt \quad (191)$$

On peut déterminer une expression de  $k(t)$  en se basant sur la théorie de l'information<sup>(27)</sup> ; on obtient,  $\dot{N}$  étant la dérivée temporelle du couple  $\vec{N}$  :

$$k(t) = \frac{\langle N^2 \rangle}{I^2 \omega_m^2} \exp \left[ - \left( \frac{\langle \dot{N}^2 \rangle}{\langle N^2 \rangle} - \frac{\langle N^2 \rangle}{I^2 \omega_m^2} \right) \frac{t^2}{2} \right] \quad (192)$$

Le temps de corrélation  $\tau_{2\perp}$  de  $\psi_{\perp}(t)$  est alors :

$$\tau_{2\perp} = \int_0^{\infty} \psi_{\perp}(t) dt = \frac{1}{\int_0^{\infty} k(t) dt} = \frac{I^2 \omega_m^2}{\langle N^2 \rangle} \left[ \frac{2}{\pi} \left[ \frac{\langle \dot{N}^2 \rangle}{\langle N^2 \rangle} - \frac{\langle N^2 \rangle}{I^2 \omega_m^2} \right] \right] \quad (193)$$

On désigne par  $K$  (appelé facteur de désordre) le nombre sans dimensions dont l'expression est :

$$K = \frac{1}{2} \left[ \frac{\langle \dot{N}^2 \rangle I^2 \omega_m^2}{\langle N^2 \rangle^2} - 1 \right] \quad (194)$$

En tenant compte de l'expression :

$$\omega_o^2 = \frac{\langle N^2 \rangle}{I^2 \omega_m^2} \quad (195)$$

La relation (192) peut s'écrire :

$$k(t) = \omega_0^2 \exp \left[ -K\omega_0^2 t^2 \right] \quad (196)$$

### I.2.6.3. Calcul des spectres théoriques

Les expressions obtenues pour  $k(t)$  ne dépendent que de deux paramètres : soit le carré moyen du moment des forces  $\langle N^2 \rangle$  et sa dérivée  $\langle \dot{N}^2 \rangle$ , soit l'ensemble  $\langle N^2 \rangle, K$ .

En fonction de ces deux derniers paramètres, on peut calculer  $k(t)$  (196),  $\psi_{\perp}(t)$  à l'aide de (191), puis  $K(t)$  par la relation (190),  $\phi(t)$  par (182), et enfin  $\alpha(\omega)$  par la relation classique (122).

L'étude expérimentale envisagée dans ce travail concerne des liquides où les interactions moléculaires sont prépondérantes ( $\langle N^2 \rangle \gg 1^2 \omega_m^4$ ). Les spectres  $\alpha(\omega)$  calculés dans ce cas présentent les caractéristiques principales des spectres d'absorption dipolaire des liquides.

- spectre de type Debye en basses fréquences ;
- absorption excédentaire en infra-rouge lointain ;
- décroissance rapide de  $\alpha(\omega)$  aux fréquences élevées.

On observe que l'absorption excédentaire est d'autant plus importante que  $K$  diminue, et qu'elle est alors centrée sur une fréquence voisine de  $\omega_0 = \sqrt{\langle N^2 \rangle} / \omega_m$ . A la limite, lorsque  $K \rightarrow 0$ , on obtient  $\psi_{\perp}(t) = \cos \omega_0 t$ , fonction de corrélation d'un mouvement de libration pure ; ceci vient appuyer l'hypothèse que l'absorption excédentaire est liée à un mouvement de libration plus ou moins amorti.

I. 3. UTILISATION DE LA SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION RAMAN POUR LA  
DETERMINATION DES FONCTIONS DE CORRELATION ORIENTATIONNELLE  $\phi_R$   
ET VIBRATIONNELLE  $\phi_V$  DE LA MOLECULE ETUDIEE

Introduction

Parmi les autres méthodes spectroscopiques, la spectroscopie de diffusion RAMAN est particulièrement intéressante, puisque les informations qu'elle nous donne sur les mouvements orientationnels de la molécule polaire sont complémentaires de celles données par les spectres d'absorption dipolaire.

Ces renseignements peuvent être obtenus, soit par l'étude des spectres de diffusion basse fréquence, relatifs à l'évolution de la composante dépolariésée de la raie de vibration C — I de  $C_2H_5I$ , soit par l'étude des raies de vibration de la molécule à partir des profils spectraux donnant lieu à une transition vibrationnelle.

Dans ce travail, nous nous sommes limités, en spectroscopie RAMAN, à l'étude d'une raie de vibration totalement symétrique, ce qui est pratiquement le cas pour la raie de vibration C — I de la molécule  $C_2H_5I$ .

I. 3. 1. Principe de mesure de l'intensité diffusée

Dans le domaine contenant les fréquences de vibration de la molécule, le profil des raies de vibrations ne dépend pas uniquement de ses mouvements orientationnels, mais également de la relaxation des mouvements vibrationnels.<sup>(30)</sup>

En spectroscopie RAMAN, grâce à la détermination des 2 composantes de la lumière diffusée, il est possible de séparer les contributions apportées par chaque type de mouvement.<sup>(28,29)</sup>

I. 3. 1. Composante polarisée et composante dépolariésée de  
l'intensité d'un rayonnement E.M.G. diffusé par  
un ensemble de molécules actives

On désigne par  $\vec{\epsilon}_1$  le vecteur unitaire définissant la direction du champ électrique incident  $\vec{E}_1(\vec{t})$  agissant sur les molécules

étudiées. Ce champ polarise les molécules actives suivant la direction  $\vec{u}(t)$ , et suivant une direction perpendiculaire à  $\vec{u}(t)$ ,  $\vec{u}(t)$  étant parallèle aux directions de vibrations internes de la molécules.

Si  $\vec{E}_D$  caractérise la direction de polarisation suivant laquelle on observe l'intensité diffusée par les molécules actives de l'échantillon, on montre qu'on peut décomposer l'intensité diffusée en une partie polarisée, indépendante de l'orientation de  $\vec{u}(t)$ , et en une partie dépolarisée, qui dépend de l'orientation de la molécule, et qui est donc liée à la partie anisotrope du tenseur de polarisabilité .

Le moment total induit pour N molécules actives soumises au même champ  $\vec{E}(t)$  est relié à  $\vec{\alpha}$  par la relation :

$$M_1(t) = \sum_{j=1}^{j=N} \left[ \vec{\alpha}_j(t) \cdot \vec{E}_1 E_1(t) \right] \quad (101_R)$$

Au champ électrique diffusé  $\vec{E}_D(t)$ , parallèle à  $\vec{E}_D$ , correspond une intensité diffusée  $I_D(\omega_D)$ , de pulsation  $\omega_D$ , reliée à la fonction d'auto-corrélation de la projection  $M_D(t)$  de  $\vec{M}_1(t)$  sur  $\vec{E}_D$  ; on a en effet :

$$I_D(\omega_D) = C \omega_D^4 \int_{-\infty}^{+\infty} \langle M_D(0) \cdot M_D(t) \rangle e^{i\omega_D t} dt \quad (102_R)$$

I.3.1.2. Détermination expérimentale des composantes polarisée et dépolarisée de l'intensité diffusée (28)

Pour effectuer les mesures de ces 2 composantes, on utilise le schéma de principe représenté sur la figure(1.2.).

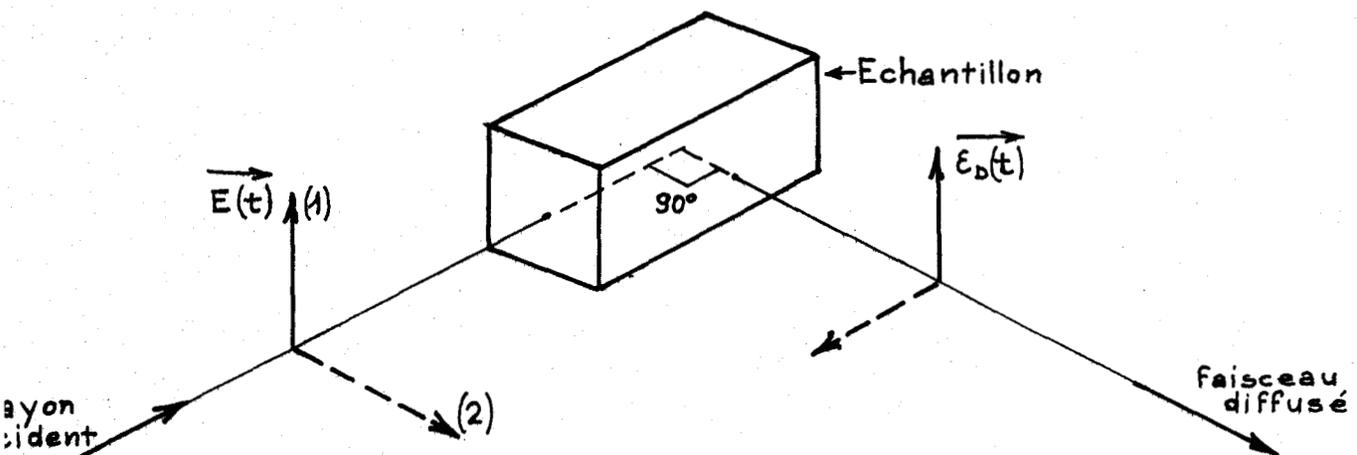


fig.1.2.

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 que l'on notera  $l$ .

On fait ensuite tourner le plan de polarisation du laser, c'est-à-dire du champ électrique incident de  $90^\circ$  (position 2) à l'aide d'une lame demi-onde. On mesure l'intensité diffusée, dans les mêmes conditions que précédemment ; on obtient une composante que l'on notera  $i$ . Connaissant  $i$  et  $l$ , on en déduit  $l_{\text{polarisée}}$  et  $l_{\text{dépolarisée}}$  qui ont pour expression :

$$l_{\text{pol}} = l - \frac{7}{6} i \quad (103_R)$$

$$l_{\text{dépol}} = \frac{i}{20} \quad (104_R)$$

En général, la composante  $i$  est beaucoup plus petite que la composante  $l$ , et on peut admettre que  $l_{\text{pol}}$  est proportionnelle à  $l$ , et que  $l_{\text{dépol}}$  est proportionnelle à  $i$ .

### I.3.2. Théorie de MARECHAL et BRATOS

#### I.3.2.1. Relations de base donnant $l_{\text{pol}}$ et $l_{\text{dépol}}$

Les expressions des composantes polarisée et dépolarisée ont été établies par GORDON<sup>(31)</sup>, en faisant intervenir le tenseur de polarisabilité  $\vec{\alpha}$  de la molécule et la partie anisotrope  $\vec{\beta} = \vec{\alpha} - \bar{\alpha}$  du tenseur  $\vec{\alpha}$ ; la quantité  $\bar{\alpha} = \frac{1}{3} \text{trace}(\vec{\alpha})$  représentant la polarisabilité moyenne, on a :

$$l_{\text{pol}} = \frac{1}{2\pi\lambda_S^4} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \vec{\alpha}(0) \cdot \vec{\alpha}(t) \rangle e^{-j\omega_R t} dt \quad (105_R)$$

$$l_{\text{dépol}} = \frac{1}{2\pi\lambda_S^4} \int_{-\infty}^{+\infty} \text{tr} \langle \vec{\beta}(0) \cdot \vec{\beta}(t) \rangle e^{-j\omega_R t} dt \quad (106_R)$$

Dans ces relations,  $\omega_R$  représente la différence entre la pulsation de la radiation incidente et la pulsation  $\omega_D$  de la radiation diffusée, dont la longueur d'onde est notée  $\lambda_S$ .

I.3.2.2. Définition et utilisation des fonctions  $\phi_V$  et  $\phi_R$

BRATOS et MARECHAL<sup>(33,34)</sup> ont relié les 2 fonctions  $\langle \overline{\alpha(0)} \cdot \overline{\alpha(t)} \rangle$  et  $\text{tr} \langle \overline{\beta(0)} \cdot \overline{\beta(t)} \rangle$  aux fonctions de corrélation  $\phi_R$  et  $\phi_V$  caractérisant les mouvements vibrationnels et orientationnels de la molécule. Ils ont montré que la fonction  $\langle \overline{\alpha(0)} \cdot \overline{\alpha(t)} \rangle$  dépend uniquement du mouvement vibrationnel, dont la fonction de corrélation s'exprime par :

$$\phi_V(t) = \frac{\langle \overline{\alpha(0)} \cdot \overline{\alpha(t)} \rangle}{\langle \overline{\alpha(0)}^2 \rangle} \quad (107_R)$$

Quand la molécule possède un axe de symétrie d'ordre élevé (ordre  $\geq 3$ ), GORDON<sup>(32)</sup> montre que, pour une vibration totalement symétrique par rapport à cet axe de vecteur unitaire  $\vec{u}$ , on a :

$$\langle \text{tr}(\overline{\beta(0)} \cdot \overline{\beta(t)}) \rangle \sim \left\langle \frac{1}{2} \left[ 3[\vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t)]^2 - 1 \right] \right\rangle = \phi_R \quad (108_R)$$

$\phi_R$  étant la fonction d'auto-corrélation angulaire caractérisant les mouvements orientationnels dans le domaine des fréquences de vibration de la molécule.

En réalité, il faut tenir compte de la relaxation vibrationnelle, BRATOS et MARECHAL<sup>(35)</sup> ont montré que la fonction  $\langle \text{tr}(\overline{\beta(0)} \cdot \overline{\beta(t)}) \rangle$  était reliée à la fonction de corrélation  $\phi_V$ , caractérisant la relaxation vibrationnelle, par la relation :

$$\frac{\langle \text{tr}(\overline{\beta(0)} \cdot \overline{\beta(t)}) \rangle}{\langle \text{tr}(\overline{\beta(0)}^2) \rangle} = \phi_V \cdot \phi_R \quad (109_R)$$

En tenant compte des relations (107<sub>R</sub>) et (108<sub>R</sub>) on voit que les composantes  $I_{\text{pol}}$  et  $I_{\text{dép}}$  peuvent s'écrire :

$$I_{\text{pol}} = D_R \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_V e^{-j\omega_R t} dt \quad (110_R)$$

$$I_{\text{dép}} = D'_R \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_V \phi_R e^{-j\omega_R t} dt \quad (111_R)$$

On peut immédiatement remarquer que ces expressions présentent une analogie avec l'expression donnant le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  en absorption dipolaire :

$$\alpha(\omega) = \frac{N_{\mu_0}^2}{3kT} \omega^2 \int_0^{\infty} \phi(t) e^{-j\omega t} dt \quad (197)$$

I.2.3. Détermination des temps de corrélation  $\tau_V$  et  $\tau_{1R}$  relatifs aux fonctions  $\phi_V$  et  $\phi_R$ . Méthode simplifiée.

Les relations (110<sub>R</sub>) et (111<sub>R</sub>) nous montrent que l'on peut, à partir de la composante polarisée, déterminer la fonction de corrélation  $\phi_V$ , et déduire de la composante dépolarisée la fonction de corrélation angulaire  $\phi_R$ . On peut aussi accéder aux temps de corrélation  $\tau_V$  et  $\tau_R$ , définis par les relations :

$$\tau_V = \int_0^{\infty} \phi_V(t) dt \quad (112_R)$$

et

$$\tau_{1R} = \int_0^{\infty} \phi_R(t) dt \quad (113_R)$$

Remarquons que, d'après la relation (108<sub>R</sub>), la fonction  $\phi_R$  et le temps  $\tau_{1R}$  sont relatifs au second harmonique sphérique ( $\{\text{terme en } \cos^2\beta(t)\}$ ) du développement en série caractérisant le mouvement de  $\vec{\mu}(t)$ .

La détermination exacte de  $\tau_V$  et de  $\tau_{1R}$  se fait par l'exploitation numérique des fonctions  $\phi_V$  et  $\phi_R$ , déterminées à partir des composantes expérimentales  $l_{pol}$  et  $l_{dép}$ ; cette méthode nécessite la connaissance du profil spectral dans une bande de fréquences qui peut couvrir 100  $\text{cm}^{-1}$  de part et d'autre de la fréquence de transition de la molécule d'iodoéthane  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ .

Toutefois, il n'est pas toujours nécessaire d'effectuer les calculs numériquement, la détermination de  $\tau_V$  et de  $\tau_{1R}$  peut se faire très simplement à partir des largeurs des raies et des fonctions d'appareil.

Il suffit d'admettre que les raies de vibration ont une forme lorentzienne ce qui entraîne pour les fonctions de corrélation correspondantes une forme exponentielle. On a immédiatement (29) :

$$\tau_V = \frac{1}{2\pi\Delta\nu (I_{pol})^{1/2}} \quad (114_R)$$

et

$$\tau_{1R} = \frac{1}{2\pi \left[ \Delta\nu (I_{dép})^{1/2} - \Delta\nu (I_{pol})^{1/2} \right]} \quad (115_R)$$

#### CONCLUSION.

Dans ce chapitre, nous avons montré comment, à partir de la mesure de grandeurs accessibles à l'expérience, il était possible de déterminer, en spectroscopie d'absorption et de diffusion RAMAN, les fonctions de corrélation liées aux mouvements orientationnels de la molécule, d'une part, à la perturbation de ses mouvements vibrationnels d'autre part. Compte-tenu des informations apportées dans chaque cas par les fonctions de corrélation correspondantes, il nous paraît nécessaire d'utiliser et de comparer les résultats obtenus par les deux méthodes expérimentales employées pour préciser plus spécifiquement la dynamique moléculaire orientationnelle en phase liquide de la molécule polaire étudiée dans ce travail.

## CHAPITRE. II.

### RESULTATS EXPERIMENTAUX

---

#### INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous nous proposons de décrire et d'exploiter l'ensemble des résultats expérimentaux que nous avons obtenus.

Dans ce but, nous justifions tout d'abord le choix des molécules étudiées et nous précisons les conditions expérimentales et les précautions qui ont dû être prises pour obtenir des résultats cohérents.

Nous présentons ensuite les spectres d'absorption expérimentaux obtenus successivement dans le domaine hertzien, puis dans le domaine infra-rouge lointain, et nous mettons en évidence dans chaque cas l'évolution des paramètres les plus caractéristiques du spectre en fonction du solvant utilisé, de la concentration, et de la température.

Après avoir montré comment les résultats expérimentaux ont été exploités numériquement pour déterminer les fonctions de corrélation expérimentales, nous décrivons enfin les caractéristiques essentielles des fonctions  $\phi(t)$  obtenues, en analysant leur évolution en fonction du solvant utilisé, de la concentration, et de la température.

Enfin nous présentons les résultats obtenus en spectrométrie de diffusion Raman sur la vibration C — I de la molécule  $C_2H_5I$ . Après avoir calculé les valeurs approchées des temps de corrélation orientationnels  $\tau$  obtenues par cette méthode simplifiée, nous donnons les différentes fonctions orientationnelles  $\phi_R(t)$  déterminées en tenant compte de la relaxation vibrationnelle. <sup>1R</sup>

## II.1. MOLECULES ETUDIEES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

Le choix de la molécule a été guidé par les considérations suivantes :

a) L'interprétation de nos résultats expérimentaux doit être la plus complète et la plus simple possible. En conséquence, il faut éviter des molécules polaires non rigides, susceptibles de s'auto-associer par liaison hydrogène, ou de se complexer avec les solvants utilisés.

b) Nous devons étudier les mouvements orientationnels de la molécule à partir des spectres d'absorption dipolaire, et comparer les résultats obtenus à ceux donnés par la spectroscopie Raman. Il faut donc que les effets orientationnels mis en évidence grâce à ces deux types de spectres soient importants. Ceci implique que les vitesses de rotation de la molécule soient grandes, donc que le moment d'inertie de la molécule soit petit (les constantes de rotation de la molécule retenue devant, de ce fait, être relativement faibles).

c) Par ailleurs, l'étude en spectroscopie Raman nécessite que la molécule possède une vibration symétrique active et suffisamment intense en spectroscopie de diffusion.

Compte tenu de ces différentes considérations, notre choix s'est porté vers l'étude de l'iodoéthane  $C_2H_5I$ .

(36) Une représentation schématique de cette molécule est donnée fig. II.1.

La composante  $\mu_{\perp}$  du moment dipolaire total  $\vec{\mu}$  a une valeur faible ( $\mu_{\perp} \approx 0,25 D$ ) devant celle de la composante  $\mu_{//}$  ( $\mu_{//} \approx 1,75 D$ ) ; la molécule  $C_2H_5I$  se rapproche donc beaucoup d'une molécule de type "toupie symétrique". Sa constante de rotation  $B$  est égale à 2976 C.G.S. ; nous donnons par ailleurs, dans le tableau 201 les valeurs des fréquences moyennes de rotation (calculées à partir du principe d'équipartition), de l'iodoéthane en fonction de la température  $\theta$ , ainsi que celles des temps  $\tau_m$  correspondants.

Rappelons que l'on a :

$$\omega_m^2 = \frac{2kT}{I} \quad (201)$$

relation dans laquelle  $I$  représente le moment d'inertie de la molécule par rapport à un axe perpendiculaire au vecteur  $\vec{\mu}$  (ici  $I = I_B \approx 28,18 \times 10^{-39} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$ ) et  $\omega_m$  la pulsation correspondant à la fréquence moyenne  $f_m$  du domaine d'absorption de l'iodoéthane.

TABEAU 201

VALEURS DES FREQUENCES MOYENNES D'ABSORPTION DE L'IDOETHANE POUR DIFFERENTES TEMPERATURES

$\theta$	0°C	10°C	25°C	40°C
$\omega_m^2 \times 10^{-24} \text{ (rd.s}^{-1}\text{)}^2$	2,67	2,77	2,917	3,06
$f_m \text{ (GHz)}$	260	264,92	271,86	278,61
$\tau_m = \frac{1}{\omega_m}$	$0,612 \times 10^{-12} \text{ s}$	$0,6 \times 10^{-12} \text{ s}$	$0,585 \times 10^{-12} \text{ s}$	$0,57 \times 10^{-12} \text{ s}$

Représentation schématique de la molécule d'iodoéthane

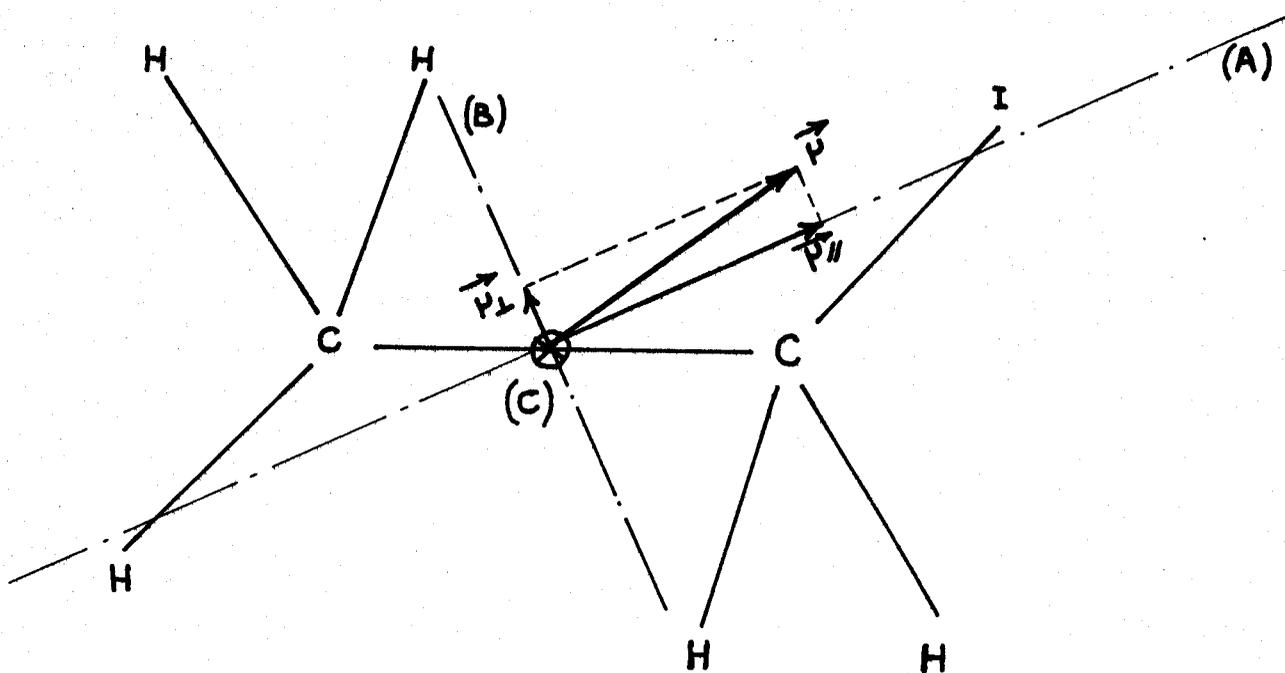


Fig. II. 1.

Les solvants que nous avons utilisés sont le tétrachlorure de carbone et l'hexane ; ces solvants sont des liquides non polaires de structure simple. Le tétrachlorure de carbone est formé de molécules sphériques, rigides, et qui ne se déforment pas au cours d'interactions moléculaires. L'hexane est formé de molécules plus longues, facilement déformables, et donnant des isomères de rotation, ce qui peut conduire à différents types de configurations. On peut donc prévoir que, à concentration et température égales, l'effet de l'environnement sur l'orientation de la molécule polaire sera plus intense dans le cas des solutions au tétrachlorure que dans celui des solutions à l'hexane.

Les concentrations et les températures utilisées ont été choisies en tenant d'abord compte des caractéristiques physiques des produits employés, dont nous donnons les valeurs dans le tableau (202)

TABEAU 202 <sup>(40)</sup>

CORPS	FORMULES	Température de fusion, °C	Température d'ébullition, °C
Iodoéthane	$C_2H_5I$	-108°5	72°2
Tétrachlorure de carbone	$CCl_4$	-22°8	76°8
Hexane (*)	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	-94°3	69°

Par ailleurs, nous désirons obtenir, en faisant varier la concentration et la température, une gamme suffisamment étendue de résultats.

Compte tenu de ces exigences, nous avons choisi d'opérer, pour chacun des solvants, avec des concentrations de 5%, 10%, 20%, 50% en fractions molaires, et à des températures de 0°C, 10°C, 25°C, 40°C.

\*) n-hexane

Néanmoins nous avons observé que les mesures concernant les solutions à l'hexane étaient plus reproductibles aux basses températures ; par contre, les solutions au  $CCl_4$  donnent des résultats plus exacts aux températures plus élevées. Afin de minimiser les risques de "givrage" à  $0^{\circ}C$ , et d'évaporation des solutions à l'hexane à  $40^{\circ}C$ , nous nous sommes effectivement limités, dans nos manipulations, à des températures extrêmes égales à  $1^{\circ}C$  et  $39^{\circ}C$ .

On désignera dans tout ce qui suit, la concentration en fraction molaires par  $x$ , et la température en degré Celsius par  $\theta$ .

Les fréquences étudiées (en absorption dipolaire) sont résumées dans le TABLEAU 203.

Domaines de fréquences	$f_{GHz}$	$\sigma_{cm^{-1}}$	$\lambda$
Gamme hertzienne	8	0,27	
	12	0,4	3 cm
	35		8 mm
	75	2,5	4 mm
	290	9,7	
	330	11	1 mm
Domaine infra-rouge lointain	500	16	600 $\mu$
	6000	200	50 $\mu$

Dans les tableaux (204) et (205), nous précisons les domaines d'étude envisagés pour le corps pur et pour les différentes solutions ; les notations D.H., I.R.L., et RAMAN y désignent respectivement les domaines hertzien et infra-rouge lointain (pour les mesures en absorption dipolaire), et la spectrométrie de diffusion RAMAN.

TABLEAU 204

*CORPS PURS*

*SOLUTIONS  $C_2H_5I/CCl_4$*

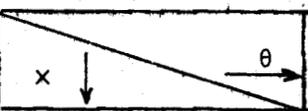
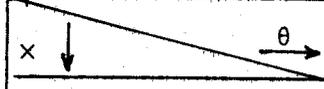
	0°C	10°C	25°C	40°C
5%	D.H.	D.H.	D.H. I.R.L. RAMAN	D.H. I.R.L.
10%	D.H.	D.H.	D.H. I.R.L. RAMAN	D.H. I.R.L.
20%	D.H.	D.H.	D.H. I.R.L. RAMAN	D.H. I.R.L.
50%	D.H.	D.H.	D.H. I.R.L. RAMAN	D.H. I.R.L.
Corps pur			<b>D.H.</b> RAMAN	

TABLEAU 205

SOLUTIONS  $C_2H_5I$ /HEXANE

	0°C	10°C	25°C	40°C
5%	D.H.	D.H.	D.H.	D.H.
10%	D.H.	D.H.	D.H. I.R.L.	D.H. I.R.L.
20%	D.H.	D.H.	D.H. I.R.L. RAMAN	D.H. I.R.L.
50%	D.H.	D.H.	D.H. I.R.L.	D.H. I.R.L.

De plus, la permittivité relative statique  $\epsilon_0$  a été mesurée dans chaque cas à la fréquence 1MHz.



## II.2. DESCRIPTION DES RESULTATS OBTENUS DANS LE DOMAINE HERTZIEN

### II.2.1. Présentation des résultats

Les résultats expérimentaux obtenus dans ce domaine de fréquences seront exploités à partir de courbes  $\epsilon''(\epsilon')$ , en diagrammes de Cole et Cole, obtenus aux températures 0°C, 10°C, 25°C, 40°C.

Comme le montrent les figures 11.2 et 11.3 relatives à deux solutions de même concentration ( $x=20\%$ ), prises dans les deux solvants étudiés, ces diagrammes, pour les fréquences hertziennes, sont pratiquement des demi-cercles ainsi que le prévoit la théorie de Debye.

Ces diagrammes fournissent la valeur de la fréquence critique  $f_{c1}$  pour laquelle  $\epsilon''$  est maximum, ainsi que celle du temps de relaxation  $\tau_{c1}$  relié à  $f_{c1}$  par la relation :

$$2\pi f_{c1} \tau_{c1} = 1 \quad (202)$$

Nous donnons dans le tableau (206) la variation de ces grandeurs avec  $x$  et  $\theta$ , pour chaque solvant utilisé, ainsi que les valeurs réduites  $f_{c1}/f_m$ .

La détermination de  $f_{c1}$  permet d'atteindre l'énergie d'activation  $U$  du phénomène de relaxation par une relation du type :

$$f_{c1} = A \exp\left(\frac{U}{kT}\right) \quad (203)$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température absolue, et  $A$  une constante caractéristique de la molécule étudiée.

Nous vérifions sur les figures (11.4.) et (11.5) que les courbes représentant  $\text{Log } f_{c1} = f\left(\frac{1}{T}\right)$  sont des droites pratiquement parallèles pour chaque solvant utilisé ; la pente moyenne nous donne les valeurs de l'énergie d'activation doit :

$U = 2,248\text{Kcal} \times (\text{mole.d}^\circ)^{-1}$  dans le cas du solvant  $\text{CCl}_4$

et  $U = 2,126\text{Kcal} \times (\text{mole.d}^\circ)^{-1}$  dans le cas de l'hexane.

Fig. II 2

Evolution en fonction de la Température  
 du diagramme de Cole et Cole d'une  
 solution de  $C_2H_5I/CCl_4$  ( $x = 20\%$ )

- $\lambda = 3 \text{ cm}$
- △  $\lambda = 8 \text{ mm}$
- $\lambda = 4 \text{ mm}$
- $\epsilon_0$
- $\epsilon_{\infty}$
- $\epsilon_{\infty 0}$

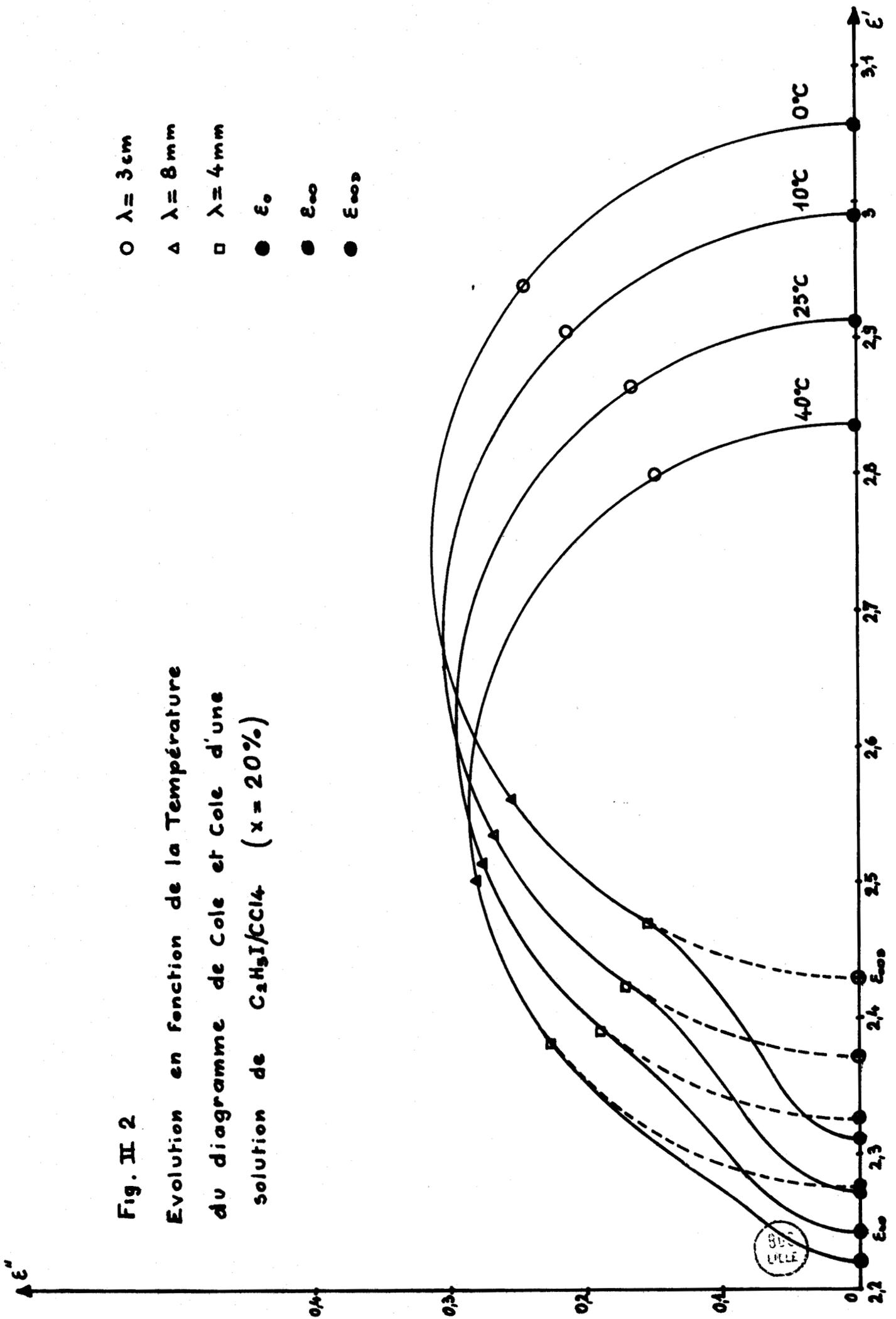
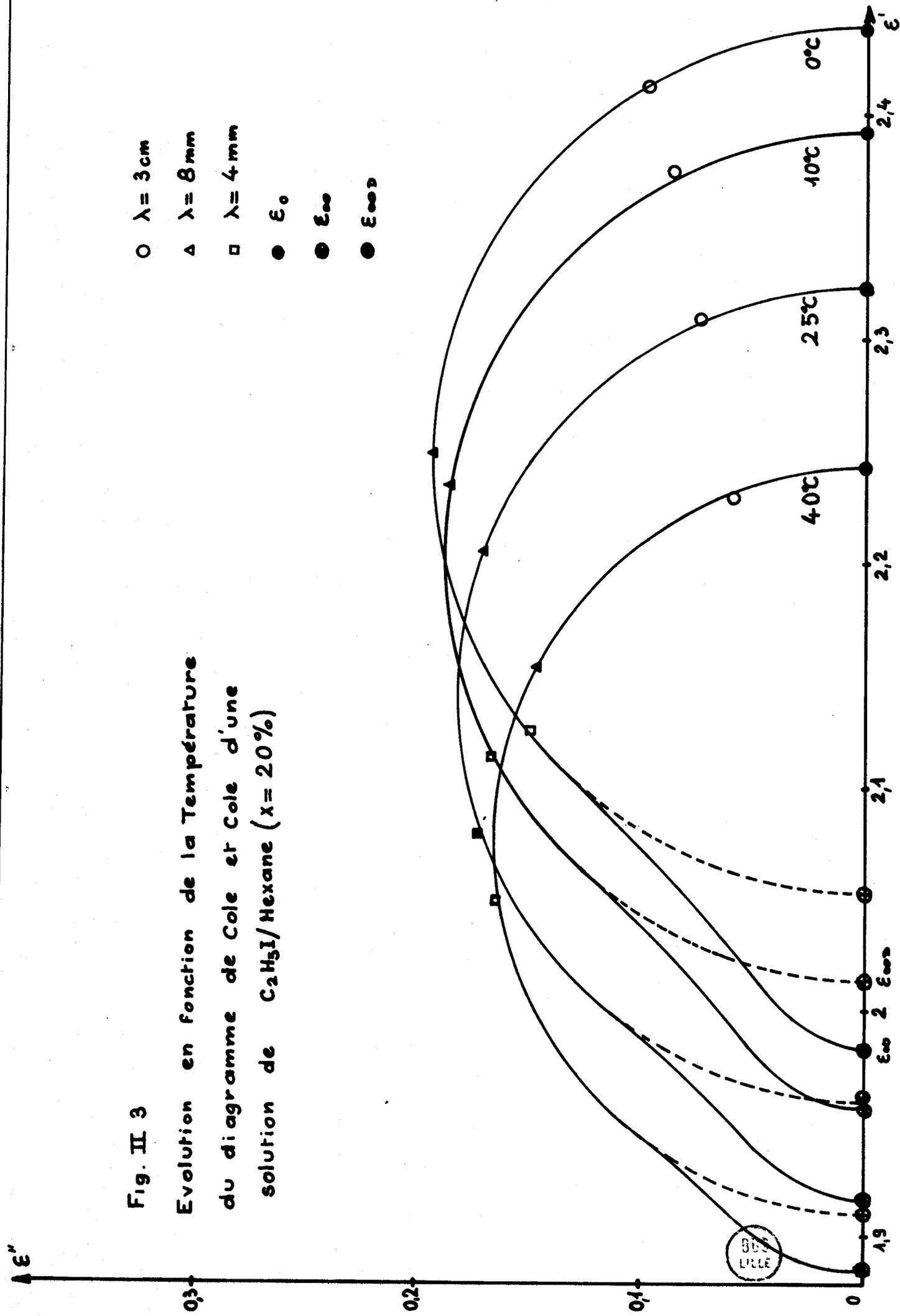


Fig. II 3

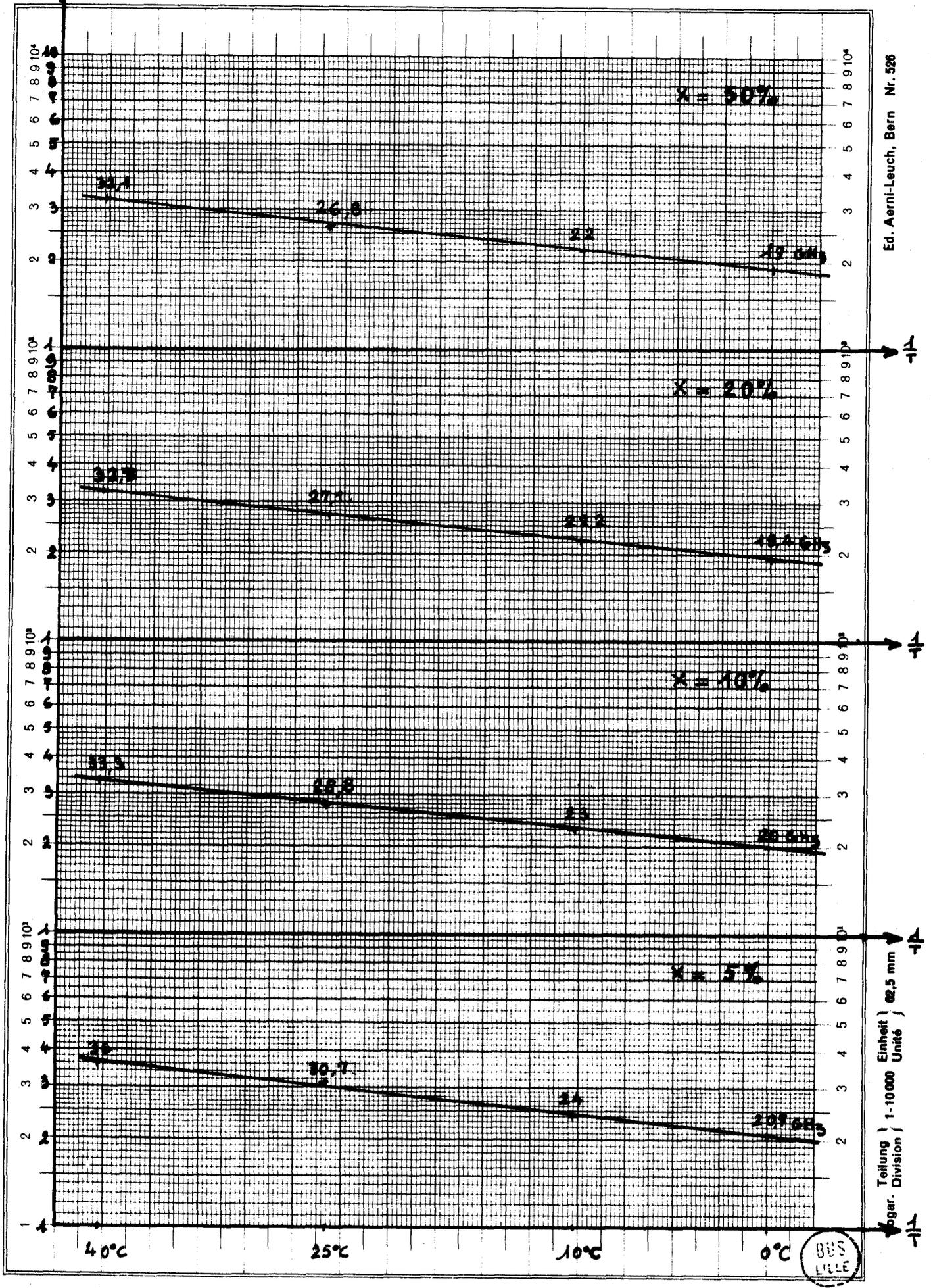
Evolution en fonction de la Température  
 du diagramme de Cole et Cole d'une  
 solution de  $C_2H_5I/Hexane$  ( $x = 20\%$ )

- $\lambda = 3\text{ cm}$
- △  $\lambda = 8\text{ mm}$
- $\lambda = 4\text{ mm}$
- $\epsilon_0$
- $\epsilon_{\infty}$
- $\epsilon_{\infty 2}$



SOLVANT			0°C	10°C	25°C	40°C
			pur	$(f_{c1})$ GHz		
$\tau_{c1} \times 10^{12}$ s					<b>6,8</b>	
$f_{c1}/f_m$					<b>0,086</b>	
Hexane	5%	$(f_{c1})$ GHz	44	50	61	72,2
		$\tau_{c1} \times 10^{12}$ s	3,62	3,18	2,61	2,20
		$f_{c1}/f_m$	0,17	0,19	0,22	0,26
	10%	$(f_{c1})$ GHz	39	45	53	64,3
		$\tau_{c1} \times 10^{12}$ s	4,07	3,53	3	2,48
		$f_{c1}/f_m$	0,15	0,17	0,19	0,23
	20%	$(f_{c1})$ GHz	36,4	42	50,7	61
		$\tau_{c1} \times 10^{12}$ s	4,37	3,79	3,138	2,62
		$f_{c1}/f_m$	0,14	0,16	0,18	0,219
	50%	$(f_{c1})$ GHz	33,8	38,8	45,9	55,8
		$\tau_{c1} \times 10^{12}$ s	4,71	4,10	3,46	2,85
		$f_{c1}/f_m$	0,13	0,14	0,17	0,20
CCl <sub>4</sub>	5%	$(f_{c1})$ GHz	20,7	24	30,7	36
		$\tau_{c1} \times 10^{12}$ s	7,69	6,63	5,18	4,40
		$f_{c1}/f_m$	0,08	0,09	0,11	0,13
	10%	$(f_{c1})$ GHz	20	23	28,8	33,3
		$\tau_{c1} \times 10^{12}$ s	7,95	6,92	5,52	4,78
		$f_{c1}/f_m$	0,077	0,086	0,106	0,12
	20%	$(f_{c1})$ GHz	19,4	22,2	27,1	32,7
		$\tau_{c1} \times 10^{12}$ s	8,20	7,16	5,88	4,86
		$f_{c1}/f_m$	0,074	0,083	0,099	0,117
	50%	$(f_{c1})$ GHz	19	22	26,8	32,1
		$\tau_{c1} \times 10^{12}$ s	8,37	7,19	5,92	4,95
		$f_{c1}/f_m$	0,073	0,083	0,098	0,115

Logf<sub>c1</sub> Fig.II.4. Solution C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I/CCl<sub>4</sub> - Courbe Logf<sub>c1</sub> = F( $\frac{1}{T}$ )



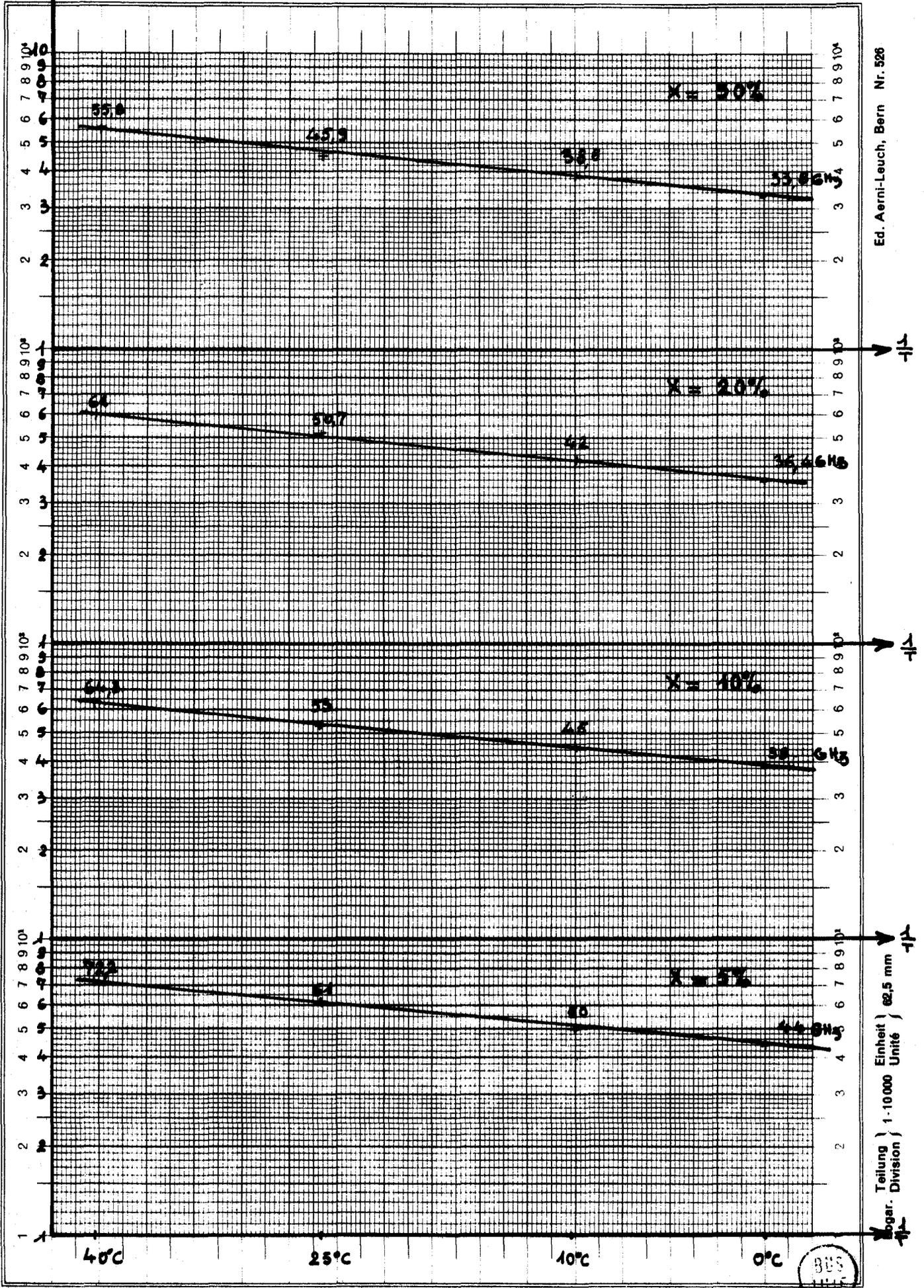
Ed. Aerni-Leuch, Bern Nr. 526

Teilung 1-10000 Einheit 02,5 mm



Log f<sub>c1</sub>

Fig II.5. Solution C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I/Hexane - Courbe Log f<sub>c1</sub> = f( $\frac{1}{T}$ )



Ed. Aerni-Leuch, Bern Nr. 526

Teilung } Einheit } 62,5 mm  
 Logar. Division } 1 · 10 000 Unité }



Nous avons déterminé la permittivité  $\epsilon_{\infty}$  aux fréquences infinies en l'assimilant à la quantité  $n_D^2$ ,  $n_D$  représentant l'indice de réfraction de la substance aux fréquences optiques. La valeur obtenue dans chaque cas diffère sensiblement de la valeur  $\epsilon_{\infty D}$  que l'on obtient en complétant vers les hautes fréquences le demi-cercle que la théorie de Debye prévoit pour le diagramme de Cole et Cole. Ces écarts sont illustrés par les figures (II.6.) et (II.7) qui représentent les variations du paramètre

$$C_1 = \frac{n_D^2 - \epsilon_{\infty D}}{\epsilon_0 - n_D^2} \quad \text{en fonction de } x \text{ et de } \theta \text{ pour chacun des solvants.}$$

### II.2.2. Premières constatations

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

- à concentration et température égales, la fréquence critique  $f_{c1}$  obtenue pour une solution dans le  $\text{CCl}_4$  est plus faible que celle correspondant à une solution dans l'hexane.
- l'effet de concentration est peu marqué sur ce qui concerne les variations des temps  $\tau_{c1}$  et des fréquences  $f_{c1}$ , et ceci particulièrement pour le  $\text{CCl}_4$  ; par contre, lorsque la température augmente, la diminution des temps de relaxation  $\tau_{c1}$  est plus importante dans le  $\text{CCl}_4$  que dans l'hexane ; ce dernier résultat est en accord avec le fait que l'énergie d'activation obtenue pour l'hexane est inférieure à celle correspondant au  $\text{CCl}_4$ .
- d'une façon générale, la valeur du paramètre  $C_1$  est plus élevée pour les solutions dans le  $\text{CCl}_4$  que pour celles dans l'hexane. De plus, pour les deux solvants, il apparaît que la valeur du paramètre  $C_1$ , (qui représente la dispersion supplémentaire observée en plus de l'absorption du type Debye), est d'autant plus grande que la concentration  $x$  est plus faible et la température plus basse.

### II.3. DESCRIPTION DES RESULTATS OBTENUS A PARTIR DES SPECTRES D'ABSORPTION

$$\alpha = \frac{f(\omega/\omega_N)}{N}$$

#### II.3.1. Spectres expérimentaux et paramètres caractéristiques

Les mesures effectuées dans le domaine infra-rouge lointain

Fig II.6 Solutions  $C_2H_5I/CCl_4$  :

Variations du paramètre  $C_1 = \frac{n_D^2 - \epsilon_{\infty D}^2}{\epsilon_D - n_D^2}$

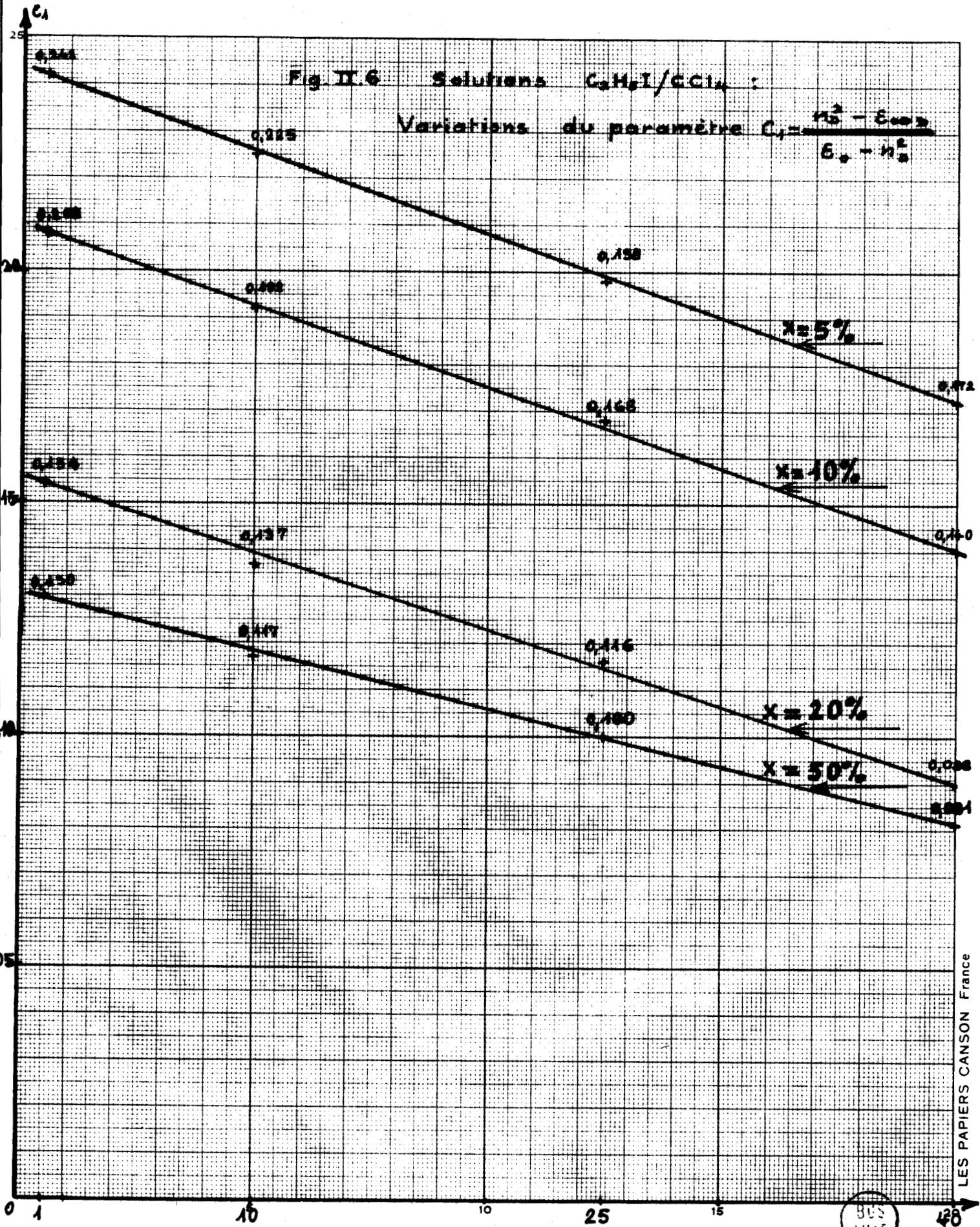
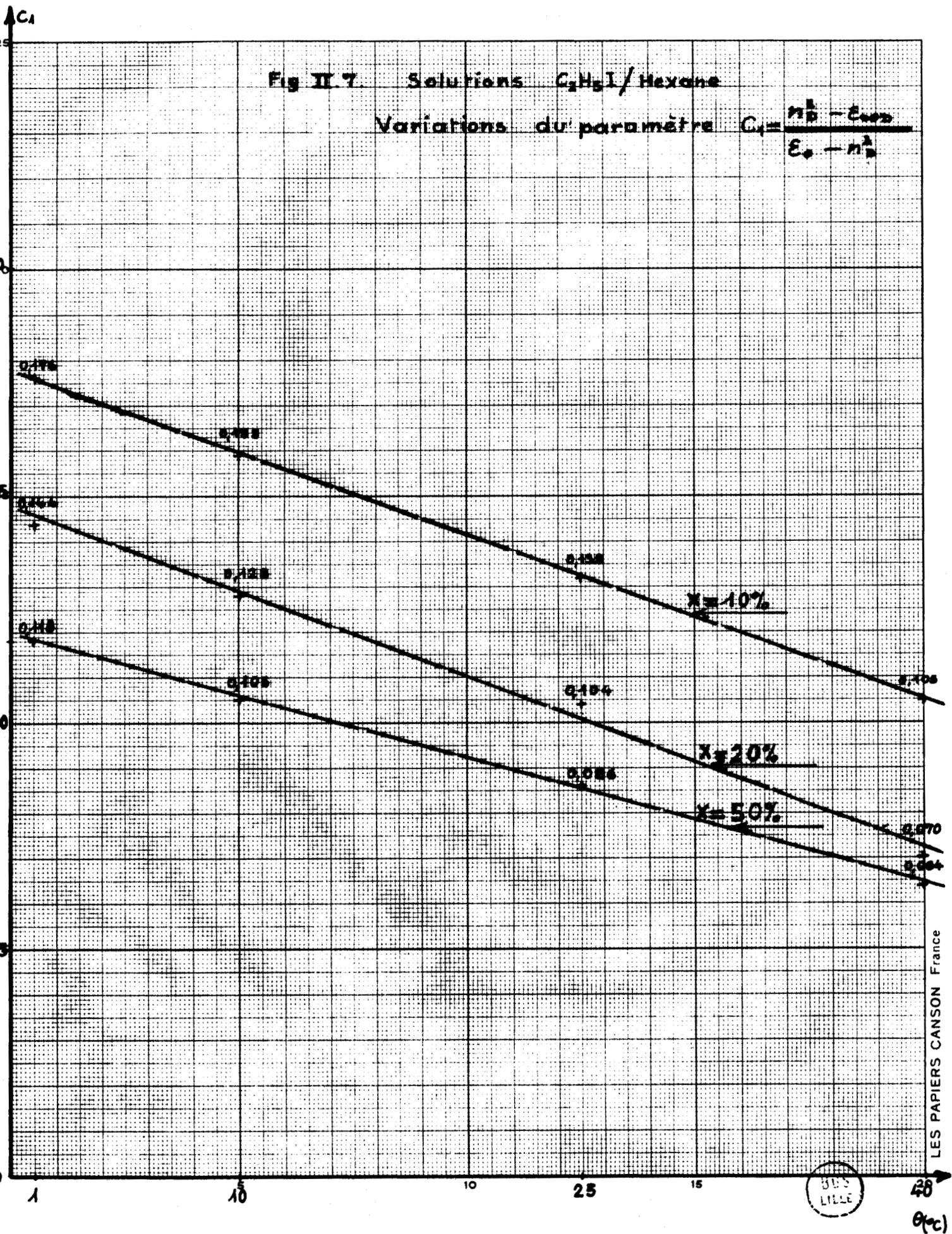


Fig II.7. Solutions  $C_2H_5I$ /Hexane

Variations du paramètre  $C_1 = \frac{n_D^2 - \epsilon_{\infty D}}{\epsilon_0 - n_D^2}$



nous ont permis de déterminer directement le coefficient d'absorption en puissance  $\alpha$ , pour les fréquences hertziennes; les valeurs de l'atténuation  $\alpha$  ont été déduites des grandeurs  $\epsilon''$  et  $\epsilon'$  à l'aide de la relation :

$$\alpha = \frac{2\pi\epsilon''}{\lambda\sqrt{\epsilon'}} \quad (204)$$

Nous avons pu ainsi déterminer les spectres d'absorption dipolaire couvrant tout le domaine de fréquences envisagé pour les cas précisés dans les tableaux (204) et (205).

Nous présentons ici plusieurs ensembles de spectres caractéristiques\* ; la figure (11.8) met en évidence l'influence du solvant ; les figures (11.9) et (11.10) concernent un effet de concentration pour des solutions au  $\text{CCl}_4$  et à l'hexane prises à  $25^\circ\text{C}$  ; enfin, l'influence de la température sur l'évolution des spectres est illustrée par les figures (11.11) et (11.12).

On peut effectuer une étude plus quantitative de ces spectres en introduisant les paramètres expérimentaux  $\alpha_{ME}$ ,  $f_M$ ,  $f'_{c2}$ .

Nous désignons par  $\alpha_{ME}$  la valeur maximale du coefficient d'absorption  $\alpha$ , et par  $f_M$  la fréquence pour laquelle l'atténuation est égale à  $\alpha_{ME}$ . A partir des spectres expérimentaux, nous avons également déterminé la fréquence  $f'_{c2}$  (avec  $f'_{c2} > f_M$ ) pour laquelle  $\alpha$  égale  $\frac{\alpha_{ME}}{2}$  (nous pouvons associer à  $f'_{c2}$  la constante de temps  $\tau'_2 = \frac{1}{2\pi f'_{c2}}$  et la longueur d'onde  $\lambda'_2 = \frac{c}{f'_{c2}}$ ).

Par ailleurs, les mesures en gamme hertzienne fournissent la valeur  $\alpha_{MD}$  du maximum du coefficient d'atténuation  $\alpha$  prévu par la théorie de la relaxation, on a en effet la relation :

$$\alpha_{MD} = \frac{2\pi(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty D})f_{c1}}{c\sqrt{\epsilon_{\infty D}}} \quad (205)$$

Les valeurs numériques des grandeurs caractéristiques  $\alpha_{ME}/\alpha_{MD}$ ,  $f_M$ ,  $f'_{c2}$ ,  $\tau'_2$  sont indiquées respectivement dans les tableaux (207), (208) et (209).

tous les spectres ont été tracés en fonction de la variable réduite  $\omega/\omega_N$ ,  $\omega_N$  étant la pulsation correspondant à  $f_N = 500\text{GHz}$ .

TABLEAU 207

EVOLUTION DES PARAMETRES  $\alpha_{ME}$  ET  $\frac{\alpha_{ME}}{\alpha_{MD}}$   
 EN FONCTION DE LA CONCENTRATION ET DE LA TEMPERATURE

SOLVANT		HEXANE		CCl <sub>4</sub>		
$\theta \rightarrow$ $x \downarrow$		25°C	40°C	10°C	25°C	40°C
5%	$(\alpha_{ME})_{np.cm^{-1}}$				3,5	3,26
	$\frac{\alpha_{ME}}{\alpha_{MD}}$				5,6	4,65
10%	$(\alpha_{ME})_{np.cm^{-1}}$	2,51	2,47		5,07	4,9
	$\frac{\alpha_{ME}}{\alpha_{MD}}$	1,78	1,70		4,61	4,08
20%	$(\alpha_{ME})_{np.cm^{-1}}$	4,55	4,26	7,95	7,61	7,39
	$\frac{\alpha_{ME}}{\alpha_{MD}}$	1,625	1,374	3,69	3,07	2,54
50%	$(\alpha_{ME})_{np.cm^{-1}}$	7,80	7,65		12,67	11,7
	$\frac{\alpha_{ME}}{\alpha_{MD}}$	1,59	1,367		2,91	2,39



EVOLUTION DES FREQUENCES  $f_M$  CORRESPONDANT AU MAXIMUM D'ABSORPTION,  
 ET DE LEURS VALEURS REDUITES  $f_M/f_m$

SOLVANT		HEXANE		CCl <sub>4</sub>		
x ↓	θ →	25°C	40°C	10°C	25°C	40°C
		5%	( $f_M$ ) GHz			
$\frac{f_M}{f_m}$					5,66	5,34
10%	( $f_M$ ) GHz	1100	906		1560	1496
	$\frac{f_M}{f_m}$	4,04	3,25		5,74	5,37
20%	( $f_M$ ) GHz	1190	1037	1685	1575	1500
	$\frac{f_M}{f_m}$	4,38	3,72	6,36	5,8	5,38
50%	( $f_M$ ) GHz	1260	1150		1580	1508
	$\frac{f_M}{f_m}$	4,63	4,12		5,81	5,41



TABLEAU 209

EVOLUTION DES FREQUENCES  $f'_{c2}$  ET DES VALEURS APPROCHEES  $\tau'_2$   
DES TEMPS DE CORRELATION DES VITESSES

Solvant		Hexane		CCl <sub>4</sub>		
$\theta$		25°C	40°C	10°C	25°C	40°C
$x \downarrow$						
5%	$(f'_{c2})_{\text{GHz}}$				2580	2320
	$f'_{c2}/f_m$				9,48	8,32
	$\tau'_2 \times 10^{12} \text{s}$				0,061	0,068
10%	$(f'_{c2})_{\text{GHz}}$	2570	2350		2680	2460
	$f'_{c2}/f_m$	9,45	8,43		9,86	8,83
	$\tau'_2 \times 10^{12} \text{s}$	0,062	0,067		0,059	0,0647
20%	$(f'_{c2})_{\text{GHz}}$	2600	2408	3043	2725	2490
	$f'_{c2}/f_m$	9,56	8,64	11,48	10	8,93
	$\tau'_2 \times 10^{12} \text{s}$	0,0612	0,066	0,052	0,0584	0,064
50%	$(f'_{c2})_{\text{GHz}}$	2660	2459		2730	2530
	$f'_{c2}/f_m$	9,78	8,82		10,04	9,08
	$\tau'_2 \times 10^{12} \text{s}$	0,060	0,064		0,058	0,063



$\alpha$  (mp.cm<sup>-1</sup>)

Fig. II.6.

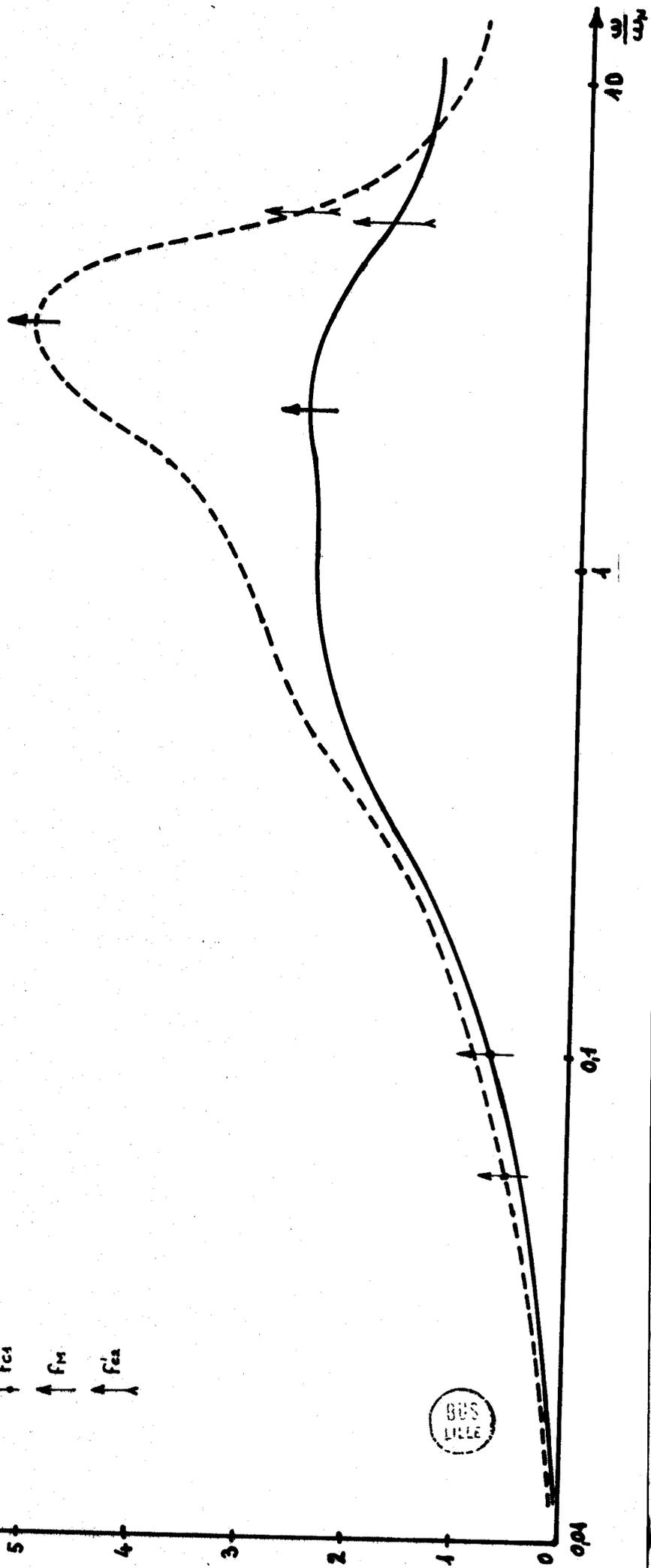
Influence du Solvant

Spectres d'absorption expérimentaux

--- Solution C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I/CCl<sub>4</sub> }  $x = 10\%$   
— Solution C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I/Hexane }  $\theta = 25^\circ\text{C}$

$$\left( f_N = \frac{\omega_N}{2\pi} = 500\text{GHZ} \right)$$

↑ f<sub>e1</sub>  
↑ f<sub>M</sub>  
↑ f<sub>e2</sub>



BUS  
LILLE

$\alpha$  (mm. $\text{cm}^{-1}$ )

Fig II. 9.

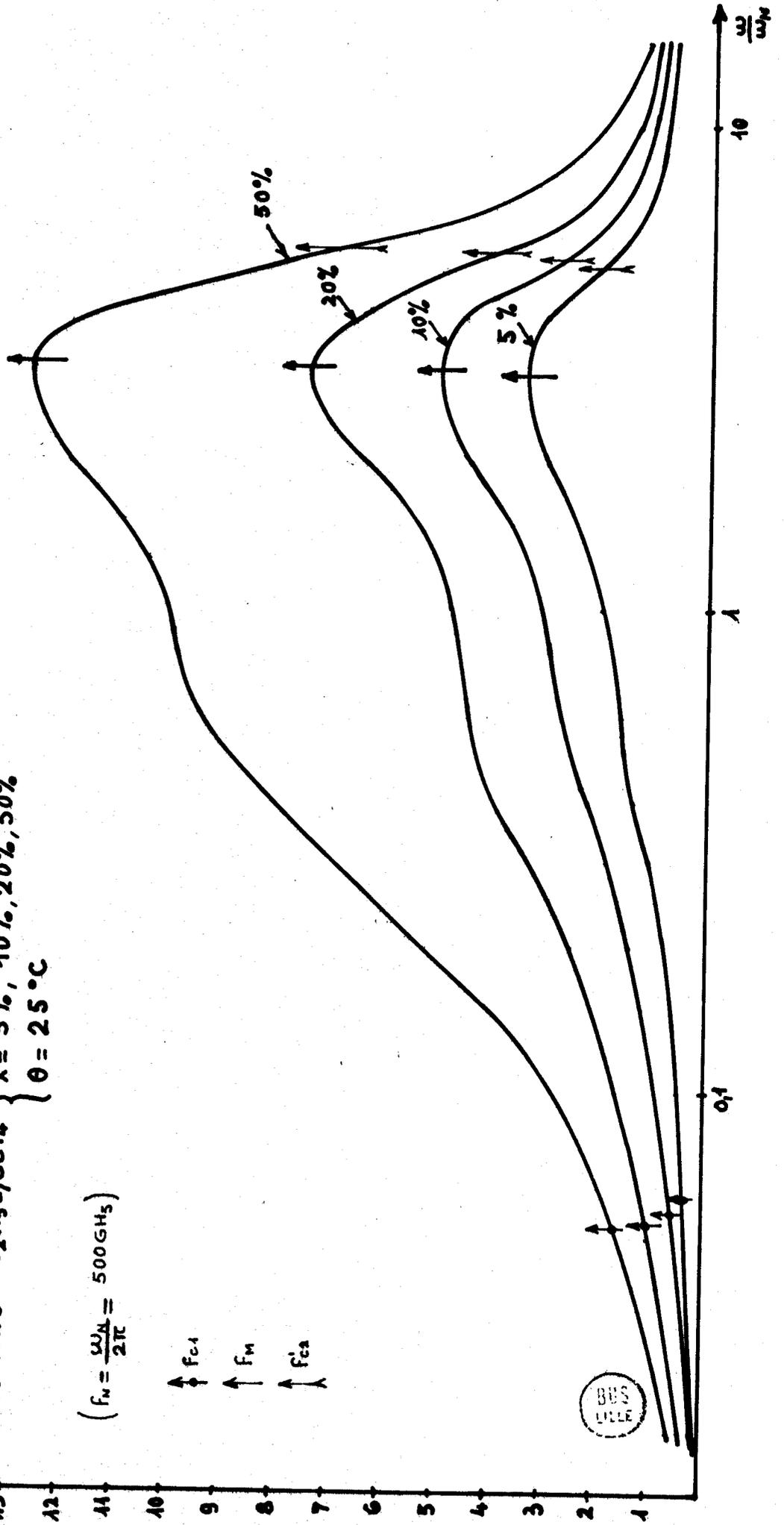
Influence de la Concentration

Spectres d'absorption expérimentaux

Solutions  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}/\text{CCl}_4$   $\left\{ \begin{array}{l} x = 5\%, 10\%, 20\%, 50\% \\ \theta = 25^\circ\text{C} \end{array} \right.$

$$\left( f_{\text{M}} = \frac{\omega_{\text{M}}}{2\pi} = 500 \text{ GHz} \right)$$

$\uparrow$   $f_{\text{C}_1}$   
 $\uparrow$   $f_{\text{M}}$   
 $\uparrow$   $f_{\text{C}_2}$



$\alpha(\text{op.cm}^{-1})$

Fig. II. 10

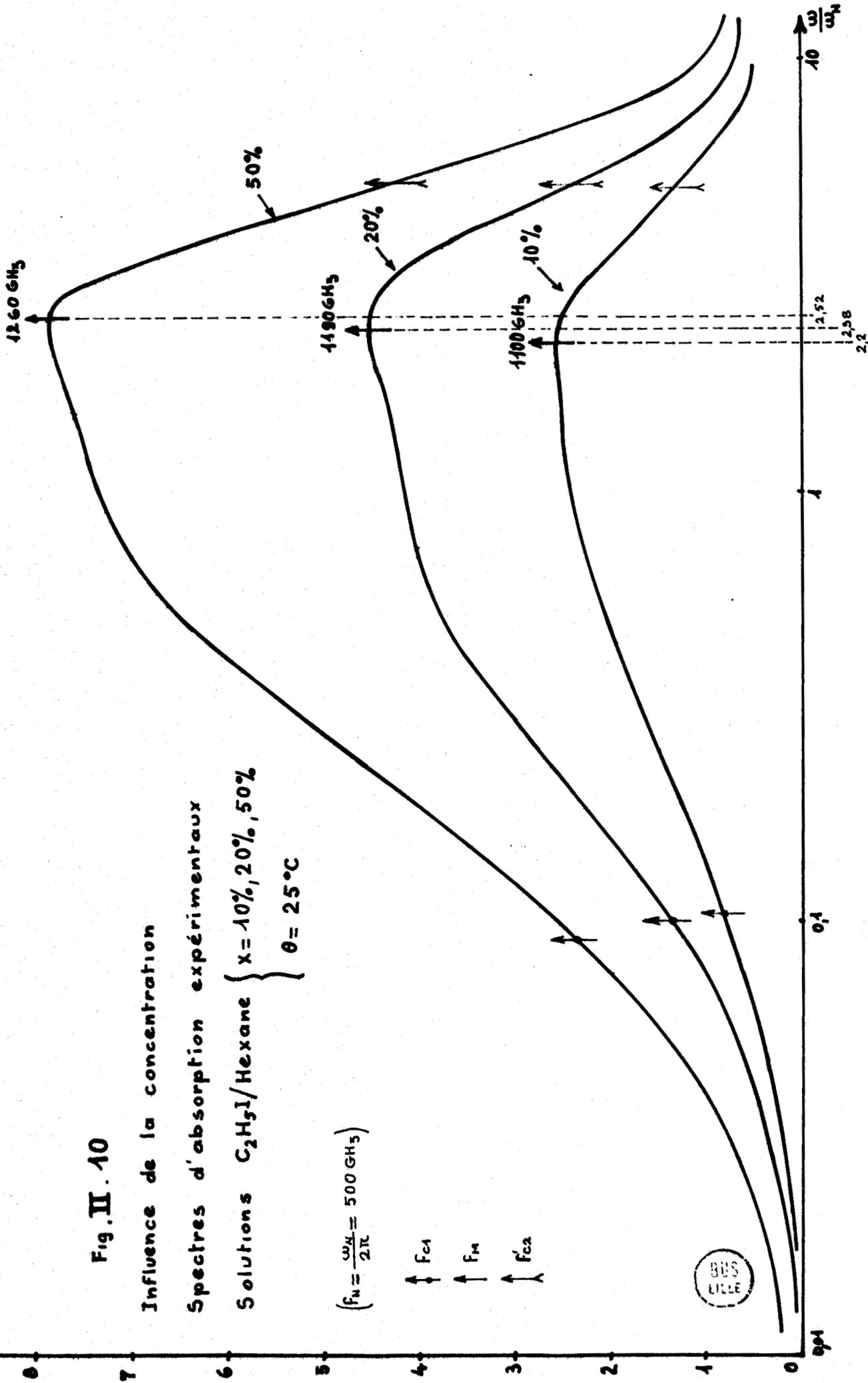
Influence de la concentration

Spectres d'absorption expérimentaux

Solutions  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}/\text{Hexane}$   $\left\{ \begin{array}{l} x = 10\%, 20\%, 50\% \\ \theta = 25^\circ\text{C} \end{array} \right.$

$$\left( f_N = \frac{\omega_N}{2\pi} = 500 \text{ GHz} \right)$$

$f_{c1}$   
 $f_M$   
 $f_{c2}$



$\alpha$  (op.cm<sup>-1</sup>)

Fig II.14.

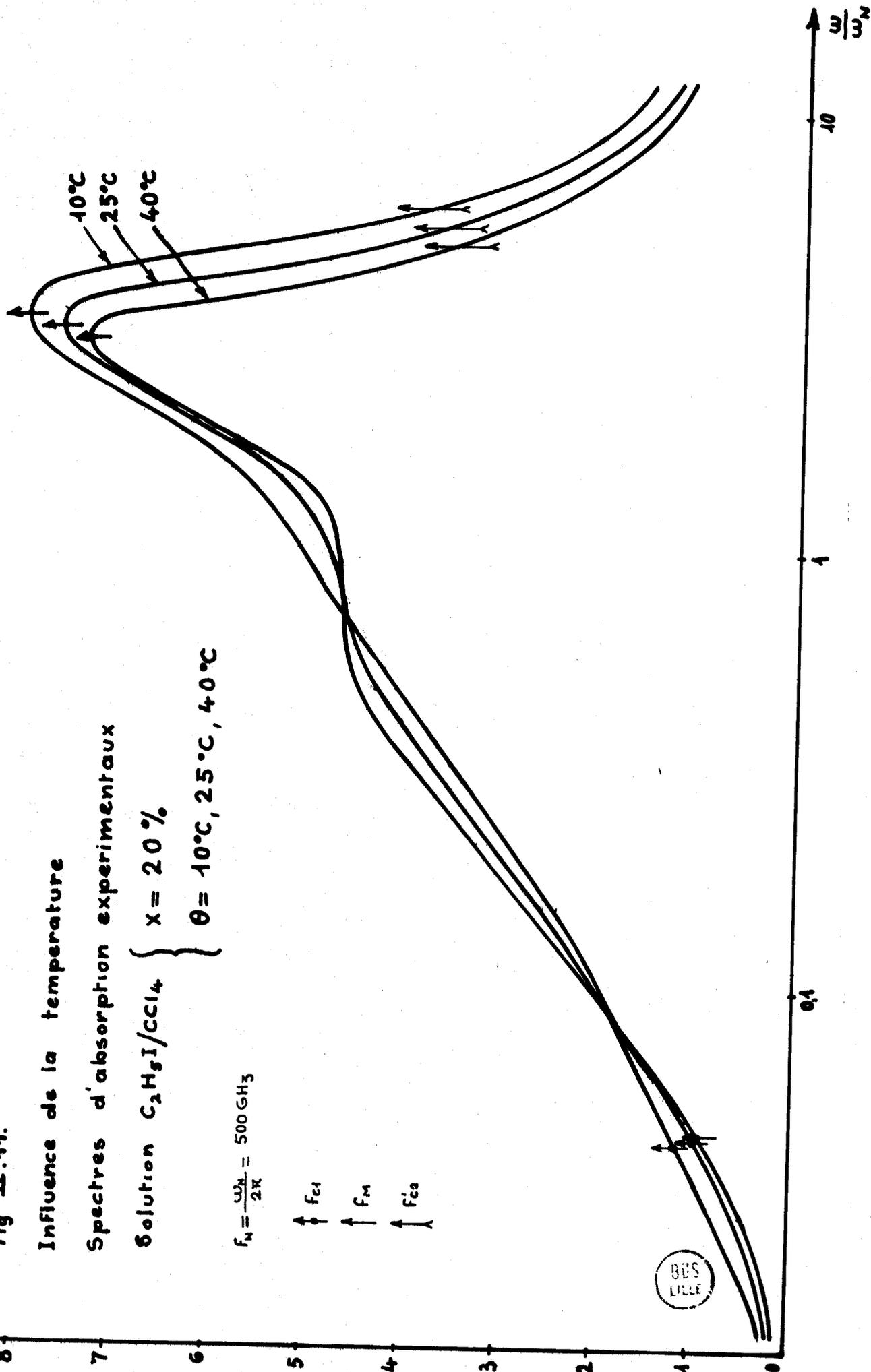
Influence de la temperature

Spectres d'absorption experimentaux

Solution C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I/CCl<sub>4</sub> } x = 20 %  
θ = 10°C, 25°C, 40°C

$$f_M = \frac{v_M}{2\pi} = 500 \text{ GHz}$$

↑ f<sub>e1</sub>  
↑ f<sub>M</sub>  
↑ f<sub>e2</sub>



$d(\text{np}\cdot\text{cm}^{-1})$

Fig. II.12

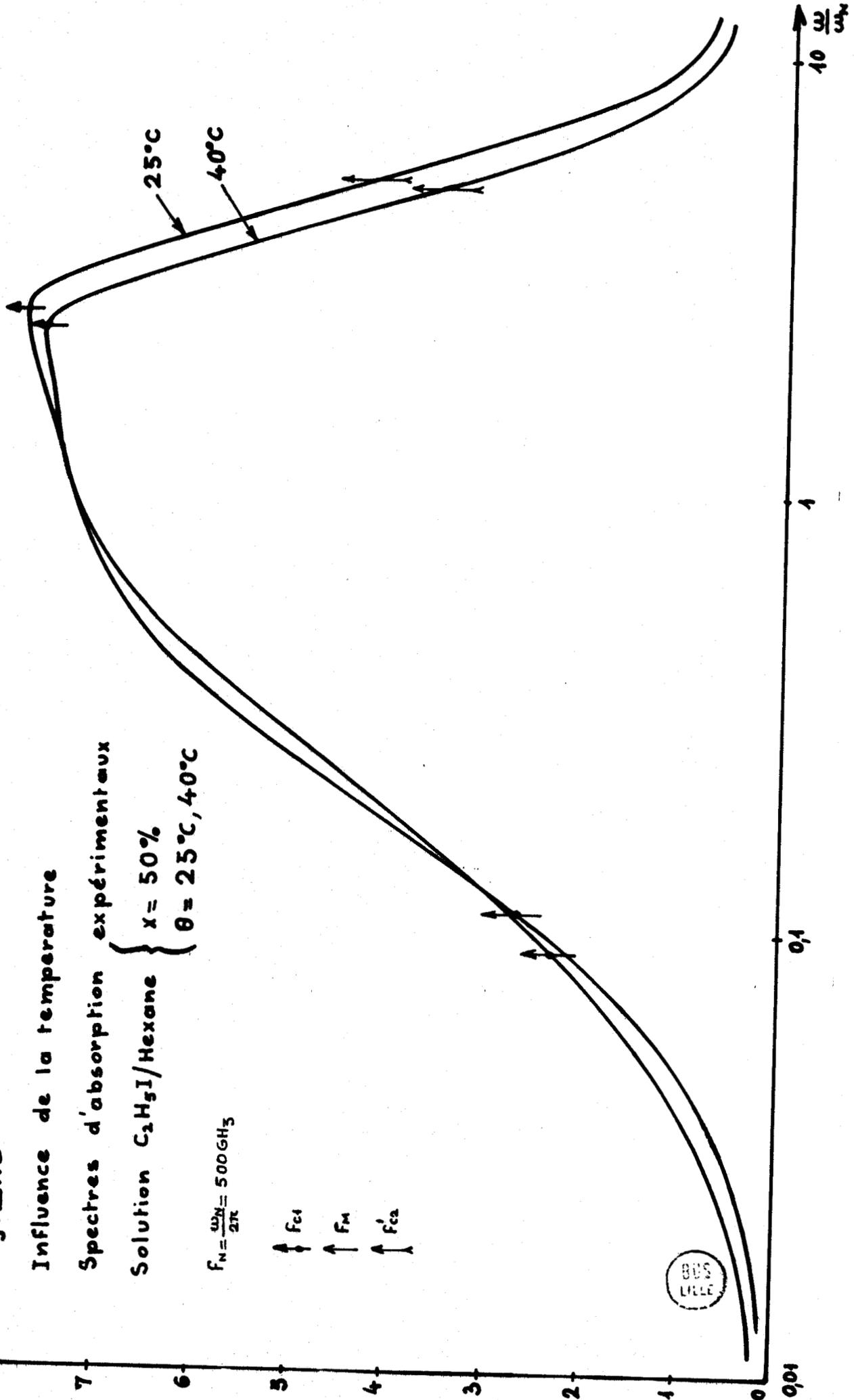
Influence de la temperature

Spectres d'absorption experimentaux

Solution  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}/\text{Hexane}$   $\left\{ \begin{array}{l} x = 50\% \\ \theta = 25^\circ\text{C}, 40^\circ\text{C} \end{array} \right.$

$$f_N = \frac{\omega_N}{2\pi} = 500 \text{ GHz}$$

$\uparrow f_{c1}$   
 $\uparrow f_M$   
 $\uparrow f'_{ca}$



### II.3.2. Première analyse des résultats obtenus

L'examen de ces résultats expérimentaux met en évidence plusieurs remarques intéressantes :

- pour toutes les solutions étudiées, quelle que soit leur température, l'absorption observée en gamme submillimétrique est supérieure à celle prévue par la théorie de la relaxation ( $\alpha_{ME}/\alpha_{MD} > 1$ ).
- à température et à concentration égales, l'importance de cette absorption supplémentaire, mesurée par la valeur du rapport  $\alpha_{ME}/\alpha_{MD}$ , est plus grande lorsqu'on travaille dans le  $CCl_4$ , solvant plus "structuré" que l'hexane, qui présente un grand nombre d'isomères de rotation.
- dans les mêmes conditions, la fréquence  $f_M$  donnant le maximum d'absorption dans le  $CCl_4$  est supérieure à celle présentée par une solution dans l'hexane
- d'une façon générale, le maximum  $\alpha_{ME}$  et la fréquence  $f_M$  de l'absorption supplémentaire diminuent quand la température augmente ; par ailleurs, un accroissement de la concentration influe peu sur les valeurs de  $f_M$ , mais augmente davantage le rapport  $\alpha_{ME}/\alpha_{MD}$ .

### II.4. OBTENTION ET EVOLUTION DES FONCTIONS DE CORRELATION ORIENTATIONNELLES

$\phi(t)$

#### II.4.1. Détermination numérique de $\phi(t)$

La connaissance de  $\epsilon''(\omega)$  dans tout le domaine de fréquences étudié (0 - 6000 GHz) permet le calcul de  $\phi(t)$  par l'intermédiaire de la relation :

$$\phi(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon''(\omega)}{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})} \cos \omega t \frac{d\omega}{\omega} \quad (206)$$

L'exploitation de nos résultats expérimentaux a été réalisée à l'aide d'un programme numérique d'intégration classique par la méthode des trapèzes en utilisant un pas variable.

Les calculs ont été effectués au Centre Interuniversitaire de Traitement de l'Information, sur un ordinateur Honeywell Bull G.E. M40. Des détails plus complets sur ce programme seront donnés dans la thèse de Monsieur FAUQUEMBERGUE ( 41 ).

II.4.2. Description des fonctions  $\phi(t)$  obtenues

II.4.2.1. Courbes expérimentales

Nous présentons (fig 11.13 à 11.17) les variations des fonctions de corrélation  $\phi(t)$  en fonction de  $t$ .

La figure 11.13. montre l'évolution de  $\phi(t)$  en fonction du solvant ; les figures 11.14 et 11.15 illustrent l'influence de la concentration d'une part, sur un ensemble de solutions au  $\text{CCl}_4$ , d'autre part sur un ensemble de solutions à l'hexane ; enfin, nous mettons en évidence l'effet de température pour chaque solvant utilisé sur les figures 11.16 et 11.17.

II.4.2.2. Définition et variations des grandeurs caractéristiques

Nous pouvons constater dès maintenant que toutes les courbes obtenues présentent, aux temps longs, une partie sensiblement rectiligne. Nous désignerons donc par  $C$  l'ordonnée à l'origine de la droite qui représente  $\text{Log } \phi(t)$  aux temps longs et  $\tau_{D1}$  la valeur, déterminée graphiquement de la pente de cette droite. Nous représenterons par  $\tau_1$  le temps de corrélation orientationnel, défini par la relation :

$$\tau_1 = \int_0^{\infty} \phi(t) dt \quad (207)$$

Les valeurs de  $C$  et de  $\tau_1$  sont calculées directement à partir du programme numérique de détermination de  $\phi(t)$ .

Pour préciser plus quantitativement l'évolution de ces fonctions  $\phi(t)$ , il nous a paru intéressant de comparer les grandeurs  $C_1$  et  $|C|$ , d'autre part les temps  $\tau_1$ ,  $\tau_{D1}$ ,  $\tau_{C1}$  entre eux, et enfin les quantités  $\tau_{C1}/\tau_1$  et  $1 + |C|$ .

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux 210, 211 et 212.

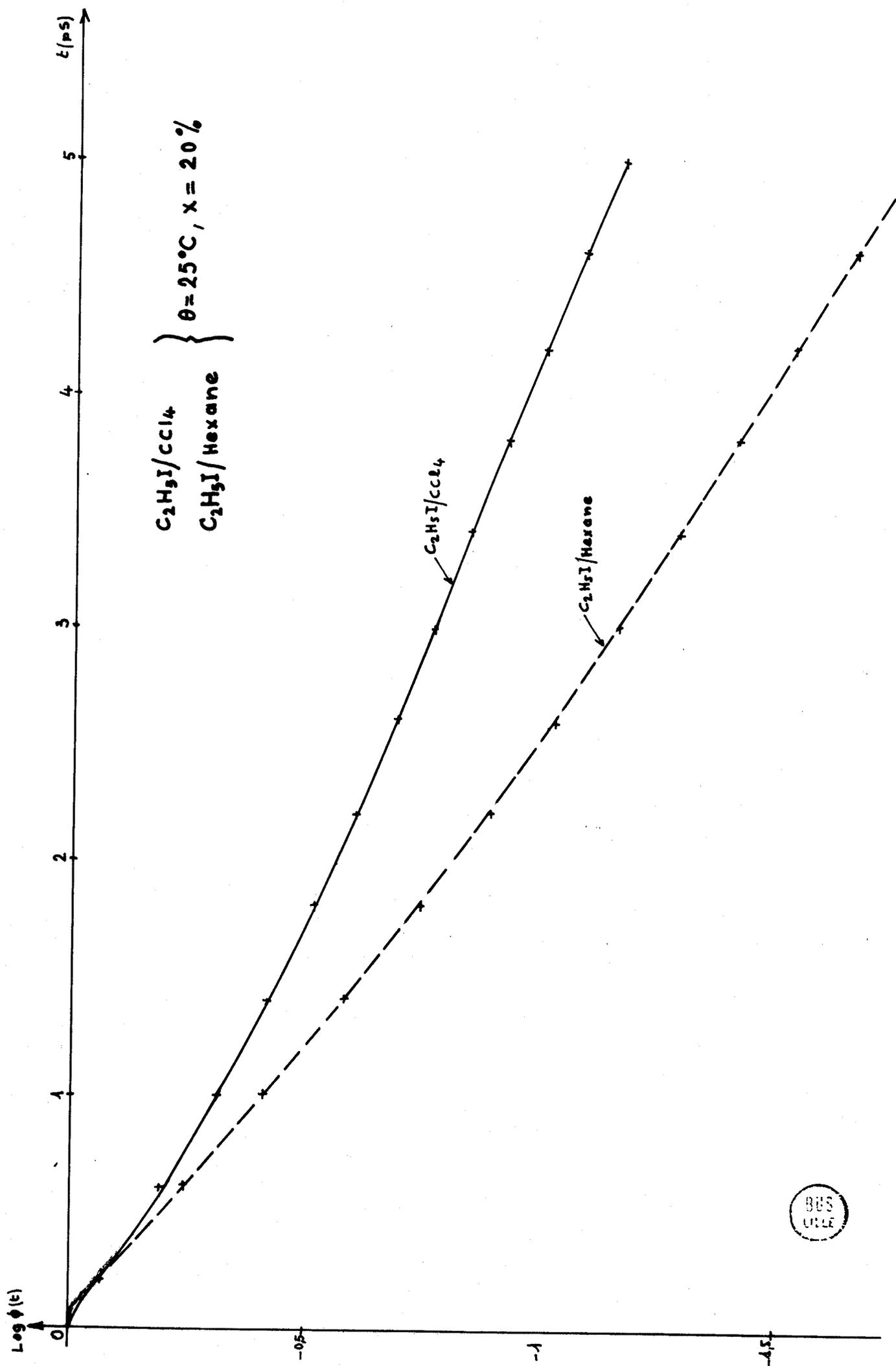


Fig. II.43. Influence du Solvant sur les fonctions orientationnelles  $\phi$  déterminées à partir de l'absorption dipolaire

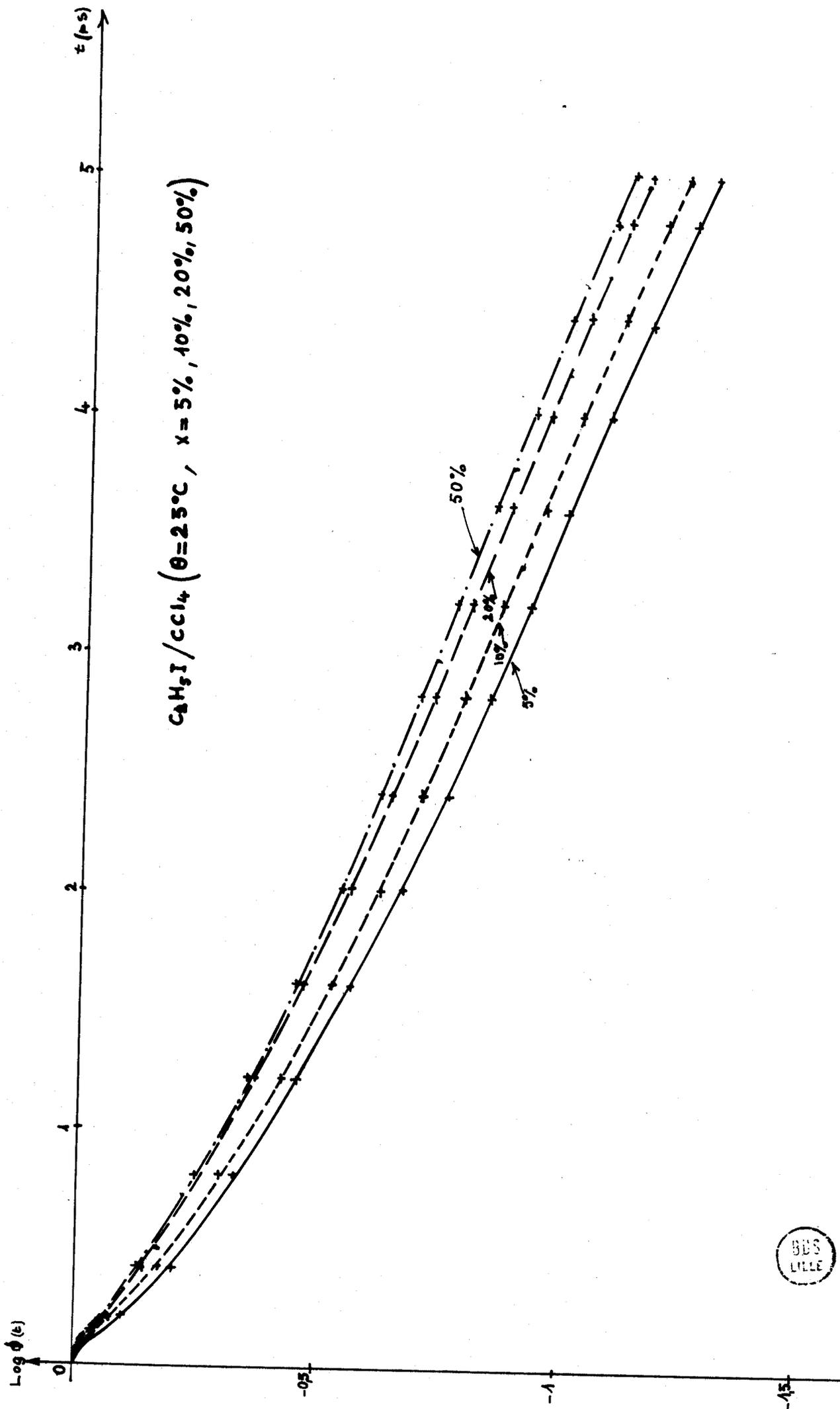


Fig. II.14 Influence de la Concentration sur les Fonctions orientationnelles  $\phi$  déterminées à partir de l'absorption dipolaire

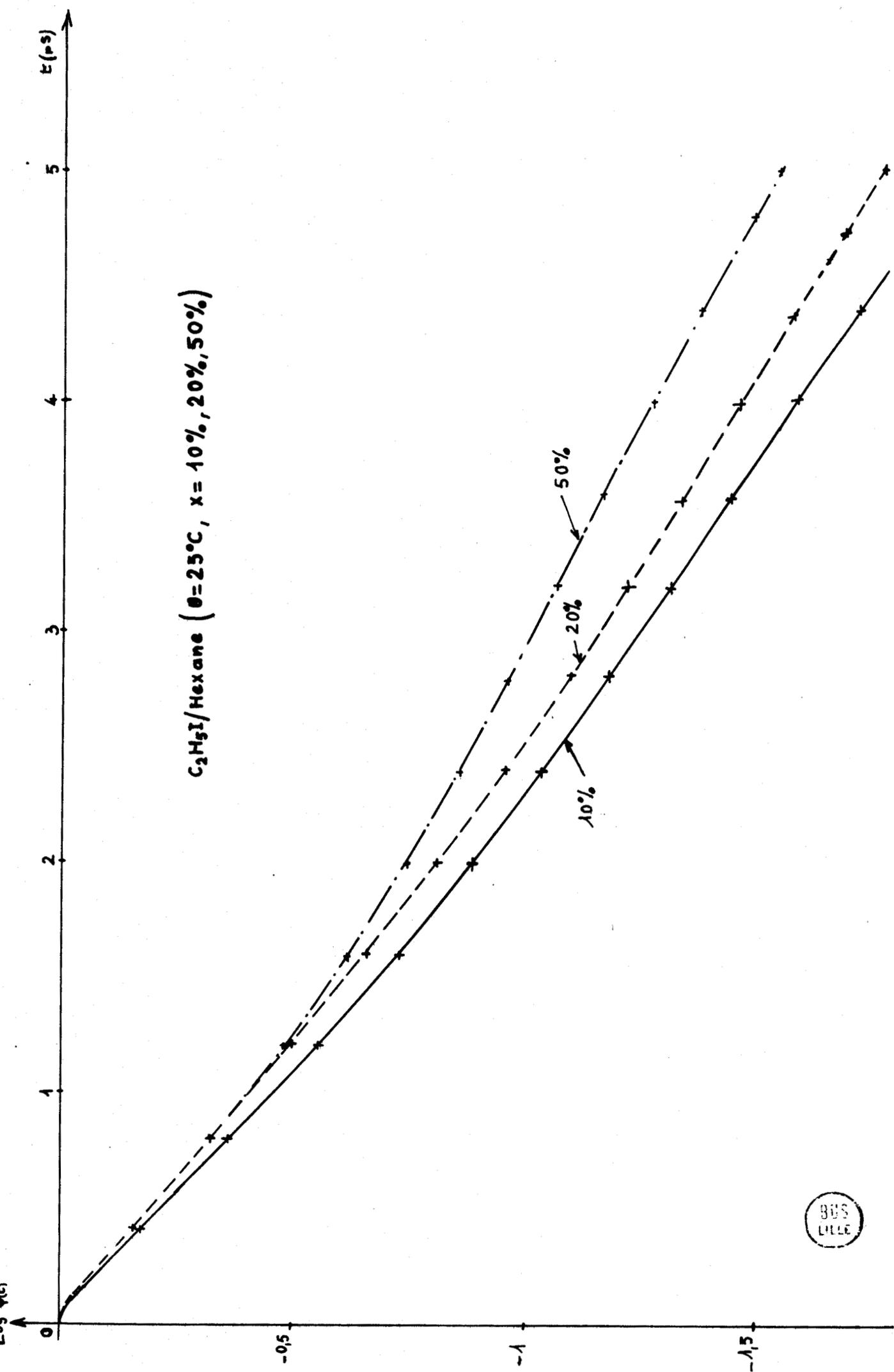


Fig II.15. Influence de la Concentration sur les Fonctions orientationnelles  $\phi$  déterminées à partir de l'absorption dipolaire

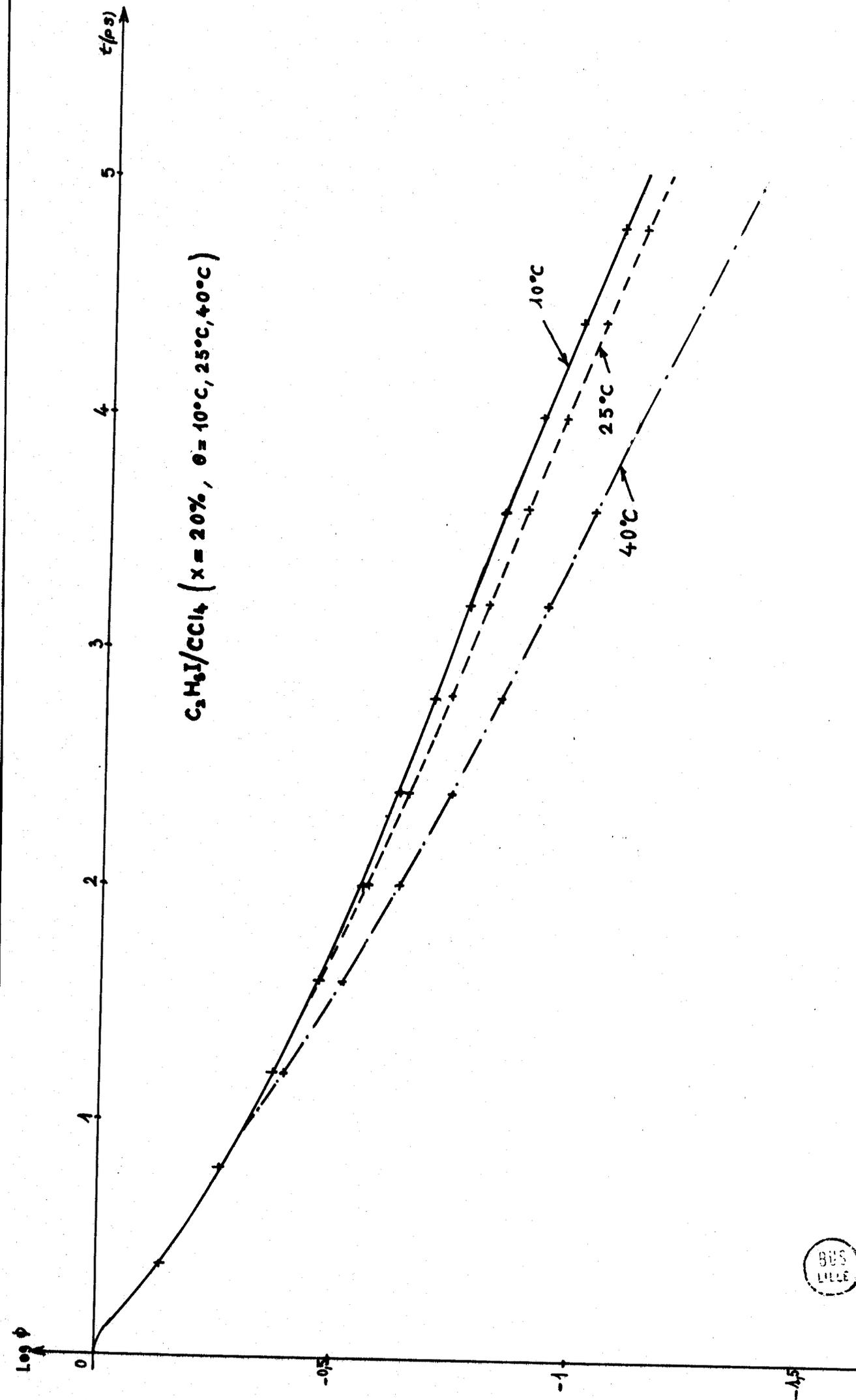


Fig. II.46. Influence de la température sur les Fonctions orientationnelles  $\phi$  déterminées à partir de l'absorption dipolaire

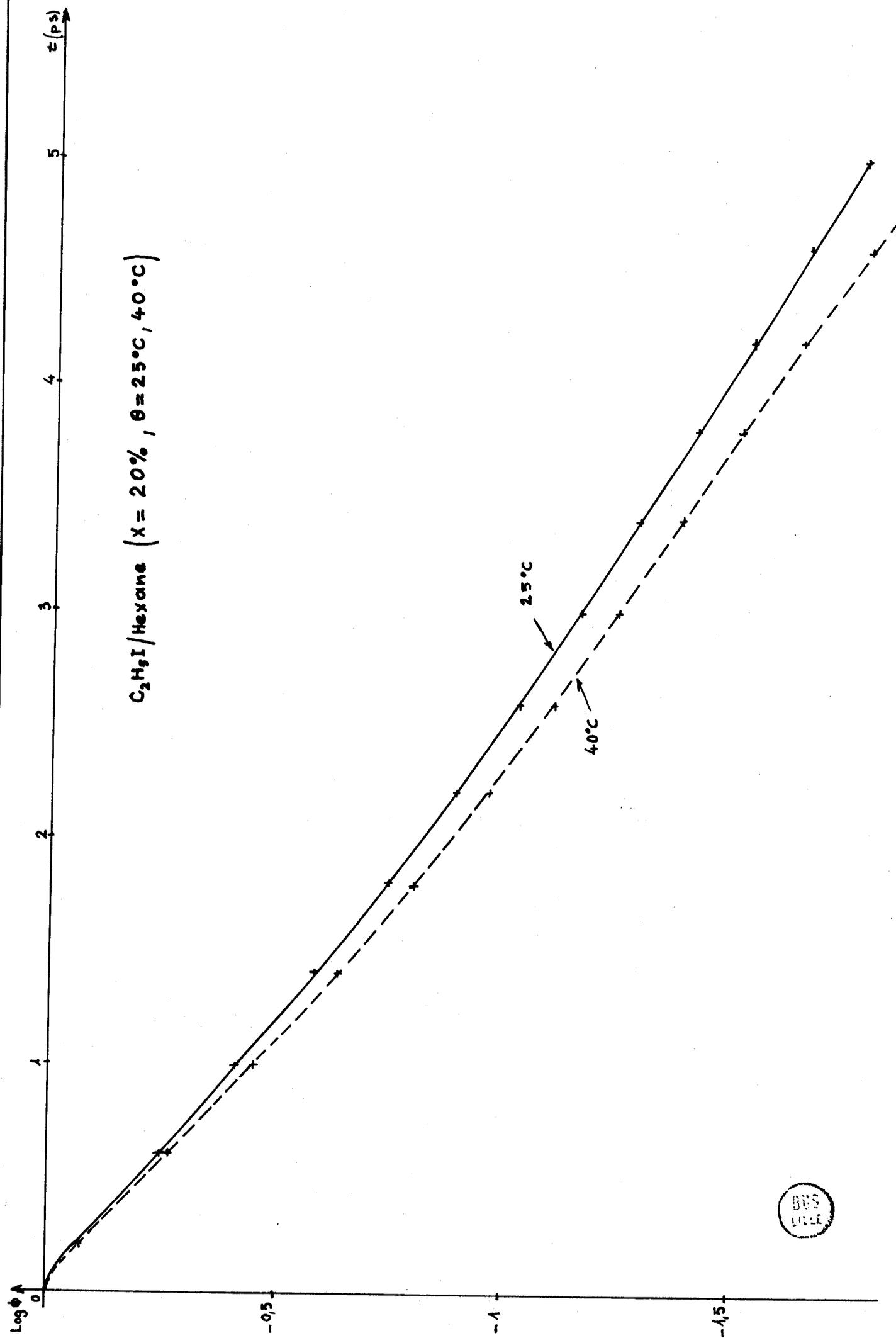


Fig II.17. Influence de la temperature sur les Fonctions orientationnelles  $\phi$  déterminées à partir de l'absorption dipolaire

COMPARAISON ENTRE LE PARAMETRE  $C_1 = n_D^2$  ET LE PARAMETRE  $|C|$   
 CARACTERISANT LA FONCTION  $\phi(t)$

SOLVANT		HEXANE		CCl <sub>4</sub>		
x ↓	θ →	25°C	40°C	10°C	25°C	40°C
		5%	C <sub>1</sub>			
C					0,183702	0,15601
10%	C <sub>1</sub>	0,132	0,105		0,1685	0,140
	C	0,13017	0,1039		0,16528	0,13821
20%	C <sub>1</sub>	0,104	0,070	0,1368	0,1156	0,0878
	C	0,11698	0,08292	0,13809	0,13007	0,12380
50%	C <sub>1</sub>	0,086	0,0636		0,100	0,0808
	C	0,08756	0,06688		0,11424	0,09396



TABLEAU 211

EVOLUTION DES TEMPS  $\tau_1$ ,  $\tau_{D1}$ ,  $\tau_{C1}$  EN FONCTION DE  $x$  et de  $\theta$

Solvant	x ↓	θ →			
		10°C	25°C	40°C	
Hexane	10%	$\tau_1 \times 10^{12} s$		2,630	2,311
		$\tau_{D1} \times 10^{12} s$		2,960	2,596
		$\tau_{C1} \times 10^{12} s$		3	2,48
	20%	$\tau_1 \times 10^{12} s$		2,756	2,444
		$\tau_{D1} \times 10^{12} s$		3,006	2,692
		$\tau_{C1} \times 10^{12} s$		3,138	2,62
	50%	$\tau_1 \times 10^{12} s$		3,063	2,663
		$\tau_{D1} \times 10^{12} s$		3,395	2,936
		$\tau_{C1} \times 10^{12} s$		3,46	2,85
CCl <sub>4</sub>	5%	$\tau_1 \times 10^{12} s$		4,358	3,720
		$\tau_{D1} \times 10^{12} s$		4,545	4,139
		$\tau_{C1} \times 10^{12} s$		5,18	4,40
	10%	$\tau_1 \times 10^{12} s$		4,671	4,048
		$\tau_{D1} \times 10^{12} s$		4,878	4,780
		$\tau_{C1} \times 10^{12} s$		5,52	4,78
	20%	$\tau_1 \times 10^{12} s$	5,681	5,033	4,152
		$\tau_{D1} \times 10^{12} s$	5,813	5,004	4,464
		$\tau_{C1} \times 10^{12} s$	7,16	5,88	4,86
	50%	$\tau_1 \times 10^{12} s$		5,066	4,203
		$\tau_{D1} \times 10^{12} s$		5,104	4,385
		$\tau_{C1} \times 10^{12} s$		5,92	4,95



COMPARAISON ENTRE LE TEMPS DE RELAXATION  $\tau_{C1}$  ET LE TEMPS DE CORRELATION REEL  $\tau_1$

Solvant	x ↓	θ →	10°C	25°C	40°C
Hexane	10%	$\tau_{C1}/\tau_1$		1,141	1,073
		$1+ C $		1,13017	1,1039
	20%	$\tau_{C1}/\tau_1$		1,138	1,072
		$1+ C $		1,11698	1,08292
	50%	$\tau_{C1}/\tau_1$		1,129	1,070
		$1+ C $		1,08756	1,06688
CCl <sub>4</sub>	5%	$\tau_{C1}/\tau_1$		1,188	1,182
		$1+ C $		1,18372	1,15601
	10%	$\tau_{C1}/\tau_1$		1,182	1,180
		$1+ C $		1,16528	1,13821
	20%	$\tau_{C1}/\tau_1$	1,260	1,170	1,170
		$1+ C $	1,13809	1,13007	1,12380
	50%	$\tau_{C1}/\tau_1$		1,168	1,177
		$1+ C $		1,11424	1,09396



### II.4.2.3. Première analyse des résultats obtenus

. Remarquons tout d'abord que, dans tous les cas étudiés, les courbes  $\log \phi(t) = f(t)$  présentent un palier à l'origine. Les valeurs du paramètre  $C$  sont toujours négatives, et on observe un accord assez remarquable entre les quantités  $|C|$  et  $C_1$ .

. Par ailleurs, les temps  $\tau_{D1}$  et  $\tau_{C1}$  devraient être égaux, ainsi que le prévoit la théorie de l'effet inertiel, et on constate en effet que nos résultats vérifient sensiblement cette propriété. Cependant, la détermination de  $\tau_{D1}$  s'effectue à partir d'une région de la fonction  $\log \phi(t) = f(t)$  pour laquelle la précision est assez faible, compte tenu de la détermination numérique de la courbe ; aussi l'erreur sur  $\tau_{D1}$  est assez importante.

. D'autre part, le temps de corrélation  $\tau_1$  représentant l'aire calculée sous la courbe expérimentale  $\phi(t)$ , est inférieur dans tous les cas au temps de relaxation  $\tau_{C1}$ . Si l'on considère alors les valeurs du paramètre  $\tau_{C1}/\tau_1$ , on constate qu'elles sont du même ordre de grandeur que celles de la quantité  $1 + |C|$  ; de plus, ce rapport évolue sensiblement dans le même sens que  $\tau_1$  ; sa valeur est plus faible pour l'hexane que pour le  $\text{CCl}_4$ , et, dans la plupart des cas, décroît lorsque la température augmente.

## II.5. DESCRIPTION DES RESULTATS OBTENUS A PARTIR DE LA SPECTROMETRIE DE DIFFUSION RAMAN

### II.5.1. Introduction

A partir des spectres d'absorption dipolaire, nous avons pu déterminer la fonction d'auto-corrélation  $\phi(t)$  du moment dipolaire  $\vec{p}(t)$ , dans un domaine de fréquences inférieures à  $200\text{cm}^{-1}$ .

En spectroscopie Raman, des mesures ont été effectuées sur la raie de vibration  $\text{C} - \text{I}$  de la molécule  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  ; cette raie se situe dans le domaine spectral compris entre  $450\text{cm}^{-1}$  et  $600\text{cm}^{-1}$ \*. Dans cette

\* Cette raie n'est pas parfaitement symétrique ; la coordonnée normale de vibration n'est qu'en première approximation parallèle au moment dipolaire ; néanmoins, nous utilisons ici la théorie valable pour une vibration symétrique de toupie.

gamme de fréquences, on a mesuré les intensités diffusées polarisée et dépolarisée (définies au chapitre.1.) ; par la méthode décrite dans ce même chapitre, il est alors possible, à partir de la composante polarisée, de déterminer la fonction de corrélation vibrationnelle  $\phi_V(t)$  ; à partir de la composante dépolarisée, on peut alors obtenir la fonction de corrélation angulaire  $\phi_R(t)$  telle que :

$$\phi_R(t) = \left\langle \frac{1}{2} \left[ 3(\overrightarrow{u(0)} \cdot \overrightarrow{u(t)})^2 - 1 \right] \right\rangle \quad (208)$$

en considérant que la composante  $I_{dép}$  est la transformée de Fourier de  $\phi_R \cdot \phi_V$  (35,36)

On peut également utiliser une méthode plus simplifiée pour obtenir uniquement le temps de corrélation  $\tau_R$  de la fonction  $\phi_R(t)$ , défini par :

$$\tau_{1R} = \int_0^{\infty} \phi_R(t) dt \quad (209)$$

Nous donnons tout d'abord les valeurs  $\tau'_{1R}$  ainsi obtenues dans différents cas ; nous présentons ensuite les fonctions de corrélation orientationnelles  $\phi_R(t)$ , ainsi que les fonctions de corrélation vibrationnelles  $\phi_V(t)$ , pour trois cas déterminés.

## II.5.2. Détermination des valeurs $\tau'_{1R}$ par la méthode simplifiée

### II.5.2.1. Relation donnant $\tau'_{1R}$

Cette méthode simplifiée est basée sur les hypothèses suivantes :

. Les composantes  $I_{pol}$  et  $I_{dép}$  ont une forme Lorentzienne, et sont donc décrites par des fonctions de corrélation exponentielles.

- la fonction d'appareil, qui caractérise la réponse du spectromètre à une raie infiniment fine, présente une forme triangulaire.

- la demi-largeur  $\Delta\nu_{A1/2}$  de la fonction d'appareil est sensiblement plus petite que les demi-largeurs mesurées  $\Delta I_{m1/2}$  et  $\Delta I_{m1/2}$  des composantes  $I_{pol}$ , et  $I_{dép}$ .

Compte tenu de ces hypothèses, on peut montrer<sup>(29)</sup> que la valeur approchée  $\tau'_{1R}$  du temps de corrélation  $\tau_{1R}$  se calcule à l'aide de la relation :

$$\tau'_{1R} = \frac{1}{2\pi \left[ \Delta\nu_{(I_{dép})1/2} - \Delta\nu_{(I_{pol})1/2} \right]} \quad (210)$$

(dans cette relation 210,  $\Delta\nu_{(I_{pol})1/2}$  et  $\Delta\nu_{(I_{dép})1/2}$  désignent les demi-largeurs réelles des composantes polarisée et dépolarisée ; elles se déduisent des demi-largeurs mesurées en tenant compte de la largeur  $\Delta\nu_A$  de la fonction d'appareil).

#### II.5.2.2. Valeurs expérimentales $\tau'_{1R}$ . Premières constatations

Nous donnons dans le tableau 213\* les résultats obtenus pour l'iodoéthane pur et en solution dans l'hexane et dans le  $CCl_4$ .

On constate, d'après ces résultats, que la décorrélation orientafionnelle se fait beaucoup plus rapidement dans le cas de  $C_2H_5I$  en solution dans l'hexane, que si l'on travaille sur le corps pur, ou en solution dans le  $CCl_4$ .

Par ailleurs, les valeurs de  $\tau'_{1R}$  obtenues pour des concentrations différentes sont très voisines ; les effets liés à une variation de concentration sont donc faibles.

Rappelons que nous avons fait des remarques identiques à propos des valeurs de  $\tau_1$  obtenues dans l'étude de l'absorption dipolaire.

toutes les mesures de  $\tau'_{1R}$  ont été effectuées à  $\theta = 25^\circ C$

TABLEAU 213

RAIE DE VIBRATION C — I de  $C_2H_5I$ . CALCUL PAR LA METHODE  
SIMPLIFIEE DES TEMPS DE CORRELATION  $\tau'_{1R}$

Solvant		Corps pur	$CCl_4$	Hexane
x				
	$\Delta v_{11/2} (cm^{-1})$	4,1		
	$\Delta v_{i1/2} (cm^{-1})$	6,2		
	$(\Delta v_{11/2} - \Delta v_{i1/2}) cm^{-1}$	2,1		
	$\tau'_{iR} \times 10^{12} s$	2,5		
5%	$\Delta v_{11/2} (cm^{-1})$		3,7	
	$\Delta v_{i1/2} (cm^{-1})$		5,9	
	$(\Delta v_{11/2} - \Delta v_{i1/2}) cm^{-1}$		2,2	
	$\tau'_{1/R} \times 10^{12} s$		2,4	
10%	$\Delta v_{11/2} (cm^{-1})$		3,85	
	$\Delta v_{i1/2} (cm^{-1})$		5,65	
	$(\Delta v_{11/2} - \Delta v_{i1/2}) cm^{-1}$		1,8	
	$\tau'_{1R} \times 10^{12} s$		2,9	
20%	$\Delta v_{11/2} (cm^{-1})$		3,75	2,64
	$\Delta v_{i1/2} (cm^{-1})$		5,8	6,70
	$(\Delta v_{11/2} - \Delta v_{i1/2}) cm^{-1}$		2,05	4,06
	$\tau'_{1R} \times 10^{12} s$		2,6	1,32
50%	$\Delta v_{11/2} (cm^{-1})$		3,8	
	$\Delta v_{i1/2} (cm^{-1})$		6,05	
	$(\Delta v_{11/2} - \Delta v_{i1/2}) cm^{-1}$		2,25	
	$\tau'_{1R} \times 10^{12} s$		2,35	

II.5.3. Détermination complète des fonctions de corrélation  $\phi_R(t)$  et des fonctions  $\phi_V(t)$

Nous donnons (fig. II.18.) les fonctions de corrélation  $\phi_R(t)$  obtenues dans le cas d'une solution dans l'hexane et dans le  $\text{CCl}_4$  ( $x=20\%$ ) et pour le liquide pur.

On constate, dans les trois cas, que la fonction  $\phi_R(t)$ , après avoir présenté un palier à l'origine, puis une rapide décroissance, diminue ensuite exponentiellement. Nous avons constaté les mêmes phénomènes pour les fonctions  $\phi(t)$ .

Sur la figure (II.19.), nous donnons les fonctions de corrélation vibrationnelles  $\phi_V(t)$  pour le corps pur, et en solution dans le  $\text{CCl}_4$  et dans l'Hexane.

On remarque que, dans les trois cas,  $\phi_V(t)$  présente un palier aux temps courts, et décroît ensuite plus rapidement dans le  $\text{CCl}_4$  que dans l'hexane, la décroissance étant maximale dans le cas du corps pur. On constate de plus que si pour l'hexane,  $\phi_V$  semble décroître en première approximation suivant une loi exponentielle, il n'en est plus de même pour le  $\text{CCl}_4$  et le corps pur, où la décroissance semble varier selon une loi gaussienne.

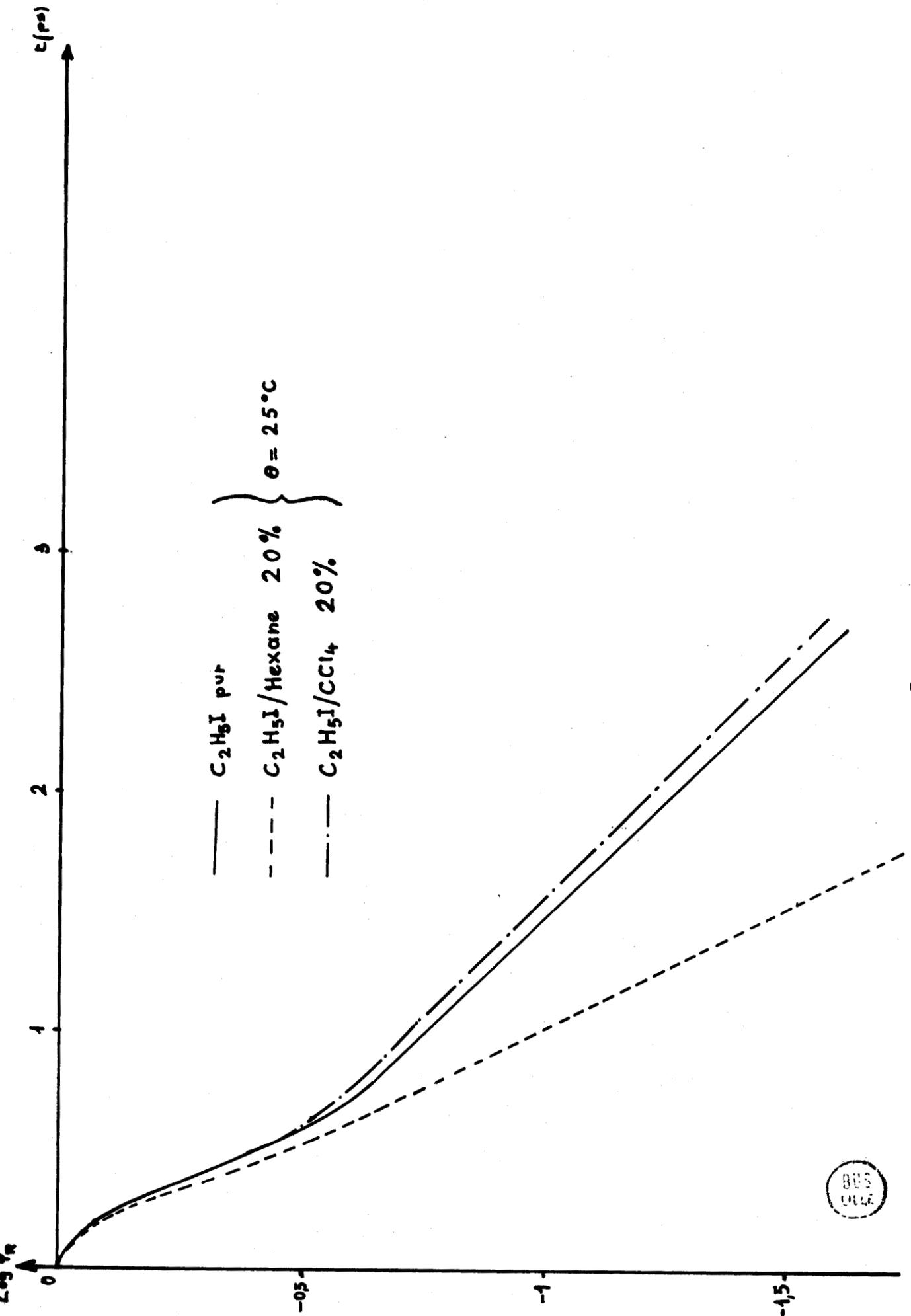


Fig. II.10. Fonctions de corrélation orientacionnelles  $I_R$  obtenues par spectroscopie de diffusion RAMAN

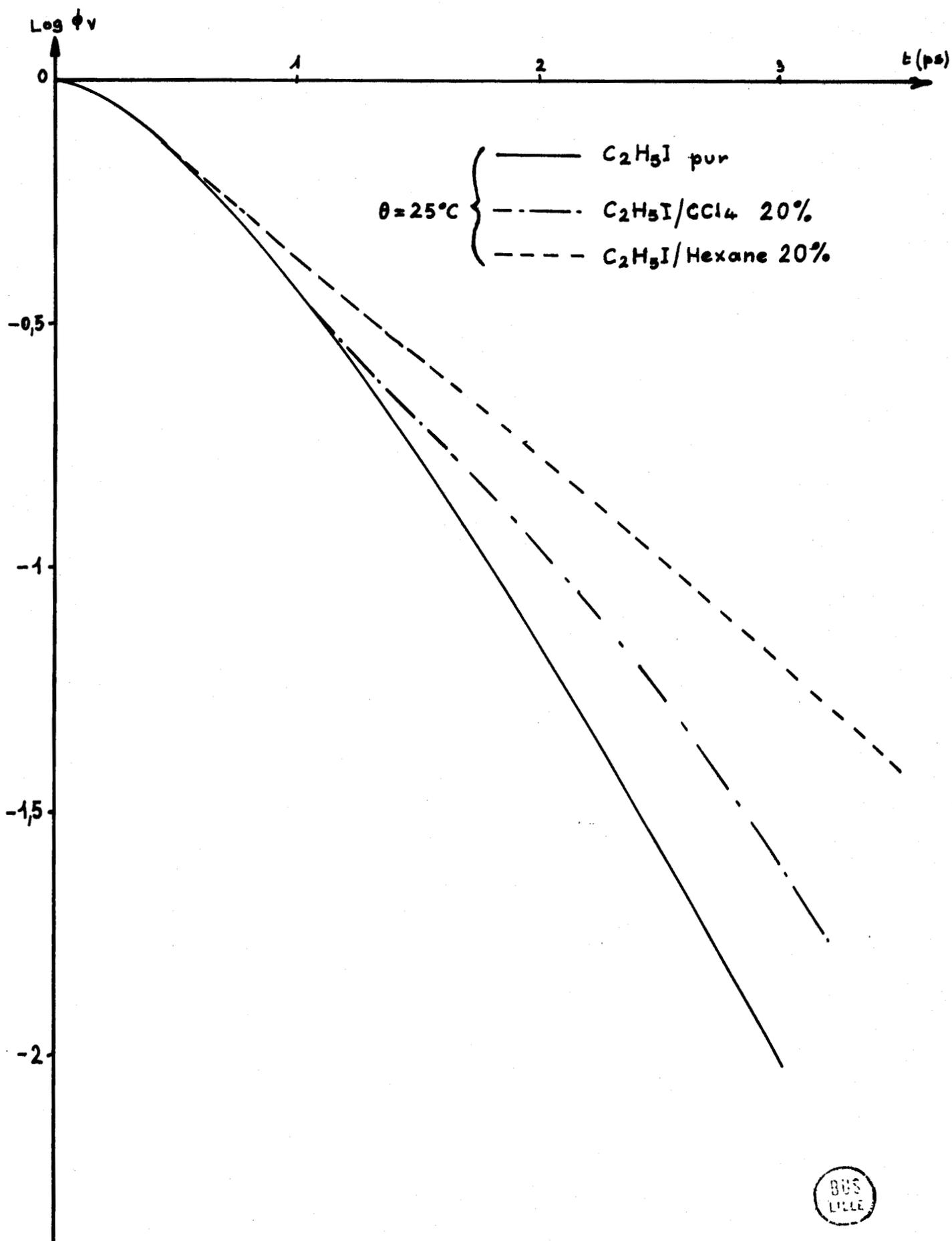


Fig. II.19. Fonctions de corrélation vibrationnelles  $\phi_v$  obtenues par spectroscopie de diffusion RAMAN

## Conclusion

L'ensemble de nos résultats expérimentaux montre que, de façon générale, nos spectres d'absorption ou de diffusion résultent de la superposition de deux mécanismes ou effets :

- un premier effet de type Debye, caractérisé par les fréquences critiques  $f_{c1}$  qui, dans le solvant  $\text{CCl}_4$ , sont dans tous les cas inférieures à celles correspondant aux solutions dans l'hexane.

- un second effet se traduisant par une absorption ou une diffusion excédentaires dont l'importance (mesurée par le paramètre  $C_1$ , ou  $C$ , en absorption dipolaire, augmente avec la dilution, la diminution de température, et quand on passe de l'hexane au  $\text{CCl}_4$ .

Cet effet est généralement caractérisé par une fréquence  $f_M$  (correspondant au maximum d'absorption), d'autant plus élevée que l'absorption excédentaire est importante.

Nous nous proposons, dans le prochain chapitre, d'interpréter ces différentes constatations.

## CHAPITRE. III.

### INTERPRETATION DE NOS RESULTATS

#### EXPERIMENTAUX

---

#### INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'interpréter l'ensemble de nos résultats expérimentaux, et de montrer comment, à partir de la comparaison des résultats obtenus à partir de la spectrométrie d'absorption et de diffusion RAMAN, il est possible de préciser les mouvements orientationnels de la molécule en phase liquide.

Dans une première partie, nous utilisons les principales théories de l'absorption dipolaire, exploitant le concept de fonction d'auto-corrélation  $\phi(\tau)$ , du moment  $\vec{\mu}(\tau)$ , pour interpréter qualitativement et quantitativement l'allure générale et l'évolution de nos spectres expérimentaux. Nous justifions ainsi le retour à la transparence par la théorie de l'effet inertiel pur ; nous appliquons ensuite la théorie simplifiée du formalisme général de Leroy pour interpréter à l'aide d'un mouvement de libration-rotation l'absorption excédentaire observée, et pour tenter de justifier la fréquence de ce maximum d'absorption. Enfin, nous utilisons la théorie plus récente de Desplanques, basée sur le formalisme de la fonction mémoire, pour étudier l'effet de solvant, de concentration, et de température, et pour confronter directement profil spectral théorique et expérimental.

Dans une deuxième partie, nous utilisons les résultats obtenus en spectrométrie RAMAN dans la gamme des fréquences de vibration de la molécule; en effet, dans ce domaine, le profil des raies ne dépend pas uniquement des mouvements d'orientation de la molécule, mais aussi d'un phénomène de relaxation du mouvement vibrationnel.

A cet effet, nous comparons les temps de corrélation orientationnels  $\tau_{1R}$  (définis en RAMAN) et  $\tau_1$  (définis en absorption dipolaire). Puis, nous calculons numériquement les fonctions de corrélation orientationnelles  $\phi_R$  correspondant aux spectres RAMAN, et les fonctions  $\phi$  correspondantes, déterminées à l'aide des spectres d'absorption dipolaire. Nous vérifions dans quelle mesure la théorie de BERNE et HARP (45) permet de relier quantitativement  $\phi$  et  $\phi_R$ .

### III.1. THEORIE DE L'ABSORPTION DIPOLAIRE.

#### III.1.1. Introduction : Interprétation de nos résultats à l'aide d'un phénomène de relaxation pure.

Nous donnons sur les figures 111.1 et 111.2 les spectres expérimentaux obtenus pour différentes solutions dans le  $\text{CCl}_4$  et dans l'hexane, et nous y joignons, dans chaque cas, les spectres théoriques calculés à partir de la relation de DEBYE :

$$\alpha(\omega) = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty D}{nc} \frac{\omega^2 \tau_{C1}}{1 + \omega^2 \tau_{C1}^2} \quad (301)$$

On constate que la relation (301) décrit de façon satisfaisante les profils d'absorption observés dans le domaine hertzien ( $\lambda > 4 \text{ mm}$ ), mais il n'en est plus de même aux fréquences élevées, où l'on remarque un écart important entre la théorie et l'expérience. Les théories de la relaxation pure n'apportent donc qu'une modeste contribution à l'interprétation des spectres d'absorption ; elles n'expliquent, ni le retour à la transparence pour les fréquences très élevées, ni l'absorption excédentaire observée en gamme infra-rouge lointain.

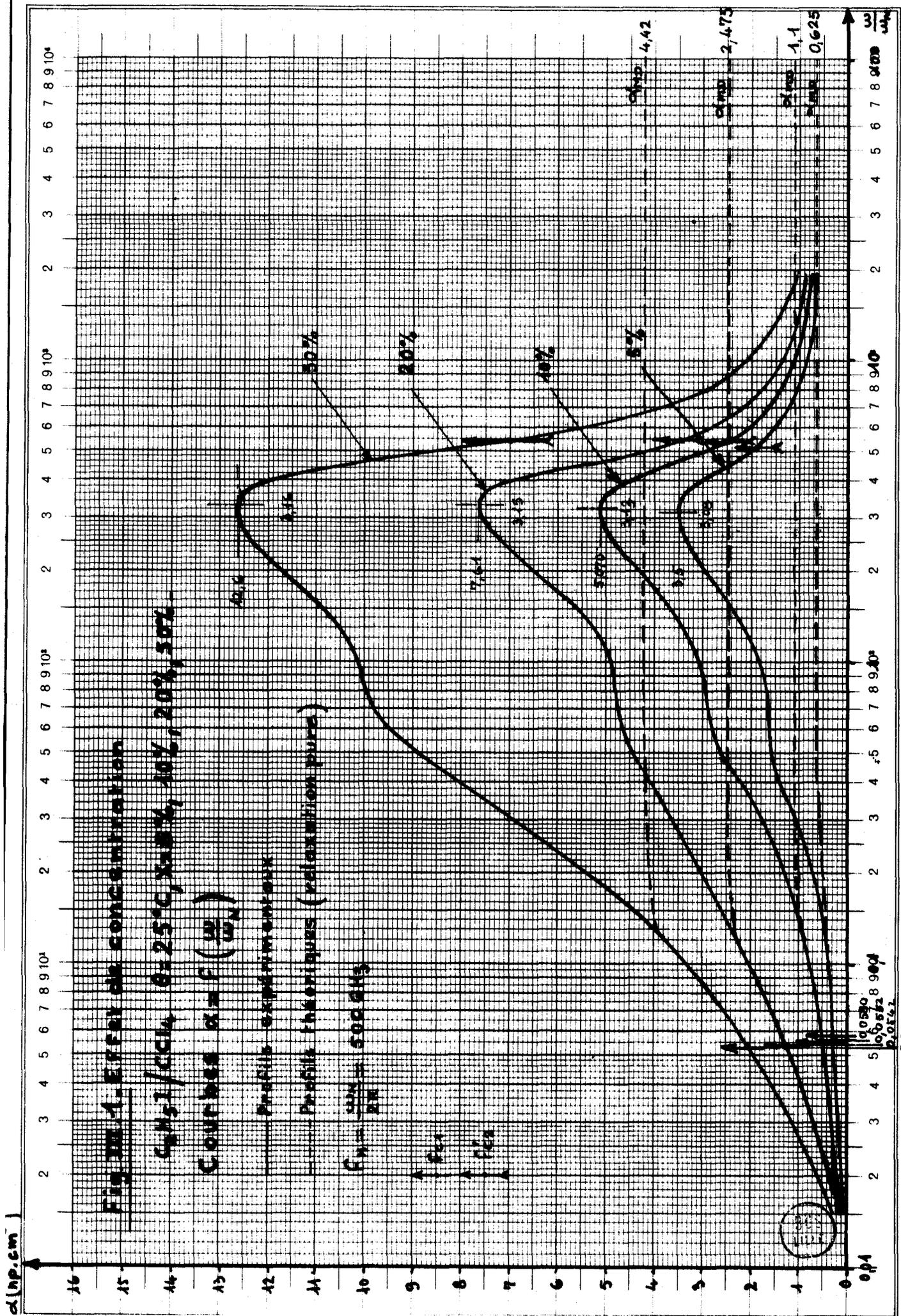
#### III.1.2. Théorie de l'effet inertiel pur.

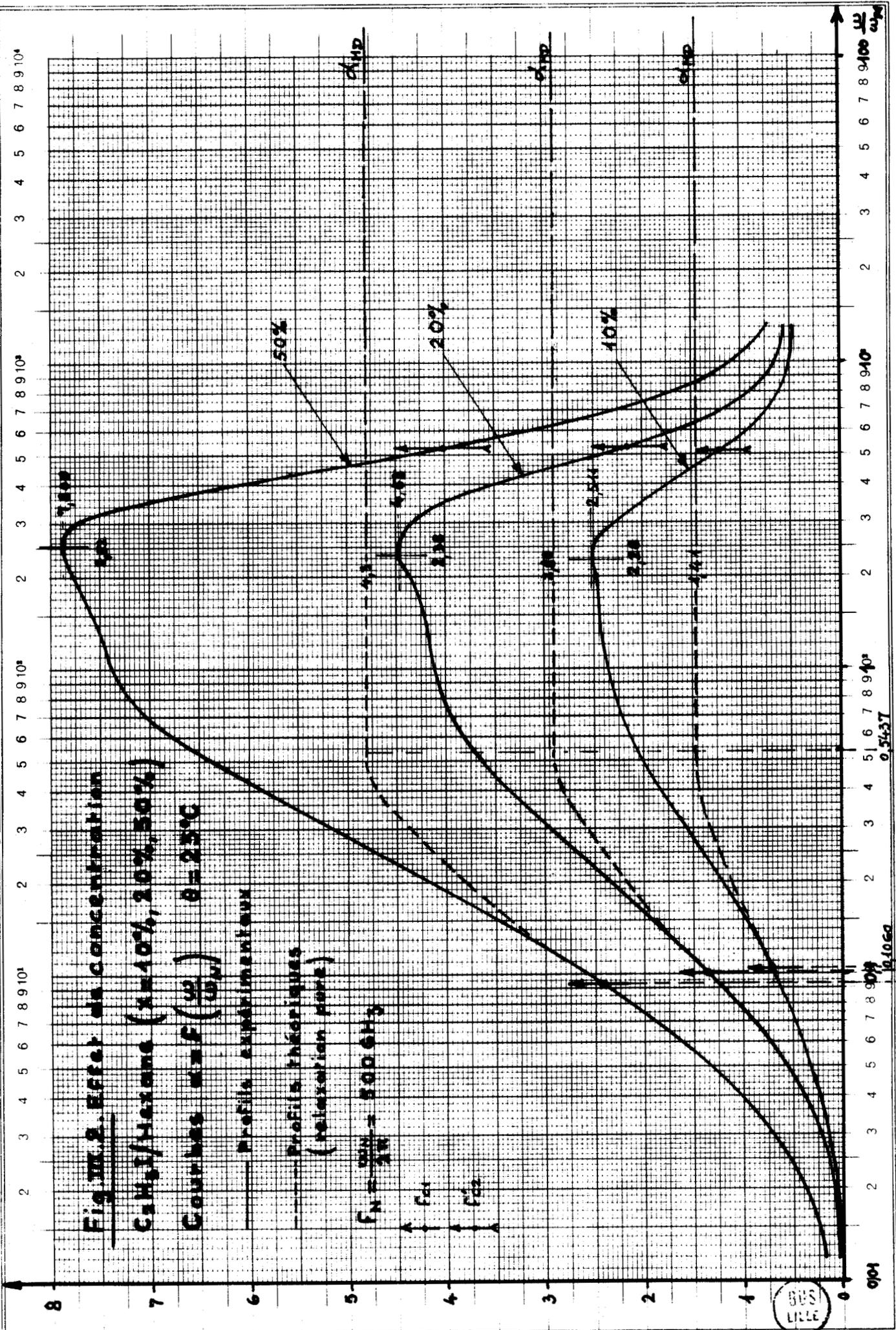
Le retour à la transparence des liquides polaires prévu par ROCARD (42), a été étudié expérimentalement et théoriquement par LEROY (10) ; Nous utiliserons ici, pour interpréter nos résultats, les relations qui ont été obtenues par LEROY dans le cas d'un effet inertiel prépondérant.

Les expressions théoriques de  $\phi(t)$  et de  $\alpha(\omega)$ , introduites au chapitre I, dépendent de deux paramètres  $\tau_1$  et  $\tau_2$ . Pour permettre une meilleure comparaison entre théorie et expérience, nous calculons les courbes théoriques d'absorption  $\alpha(\omega)$  à partir des valeurs  $\tau_{C1}$  déduites des fréquences  $f_{C1}^*$  ; les temps de corrélation des vitesses  $\tau_2$  correspondants ont été déduits de la relation :

---

\* on pose  $\tau_{C1} = \frac{1}{2\pi f_{C1}}$





$$\tau_{c1}^2 = \frac{1}{2kT} = \frac{1}{\omega_m^2} \quad (302)$$

Au préalable, il nous a paru intéressant d'étudier dans quelle mesure les fonctions de corrélation expérimentales peuvent être interprétées à partir de cette théorie.

### III.1.2.1. Evolution des fonctions de corrélation $\phi(t)$

La fonction  $\phi(t)$  relative à un effet inertiel prépondérant présente un palier à l'origine ( $t=0$ ), et, pour les temps courts et moyens, a une valeur qui est toujours supérieure à  $\exp(-t/\tau_{c1})$ . Dans chacun des cas que nous avons étudiés (figure.11.13 à 11.17), nous pouvons en effet vérifier que les courbes  $\log \phi(t) = f(t)$  présentent un palier à l'origine ; sur la fig.111.3., correspondant à une solution pour laquelle l'effet inertiel est très marqué, nous avons également figuré la fonction  $\log \phi(t)$  prévue par la théorie de la relaxation pure.

D'autre part, la forme de  $\phi(t)$  calculée par LEROY pour les temps longs (basses fréquences) :

$$\phi(t) \approx \exp^{-t/\tau_{c1}} \cdot \exp C \quad (303)$$

est en partie conforme avec nos résultats ; en effet, toutes nos courbes expérimentales  $\log \phi(t) = f(t)$  présentent aux temps longs une partie rectiligne pour laquelle nous avons vu (chapitre.11, tableau 211), que la pente  $-1/\tau_{D1}$  était voisine de  $-1/\tau_{c1}$ .

Dans le tableau 206, nous avons étudié quantitativement l'évolution des temps  $\tau_{c1}$  ; cette évolution est en accord avec celle des fonctions  $\phi(t)$  en basses fréquences. En effet, la figure.11.13. montre que la corrélation est plus faible dans le solvant le moins actif ; l'obtention de droites pratiquement parallèles dans le cas de solutions au  $\text{CCl}_4$  (fig.11.14) montre bien que l'effet de concentration est faible dans ce domaine de fréquences. Enfin, nous constatons (fig.11.16. et 11.17) que la décroissance exponentielle de  $\phi(t)$  est d'autant plus rapide que la température est plus élevée.

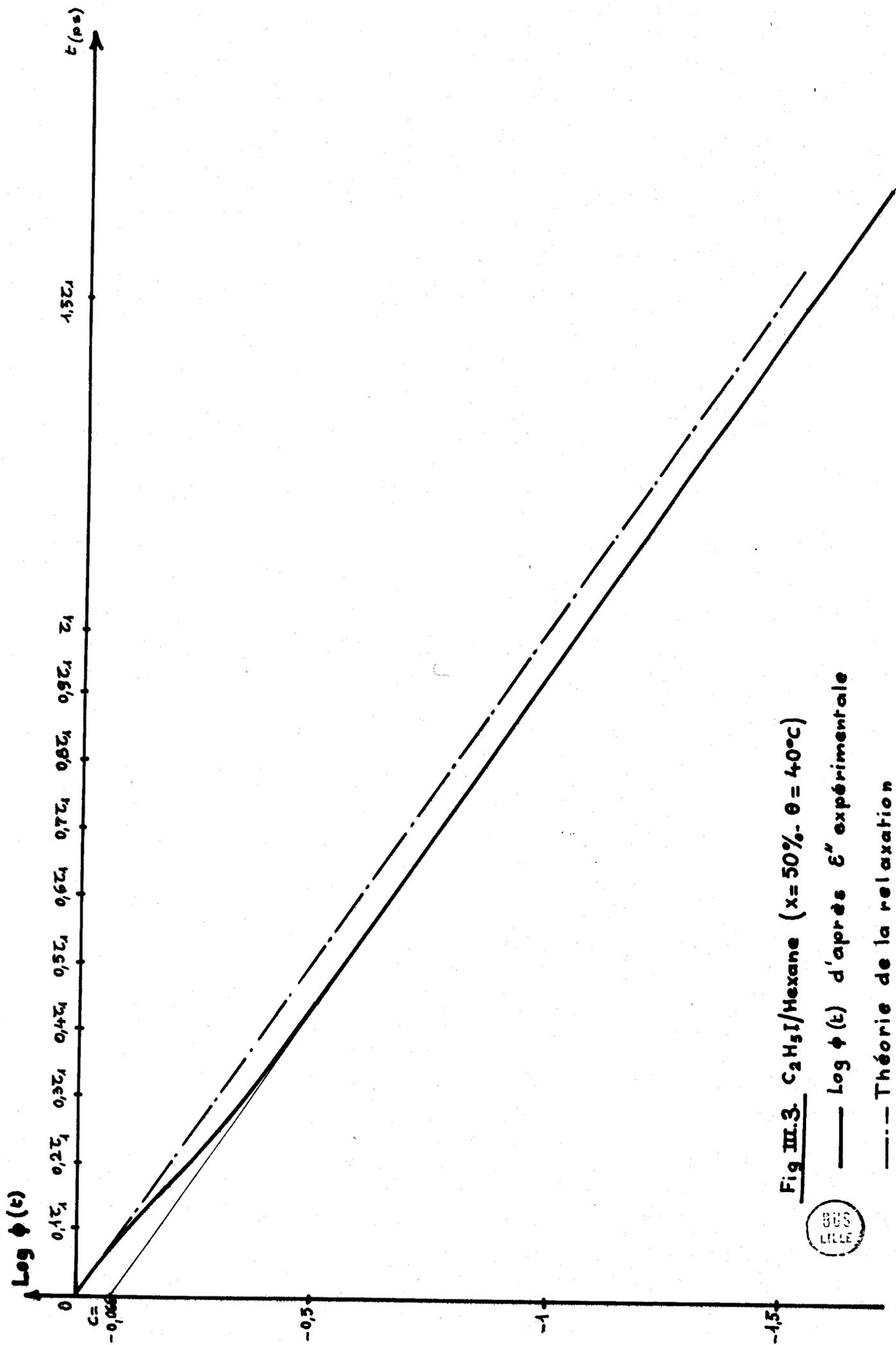


Fig III.3.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}/\text{Hexane}$  ( $x = 50\%$ ,  $\theta = 40^\circ\text{C}$ )

—  $\text{Log } \phi(t)$  d'après  $\epsilon''$  expérimentale

--- Théorie de la relaxation



Néanmoins, dans le cas d'un effet inertiel prépondérant, LEROY montre que  $C > 0$ , ce qui correspond à une dispersion réelle  $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$  inférieure à la dispersion apparente. Nous observons, dans tous les cas, le phénomène inverse sur nos diagrammes de Cole et Cole (fig.11.2. et 11.3), ainsi que sur les fonctions  $\log\phi(t) = f(t)$ , pour lesquelles l'ordonnée à l'origine C est toujours négative ; (nous le mettons en évidence sur la figure III 3. correspondant à la valeur de |C| la plus faible parmi tous les cas étudiés.

III.1.2.2. Comparaison des profils d'absorption

Le coefficient d'absorption théorique  $\alpha(\omega)$  prévu par la théorie de l'effet inertiel se détermine à partir de la fonction  $\phi(t)$ , on a :

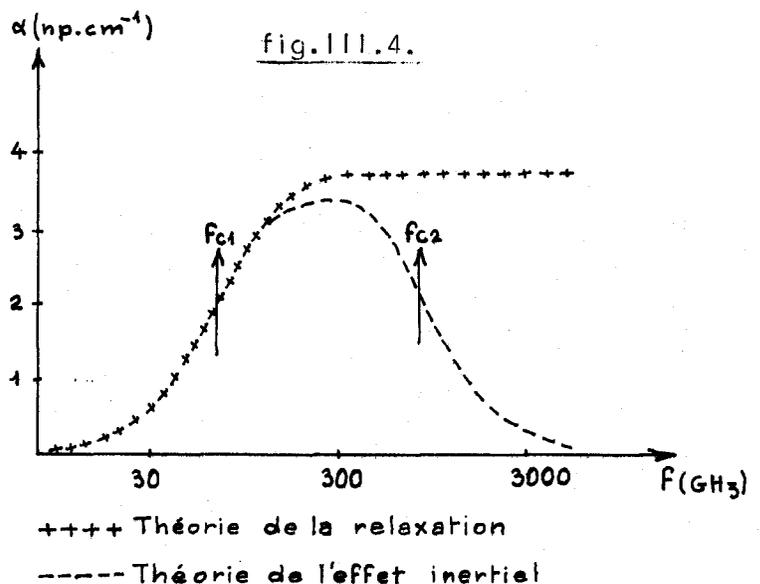
$$\alpha(\omega) = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{n(\omega) \cdot c} \frac{\omega^2 (\tau_{c1} + \tau_{c2})}{(1 + \omega^2 \tau_{c1}^2) (1 + \omega^2 \tau_{c2}^2)} \quad (304)$$

Cette expression montre que le spectre théorique est constitué par une bande d'absorption, dont la largeur à mi-hauteur est sensiblement caractérisée par les fréquences  $f_{c1}$  et  $f_{c2}$  telles que :

$$f_{c1} = \frac{1}{2\pi\tau_{c1}} \quad (305)$$

et

$$f_{c2} = \frac{1}{2\pi\tau_{c2}} \quad (306)$$



Le retour à la transparence doit donc se produire pour des fréquences supérieures à  $f_{c2}$ . (Figure III.4)

Nous avons tracé, à partir de la relation (304) plusieurs spectres théoriques mettant en évidence un effet de solvant (fig.III.5.) et un effet de température pour des solutions dans le  $CCl_4$  (fig.III.6) et dans l'hexane (fig. III.7.). Pour permettre la comparaison avec les spectres expérimentaux, les valeurs de  $f_{c2}$  sont déduites de la relation équivalente à :

$$f_{c1} \times f_{c2} = f_m^2 = \frac{1}{4\pi^2} \left( \frac{2kT}{I} \right) \quad (307)$$



0 (mp/cm)

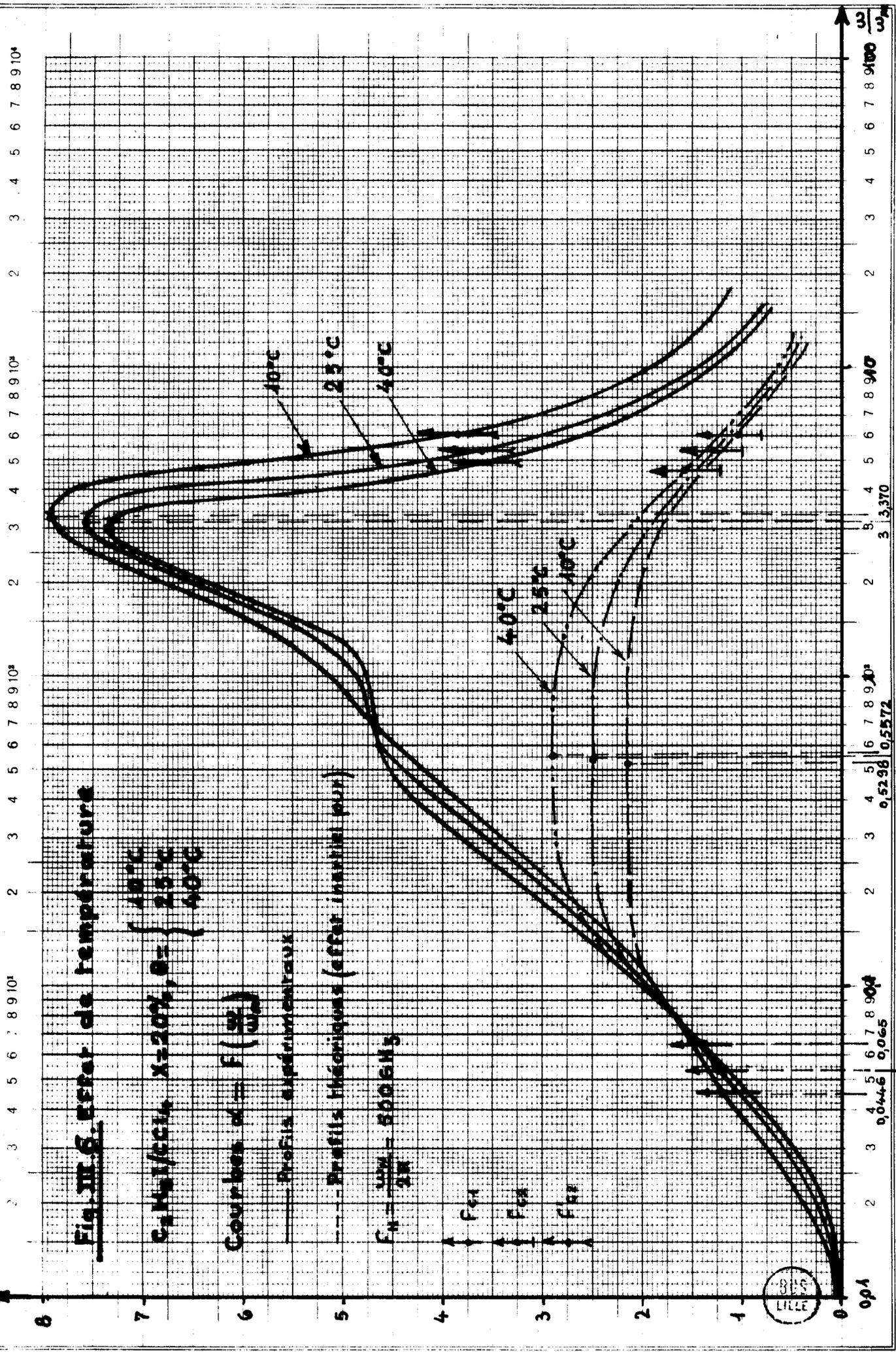


Fig. III 6. Etat de température

$C_4H_6I/CCl_4$   $X=20\%$ ,  $\theta = \begin{cases} 10^\circ C \\ 25^\circ C \\ 40^\circ C \end{cases}$

Courbes de  $G'' (MP/cm)$

— Profils expérimentaux

- - - Profils théoriques (effet inertielle pur)

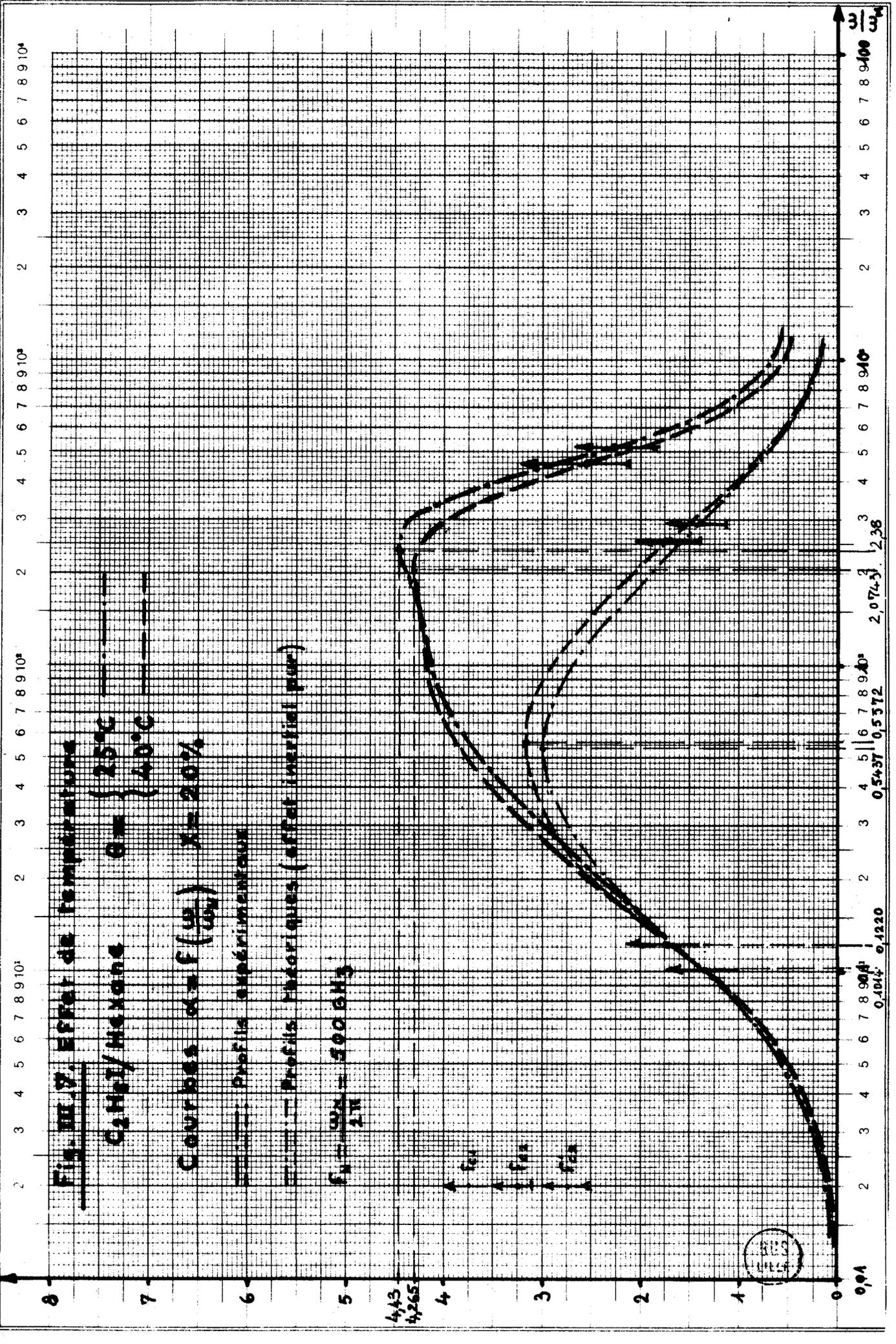
$F_H = \frac{1000}{2\pi} = 5006 \text{ Hz}$

$\uparrow$   $F_{H1}$   
 $\uparrow$   $F_{H2}$   
 $\uparrow$   $F_{H3}$



0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10<sup>4</sup> 10<sup>4</sup> 10<sup>5</sup> 10<sup>6</sup> 10<sup>7</sup> 10<sup>8</sup> 10<sup>9</sup> 10<sup>10</sup> 10<sup>11</sup> 10<sup>12</sup> 10<sup>13</sup> 10<sup>14</sup> 10<sup>15</sup> 10<sup>16</sup> 10<sup>17</sup> 10<sup>18</sup> 10<sup>19</sup> 10<sup>20</sup> 10<sup>21</sup> 10<sup>22</sup> 10<sup>23</sup> 10<sup>24</sup> 10<sup>25</sup> 10<sup>26</sup> 10<sup>27</sup> 10<sup>28</sup> 10<sup>29</sup> 10<sup>30</sup> 10<sup>31</sup> 10<sup>32</sup> 10<sup>33</sup> 10<sup>34</sup> 10<sup>35</sup> 10<sup>36</sup> 10<sup>37</sup> 10<sup>38</sup> 10<sup>39</sup> 10<sup>40</sup> 10<sup>41</sup> 10<sup>42</sup> 10<sup>43</sup> 10<sup>44</sup> 10<sup>45</sup> 10<sup>46</sup> 10<sup>47</sup> 10<sup>48</sup> 10<sup>49</sup> 10<sup>50</sup> 10<sup>51</sup> 10<sup>52</sup> 10<sup>53</sup> 10<sup>54</sup> 10<sup>55</sup> 10<sup>56</sup> 10<sup>57</sup> 10<sup>58</sup> 10<sup>59</sup> 10<sup>60</sup> 10<sup>61</sup> 10<sup>62</sup> 10<sup>63</sup> 10<sup>64</sup> 10<sup>65</sup> 10<sup>66</sup> 10<sup>67</sup> 10<sup>68</sup> 10<sup>69</sup> 10<sup>70</sup> 10<sup>71</sup> 10<sup>72</sup> 10<sup>73</sup> 10<sup>74</sup> 10<sup>75</sup> 10<sup>76</sup> 10<sup>77</sup> 10<sup>78</sup> 10<sup>79</sup> 10<sup>80</sup> 10<sup>81</sup> 10<sup>82</sup> 10<sup>83</sup> 10<sup>84</sup> 10<sup>85</sup> 10<sup>86</sup> 10<sup>87</sup> 10<sup>88</sup> 10<sup>89</sup> 10<sup>90</sup> 10<sup>91</sup> 10<sup>92</sup> 10<sup>93</sup> 10<sup>94</sup> 10<sup>95</sup> 10<sup>96</sup> 10<sup>97</sup> 10<sup>98</sup> 10<sup>99</sup> 10<sup>100</sup> 10<sup>101</sup> 10<sup>102</sup> 10<sup>103</sup> 10<sup>104</sup> 10<sup>105</sup> 10<sup>106</sup> 10<sup>107</sup> 10<sup>108</sup> 10<sup>109</sup> 10<sup>110</sup> 10<sup>111</sup> 10<sup>112</sup> 10<sup>113</sup> 10<sup>114</sup> 10<sup>115</sup> 10<sup>116</sup> 10<sup>117</sup> 10<sup>118</sup> 10<sup>119</sup> 10<sup>120</sup> 10<sup>121</sup> 10<sup>122</sup> 10<sup>123</sup> 10<sup>124</sup> 10<sup>125</sup> 10<sup>126</sup> 10<sup>127</sup> 10<sup>128</sup> 10<sup>129</sup> 10<sup>130</sup> 10<sup>131</sup> 10<sup>132</sup> 10<sup>133</sup> 10<sup>134</sup> 10<sup>135</sup> 10<sup>136</sup> 10<sup>137</sup> 10<sup>138</sup> 10<sup>139</sup> 10<sup>140</sup> 10<sup>141</sup> 10<sup>142</sup> 10<sup>143</sup> 10<sup>144</sup> 10<sup>145</sup> 10<sup>146</sup> 10<sup>147</sup> 10<sup>148</sup> 10<sup>149</sup> 10<sup>150</sup> 10<sup>151</sup> 10<sup>152</sup> 10<sup>153</sup> 10<sup>154</sup> 10<sup>155</sup> 10<sup>156</sup> 10<sup>157</sup> 10<sup>158</sup> 10<sup>159</sup> 10<sup>160</sup> 10<sup>161</sup> 10<sup>162</sup> 10<sup>163</sup> 10<sup>164</sup> 10<sup>165</sup> 10<sup>166</sup> 10<sup>167</sup> 10<sup>168</sup> 10<sup>169</sup> 10<sup>170</sup> 10<sup>171</sup> 10<sup>172</sup> 10<sup>173</sup> 10<sup>174</sup> 10<sup>175</sup> 10<sup>176</sup> 10<sup>177</sup> 10<sup>178</sup> 10<sup>179</sup> 10<sup>180</sup> 10<sup>181</sup> 10<sup>182</sup> 10<sup>183</sup> 10<sup>184</sup> 10<sup>185</sup> 10<sup>186</sup> 10<sup>187</sup> 10<sup>188</sup> 10<sup>189</sup> 10<sup>190</sup> 10<sup>191</sup> 10<sup>192</sup> 10<sup>193</sup> 10<sup>194</sup> 10<sup>195</sup> 10<sup>196</sup> 10<sup>197</sup> 10<sup>198</sup> 10<sup>199</sup> 10<sup>200</sup> 10<sup>201</sup> 10<sup>202</sup> 10<sup>203</sup> 10<sup>204</sup> 10<sup>205</sup> 10<sup>206</sup> 10<sup>207</sup> 10<sup>208</sup> 10<sup>209</sup> 10<sup>210</sup> 10<sup>211</sup> 10<sup>212</sup> 10<sup>213</sup> 10<sup>214</sup> 10<sup>215</sup> 10<sup>216</sup> 10<sup>217</sup> 10<sup>218</sup> 10<sup>219</sup> 10<sup>220</sup> 10<sup>221</sup> 10<sup>222</sup> 10<sup>223</sup> 10<sup>224</sup> 10<sup>225</sup> 10<sup>226</sup> 10<sup>227</sup> 10<sup>228</sup> 10<sup>229</sup> 10<sup>230</sup> 10<sup>231</sup> 10<sup>232</sup> 10<sup>233</sup> 10<sup>234</sup> 10<sup>235</sup> 10<sup>236</sup> 10<sup>237</sup> 10<sup>238</sup> 10<sup>239</sup> 10<sup>240</sup> 10<sup>241</sup> 10<sup>242</sup> 10<sup>243</sup> 10<sup>244</sup> 10<sup>245</sup> 10<sup>246</sup> 10<sup>247</sup> 10<sup>248</sup> 10<sup>249</sup> 10<sup>250</sup> 10<sup>251</sup> 10<sup>252</sup> 10<sup>253</sup> 10<sup>254</sup> 10<sup>255</sup> 10<sup>256</sup> 10<sup>257</sup> 10<sup>258</sup> 10<sup>259</sup> 10<sup>260</sup> 10<sup>261</sup> 10<sup>262</sup> 10<sup>263</sup> 10<sup>264</sup> 10<sup>265</sup> 10<sup>266</sup> 10<sup>267</sup> 10<sup>268</sup> 10<sup>269</sup> 10<sup>270</sup> 10<sup>271</sup> 10<sup>272</sup> 10<sup>273</sup> 10<sup>274</sup> 10<sup>275</sup> 10<sup>276</sup> 10<sup>277</sup> 10<sup>278</sup> 10<sup>279</sup> 10<sup>280</sup> 10<sup>281</sup> 10<sup>282</sup> 10<sup>283</sup> 10<sup>284</sup> 10<sup>285</sup> 10<sup>286</sup> 10<sup>287</sup> 10<sup>288</sup> 10<sup>289</sup> 10<sup>290</sup> 10<sup>291</sup> 10<sup>292</sup> 10<sup>293</sup> 10<sup>294</sup> 10<sup>295</sup> 10<sup>296</sup> 10<sup>297</sup> 10<sup>298</sup> 10<sup>299</sup> 10<sup>300</sup> 10<sup>301</sup> 10<sup>302</sup> 10<sup>303</sup> 10<sup>304</sup> 10<sup>305</sup> 10<sup>306</sup> 10<sup>307</sup> 10<sup>308</sup> 10<sup>309</sup> 10<sup>310</sup> 10<sup>311</sup> 10<sup>312</sup> 10<sup>313</sup> 10<sup>314</sup> 10<sup>315</sup> 10<sup>316</sup> 10<sup>317</sup> 10<sup>318</sup> 10<sup>319</sup> 10<sup>320</sup> 10<sup>321</sup> 10<sup>322</sup> 10<sup>323</sup> 10<sup>324</sup> 10<sup>325</sup> 10<sup>326</sup> 10<sup>327</sup> 10<sup>328</sup> 10<sup>329</sup> 10<sup>330</sup> 10<sup>331</sup> 10<sup>332</sup> 10<sup>333</sup> 10<sup>334</sup> 10<sup>335</sup> 10<sup>336</sup> 10<sup>337</sup> 10<sup>338</sup> 10<sup>339</sup> 10<sup>340</sup> 10<sup>341</sup> 10<sup>342</sup> 10<sup>343</sup> 10<sup>344</sup> 10<sup>345</sup> 10<sup>346</sup> 10<sup>347</sup> 10<sup>348</sup> 10<sup>349</sup> 10<sup>350</sup> 10<sup>351</sup> 10<sup>352</sup> 10<sup>353</sup> 10<sup>354</sup> 10<sup>355</sup> 10<sup>356</sup> 10<sup>357</sup> 10<sup>358</sup> 10<sup>359</sup> 10<sup>360</sup> 10<sup>361</sup> 10<sup>362</sup> 10<sup>363</sup> 10<sup>364</sup> 10<sup>365</sup> 10<sup>366</sup> 10<sup>367</sup> 10<sup>368</sup> 10<sup>369</sup> 10<sup>370</sup> 10<sup>371</sup> 10<sup>372</sup> 10<sup>373</sup> 10<sup>374</sup> 10<sup>375</sup> 10<sup>376</sup> 10<sup>377</sup> 10<sup>378</sup> 10<sup>379</sup> 10<sup>380</sup> 10<sup>381</sup> 10<sup>382</sup> 10<sup>383</sup> 10<sup>384</sup> 10<sup>385</sup> 10<sup>386</sup> 10<sup>387</sup> 10<sup>388</sup> 10<sup>389</sup> 10<sup>390</sup> 10<sup>391</sup> 10<sup>392</sup> 10<sup>393</sup> 10<sup>394</sup> 10<sup>395</sup> 10<sup>396</sup> 10<sup>397</sup> 10<sup>398</sup> 10<sup>399</sup> 10<sup>400</sup> 10<sup>401</sup> 10<sup>402</sup> 10<sup>403</sup> 10<sup>404</sup> 10<sup>405</sup> 10<sup>406</sup> 10<sup>407</sup> 10<sup>408</sup> 10<sup>409</sup> 10<sup>410</sup> 10<sup>411</sup> 10<sup>412</sup> 10<sup>413</sup> 10<sup>414</sup> 10<sup>415</sup> 10<sup>416</sup> 10<sup>417</sup> 10<sup>418</sup> 10<sup>419</sup> 10<sup>420</sup> 10<sup>421</sup> 10<sup>422</sup> 10<sup>423</sup> 10<sup>424</sup> 10<sup>425</sup> 10<sup>426</sup> 10<sup>427</sup> 10<sup>428</sup> 10<sup>429</sup> 10<sup>430</sup> 10<sup>431</sup> 10<sup>432</sup> 10<sup>433</sup> 10<sup>434</sup> 10<sup>435</sup> 10<sup>436</sup> 10<sup>437</sup> 10<sup>438</sup> 10<sup>439</sup> 10<sup>440</sup> 10<sup>441</sup> 10<sup>442</sup> 10<sup>443</sup> 10<sup>444</sup> 10<sup>445</sup> 10<sup>446</sup> 10<sup>447</sup> 10<sup>448</sup> 10<sup>449</sup> 10<sup>450</sup> 10<sup>451</sup> 10<sup>452</sup> 10<sup>453</sup> 10<sup>454</sup> 10<sup>455</sup> 10<sup>456</sup> 10<sup>457</sup> 10<sup>458</sup> 10<sup>459</sup> 10<sup>460</sup> 10<sup>461</sup> 10<sup>462</sup> 10<sup>463</sup> 10<sup>464</sup> 10<sup>465</sup> 10<sup>466</sup> 10<sup>467</sup> 10<sup>468</sup> 10<sup>469</sup> 10<sup>470</sup> 10<sup>471</sup> 10<sup>472</sup> 10<sup>473</sup> 10<sup>474</sup> 10<sup>475</sup> 10<sup>476</sup> 10<sup>477</sup> 10<sup>478</sup> 10<sup>479</sup> 10<sup>480</sup> 10<sup>481</sup> 10<sup>482</sup> 10<sup>483</sup> 10<sup>484</sup> 10<sup>485</sup> 10<sup>486</sup> 10<sup>487</sup> 10<sup>488</sup> 10<sup>489</sup> 10<sup>490</sup> 10<sup>491</sup> 10<sup>492</sup> 10<sup>493</sup> 10<sup>494</sup> 10<sup>495</sup> 10<sup>496</sup> 10<sup>497</sup> 10<sup>498</sup> 10<sup>499</sup> 10<sup>500</sup> 10<sup>501</sup> 10<sup>502</sup> 10<sup>503</sup> 10<sup>504</sup> 10<sup>505</sup> 10<sup>506</sup> 10<sup>507</sup> 10<sup>508</sup> 10<sup>509</sup> 10<sup>510</sup> 10<sup>511</sup> 10<sup>512</sup> 10<sup>513</sup> 10<sup>514</sup> 10<sup>515</sup> 10<sup>516</sup> 10<sup>517</sup> 10<sup>518</sup> 10<sup>519</sup> 10<sup>520</sup> 10<sup>521</sup> 10<sup>522</sup> 10<sup>523</sup> 10<sup>524</sup> 10<sup>525</sup> 10<sup>526</sup> 10<sup>527</sup> 10<sup>528</sup> 10<sup>529</sup> 10<sup>530</sup> 10<sup>531</sup> 10<sup>532</sup> 10<sup>533</sup> 10<sup>534</sup> 10<sup>535</sup> 10<sup>536</sup> 10<sup>537</sup> 10<sup>538</sup> 10<sup>539</sup> 10<sup>540</sup> 10<sup>541</sup> 10<sup>542</sup> 10<sup>543</sup> 10<sup>544</sup> 10<sup>545</sup> 10<sup>546</sup> 10<sup>547</sup> 10<sup>548</sup> 10<sup>549</sup> 10<sup>550</sup> 10<sup>551</sup> 10<sup>552</sup> 10<sup>553</sup> 10<sup>554</sup> 10<sup>555</sup> 10<sup>556</sup> 10<sup>557</sup> 10<sup>558</sup> 10<sup>559</sup> 10<sup>560</sup> 10<sup>561</sup> 10<sup>562</sup> 10<sup>563</sup> 10<sup>564</sup> 10<sup>565</sup> 10<sup>566</sup> 10<sup>567</sup> 10<sup>568</sup> 10<sup>569</sup> 10<sup>570</sup> 10<sup>571</sup> 10<sup>572</sup> 10<sup>573</sup> 10<sup>574</sup> 10<sup>575</sup> 10<sup>576</sup> 10<sup>577</sup> 10<sup>578</sup> 10<sup>579</sup> 10<sup>580</sup> 10<sup>581</sup> 10<sup>582</sup> 10<sup>583</sup> 10<sup>584</sup> 10<sup>585</sup> 10<sup>586</sup> 10<sup>587</sup> 10<sup>588</sup> 10<sup>589</sup> 10<sup>590</sup> 10<sup>591</sup> 10<sup>592</sup> 10<sup>593</sup> 10<sup>594</sup> 10<sup>595</sup> 10<sup>596</sup> 10<sup>597</sup> 10<sup>598</sup> 10<sup>599</sup> 10<sup>600</sup> 10<sup>601</sup> 10<sup>602</sup> 10<sup>603</sup> 10<sup>604</sup> 10<sup>605</sup> 10<sup>606</sup> 10<sup>607</sup> 10<sup>608</sup> 10<sup>609</sup> 10<sup>610</sup> 10<sup>611</sup> 10<sup>612</sup> 10<sup>613</sup> 10<sup>614</sup> 10<sup>615</sup> 10<sup>616</sup> 10<sup>617</sup> 10<sup>618</sup> 10<sup>619</sup> 10<sup>620</sup> 10<sup>621</sup> 10<sup>622</sup> 10<sup>623</sup> 10<sup>624</sup> 10<sup>625</sup> 10<sup>626</sup> 10<sup>627</sup> 10<sup>628</sup> 10<sup>629</sup> 10<sup>630</sup> 10<sup>631</sup> 10<sup>632</sup> 10<sup>633</sup> 10<sup>634</sup> 10<sup>635</sup> 10<sup>636</sup> 10<sup>637</sup> 10<sup>638</sup> 10<sup>639</sup> 10<sup>640</sup> 10<sup>641</sup> 10<sup>642</sup> 10<sup>643</sup> 10<sup>644</sup> 10<sup>645</sup> 10<sup>646</sup> 10<sup>647</sup> 10<sup>648</sup> 10<sup>649</sup> 10<sup>650</sup> 10<sup>651</sup> 10<sup>652</sup> 10<sup>653</sup> 10<sup>654</sup> 10<sup>655</sup> 10<sup>656</sup> 10<sup>657</sup> 10<sup>658</sup> 10<sup>659</sup> 10<sup>660</sup> 10<sup>661</sup> 10<sup>662</sup> 10<sup>663</sup> 10<sup>664</sup> 10<sup>665</sup> 10<sup>666</sup> 10<sup>667</sup> 10<sup>668</sup> 10<sup>669</sup> 10<sup>670</sup> 10<sup>671</sup> 10<sup>672</sup> 10<sup>673</sup> 10<sup>674</sup> 10<sup>675</sup> 10<sup>676</sup> 10<sup>677</sup> 10<sup>678</sup> 10<sup>679</sup> 10<sup>680</sup> 10<sup>681</sup> 10<sup>682</sup> 10<sup>683</sup> 10<sup>684</sup> 10<sup>685</sup> 10<sup>686</sup> 10<sup>687</sup> 10<sup>688</sup> 10<sup>689</sup> 10<sup>690</sup> 10<sup>691</sup> 10<sup>692</sup> 10<sup>693</sup> 10<sup>694</sup> 10<sup>695</sup> 10<sup>696</sup> 10<sup>697</sup> 10<sup>698</sup> 10<sup>699</sup> 10<sup>700</sup> 10<sup>701</sup> 10<sup>702</sup> 10<sup>703</sup> 10<sup>704</sup> 10<sup>705</sup> 10<sup>706</sup> 10<sup>707</sup> 10<sup>708</sup> 10<sup>709</sup> 10<sup>710</sup> 10<sup>711</sup> 10<sup>712</sup> 10<sup>713</sup> 10<sup>714</sup> 10<sup>715</sup> 10<sup>716</sup> 10<sup>717</sup> 10<sup>718</sup> 10<sup>719</sup> 10<sup>720</sup> 10<sup>721</sup> 10<sup>722</sup> 10<sup>723</sup> 10<sup>724</sup> 10<sup>725</sup> 10<sup>726</sup> 10<sup>727</sup> 10<sup>728</sup> 10<sup>729</sup> 10<sup>730</sup> 10<sup>731</sup> 10<sup>732</sup> 10<sup>733</sup> 10<sup>734</sup> 10<sup>735</sup> 10<sup>736</sup> 10<sup>737</sup> 10<sup>738</sup> 10<sup>739</sup> 10<sup>740</sup> 10<sup>741</sup> 10<sup>742</sup> 10<sup>743</sup> 10<sup>744</sup> 10<sup>745</sup> 10<sup>746</sup> 10<sup>747</sup> 10<sup>748</sup> 10<sup>749</sup> 10<sup>750</sup> 10<sup>751</sup> 10<sup>752</sup> 10<sup>753</sup> 10<sup>754</sup> 10<sup>755</sup> 10<sup>756</sup> 10<sup>757</sup> 10<sup>758</sup> 10<sup>759</sup> 10<sup>760</sup> 10<sup>761</sup> 10<sup>762</sup> 10<sup>763</sup> 10<sup>764</sup> 10<sup>765</sup> 10<sup>766</sup> 10<sup>767</sup> 10<sup>768</sup> 10<sup>769</sup> 10<sup>770</sup> 10<sup>771</sup> 10<sup>772</sup> 10<sup>773</sup> 10<sup>774</sup> 10<sup>775</sup> 10<sup>776</sup> 10<sup>777</sup> 10<sup>778</sup> 10<sup>779</sup> 10<sup>780</sup> 10<sup>781</sup> 10<sup>782</sup> 10<sup>783</sup> 10<sup>784</sup> 10<sup>785</sup> 10<sup>786</sup> 10<sup>787</sup> 10<sup>788</sup> 10<sup>789</sup> 10<sup>790</sup> 10<sup>791</sup> 10<sup>792</sup> 10<sup>793</sup> 10<sup>794</sup> 10<sup>795</sup> 10<sup>796</sup> 10<sup>797</sup> 10<sup>798</sup> 10<sup>799</sup> 10<sup>800</sup> 10<sup>801</sup> 10<sup>802</sup> 10<sup>803</sup> 10<sup>804</sup> 10<sup>805</sup> 10<sup>806</sup> 10<sup>807</sup> 10<sup>808</sup> 10<sup>809</sup> 10<sup>810</sup> 10<sup>811</sup> 10<sup>812</sup> 10<sup>813</sup> 10<sup>814</sup> 10<sup>815</sup> 10<sup>816</sup> 10<sup>817</sup> 10<sup>818</sup> 10<sup>819</sup> 10<sup>820</sup> 10<sup>821</sup> 10<sup>822</sup> 10<sup>823</sup> 10<sup>824</sup> 10<sup>825</sup> 10<sup>826</sup> 10<sup>827</sup> 10<sup>828</sup> 10<sup>829</sup> 10<sup>830</sup> 10<sup>831</sup> 10<sup>832</sup> 10<sup>833</sup> 10<sup>834</sup> 10<sup>835</sup> 10<sup>836</sup> 10<sup>837</sup> 10<sup>838</sup> 10<sup>839</sup> 10<sup>840</sup> 10<sup>841</sup> 10<sup>842</sup> 10<sup>843</sup> 10<sup>844</sup> 10<sup>845</sup> 10<sup>846</sup> 10<sup>847</sup> 10<sup>848</sup> 10<sup>849</sup> 10<sup>850</sup> 10<sup>851</sup> 10<sup>852</sup> 10<sup>853</sup> 10<sup>854</sup> 10<sup>855</sup> 10<sup>856</sup> 10<sup>857</sup> 10<sup>858</sup> 10<sup>859</sup> 10<sup>860</sup> 10<sup>861</sup> 10<sup>862</sup> 10<sup>863</sup> 10<sup>864</sup> 10<sup>865</sup> 10<sup>866</sup> 10<sup>867</sup> 10<sup>868</sup> 10<sup>869</sup> 10<sup>870</sup> 10<sup>871</sup> 10<sup>872</sup> 10<sup>873</sup> 10<sup>874</sup> 10<sup>875</sup> 10<sup>876</sup> 10<sup>877</sup> 10<sup>878</sup> 10<sup>879</sup> 10<sup>880</sup> 10<sup>881</sup> 10<sup>882</sup> 10<sup>883</sup> 10<sup>884</sup> 10<sup>885</sup> 10<sup>886</sup> 10<sup>887</sup> 10<sup>888</sup> 10<sup>889</sup> 10<sup>890</sup> 10<sup>891</sup> 10<sup>892</sup> 10<sup>893</sup> 10<sup>894</sup> 10<sup>895</sup> 10<sup>896</sup> 10<sup>897</sup> 10<sup>898</sup> 10<sup>899</sup> 10<sup>900</sup> 10<sup>901</sup> 10<sup>902</sup> 10<sup>903</sup> 10<sup>904</sup> 10<sup>905</sup> 10<sup>906</sup> 10<sup>907</sup> 10<sup>908</sup> 10<sup>909</sup> 10<sup>910</sup> 10<sup>911</sup> 10<sup>912</sup> 10<sup>913</sup> 10<sup>914</sup> 10<sup>915</sup> 10<sup>916</sup> 10<sup>917</sup> 10<sup>918</sup> 10<sup>919</sup> 10<sup>920</sup> 10<sup>921</sup> 10<sup>922</sup> 10<sup>923</sup> 10<sup>924</sup> 10<sup>925</sup> 10<sup>926</sup> 10<sup>927</sup> 10<sup>928</sup> 10<sup>929</sup> 10<sup>930</sup> 10<sup>931</sup> 10<sup>932</sup> 10<sup>933</sup> 10<sup>934</sup> 10<sup>935</sup> 10<sup>936</sup> 10<sup>937</sup> 10<sup>938</sup> 10<sup>939</sup> 10<sup>940</sup> 10<sup>941</sup> 10<sup>942</sup> 10<sup>943</sup> 10<sup>944</sup> 10<sup>945</sup> 10<sup>946</sup> 10<sup>947</sup> 10<sup>948</sup> 10<sup>949</sup> 10<sup>950</sup> 10<sup>951</sup> 10<sup>952</sup> 10<sup>953</sup> 10<sup>954</sup> 10<sup>955</sup> 10<sup>956</sup> 10<sup>957</sup> 10<sup>958</sup> 10<sup>959</sup> 10<sup>960</sup> 10<sup>961</sup> 10<sup>962</sup> 10<sup>963</sup> 10<sup>964</sup> 10<sup>965</sup> 10<sup>966</sup> 10<sup>967</sup> 10<sup>968</sup> 10<sup>969</sup> 10<sup>970</sup> 10<sup>971</sup> 10<sup>972</sup> 10<sup>973</sup> 10<sup>974</sup> 10<sup>975</sup> 10<sup>976</sup> 10<sup>977</sup> 10<sup>978</sup> 10<sup>979</sup> 10<sup>980</sup> 10<sup>981</sup>

$\alpha$  (hp.cm<sup>-1</sup>)



0.94 2 3 4 5 6 7 8 9 10<sup>4</sup> 0.104 0.1220

2 3 4 5 6 7 8 9 10<sup>4</sup> 0.5437 0.5572

2 3 4 5 6 7 8 9 10<sup>4</sup> 2.0743 2.38

2 3 4 5 6 7 8 9 10<sup>4</sup> 3/34

De plus, sur la figure (III.8), nous donnons l'absorption supplémentaire  $|\alpha(\omega)_{\text{exp}} - \alpha(\omega)_{\text{th.}}| = f\left(\frac{\omega}{\omega_N}\right)$  correspondant au  $\text{CCl}_4$  et à l'hexane.

Les figures citées plus haut montrent que l'accord n'est pas bon; en effet, la théorie de l'effet inertiel prévoit un maximum d'absorption  $\alpha_{\text{MD}}$  se situant à la fréquence  $f_m$ ; or nous obtenons, pour chaque cas étudié, une bande d'absorption supplémentaire (dont l'importance a été évaluée au chap. II. par le rapport  $\alpha_{\text{ME}}/\alpha_{\text{MD}}$ ), dans laquelle la valeur maximale  $\alpha_{\text{ME}}$  de  $\alpha$  se situe à des fréquences  $f_M$  bien supérieures à  $f_m$ . Il semble toutefois que le retour à la transparence se fait à des fréquences peu différentes des fréquences  $f_{c2}$  correspondant aux spectres théoriques.

Pour étudier ce point plus quantitativement, il nous a paru intéressant de comparer, dans chaque cas, la valeur de la fréquence  $f'_{c2}$  déterminée expérimentalement à partir de  $\alpha_{\text{ME}}/2$ , à la fréquence  $f_{c2}$  calculée à partir de (307). Les résultats sont rassemblés dans le tableau (301).

Un premier examen des résultats montre que l'accord est bon pour les solutions de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  dans le  $\text{CCl}_4$ ; par contre, pour les solutions dans l'hexane, les fréquences  $f'_{c2}$  déduites des spectres réels diffèrent considérablement des fréquences  $f_{c2}$  prévues par la théorie de l'effet inertiel. De fait, les spectres expérimentaux montrent que le retour à la transparence dans le cas de l'hexane s'effectue beaucoup moins bien que dans le cas du  $\text{CCl}_4$ , avec un taux de décroissance de  $\alpha(\omega)$  plus faible; ce phénomène est d'autant plus accentué que la concentration  $x$  est plus petite, et la température plus élevée. L'augmentation de cet effet avec la dilution indique qu'il doit être lié au solvant; on peut, par exemple, penser à une absorption supplémentaire à laquelle contribueraient les moments induits dus à l'hexane.

Par ailleurs, comme on opère sur une même molécule polaire  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  (pour laquelle  $l \approx$  constante), le produit  $f_{c1}f_{c2}$  doit, d'après la relation (307), rester constant quels que soient le solvant et la concentration envisagés, pour une température donnée. Les fréquences critiques  $f_{c1}$  relatives à l'hexane sont plus élevées que celles correspondant au  $\text{CCl}_4$ , et on constate effectivement que les valeurs expérimentales  $f'_{c2}$  augmentent un peu quand on passe de l'hexane au  $\text{CCl}_4$ .

De même, pour chaque solvant, une augmentation de la

TABLEAU 301

COMPARAISON ENTRE PROFILS D'ABSORPTION THEORIQUES (EFFET INERTIEL PUR)  
ET EXPERIMENTAUX

Solvant →		Hexane		CCl <sub>4</sub>		
		25°C	40°C	10°C	25°C	40°C
x ↓	θ →					
	5%	f' <sub>c2</sub> (GHz)				2580
f <sub>c2</sub> (GHz)					2407	2156
f' <sub>c2</sub> /f <sub>c2</sub>					1,072	1,076
10%	f' <sub>c2</sub> (GHz)	2570	2350		2680	2460
	f <sub>c2</sub> (GHz)	1394	1209		2566	2331
	f' <sub>c2</sub> /f <sub>c2</sub>	1,84	1,94		1,04	1,05
20%	f <sub>c2</sub> (GHz)	2600	2408	3043	2725	2490
	f <sub>c2</sub> (GHz)	1457	1278	3149	2737	2373
	f' <sub>c2</sub> /f <sub>c2</sub>	1,78	1,88	0,96	0,99	1,05
50%	f' <sub>c2</sub> (GHz)	2660	2459		2730	2530
	f <sub>c2</sub> (GHz)	1609	1391		2757	2418
	f' <sub>c2</sub> /f <sub>c2</sub>	1,65	1,76		0,99	1,04



concentration, pour une température donnée, entraîne une légère diminution de  $f'_{c1}$  ; ceci est en accord avec l'augmentation de  $f'_{c2}$  avec  $x$ , constatée d'après les valeurs du tableau (301).

La relation (307) prévoit en outre une diminution de  $f'_{c2}$  lorsque, opérant sur un même liquide, on augmente la température, on remarque effectivement que l'évolution des valeurs de  $f'_{c2}$  se produit dans le sens prévu par la théorie.

### III.1.2.3. Conclusion

Les relations théoriques correspondant à un effet inertiel pur permettant d'interpréter la partie des spectres d'absorption située en fréquences hertziennes, ainsi que le retour à la transparence en I.R.L. Toutefois, les valeurs négatives trouvées pour  $C$  sont directement liées à l'absorption supplémentaire que nous observons dans nos diagrammes de Cole ( $\epsilon_{\infty} > \epsilon_{\infty D}$ ) et dans nos spectres  $\alpha = f(\omega/\omega_N)$ , pour un domaine de longueurs d'onde comprises entre 1mm et 100 $\mu$ .

Cet effet d'absorption supplémentaire ne s'explique pas par la théorie de l'effet inertiel pur, il nous reste donc à interpréter globalement l'absorption excédentaire et l'effet inertiel observés à l'aide d'une théorie plus générale.

### III.1.3. Essai d'interprétation de nos spectres par l'étude simplifiée du formalisme général de LEROY

#### III.1.3.1. Relations théoriques fondamentales

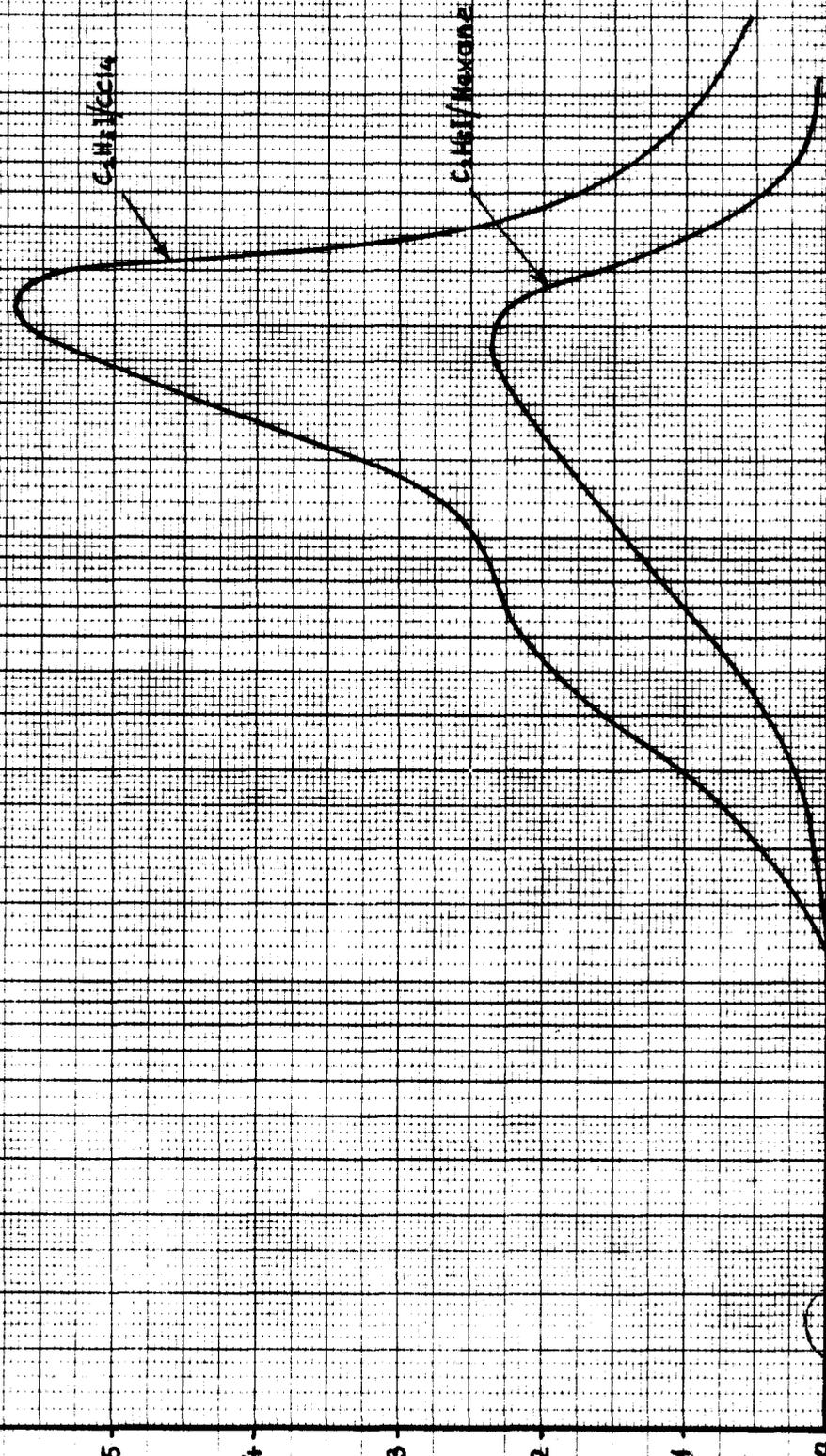
Nous nous proposons d'utiliser à cet effet l'étude simplifiée du formalisme général de LEROY effectuée par FAUQUEMBERGUE ( 18 ).

Cette étude, basée sur l'expression générale de  $\phi(t)$ :

$$\phi(t) = \exp \left[ - \frac{2kT}{T} \int_0^t (t-t') \psi(t') dt' \right] \quad (308)$$

10<sup>10</sup> 10<sup>9</sup> 10<sup>8</sup> 10<sup>7</sup> 10<sup>6</sup> 10<sup>5</sup> 10<sup>4</sup> 10<sup>3</sup> 10<sup>2</sup> 10<sup>1</sup> 10<sup>0</sup>

**Fig. 11.8** Courbe  $\alpha(\omega)_{\text{exp}} - \alpha(\omega)_{\text{th}} = \beta \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right)$   
 $C_2H_5/CCl_4$   
 $C_2H_5/Hexane$  } ( $x = 20\%$ ,  $\theta = 25^\circ C$ )



0,04 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,9 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 10<sup>1</sup> 10<sup>2</sup> 10<sup>3</sup> 10<sup>4</sup> 10<sup>5</sup> 10<sup>6</sup> 10<sup>7</sup> 10<sup>8</sup> 10<sup>9</sup> 10<sup>10</sup> 33

33  
 11.8  
 11.8

conduit à une expression plus facilement calculable de  $\log \phi(t)$  en adoptant pour la fonction  $\psi(t)$  une expression correspondant à un mouvement de "libration" amorti, dont la fréquence  $\omega_0$  correspond au maximum d'absorption  $\omega_M$ , et dans lequel la durée de vie moyenne de la libration est constante et égale à  $\tau_0$  (18,20).

On a alors :

$$\psi(t) = \int_0^{\infty} \delta(\omega - \omega_0) \times \cos(\omega_0 t) \times \exp^{-t/\tau_0} d\omega \quad (309)$$

On a vu au chapitre I que la forme simplifiée obtenue pour  $\log \phi(t)$  reposait sur l'hypothèse d'une fréquence de libration  $\omega_0$  unique, et de modes de libration de fréquences  $\omega$  infiniment proches de  $\omega_0$ .

Les expressions obtenues alors par FAUQUEMBERGUE pour  $\log \phi(t)$  et pour  $\alpha(\omega)$  dépendent de  $\omega_0$  et de  $n$  ( $n$  désignant le nombre de molécules de solvant les plus proches voisines de la molécule de soluté dans le modèle classique de cage). On remarque en particulier que, à partir des relations (176) et (177) données dans le chapitre I, on peut calculer  $\tau_{C1}$  et  $C$  en fonction de  $\omega_0$  et  $n$  :

$$\tau_{C1} = \sqrt{\frac{n}{\omega_m^2 - \omega_0^2}} \quad (310)$$

$$C = \frac{\omega_m^2 - 2\omega_0^2}{n\omega_m^2} \quad (311)$$

On peut alors en déduire l'évolution de la fonction  $\phi(t)$  aux temps longs, puisque, dans ce cas, on a :

$$\phi(t) = e^{-t/\tau_{C1}} \times e^C \quad (312)$$

Inversement, à l'aide des deux paramètres  $\tau_{C1}$  et  $C$ , que l'on peut obtenir expérimentalement, on peut calculer  $n$  et  $\omega_0$ . Il est intéressant de comparer la valeur théorique de  $\omega_0$  ainsi trouvée, à la valeur  $\omega_M$  expérimentale.

Dans le tableau (302), nous avons successivement calculé, pour chaque cas étudié, le paramètre  $a$  tel que :

$$a = \frac{\tau_2}{\tau_{C1}} = \left[ \frac{f_{C1}}{f_m} \right]^2 \quad (313)$$

le paramètre  $n$  à partir de :

$$\boxed{n = \frac{1}{2a-C}} \quad (314)$$

puis le rapport  $k$  donné par :

$$k = \frac{\omega_0}{\omega_m} = \sqrt{n - n^2 a} \quad (315)$$

enfin, nous avons mis en évidence l'écart entre théorie et expérience en évaluant le rapport  $\omega_0/\omega_M$ .

### III.1.3.2. Comparaison entre les valeurs théoriques $\omega_0$ et les valeurs $\omega_M$ . Influence de la température

Les résultats obtenus montrent tout d'abord que l'accord est mauvais pour tous les cas envisagés ; en effet, la fréquence moyenne de libration est très inférieure à  $f_M$ , l'écart étant plus marqué dans l'Hexane que dans le  $\text{CCl}_4$ , et augmentant pour les 2 solvants lorsque la température augmente.

Ce désaccord peut s'expliquer en partie par les raisons suivantes :

- la précision expérimentale avec laquelle on obtient  $C$  et  $f_{c1}$  est très insuffisante ; une faible erreur sur  $C$  et  $\tau_{c1}$  peut entraîner une erreur importante sur  $n$  et  $\omega_0$ .
- les hypothèses introduites par FAUQUEMBERGUE (pour justifier le calcul théorique de  $\omega_0$ ), sont nombreuses, et très simplificatrices. En effet, on admet que la fonction de distribution  $\alpha(\omega)$ , caractérisant les différents modes de libration est infiniment étroite et de la forme :

$$\rho(\omega) = \delta(\omega - \omega_0) \quad (316)$$

TABLEAU 302

EVOLUTION DES PARAMETRES  $a$ ,  $n$ ,  $\omega_0$  CARACTERISANT L'ABSORPTION EXCEDENTAIRE

Solvant $\longrightarrow$		Hexane		CCl <sub>4</sub>		
$x \downarrow$	$\theta \longrightarrow$	25°C	40°C	10°C	25°C	40°C
5%	a				0,0127	0,0168
	n				4,784	5,244
	$\omega_0/\omega_m$				2,121	2,180
	$\omega_0 \times 10^{-12} \text{ rd.s}^{-1}$				3,627	3,815
	$\omega_0/\omega_M$				0,374	0,408
10%	a	0,0380	0,0531		0,0111	0,0143
	n	4,85	4,76		5,336	5,995
	$\omega_0/\omega_m$	1,989	1,886		2,241	2,340
	$\omega_0 \times 10^{-12} \text{ rd.s}^{-1}$	3,397	3,301		3,832	4,095
	$\omega_0/\omega_M$	0,49	0,58		0,390	0,435
20%	a	0,0347	0,0480	0,0070	0,0098	0,0137
	n	5,36	5,58	6,632	6,676	6,614
	$\omega_0/\omega_m$	2,088	2,022	2,516	2,496	2,449
	$\omega_0 \times 10^{-12} \text{ rd.s}^{-1}$	3,567	3,538	4,189	4,263	4,285
	$\omega_0/\omega_M$	0,477	0,542	0,395	0,430	0,454
50%	a	0,0285	0,0401		0,0097	0,0132
	n	6,917	6,198		7,541	8,312
	$\omega_0/\omega_m$	2,356	2,223		2,644	2,720
	$\omega_0 \times 10^{-12} \text{ rd.s}^{-1}$	4,025	3,893		4,516	4,76
	$\omega_0/\omega_M$	0,470	0,538		0,454	0,502



Cette hypothèse, valable en première approximation dans le cas des cristaux plastiques, est contestable à l'état liquide, tout particulièrement dans notre cas, pour lequel nous trouvons des valeurs de  $n$  trop faibles, et des temps moyens  $\tau_0$  de libration trop grands.

Il semblerait donc que les temps réels  $\tau(\omega)$  caractérisant les différents modes de libration soient beaucoup plus petits, et dépendent de la fréquence du mode considéré ; une distribution plus large des fréquences de libration justifierait alors le choix d'une fonction  $\rho(\omega)$  plus complexe, mais qui s'approcherait sans doute plus de la réalité physique.

Si nous essayons maintenant de voir comment évolue l'importance de l'absorption excédentaire avec le solvant, la concentration et la température, nous constatons que les valeurs du paramètre varient dans le sens prévu par la théorie de Fauquembergue<sup>(18,20)</sup>.

Pour tous les cas étudiés, nous nous trouvons en effet dans le cas où les valeurs de  $a$ , déduites de l'expérience, restent très petites devant la quantité  $1/n$ , cette dernière étant déterminée à partir de la valeur expérimentale du paramètre  $C$  ; or, on sait que si  $a \ll 1/n$  et si  $\tau_2 \ll \tau_0$ ,  $\omega_0$  est maximum, ce qui correspond au cas d'une absorption excédentaire prépondérante. Nous constatons alors que, conformément à nos spectres expérimentaux, cette absorption excédentaire est plus importante pour le  $\text{CCl}_4$  que pour l'hexane ( $a_{\text{hexane}} > a_{\text{CCl}_4}$ ) ; de plus  $a$  décroît quand la concentration augmente, et croît avec la température ; l'absorption supplémentaire observée sera donc d'autant plus importante que la dilution sera plus grande, et la température plus faible.

Dans la théorie que nous envisageons,  $\omega_0$  est considéré comme correspondant à la fréquence du maximum de l'absorption excédentaire. Desplanques<sup>(22)</sup> met en évidence l'influence de la température  $T^\circ\text{K}$  en donnant pour  $\langle \omega_0^2 \rangle$  l'expression suivante :

$$\langle \omega_0^2 \rangle = kT \frac{1}{2} + \frac{4h \langle \cos \beta(0) \rangle}{1} \quad (317)$$

Dans cette expression,  $h$  caractérise le potentiel d'interaction entre une molécule polaire et une molécule de solvant non polaire, et décroît avec la température ; le second terme  $\frac{4h\langle\cos\beta(0)\rangle}{1}$  est de type libratoire, et a une importance prédominante, dans le cas d'une absorption excédentaire importante, par rapport au premier terme qui est de type rotationnel.

Nous remarquons que l'évolution des valeurs trouvées pour  $\omega_0$  dans le cas du  $\text{CCl}_4$  n'est pas conforme à la décroissance de la fréquence de libration, prévue par la relation (317), lorsque  $T$  augmente ; l'évolution semble plus correcte dans le cas de l'hexane ; rappelons enfin que par contre nous avons effectivement trouvé, pour chaque solvant des valeurs expérimentales  $\omega_M$  variant conformément à la théorie (tableau 208)

### III.1.3.3. Conclusion

La théorie simplifiée de Fauquembergue ne permet pas d'obtenir un accord quantitatif entre les profils théoriques et les profils expérimentaux correspondant aux cas étudiés dans ce travail.

Nous nous proposons donc d'appliquer à nos résultats la théorie plus générale introduite par Desplanques<sup>(1,26,27)</sup> qui fait intervenir la fonction mémoire, dans la détermination des fonctions de corrélation orientationnelles.

### III.1.4. Utilisation de la fonction mémoire dans l'interprétation des spectres d'absorption dipolaire

#### III.1.4.1. Evolution du couple $\vec{N}$ et de sa dérivée temporelle $\dot{\vec{N}}$

Nous avons rappelé, dans le chapitre I., comment cette théorie permettait le calcul de  $\phi(t)$ , donc du spectre  $\alpha(\omega)$ , à partir du moment  $\vec{N}$  des forces agissant sur la molécule polaire ; et de sa dérivée  $\dot{\vec{N}}$ . Il est également possible (et c'est ce que nous faisons par la suite), d'utiliser comme données fondamentales les grandeurs  $\vec{N}$  et  $K$ , dont nous rappelons les expressions :

$$\vec{N} = \vec{\omega} l \quad (318)$$

$$K = \frac{1}{2} \left[ \frac{\langle \dot{N}^2 \rangle}{\langle N^2 \rangle^2} l^2 \omega_m^2 - 1 \right] \quad (319)$$

Dans ces relations,  $\vec{\omega}$  représente le vecteur dérivé du vecteur rotation global  $\vec{\omega}$  de la molécule ; K est un nombre sans dimensions, caractérisant le "désordre" de la structure étudiée ; il est relié à la fonction mémoire  $k(t)$  par la relation <sup>(27)</sup> :

$$k(t) = \exp(-K \omega_0^2 t^2) \quad (320)$$

à titre d'exemple, précisons que  $K=0$  dans le cas d'une libration monochromatique à l'intérieur d'un solide cristallin.

Inversement, à partir d'un spectre expérimental, il est possible de trouver les valeurs de  $\vec{N}$  et de K correspondant à la solution étudiée ; cette détermination s'effectue en utilisant les deux grandeurs caractéristiques  $\alpha_{ME}/\alpha_{MD}$  et  $\omega_m \tau_{c1}$  du spectre d'absorption, et à l'aide de l'abaque donné (fig.III.8.).

Nous donnons dans le tableau (303) les valeurs de N et K, déterminées graphiquement à partir de l'abaque représenté sur la figure III.9.

Les résultats obtenus montrent que, à concentration et à température égales, le couple N est plus élevé dans le  $CCl_4$  que dans l'hexane ; de plus, quelle que soit la concentration, et pour chacun des solvants, N augmente lorsque la température diminue. Cet accroissement du couple, lorsque la température décroît, semble lié à l'augmentation des interactions moléculaires ; en effet, en considérant qu'il se produit alors dans la structure un phénomène de "contraction", les molécules de solvant sont de ce fait plus proches de la molécule polaire, et les interactions peuvent être plus fortes.

L'évolution de  $\vec{N}$  est traduite par celle du facteur K ; on voit que les variations du couple sont relativement plus élevées en haute température qu'en basse température, ce qui semble normal compte

TABLEAU 303

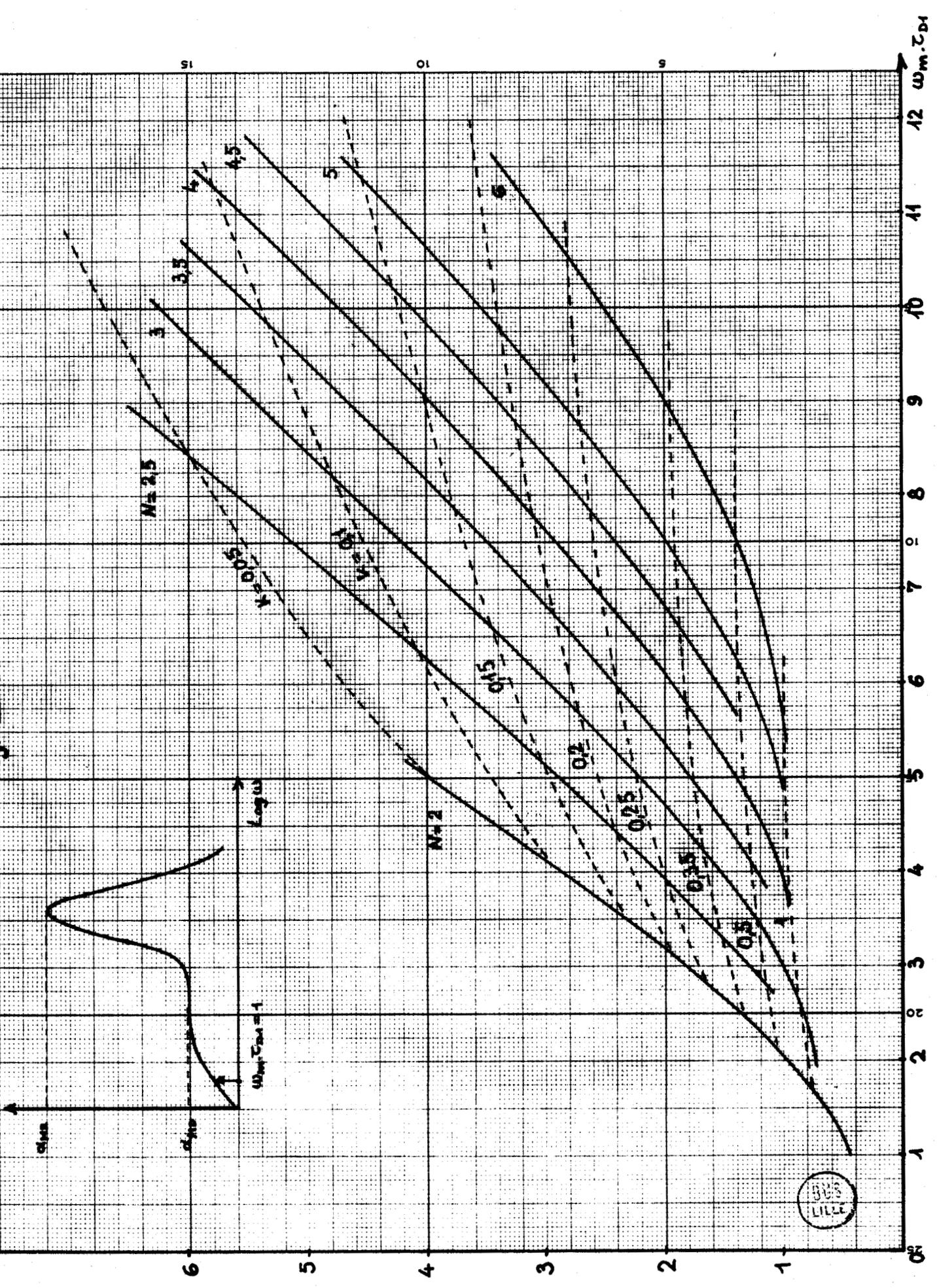
EVOLUTION DE  $\vec{N}$  ET DE K.

Solvant $\longrightarrow$		Hexane		CCl <sub>4</sub>		
x ↓	$\theta \rightarrow$	25°C	40°C	10°C	25°C	40°C
		5 %	$\omega_{mTD1}$			
$\alpha_{ME}/\alpha_{MD}$					5,6	4,65
K					0,07	0,095
N					2,75	2,7
10 %	$\omega_{mTD1}$	4,90	4,33		9,45	8,38
	$\alpha_{ME}/\alpha_{MD}$	1,78	1,70		4,61	4,08
	K	0,35	0,37		0,13	0,145
	N	3,75	3,65		3,9	3,75
20 %	$\omega_{mTD1}$	5,25	4,58	10,78	9,34	8,198
	$\alpha_{ME}/\alpha_{MD}$	1,625	1,374	3,69	3,07	2,54
	K	0,42	0,48	0,194	0,228	0,27
	N	4,3	4,15	5,45	5,14	4,90
50 %	$\omega_{mTD1}$	5,86	5,077		9,44	8,46
	$\alpha_{ME}/\alpha_{MD}$	1,59	1,367		2,91	2,39
	K	0,46	0,49		0,24	0,29
	N	4,45	4,38		5,45	5,38



500  
K  
M.D.

Fig. III.9.



15

10

9

12  $W_m.LD_4$   
11  
10  
9  
8  
7  
6  
5  
4  
3  
2  
1  
0  
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

500  
K  
M.D.

tenu de l'augmentation du nombre de chocs avec la température. Par ailleurs, on constate que  $K$  est plus élevé dans un solvant peu ordonné tel que l'hexane, ce qui semble également plausible.

Les résultats obtenus sont donc satisfaisants, et on peut maintenant tenter d'effectuer une comparaison entre le spectre théorique et le spectre expérimental correspondant à un cas donné.

#### III.1.4.2. Comparaison entre les spectres calculés et les spectres expérimentaux

Nous présentons (fig.III.10.) le profil d'absorption théorique  $\alpha(\omega)$  (calculé en utilisant la fonction mémoire) et le spectre expérimental correspondant dans le cas d'une solution  $C_2H_5I/CCl_4$  ( $x=20\%$ ,  $\theta=25^\circ C$ ).

On peut faire les remarques suivantes :

- les spectres (théorique et expérimental) présentent des caractéristiques voisines ; en particulier, l'accord entre les valeurs théorique et expérimentale de  $f_M$  est excellent.
- la différence  $(\alpha_{ME})_{\text{expérimental}} - (\alpha_{ME})_{\text{théorique}}$  correspond à l'absorption induite.
- la courbe expérimentale est sensiblement plus large que le spectre théorique ; cet élargissement semble devoir être attribué à l'absorption induite due au solvant.

#### Conclusion

Les résultats obtenus en absorption dipolaire peuvent être interprétés d'une façon semi-quantitative par la théorie de DESPLANQUES qui, donnant des résultats cohérents pour  $N$  et  $N_s$ , nous permet la confrontation la plus exacte entre profils d'absorption théoriques et expérimentaux.

#### III.2. COMPARAISON AVEC LES RESULTATS OBTENUS A PARTIR DES SPECTRES DE DIFFUSION RAMAN

Les spectres d'absorption dipolaire permettent la détermination du temps de corrélation  $\tau_1$ , caractéristique de la fonction de corrélation  $\phi(t)$  du moment dipolaire  $\vec{\mu}(t)$ , telle que :

$\Delta\alpha_{\text{exp}}$

Fig. III.40 Comparaison des spectres d'absorption :

— Théorique (utilisation de la fonction mémoire)

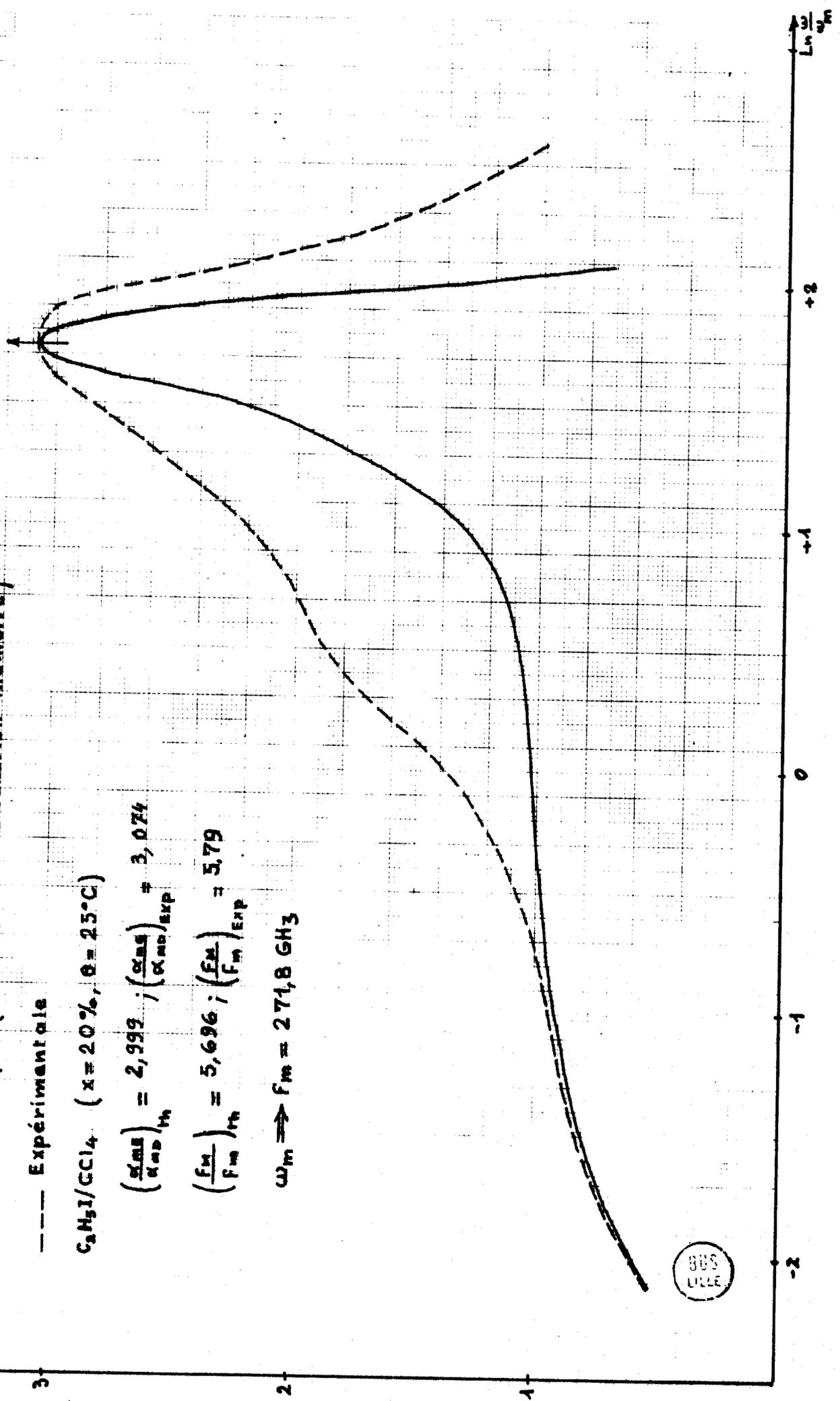
--- Expérimentale

$\text{C}_2\text{H}_2\text{I}/\text{CCl}_4$  ( $x = 20\%$ ,  $\theta = 25^\circ\text{C}$ )

$$\left(\frac{\alpha_{\text{ms}}}{\alpha_{\text{nd}}}\right)_{\text{th}} = 2,999 ; \left(\frac{\alpha_{\text{ms}}}{\alpha_{\text{nd}}}\right)_{\text{exp}} = 3,074$$

$$\left(\frac{f_m}{F_m}\right)_{\text{th}} = 5,696 ; \left(\frac{f_m}{F_m}\right)_{\text{exp}} = 5,79$$

$$\omega_m \Rightarrow f_m = 271,8 \text{ GHz}$$



$$\phi(t) = \langle \cos \beta(t) \rangle = \langle \vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t) \rangle \quad (321)$$

En spectroscopie de diffusion Raman, on peut déterminer le temps de corrélation  $\tau_{1R}$  caractérisant la décroissance de la fonction  $\phi_R(t)$  donnée par la relation suivante :

$$\phi_R(t) = \frac{3}{2} \left[ \langle \cos^2 \beta(t) \rangle - \frac{1}{3} \right] \quad (322)$$

Dans ce qui suit, nous comparerons tout d'abord les temps de corrélation  $\tau_1$  et  $\tau_{1R}$  obtenus par les deux méthodes, puis les fonctions orientationnelles  $\phi$ ,  $\phi_R$  expérimentale et  $\phi_R$  calculée à partir de  $\phi$  par la théorie de l'information.

Cette comparaison doit nous permettre d'obtenir des renseignements plus complets sur la nature des mouvements moléculaires dans les différents cas envisagés.

### III.2.1. Comparaison des temps de corrélation $\tau_1$ et $\tau_{1R}$

Le rapport entre les 2 temps de corrélation 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 ( $\omega_m \tau_2 \ll 1$ ), on peut montrer<sup>(29)</sup> que  $\phi_R(t)$  est donné par la relation :

$$\begin{aligned} \phi_R(t) &= \exp(-3\omega_m^2 \tau_2 t) \\ &= \exp\left(-\frac{3}{\tau_1} t\right) \end{aligned} \quad (323)$$

A partir de la théorie des cumulants, Leroy montre<sup>(10)</sup> que, dans le cas d'une modulation rapide, la fonction  $\phi(t)$  s'exprime par :

$$\begin{aligned}\phi(t) &= \exp(-\omega_m^2 \tau_2 t) \\ &= \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)\end{aligned}$$

(324)

Dans ce cas limite, on peut considérer que  $\phi_R(t)$  est de la forme :

$$\phi_R(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_{1R}}\right)$$

(325)

En comparant les relations (323) et (325), on voit que le rapport  $\tau_1/\tau_{1R}$  est égal à 3. La relaxation orientationnelle de la molécule se fait alors par des mouvements angulaires successifs de faible amplitude ( $\Delta\beta \rightarrow 0$ ).

Dans le cas limite opposé où les mouvements orientationnels se font par bonds de très grande amplitude ( $\Delta\beta$  de l'ordre de  $\pi/2$ ), les temps  $\tau_1$  et  $\tau_{1R}$  caractérisant la décroissance de  $\phi$  et  $\phi_R$  se confondent, et deviennent égaux à l'intervalle de temps séparant 2 "bonds", on a alors  $\tau_1/\tau_{1R} = 1$ .

Les valeurs du rapport  $\tau_1/\tau_{1R}$  permettent donc d'obtenir l'amplitude des variations d'orientation successives de la molécule au sein du liquide. Litovitz<sup>(43,44)</sup>, à partir d'un modèle plus précis, a établi une correspondance entre  $\Delta\beta$  et  $\tau_1/\tau_{1R}$ ; quelques exemples sont donnés dans le tableau (305)

TABLEAU 305

$\tau_1/\tau_{1R}$	3	2,8	2,5	2,2	1
$\Delta\beta$	0°	5°	17°	40°	90°

Il nous a donc paru intéressant d'évaluer le rapport  $\tau_1/\tau_{1R}$  pour les solutions étudiées en absorption dipolaire et en spectroscopie Raman. Les mesures ont toutes été effectuées à la température de 25°C, pour des solvants et des concentrations différents. Les résultats sont rassemblés dans le tableau (304).

EVOLUTION DU RAPPORT  $\tau_1/\tau_{1R}$ 

Solvant		Corps pur	CCl <sub>4</sub>	Hexane
θ		25°C	25°C	25°C
x	$\tau_1 \times 10^{+12}$ s	<b>6,8</b>		
	$\tau_{1R} \times 10^{+12}$ s	2,5		
	$\tau_1/\tau_{1R}$	<b>2,7</b>		
5%	$\tau_1 \times 10^{+12}$ s		5,18	
	$\tau_{1R} \times 10^{+12}$ s		2,4	
	$\tau_1/\tau_{1R}$		2,16	
10%	$\tau_1 \times 10^{+12}$ s		5,52	
	$\tau_{1R} \times 10^{+12}$ s		2,9	
	$\tau_1/\tau_{1R}$		1,91	
20%	$\tau_1 \times 10^{+12}$ s		5,88	3,138
	$\tau_{1R} \times 10^{+12}$ s		2,6	1,32
	$\tau_1/\tau_{1R}$		2,26	2,37
50%	$\tau_1 \times 10^{+12}$ s		5,92	
	$\tau_{1R} \times 10^{+12}$ s		2,35	
	$\tau_1/\tau_{1R}$		2,52	



Compte-tenu de l'imprécision sur les valeurs de  $\tau_1$  et de  $\tau_{1R}$ , on peut simplement constater que, pour tous les cas étudiés, la valeur du rapport  $\tau_1/\tau_{1R}$  reste comprise entre 2 et 3. Il semble que le mouvement orientationnel des molécules possède des caractéristiques voisines d'un processus de modulation rapide, et l'angle  $\Delta\beta$  caractérisant l'amplitude du changement d'orientation dans la substance doit être de l'ordre de  $20^\circ$ .

### III.2.2. Comparaison des fonctions orientationnelles

Afin de comparer directement les fonctions  $\phi(t)$  déduites des spectres d'absorption dipolaire aux fonctions  $\phi_R$  correspondantes, calculées à partir des spectres de diffusion RAMAN, nous représentons fig.(III.11.) et fig.(III.12) l'évolution temporelle de  $\phi(t)$  et de  $\phi_R(t)$  pour une solution  $C_2H_5I - CCl_4$  et pour une solution  $C_2H_5I - Hexane$ .

Dans chaque cas, l'évolution temporelle de  $\phi_R$  est analogue à celle de  $\phi$ , (comme nous l'avons observé dans une première étude qualitative des trois fonctions  $\phi_R$  représentées fig.(II.18)). Toutefois, nous observons que  $\phi_R(t)$  décroît beaucoup plus vite que  $\phi(t)$ . Nous nous proposons donc maintenant d'exploiter plus complètement les informations apportées par la connaissance simultanée de  $\phi(t)$  et de  $\phi_R(t)$ .

#### III.2.2.1. Evaluation de l'évolution temporelle de $\phi(t)$

Le mouvement orientationnel de la molécule étant caractérisé par les angles  $\beta(t)$  et  $\varphi(t)$  (fig.III.13), on considère la fonction  $P(\beta, \varphi, t)$  telle que  $P(\beta, \varphi, t)d\Omega$  représente la probabilité pour que  $\vec{u}(t)$  soit orienté dans un angle solide  $d\Omega$

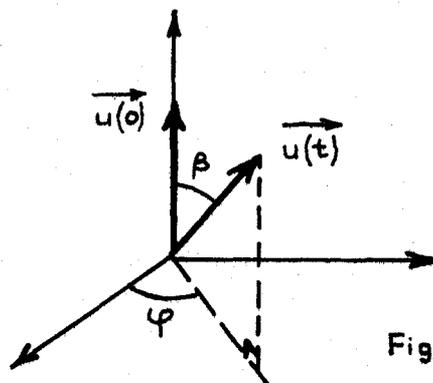


Fig.III.13

Aucune détermination précise et quantitative de  $P(\beta, \varphi, t)$  ne peut être faite ; on peut toutefois, dans une première étape, évaluer l'écart quadratique moyen de la fonction  $[\cos\beta(t)]$ , défini par :

$$\Delta a^2 = \langle \cos^2 \beta(t) \rangle - \langle \cos \beta(t) \rangle^2 = \frac{2}{3} \phi_R + \frac{1}{3} \phi^2 \quad (326)$$

$\Delta a^2$  mesure l'incertitude sur la connaissance de  $\beta(t)$ . Nous donnons, sur les fig.(III.14) et (III.15) l'évolution temporelle de  $\Delta a^2$ , déduite des courbes  $\phi_R$  et  $\phi$  expérimentales, pour une solution de  $C_2H_5I$  dans le  $CCl_4$  et dans l'hexane. Dans chaque cas, nous reportons également les valeurs de  $\Delta a^2$ , calculées à partir de  $\phi$ , en supposant un mouvement de diffusion rotationnelle (cas où l'on a  $\phi_R = \phi^3$ ).

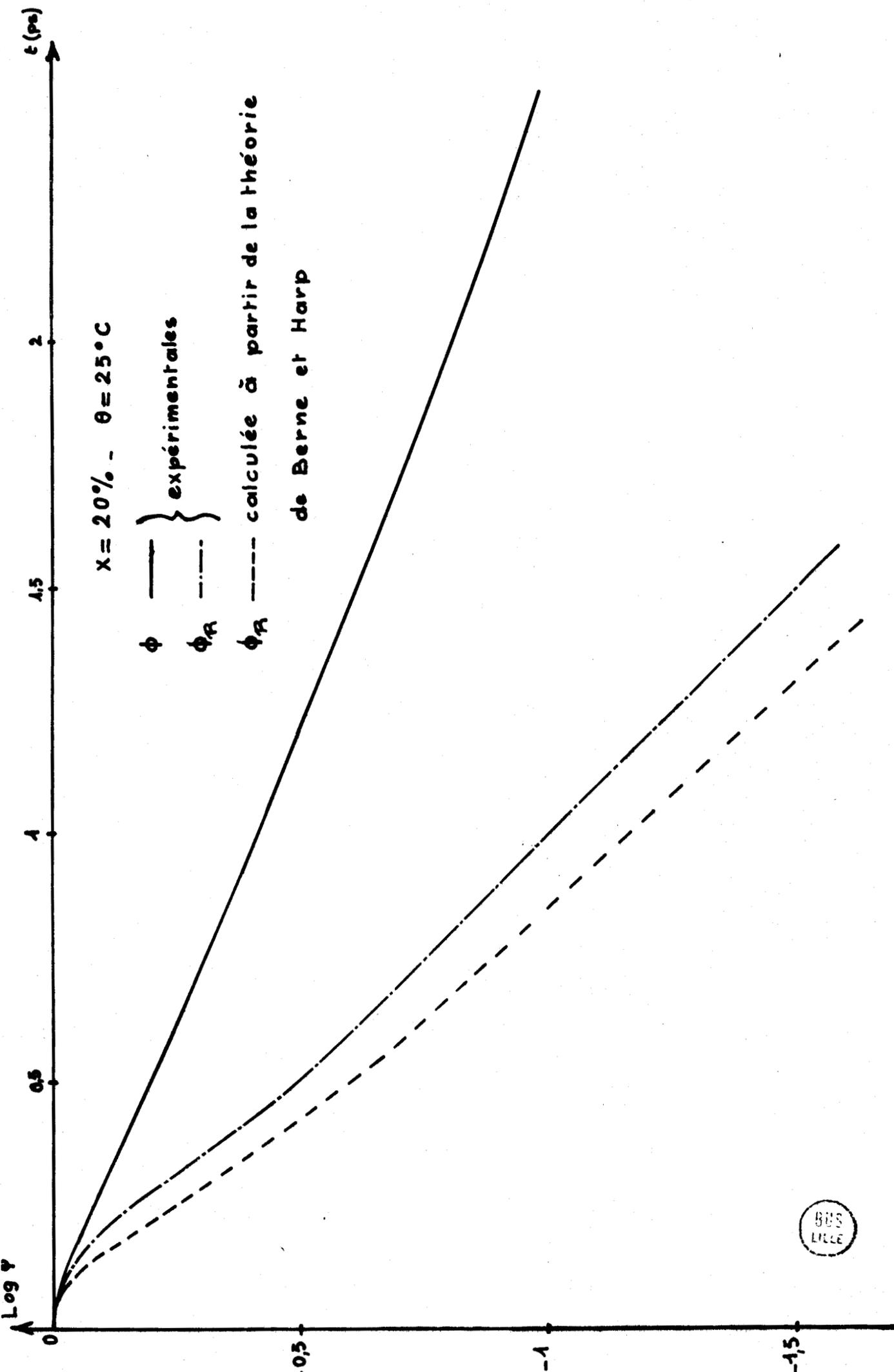


Fig. III.11.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}/\text{Hexane}$  - Fonctions de corrélation orientacionnelles  $\phi$  et  $\phi_R$





D'après (326), la valeur de  $\Delta a^2$  doit rester comprise entre 0 (cas où l'angle  $\beta$  est parfaitement connu), et sa valeur maximale  $1/3$ , qui correspond à un "désordre" complet et à une distribution uniforme de  $\beta$ . Il apparaît, dans les cas considérés et pour les temps courts, que  $\Delta a^2$  est plus élevé et augmente plus rapidement dans l'hexane ; ceci semble en accord avec l'évolution du facteur  $K$  (Eq. 303) dans ce domaine de fréquences.

Par ailleurs, dans le cas de l'hexane, la courbe expérimentale est assez proche de celle correspondant à un mouvement de diffusion rotationnelle, ce qui semble confirmer la remarque déjà faite (paragraphe III.2.1.), à savoir que le mécanisme d'orientation des molécules dans le système étudié semble être régi par un processus de modulation rapide.

Dans le cas du C.C.1<sub>4</sub>, l'écart avec la courbe correspondant à la diffusion rotationnelle est plus grand ; ceci peut être expliqué en se rappelant que dans ce dernier cas le phénomène de libration est plus important.

III.2.2.2. Utilisation de la théorie de BERNE et HARP pour le calcul de  $\phi_R$  à partir de  $\phi$

Dans une deuxième étape, on peut supposer à priori que  $P(\beta, \varphi, t)$  possède plusieurs propriétés caractéristiques, et en vérifier la validité sur les fonctions  $\phi$  et  $\phi_R$  obtenues.

HARP<sup>(45)</sup> admet que  $P(\beta, \varphi, t)$  possède la propriété fondamentale suivante :

$$S[P(\beta, \varphi, t)] = - \int P(\beta, \varphi, t) \text{Log} [P(\beta, \varphi, t)] d\Omega \quad (327)$$

est maximum

Cette propriété est relative à "l'entropie d'information" des degrés de liberté orientationnels du système étudié ; qu'on suppose maximale à tout instant  $t$ . Cette hypothèse peut être envisagée en phase liquide, où il est plausible que le "désordre est maximal" dans le système, l'ordre existant à l'instant  $t=0$ .

La fonction  $\phi$ , compte tenu de la définition de  $P(\beta, \varphi, t)$  peut s'écrire :

$$\phi = \int [P(\beta, \varphi, t)] \cos\beta(t) d\Omega \quad (328)$$

HARP<sup>(45)</sup>, utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange notés  $\alpha_L$  et  $\delta$ , obtient la relation :

$$P(\beta, \varphi, t) = e^{\alpha_L + \delta \cos \beta} \quad (329)$$

qui lui permet de déterminer  $\phi$  et  $\phi_R$  en fonction de  $\delta(t)$ ; il obtient :

$$\phi = -\frac{1}{\delta(t)} + \coth \delta(t) \quad (330)$$

et

$$\phi_R = 1 + \frac{3}{\delta(t)} \left[ \frac{1}{\delta(t)} - \coth \delta(t) \right] \quad (331)$$

Ces relations (330) et (331) permettent le calcul de  $\phi_R$  (théorique) à partir de  $\phi$  (expérimental). Les figures (III.11.) et (III.12.) permettent ainsi de comparer la fonction  $\phi_R$  expérimentale à la fonction  $\phi_R$  théorique calculée à partir de la théorie de BERNE et HARP.

L'accord n'est pas très bon ; si, qualitativement, il existe une similitude entre la fonction  $\phi_R$  expérimentale et la fonction  $\phi_R$  calculée, l'accord quantitatif n'est pas satisfaisant. On en conclue donc que l'hypothèse de BERNE et HARP concernant l'entropie maximale n'est pas entièrement satisfaite dans les cas que nous avons étudiés.

Nous ne pouvons donc pas connaître de façon exacte l'évolution de la fonction de distribution  $P(\beta, \varphi, t)$  en fonction du temps pour les solutions étudiées.

Fig. III 44. Evolution de l'écart quadratique moyen de  $\cos[\theta(t)]$  en fonction de  $t$

$C_2H_2/CCl_4$  (20%,  $\theta = 25^\circ C$ )

$$\langle \cos^2 \theta \rangle - (\langle \cos \theta \rangle)^2 = \Delta \sigma^2$$

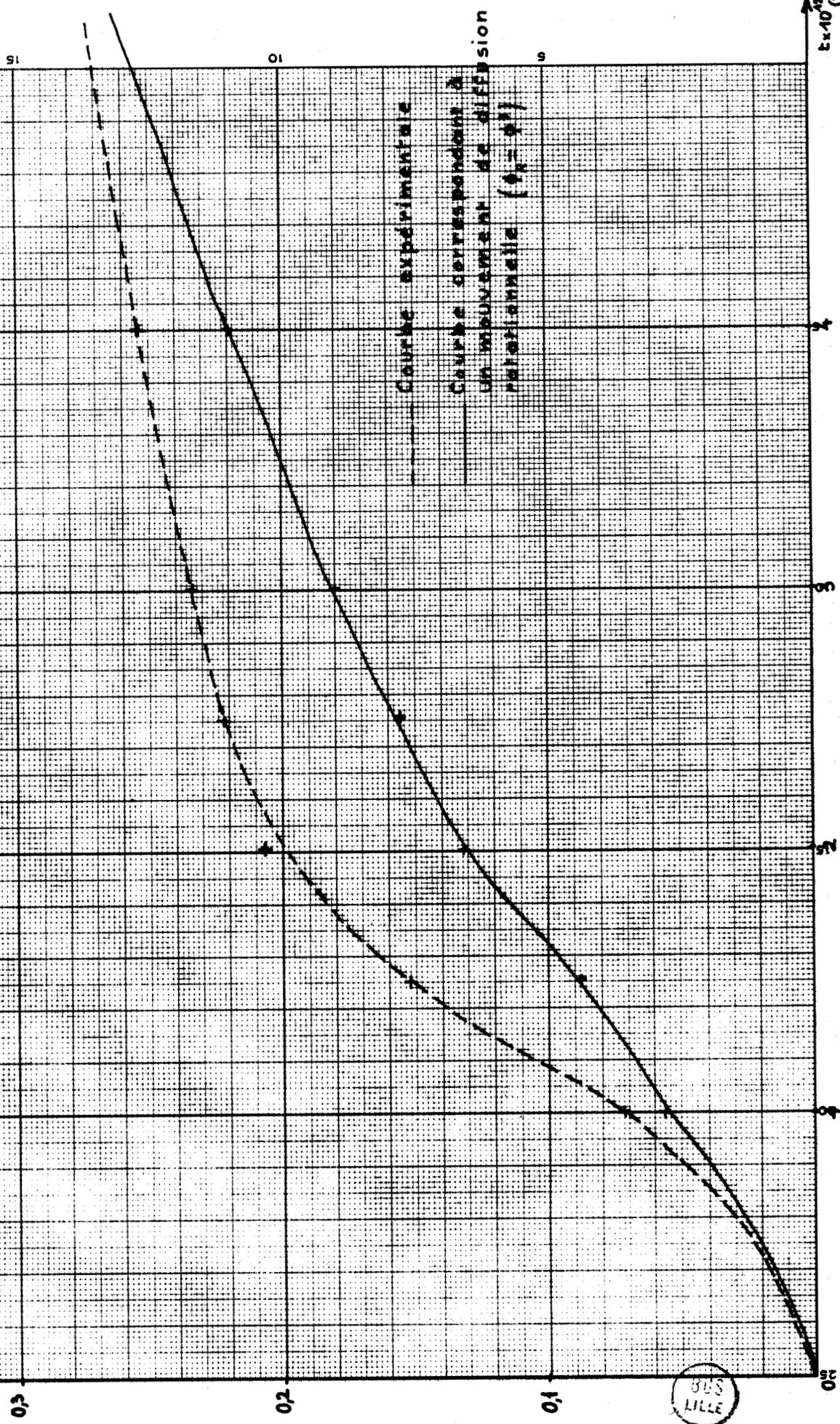
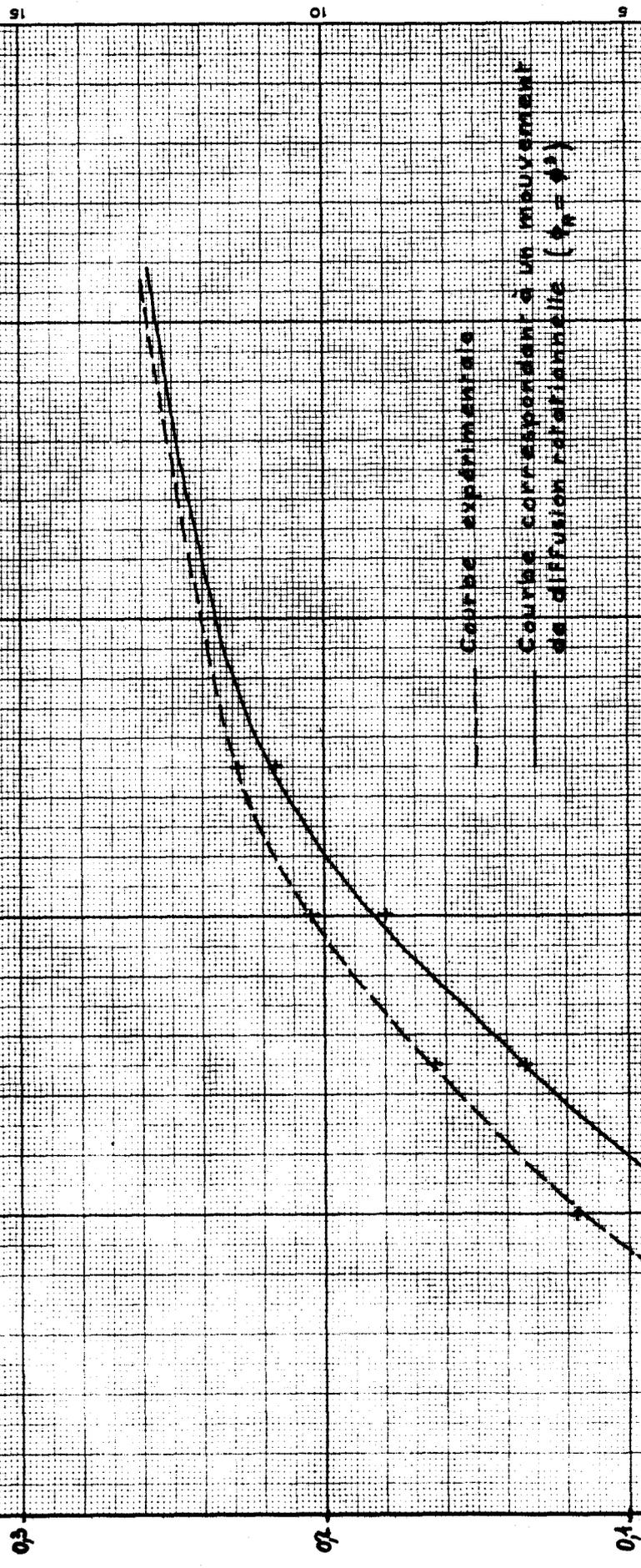


Fig. 30.15. Evolution de l'écart quadratique moyen de  $\cos(\theta)$  en fonction de  $t$

$C_6H_6$  / Hexane ( $x = 20\%$ ,  $\theta = 25^\circ C$ )

$$\Delta(\cos^2 \theta) - ((\cos \theta)^2) = D \Delta t$$



— Courbe expérimentale

- - - Courbe correspondant à un mouvement de diffusion normale ( $\theta = \theta^2$ )



## CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce chapitre, nous nous sommes tout d'abord efforcés d'interpréter l'allure générale et l'évolution des spectres observés en absorption dipolaire. Nous avons successivement justifié la partie "Debye" de ces spectres et le retour à la transparence. Toutefois, seule l'utilisation de la fonction mémoire nous a permis une interprétation semi-quantitative de nos spectres, en y justifiant l'absorption excédentaire.

Deux effets, cependant, ont été mis en évidence, et restent à approfondir pour la molécule  $C_2H_5I$  :

- la non validité de la fonction de distribution des fréquences de rotation - libration (étude simplifiée du formalisme général de Leroy).
- la contribution relativement importante des moments induits apparaissant dans l'évolution de  $N$  et de l'absorption dipolaire en fonction de  $x$ , ainsi que dans l'élargissement de nos spectres, par rapport aux spectres théoriques.

Par ailleurs, après avoir tenu compte d'un phénomène de relaxation vibrationnelle dans les spectres de diffusion RAMAN, nous avons pu comparer les informations apportées par les spectres d'absorption et de diffusion et nous en avons déduit que le mécanisme d'orientation des molécules peut, en première approximation, être décrit par un processus de modulation rapide.

## Introduction

Le travail que nous nous sommes fixé a nécessité l'utilisation d'un appareillage permettant la détermination de la permittivité statique et du coefficient d'absorption présenté dans la gamme de fréquences (1MHz-6000GHz) par des molécules polaires en phase liquide prises à différentes températures.

Les techniques de mesures existant, dans notre laboratoire ont été conçues pour déterminer dans tout le spectre, soit les grandeurs  $\alpha, \beta$  (caractérisant la constante de propagation  $\gamma^*$  de l'onde E.M.G.), soit l'ensemble équivalent  $\epsilon', \epsilon''$ , pour différentes températures.

Aussi, dans ce chapitre, nous nous proposons en premier lieu de rappeler brièvement la méthode de mesure de la permittivité relative statique  $\epsilon_0$ . En second lieu, nous décrivons les différentes méthodes de mesure de la permittivité  $\epsilon^*$  et de l'absorption  $\alpha$  utilisées en gamme hertzienne, ultra-hertzienne et infra-rouge lointain ; nous apprécions dans chaque cas la validité de la méthode employée, compte tenu de paramètres envisagés dans notre travail.

Enfin, compte tenu de l'ensemble des techniques expérimentales utilisées en absorption dipolaire et en spectroscopie RAMAN, nous donnons quelques conclusions concernant la comparaison de ces techniques et leurs valabilités respectives suivant les conditions expérimentales envisagées.

#### IV.1. MESURE DE LA PERMITTIVITE RELATIVE STATIQUE

##### IV.1.1. Principe de la mesure

On mesure la capacité d'un condensateur constitué par une cellule de mesure dans laquelle on introduit le liquide à étudier. Lorsque la cellule est vide, on mesure la capacité :

$$C_v = C_a + C_r \quad (401)$$

( $C_a$  est la capacité active de la cellule de mesure, et  $C_r$  représente la capacité parasite résiduelle des transitions qui permettent de relier le condensateur à l'appareil de mesure.

L'introduction d'un solvant dans la cellule permet de mesurer la capacité :

$$C_s = \epsilon_s C_a + C_r \quad (402)$$

( $\epsilon_s$  étant la permittivité relative statique du solvant considéré).

Lorsque la cellule est remplie avec la solution étudiée, on mesure la capacité :

$$C_x = \epsilon_o C_a + C_r \quad (403)$$

( $\epsilon_o$  étant la permittivité relative statique de la solution.

On déduit des relations (401), (402), (403) :

$$\epsilon_o = 1 + \frac{\Delta C_x}{\Delta C_s} (\epsilon_s - 1) \quad (404)$$

où :

$$\Delta C_x = C_x - C_v \quad (405)$$

$$\Delta C_s = C_s - C_v \quad (406)$$

##### IV.1.2. Appareillage - Précision obtenue

L'appareil, réalisé et mis au point par M. R. LIEBAERT<sup>(46)</sup> (Fig. IV.1), comporte un oscillateur fonctionnant à fréquence constante 1MHz; on

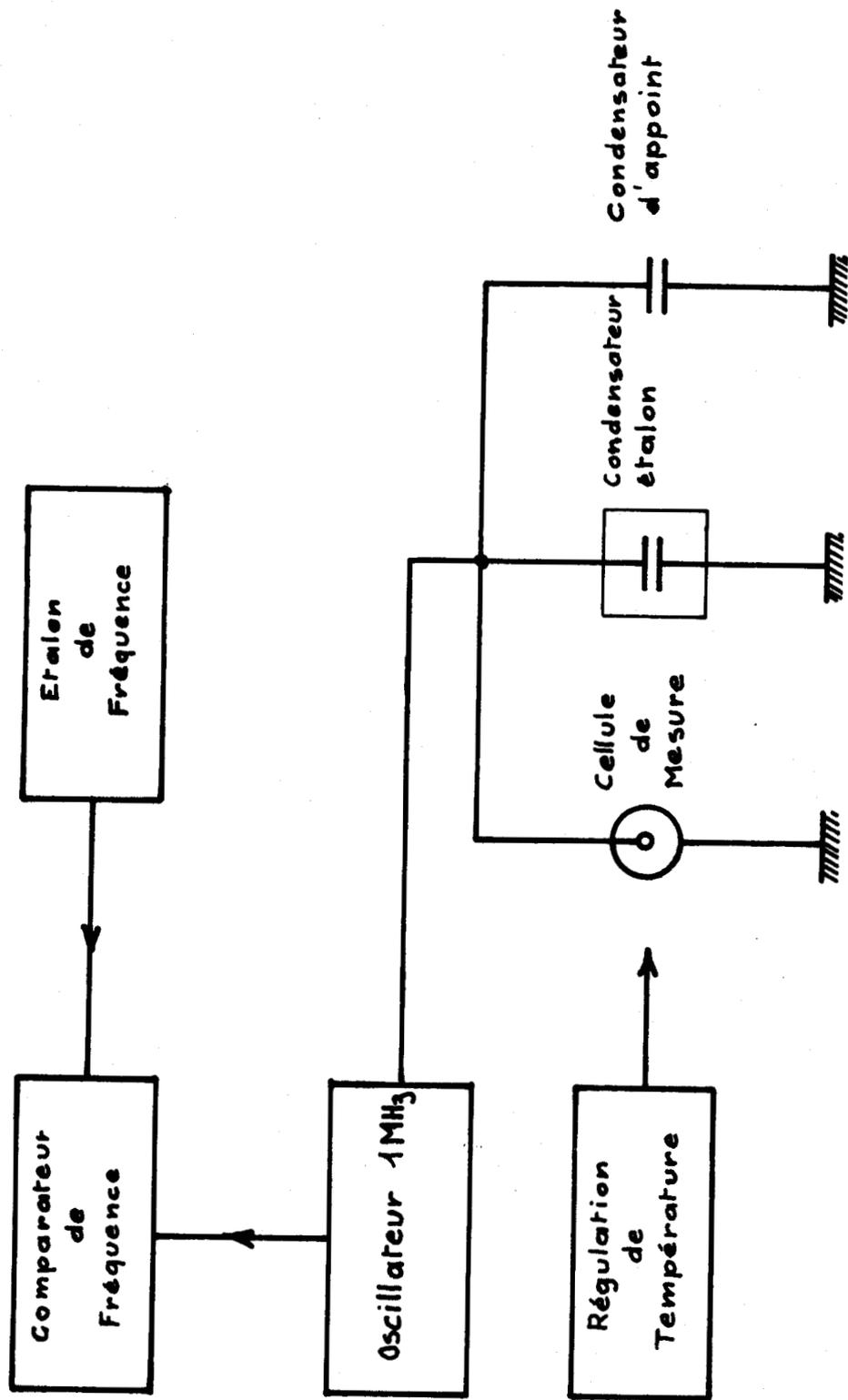
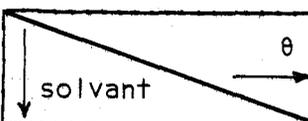


Fig. IV.1. Schéma synoptique du dispositif de mesure de la permittivité statique

s'assure de sa stabilité en utilisant un signal de comparaison de fréquence 200kHz, connue à  $10^{-7}$  près (émetteur de Droitwitch).

La variation de capacité de la cellule de mesures due à l'introduction d'un liquide est compensée par la variation d'une capacité d'un condensateur variable étalon de grande précision ( $10^{-3}$  pF). La cellule, de conception classique, est entourée d'un serpentín métallique dans lequel circule du méthanol liquide (pour les mesures à 1°C et 10°C), ou de l'eau (pour les mesures à 25°C et 40°C). La température est stabilisée à 0°5C près.

La détermination de  $\epsilon_0$  pour différentes températures nécessite la connaissance de la permittivité relative  $\epsilon_s$  du solvant pour chacune des températures considérés. Les résultats obtenus pour le  $\text{CCl}_4$  et pour l'hexane sont rassemblés dans le tableau (401).

	0°C	10°C	25°C	40°C
$\text{CCl}_4$	2,283	2,261	2,228	2,209
Hexane	1,9217	1,9040	1,8778	1,9740

En utilisant une cellule de capacité active 16pF à 25°C, la stabilité et la sensibilité de l'ensemble permettent d'obtenir une précision sur  $\epsilon_0$  de  $\pm 10^{-4}$  en valeur relative.

IV.2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES EN GAMMES HERTZIENNE, ULTRA-HERTZIENNE, ET INFRA-ROUGE LOINTAIN

*Introduction*

Pour effectuer les mesures de  $\epsilon^*$  et de  $\alpha$  aux fréquences considérées dans notre travail, nous avons utilisé des appareillages faisant appel à différentes méthodes de mesure<sup>(48-49)</sup>:

. aux longueurs d'onde voisines de 3cm (8 - 12 GHz) et de 8mm (35 GHz), nous avons utilisé des mesureurs de T.O.S., réalisés en structures de guides d'ondes rectangulaires. Dans le calcul de la permittivité  $\epsilon^*$ , il convient alors d'introduire les corrections nécessaires en utilisant la notion de "permittivité fictive"<sup>(47)</sup>.

. aux longueurs d'onde voisines de 4mm (75GHz), nous avons utilisé un interféromètre de Michelson, réalisé en structures de guides surdimensionnés, où la propagation est quasi-libre (mode T.E.M.). On évite ainsi<sup>(47-10)</sup> :

- les corrections (ce qui facilite le dépouillement)
- les pertes dans les parois qui, pour une propagation selon un mode T.E. deviendraient trop importantes avec des guides standard.
- les réflexions parasites (au niveau des différentes transitions rencontrées sur les montages) qui fausseraient les mesures.

. aux longueurs d'onde voisines de 1mm (bande 290-330GHz), nous avons utilisé une méthode de transmission, permettant de déterminer directement le coefficient d'absorption  $\alpha$ . Le montage est également réalisé en structures surdimensionnées.

. dans le domaine de l'Infra-rouge lointain, nous avons utilisé un spectromètre à réseaux CAMECA, travaillant en transmission, et permettant de déterminer  $\alpha$  à des fréquences fixes comprises entre 500GHz et 6000GHz.

#### IV.2.1. Utilisation de mesureurs de T.O.S. : bande X (8GHz-12GHz) et bande Q (35GHz)

##### IV.2.1.1. Principe de la mesure

On détermine la permittivité complexe  $\epsilon^*$  en mesurant l'admittance d'entrée Y de la cellule de mesure, constituée par une portion de guide de hauteur h remplie de diélectrique à étudier ; la cellule est terminée par un court-circuit dont la position est réglable et mesurable, ce qui permet de faire varier h.

Pour des épaisseurs  $h_1$  de liquide, reliées à l'indice n par la relation :

$$h_1 = (2p+1) \frac{\lambda_g}{4n} \quad (407)$$

(p entier,  $\lambda_g$  = longueur d'onde dans le guide), le coefficient de réflexion est minimum ; de plus, on montre qu'une faible variation d'épaisseur  $\Delta h_1$  entraîne une variation importante du coefficient de réflexion ; on obtient donc pour les valeurs  $h_1$  la précision optimale. La détermination des quantités  $\lambda_g$ ,  $h_1$  et p donne la valeur de n, et donc la partie réelle  $\epsilon'$  de  $\epsilon^*$ .

L'indice d'extinction k du liquide est relié à  $n^*$  par la relation :

$$n^* = n - jk \quad (408)$$

la mesure du taux d'ondes stationnaires S permet alors de déterminer k à l'aide de la relation :

$$k = \frac{2n}{(2p+1)\pi} \left[ \text{Arg th } \frac{g}{n} \right] \quad (409)$$

où g peut être relié à S de deux façons différentes.

En effet, pour les solutions étudiées, de concentrations  $x \leq 20\%$ , et quelle que soit leur température, les atténuations restent faibles ou moyennes ( $\alpha$  compris entre  $0,03Np \cdot \text{cm}^{-1}$  et  $1,5Np \cdot \text{cm}^{-1}$ ) ; dans ce cas, le point représentant l'admittance de la cellule est à droite de la charge adaptée sur l'abaque de Smith, et on a alors  $g = S$ .

Dans les autres cas (concentration des solutions égale à 50%), pour toutes les températures envisagées), les valeurs de  $\alpha$  sont comprises entre  $1,5Np \cdot \text{cm}^{-1}$  et  $3Np \cdot \text{cm}^{-1}$  ; le point représentant l'admittance de la cellule est alors à gauche de la charge adaptée sur l'abaque de Smith, et on a :  $g = 1/S$ .

Toutefois, on montre <sup>(48)</sup> qu'il est nécessaire de régler au préalable la position de la sonde à la distance  $(2p'+1)\lambda_g/4$ , ( $p'$  étant entier), de la fenêtre d'entrée de la cellule, pour que la relation (409) soit satisfaite avec une bonne approximation.

A partir de n et de h, on obtient la permittivité  $\epsilon^*$  puisque :

$$n^* = \sqrt{\epsilon^*} \quad (410)$$

IV.2.1.2. Influence des pertes dues au solvant

Dans la bande X, nous avons observé que l'atténuation apportée par les solutions étudiées était toujours relativement faible, et que l'absorption due au solvant pur, ou aux pertes à vide, prenait une importance relativement grande ; nous avons tenu compte de cette absorption supplémentaire dans tous nos dépouillements en bande X, ainsi que dans ceux relatifs à la bande Q, pour laquelle les atténuations augmentent, aussi bien pour les deux solvants purs que pour les solutions envisagées.

IV.2.1.3. Corrections dues à la géométrie du guide

La permittivité fictive  $\epsilon^*$  est reliée à la permittivité propre  $\epsilon^*$  de la solution étudiée par les relations (47) :

$$\epsilon' = \epsilon'_f (1-d) + d \quad (411)$$

$$\epsilon'' = \epsilon''_f (1-d) \quad (412)$$

d étant un facteur caractérisant la géométrie du guide. La détermination de d s'effectue à partir des relations  $\epsilon'$  et  $\epsilon'_f$  relatives au solvant pur. On suppose, connue la permittivité  $\epsilon'$  du solvant (égale à la permittivité relative statique  $\epsilon_s$ ), et en déterminant expérimentalement la valeur  $\epsilon'_{fs}$  pour ce solvant, on obtient d par la relation (411).

Dans le tableau (402), nous donnons les valeurs de d aux différentes températures envisagées, en bande X et en bande Q.

Tableau 402

*Evolution du terme correctif d en fonction de  $\theta$  pour les gammes (8-12GHz) et 35GHz*

fréquences ↓ envisagées	$\theta$			
	0°C	10°C	25°C	40°C
bande X (8 - 12 GHz)	0,461	0,460	0,460	0,459
bande Q ( 35 GHz )	0,379	0,377	0,376	0,370

#### IV.2.1.4. Appareillage. Précision obtenue

Le montage employé, et représenté sur la figure (IV.2) est classique

La section de la cellule est identique à celle du guide d'ondes utilisé ; on évite ainsi l'utilisation de transitions qui sont souvent sources de réflexions parasites.

Le système permettant une régulation en température est identique à celui employé en mesures statiques. En ne descendant pas au-dessous de 1°C, on évite la formation de "givre" (risque de court-circuit) sur la fenêtre en mica obturant l'une des extrémités de la cellule de mesure.

Dans les 2 gammes de fréquences envisagées, l'atténuation apportée par les solutions étudiées reste relativement faible ( $\alpha$  compris entre  $0,03\text{Np.cm}^{-1}$  et  $3\text{Np.cm}^{-1}$ ) ;  $\alpha$  est une fonction décroissante de la température dans l'Hexane. Il s'est donc avéré nécessaire de manipuler le plus rapidement possible pour les mesures à 40°C, et d'opérer avec des valeurs relativement élevées pour  $h_1$  dans le cas de solutions faiblement concentrées. Même en prenant ces précautions, l'erreur relative sur  $\epsilon''$  peut atteindre 10% pour des concentrations  $x$  faibles ( $x=5\%$ ). Pour des valeurs de  $x$  plus élevées, on peut admettre une précision relative de 1% pour les valeurs de  $\epsilon''$ .

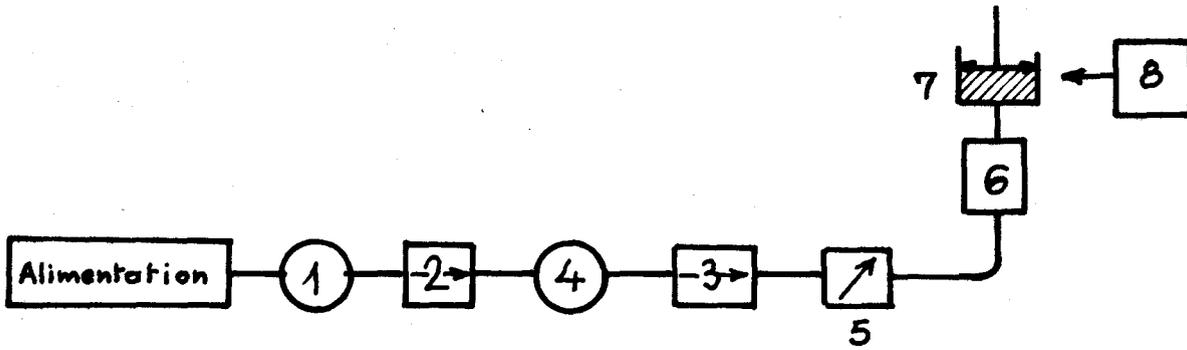


#### IV.2.2. Utilisation de techniques interférométriques pour la mesure de $\epsilon''$ et de $\alpha$ à des fréquences voisines de 75GHz.

##### IV.2.2.1. Principe de mesure

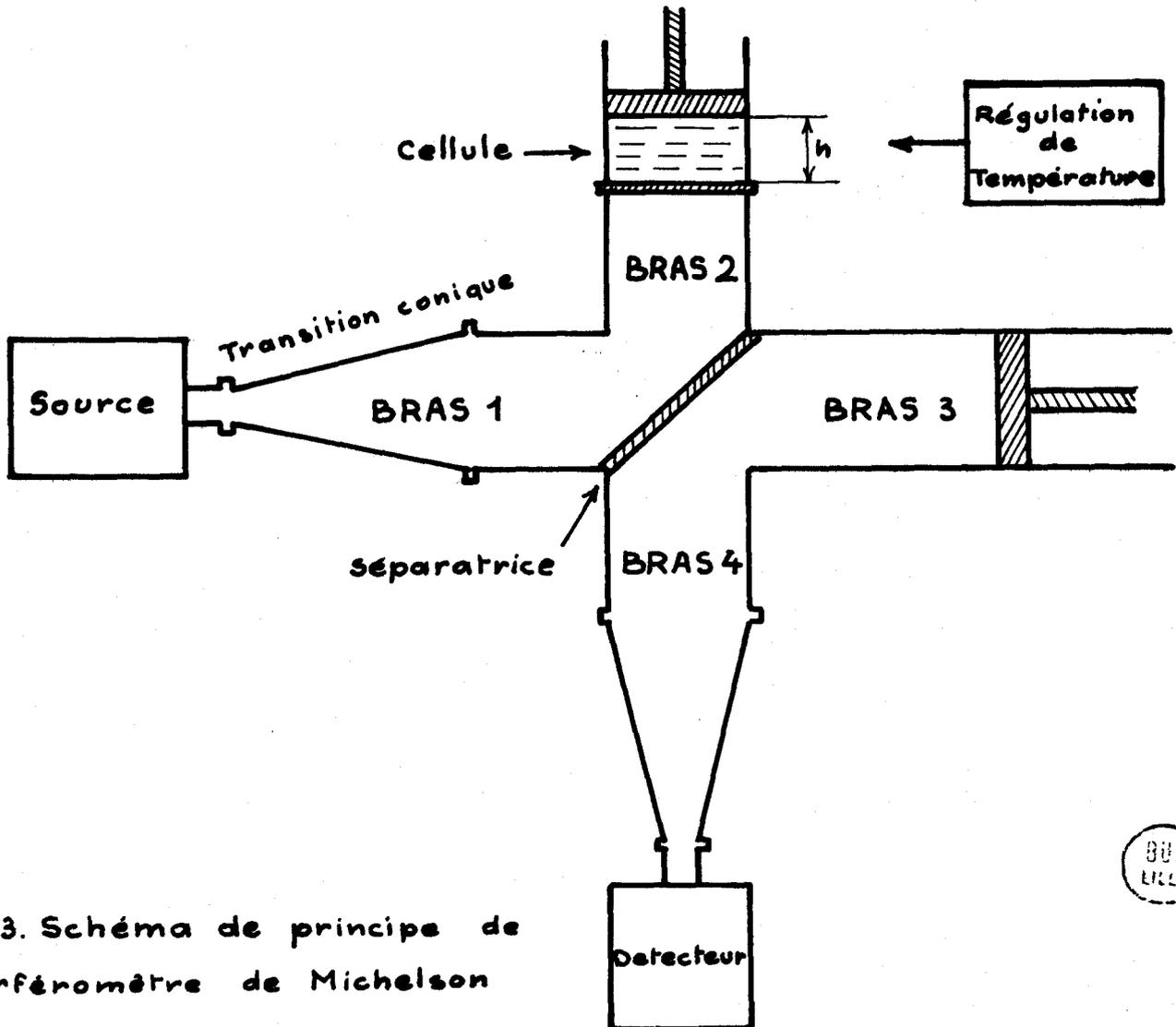
Nous avons utilisé un montage interférométrique de type Michelson, dont le schéma de principe est donné sur la figure (IV.3).

Le miroir  $M_1$  étant fixé dans une position donnée, on fait varier de façon continue l'épaisseur  $h$  du liquide étudié ; les variations du signal détecté se traduisent au moyen d'un interférogramme, constitué par un système de franges d'amplitude décroissante (10).



1. Source : Klystron Philips
- 2 et 3. Lignes unidirectionnelles
4. Ondemètre de précision
5. Atténuateur à lame
6. Mesureur de précision Philips
7. Cellule de hauteur variable précédée d'un tronçon à forte inertie thermique ou Joint thermique
8. Régulation de température

Fig. IV.2. Schéma synoptique des bancs de mesure { Bande X (8-12 GHz)  
Bande Q (35 GHz)



BUS  
LILLE

Fig. IV.3. Schéma de principe de l'interféromètre de Michelson

En mesurant les intervalles entre les franges, on détermine directement la longueur d'onde  $\lambda'$  dans la solution ; les pertes dues aux solvants peuvent être négligées par rapport à celles de la solution ; en mesurant  $\lambda$ , longueur d'onde à vide, on accède directement à l'indice de réfraction  $n$  du liquide.

Par ailleurs, on montre que les équations des "enveloppes" des interférogrammes s'écrivent respectivement :

$$V_{dm} = \left[ 1 + r + (1-r)^2 \exp(-2\alpha'h) \right]^2 \quad (413)$$

(pour les valeurs maximales du signal détecté, et :

$$V_{dm} = \left[ (1+r) - (1-r)^2 \exp(-2\alpha'h) \right]^2 \quad (414)$$

Dans ces relations (413) et (414),  $r$  désigne le coefficient de réflexion en tension du dioptre air-liquide,  $\alpha'$  représentant le coefficient d'atténuation en tension de la solution.

Pour les couples de points correspondants aux mêmes valeurs de  $h$ , on trace la courbe :

$$\text{Log} \left[ V_{dM} - V_{dm} \right] = f(h) ; \text{ c'est une droite de pente } -\alpha,$$

$\alpha$  étant le coefficient d'atténuation en puissance de la solution étudiée.

Connaissant  $n$  et  $\alpha$ , on en déduit facilement  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ .

#### IV.2.2.2. Appareillage. Précision obtenue

La source utilisée dans cette gamme de fréquences est un klystron (YK 1010 Philips), le signal de sortie est détecté par un détecteur à cristal.

La cellule est réalisée aux dimensions des structures surdimensionnées, (guide circulaire de diamètre 35mm), utilisées couramment dans notre laboratoire. La fenêtre qui obture l'une des extrêmités de la cellule est en téflon. Pour les liquides dont les pertes sont moyennes, ( $\alpha$  compris entre  $0,5\text{Np.cm}^{-1}$  et  $30\text{Np.cm}^{-1}$ ), cette méthode interférométrique donne pour  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  une précision de l'ordre de 0,02.

Compte tenu des faibles variations observées à cette fréquence des paramètres  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ,  $\alpha$  en fonction de la température, nous pouvons considérer que nos résultats, pour le solvant  $\text{CCl}_4$ , traduisent une évolution correcte pour des concentrations  $x$  supérieures ou égales à 10%. Par contre si le solvant est l'hexane, le sens de l'évolution de  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ,  $\alpha$  peut être considéré comme valable pour des solutions de concentrations  $x$  supérieures ou égales à 20%.

#### IV.2.3. Mesure du coefficient d'absorption $\alpha$ à la fréquence 300GHz

##### IV.2.3.1. Principe de mesure et appareillage

Nous avons utilisé le dispositif représenté fig.(IV.4). La source est un carcinotron millimétrique C.S.F. (COE-10) qui peut osciller dans la bande 290 - 330 GHz. La fréquence d'oscillation est pratiquement proportionnelle à la tension ligne. Cette dernière est stabilisée avec un coefficient de régulation de  $10^{-5}$  ; la valeur maximale de la fluctuation résultante de la fréquence est alors de l'ordre de 0,7MHz. Dans ces conditions, en fixant une fois pour toutes la tension ligne (à 4034 volts) nous avons pu ajuster très finement la fréquence à une valeur constante proche de 300 GHz ( $\lambda_{\text{vide}} = 0,982\text{mm}$ ). La cellule de hauteur variable (fig.IV.5) est placée dans le trajet de l'onde issue de la source. On vérifie, au moyen d'un coupleur, la constance et la stabilité de la puissance émise par la source, et on mesure directement la tension  $V_d$  à la sortie du détecteur pour différentes valeurs de l'épaisseur  $h$  du liquide. La pente de la droite  $\text{Log } V_d = f(h)$  est égale, en valeur absolue, au coefficient d'absorption  $\alpha$  de la solution étudiée. Le détecteur employé est une cellule de Golay<sup>(51)</sup>, munie de son modulateur, de son détecteur synchrone, et d'un amplificateur large bande.

##### IV.2.3.2. Précision obtenue

Cette méthode nous a permis d'effectuer les mesures avec une erreur relative de 2% pour les valeurs de  $\alpha$ , correspondant aux cas que nous avons étudiés, et comprises entre  $1\text{Np.cm}^{-1}$  et  $10\text{np.cm}^{-1}$ . compte tenu de cette précision, et de la gamme de températures envisagée, nos résultats expérimentaux traduisent de façon valable l'évolution de  $\alpha$  pour des concentrations  $x$  supérieures ou égales à 10%, pour chaque solvant étudié.

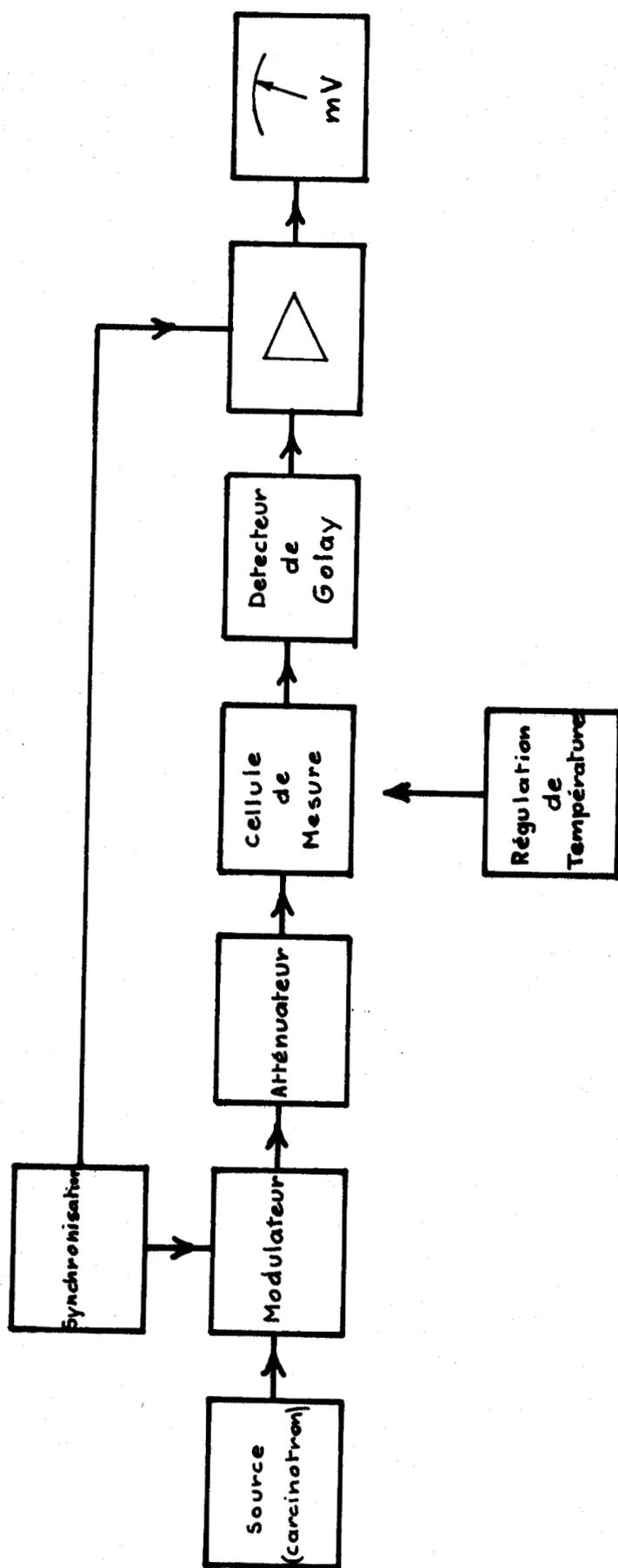


Fig.IV.4. Schéma synoptique du dispositif de mesure du coefficient d'absorption à 300 GHz

#### IV.2.4. Mesures en infra-rouge lointain

##### IV.2.4.1. Appareillage

Le spectromètre que nous avons utilisé, mis au point par LECONTE et HADNI<sup>(50)</sup> est fabriqué par Cameca. Il comporte principalement une alimentation de la source, un ensemble optique, et un ensemble détecteur-amplificateur-enregistreur.

L'ensemble optique (fig.IV.6.) comprend :

- une source polychromatique à large spectre d'émission : de l'infra-rouge lointain (700 $\mu$ ) à l'ultra-violet
- un système optique composé de miroirs fixes, de réseaux, et de fentes interchangeables, et un réseau principal ou "réseau disperseur" interchangeable et mobile. Ce système optique permet, avec une résolution suffisante pour nos mesures, de sélectionner une seule longueur d'onde dans un domaine exploitable s'étendant de 50 $\mu$  à 600 $\mu$ , où les longueurs d'onde sont réparties en 5 gammes suivant le jeu de réseaux et de filtres utilisés. La sélection d'une fréquence s'opère, pour une gamme donnée, par orientation du réseau disperseur.

L'ensemble détecteur est constitué par un modulateur de faisceau, une cellule pneumatique de Golay, un système amplificateur - démodulateur synchrone à grand gain, et d'un potentiomètre enregistreur.

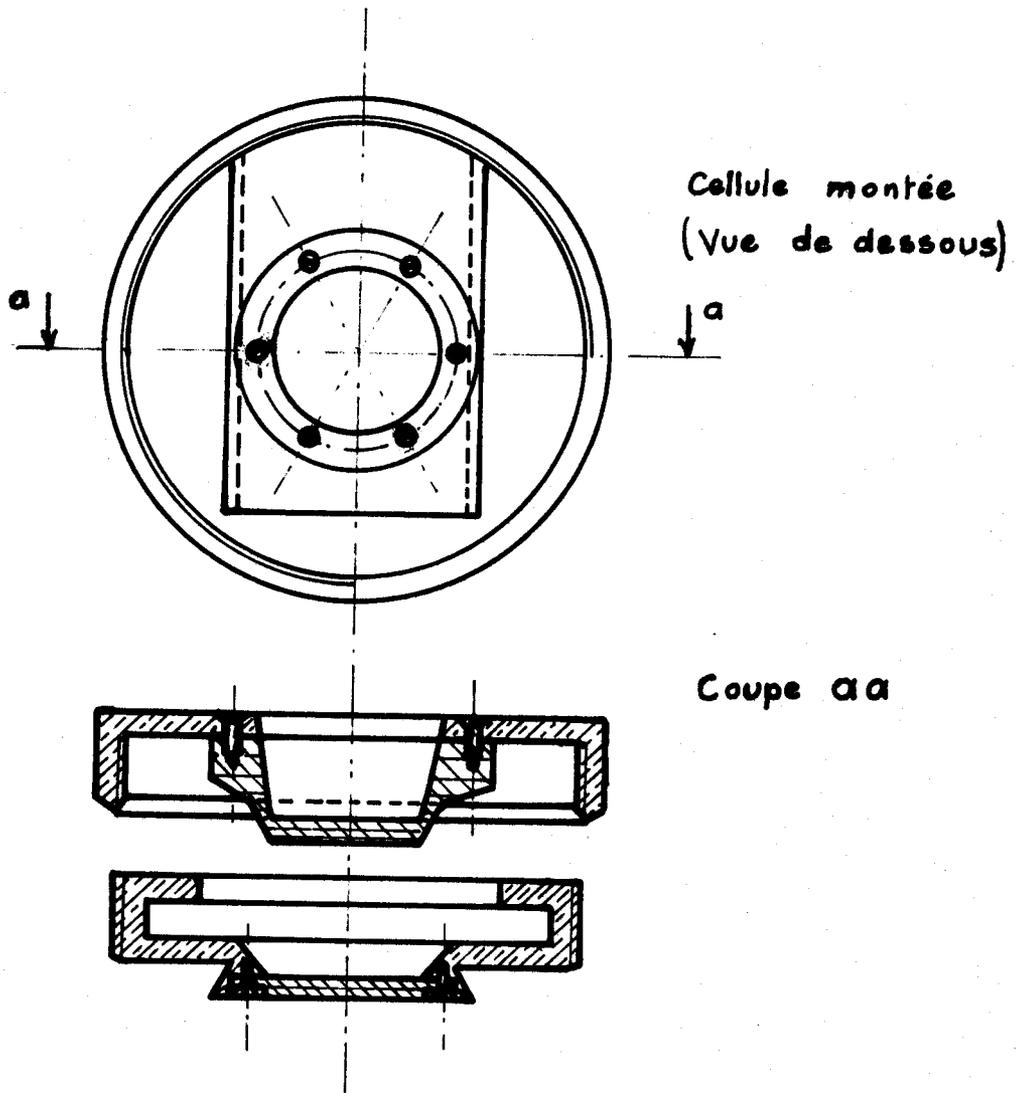
##### IV.2.4.2. Détermination de $\alpha$

Nous avons déterminé  $\alpha$  par une méthode de transmission, en utilisant une cellule à hauteur variable (figure.IV.5.), dont la régulation en température s'effectue à l'aide d'un serpentín métallique.

. Nous avons sélectionné dans chaque gamme les longueurs d'onde pour lesquelles la transmission de l'appareil est maximale ; pour chacune de ces longueurs d'onde, 3 hauteurs différentes de liquide permettent la détermination de 3 valeurs de  $\alpha$ , à partir de la relation :

$$\alpha_i = \frac{1}{h_i} \text{Log} \frac{I_0}{I_i} \quad (415)$$

où  $I_0$  et  $I_i$  désignent respectivement l'intensité du signal enregistré pour des épaisseurs de liquide nulle, et égale à  $h_i$ .



Echelle 1

Fig. IV.5. Cellule à hauteur variable pour Spectrometre CAMECA



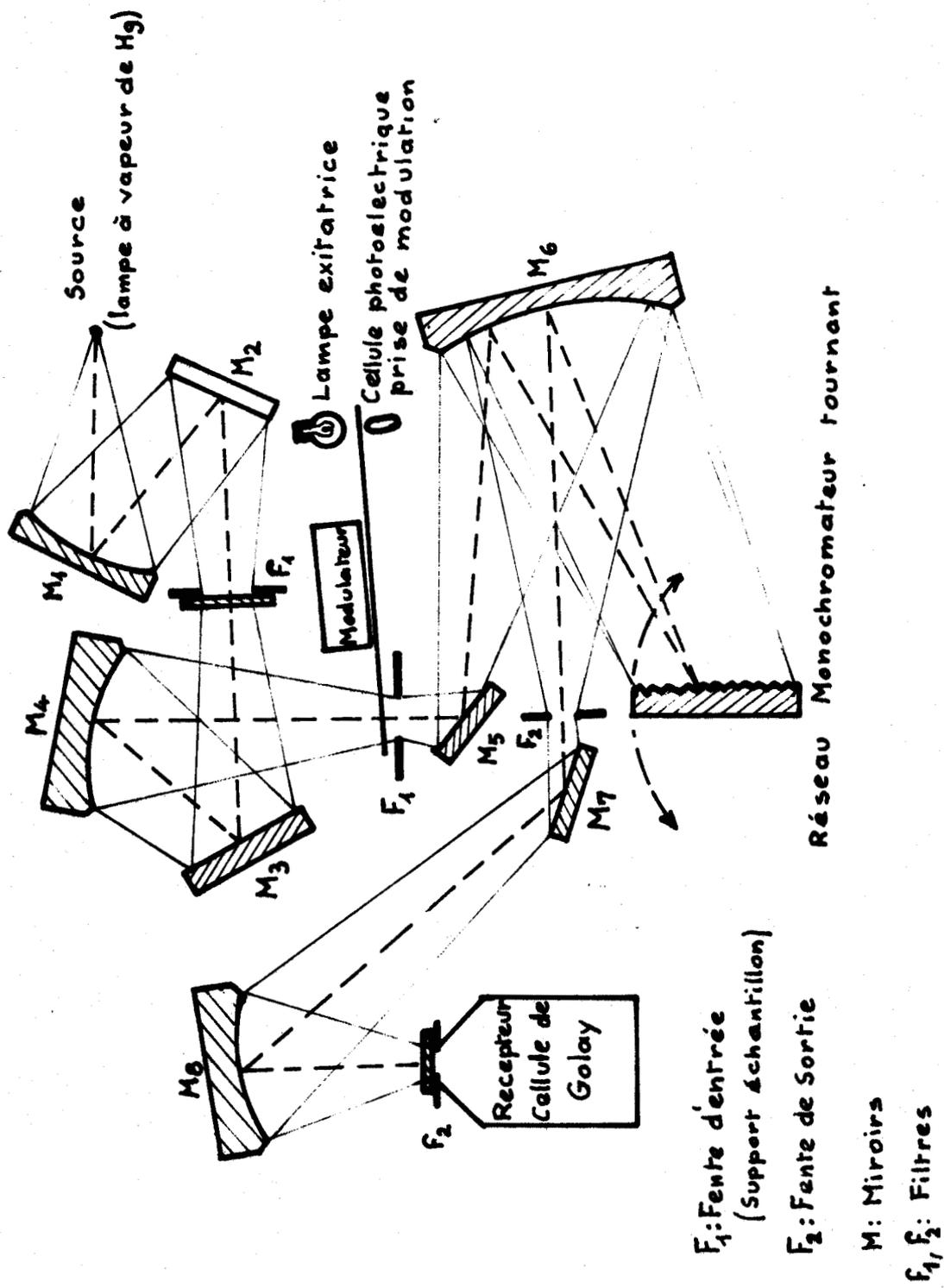


Fig. IV. 6. Schema optique du spectromètre CAMECA utilisé en infra-rouge lointain

Il suffit ensuite de prendre la moyenne des 3 valeurs de  $\alpha$  trouvées. On peut, par cette méthode, déterminer  $\alpha$  avec une précision voisine de 1%, lorsque celui-ci n'excède pas  $40\text{Np}\cdot\text{cm}^{-1}$  (ce qui est le cas pour les différentes solutions étudiées dans ce travail).

Cette façon de procéder pour mesurer  $\alpha$  à une fréquence donnée, en faisant varier  $h$ , est beaucoup plus précise que la méthode consistant à opérer à hauteur  $h$  fixe et fréquence variable, en traçant les spectres d'absorption avec la cellule remplie du liquide étudié, et avec la cellule vide.

#### IV.3. CONCLUSION.

Les différentes techniques de mesures, (utilisées en absorption dipolaire) et adaptées pour les concentrations et les températures variables que nous avons envisagées, nous ont permis d'obtenir avec une bonne précision le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  dans tout le spectre, ainsi que les fonctions de corrélation orientationnelles.

L'expérience acquise pourrait être précieuse pour explorer une gamme de températures plus étendue, ainsi que des concentrations plus variées, mettant en jeu un nombre plus élevé de molécules.

CONCLUSION GENERALE.

Au cours de ce travail, nous nous sommes efforcés d'étudier le plus quantitativement possible les mouvements orientationnels de la molécule  $C_2H_5I$  au sein d'un solvant non polaire ; dans ce but, nous avons utilisé les informations apportées aussi bien par les spectres d'absorption dipolaire que par les spectres de diffusion RAMAN. Les résultats obtenus par les deux méthodes, pour les deux solvants utilisés, permettent de se faire de la dynamique moléculaire de  $C_2H_5I$  en phase liquide l'image suivante : la molécule étudiée effectue essentiellement un mouvement de diffusion rotationnelle, dans lequel l'orientation du vecteur  $u(t)$ , portant le moment dipolaire  $\mu(t)$ , se fait par des "sauts" d'amplitude relativement faible (dont la valeur la plus probable doit être de l'ordre de  $20^\circ$ ). Entre ces différents sauts, la molécule qui se trouve dans un état d'équilibre très temporaire, effectue un mouvement de libration très amorti, qui est plus accentué dans le cas du solvant  $CCl_4$  que dans le cas de l'hexane.

Au terme de ce travail, deux constatations importantes peuvent en outre être dégagées :

- . d'une part, l'exploitation quantitative des spectres d'absorption dipolaire semble difficile dans le domaine des fréquences élevées, donc des temps courts. En effet, dans ce domaine de fréquences, l'absorption liée aux moments induits est du même ordre de grandeur que celle résultant des moments dipolaires permanents. Ce phénomène semble d'ailleurs relativement important dans le cas de solutions diluées ; or, il est malheureusement indispensable d'utiliser de telles solutions, si l'on veut éviter les problèmes de champs internes, et diminuer les corrélations entre molécules polaires.
- . d'autre part, les mesures effectuées dans ce travail concernent une molécule asymétrique ; or, nous avons exploité nos résultats à l'aide de théories valables en toute rigueur dans le cas d'une toupie symétrique. La relative cohérence des conclusions obtenues semble indiquer que les méthodes utilisées restent encore applicables pour ce type de molécules, à condition toutefois que le caractère asymétrique ne soit pas trop marqué.

Il reste maintenant à étendre ce travail à l'étude de solutions plus concentrées, soumises à des effets de température plus élevés. Par ailleurs, il semble intéressant de compléter et de comparer les résultats obtenus dans ce travail à ceux que pourraient fournir d'autres méthodes d'investigation, telle que la spectroscopie infra-rouge.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I.

ABSORPTION DIPOLAIRE ET DYNAMIQUE MOLECULAIRE

<u>INTRODUCTION</u> .....	10
<u>I.1. ETUDE THEORIQUE DE LA FONCTION DE CORRELATION D'ORIENTATION</u> <u>DU MOMENT DIPOLAIRE ET DU PROFIL SPECTRAL CORRESPONDANT</u> .....	14
I.1.1. Détermination du spectre à partir de l'étude des fluctuations du moment dipolaire global $\overline{M(\tau)}$ .....	14
I.1.2. Relations de base entre la fonction $\phi(t)$ et les grandeurs caractéristiques du spectre d'absorption dipolaire .....	19
I.1.3. Conclusion .....	21
<u>I.2. DIFFERENTES EXPRESSIONS THEORIQUES DE LA FONCTION D'AUTO-</u> <u>CORRELATION <math>\phi(t)</math> DU MOMENT DIPOLAIRE <math>\overline{\mu(\tau)}</math></u> .....	21
I.2.1. Rappel des propriétés fondamentales de $\phi(t)$ .....	21
I.2.2. Théorie de la relaxation pure .....	22
I.2.3. Recherche d'une expression plus générale de $\phi(t)$ .....	24
I.2.3.1. Introduction de la fonction d'auto- corrélacion de la vitesse angulaire .....	24
I.2.3.2. Expression de $\phi(t)$ aux temps longs .....	27
I.2.3.3. Conclusion .....	28
I.2.4. Fonction $\phi(t)$ calculée d'après la théorie de l'effet inertiel pur .....	28
I.2.4.1. Expression de $\phi(t)$ et de $\epsilon^*$ .....	28
I.2.4.2. Conclusion .....	29
I.2.5. Théorie simplifiée du formalisme général de LEROY pour une interprétation du spectre global .....	30
I.2.5.1. Hypothèses simplificatrices - Spectre théorique .....	30
I.2.5.2. Conclusion .....	32

I.2.6. Utilisation de la fonction mémoire dans l'interprétation des spectres d'absorption dipolaire .....	33
I.2.6.1. Définition et expressions de $K(t)$ .....	33
I.2.6.2. Détermination de $\psi(t)$ à partir de sa fonction mémoire .....	35
I.2.6.3. Calcul des spectres théoriques .....	36
<u>I.3. UTILISATION DE LA SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION RAMAN POUR LA DETERMINATION DES FONCTIONS DE CORRELATION ORIENTATIONNELLE <math>\phi_R</math> et VIBRATIONNELLE <math>\phi_V</math> DE LA MOLECULE</u> .....	37
Introduction .....	37
I.3.1. Principe de mesure de l'intensité diffusée .....	37
I.3.1.1. Composantes polarisée et dépolarisée de l'intensité d'un rayonnement E.M.G. diffusée par un ensemble de molécules actives .....	37
I.3.1.2. Détermination expérimentale des composantes polarisée et dépolarisée .....	38
I.3.2. Théorie de MARECHAL et BRATOS .....	39
I.3.2.1. Relations de base donnant $I_{pol}$ et $I_{dép}$ .....	39
I.3.2.2. Définition et utilisation des fonctions $\phi_V$ et $\phi_R$ .....	40
I.3.3. Détermination des temps de corrélation $\tau_V$ et $\tau_{1R}$ relatifs aux fonctions $\phi_V$ et $\phi_R$ . Méthode simplifiée .....	41
<u>CONCLUSION</u> .....	42

CHAPITRE. II.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

<u>INTRODUCTION</u> .....	43
<u>II.1. MOLECULES ETUDIEES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES</u> .....	44
<u>II.2. DESCRIPTION DES RESULTATS OBTENUS DANS LE DOMAINE HERTZIEN</u> .....	50

II.2.1. Présentation des résultats .....	50
II.2.2. Premières constatations .....	52
<u>II.3. DESCRIPTION DES RESULTATS OBTENUS A PARTIR DES SPECTRES</u>	
<u>D'ABSORPTION <math>\alpha \sim f(\omega/\omega_M)</math></u> .....	52
II.3.1. Spectres expérimentaux et paramètres caractéristiques .....	52
II.3.2. Première analyse des résultats obtenus .....	57
<u>II.4. OBTENTION ET EVOLUTION DES FONCTIONS DE CORRELATION</u>	
<u>ORIENTATIONNELLES <math>\phi(t)</math></u> .....	57
II.4.1. Détermination numérique de $\phi(t)$ .....	57
II.4.2. Description des fonctions $\phi(t)$ obtenues .....	58
II.4.2.1. Courbes expérimentales .....	58
II.4.2.2. Définition et variations des grandeurs caractéristiques .....	58
II.4.2.3. Première analyse des résultats obtenus .....	62
<u>II.5. DESCRIPTION DES RESULTATS OBTENUS A PARTIR DE LA</u>	
<u>SPECTROMETRIE DE DIFFUSION RAMAN</u> .....	62
II.5.1. Introduction .....	62
II.5.2. Détermination des valeurs $\tau'_{1R}$ par la méthode simplifiée ....	63
II.5.2.1. Relation donnant $\tau'_{1R}$ .....	63
II.5.2.2. Valeurs expérimentales $\tau'_{1R}$ .....	64
II.5.3. Détermination complète des fonctions de corrélation $\phi_R(t)$ et $\phi_V(t)$ .....	66
<u>CONCLUSION</u> .....	67

CHAPITRE .III.

INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

<u>INTRODUCTION</u> .....	69
III.1. <u>THEORIE DE L'ABSORPTION DIPOLAIRE</u> .....	71

III.1.1. Interprétation de nos résultats à l'aide d'un phénomène de relaxation pure .....	71
III.1.2. Théorie de l'effet inertiel pur .....	71
III.1.2.1. Evolution des fonctions de corrélation $\phi(t)$ ..	72
III.1.2.2. Comparaison des profils d'absorption .....	73
III.1.2.3. Conclusion .....	76
III.1.3. Essai d'interprétation de nos spectres par l'étude simplifiée du formalisme de LEROY .....	76
III.1.3.1. Relations théoriques fondamentales .....	76
III.1.3.2. Comparaison entre les valeurs théoriques $\omega_0$ et les valeurs $\omega_M$ . Influence de la température .....	78
III.1.3.3. Conclusion .....	78
III.1.4. Utilisation de la fonction mémoire dans l'interprétation des spectres d'absorption dipolaire .....	81
III.1.4.1. Evolution du couple $\vec{N}$ et de sa dérivée temporelle $\dot{N}$ .....	81
III.1.4.2. Comparaison entre les spectres calculés et les spectres expérimentaux .....	84
<u>III.2. COMPARAISON AVEC LES RESULTATS OBTENUS A PARTIR DES SPECTRES DE DIFFUSION RAMAN</u> .....	84
III.2.1. Comparaison des temps de corrélation $\tau_1$ et $\tau_{1R}$ .....	85
III.2.2. Comparaison des fonctions orientationnelles .....	89
III.2.2.1. Evaluation de l'évolution temporelle de $\phi(t)$ ..	89
III.2.2.2. Utilisation de la théorie de BERNE et HARP pour le calcul de $\phi_R$ à partir de $\phi$ .....	90
<u>CONCLUSION</u> .....	92
<u>CHAPITRE IV.</u>	
<u>TECHNIQUES ET APPAREILLAGES.</u>	
<u>INTRODUCTION</u> .....	93
IV.1. <u>MESURE DE LA PERMITTIVITE RELATIVE STATIQUE</u> .....	94

IV.1.1. Principe de la mesure .....	94
IV.1.2. Appareillage. Précision obtenue .....	94
IV.2. <u>TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES EN GAMES HERTZIENNE,</u> <u>ULTRA-HERTZIENNE, ET INFRA-ROUGE LOINTAIN</u> .....	95
IV.2.1. Utilisation de mesureurs de T.O.S. : bande X(8-12GHz) et bande Q(35GHz) .....	96
IV.2.1.1. Principe de la mesure .....	96
IV.2.1.2. Influence des pertes dues au solvant .....	98
IV.2.1.3. Corrections dues à la géométrie du guide .....	98
IV.2.1.4. Appareillage. Précision obtenue .....	99
IV.2.2. Utilisation de techniques interférométriques pour la mesure de $\epsilon^*$ et de $\alpha$ à des fréquences voisines de 75 GHz .....	99
IV.2.2.1. Principe de mesure .....	99
IV.2.2.2. Appareillage. Précision obtenue .....	100
IV.2.3. Mesure du coefficient d'absorption $\alpha$ à la fréquence 300 GHz ( $\lambda = 1\text{mm}$ ) .....	101
IV.2.3.1. Principe de mesure et appareillage .....	101
IV.2.3.2. Précision .....	101
IV.2.4. Mesures en infra-rouge lointain.....	102
IV.2.4.1. Appareillage.....	102
IV.2.4.2. Détermination de $\alpha$ .....	102
IV.3. <u>CONCLUSION</u> .....	103
<u>CONCLUSION GENERALE</u> .....	104

BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. DESPLANQUES, Thèse Doctorat d'Etat, à paraître
- (2) R. KUBO, Lectures in Theoretical Physics  
Interscience Publishers, 1959
- (3) R. KUBO, Reports on Progress in Physics  
Vol.29, Part.1., 1966, p.255
- (4) H. FROHLICH, Theory of Dielectrics  
Oxford University Press
- (5) R. KUBO, Suppl. Nuovo.  
Cimento, 3 (1957)1066
- (6) R.G. GORDON, J. Chem. Phys., 1965, 43, 1307
- (7) P. DEBYE, Polar molecules  
Dover Publication, New-York, 1929
- (8) J. VAN VLECK et V.S. WEISSKOPF, Rev. Mod. Phys., 1947, 17, 227
- (9) H. FROHLICH, Theory of Dielectrics,  
Clarendon Press, Oxford, England, 1958
- (10) Y. LEROY, Thèse Doctorat d'Etat, LILLE, 1967
- (11) R. KUBO, P. SCHOFIELD, dans Fluctuation, Relaxation, and  
Resonance in magnetic systems, OLIVER and Boyd, EDINBURGH  
and LONDON, 1952
- (12) W.A. STEELE, J. Chemical Physics, 1963, 38, 2411

- (13) E.CONSTANT, Y. LEROY, L. RACZY  
C. R. Acad. Sci. Paris, t.261, p.4687-4689, Groupe 6, 1965
- (14) E. CONSTANT, Y. LEROY, J.L. BAROIS, P. DESPLANQUES,  
C. R. Acad. Sci. Paris, t.264, p.228-231 (1967), série B
- (15) Y. LEROY, E. CONSTANT, P. DESPLANQUES  
Journal de Chimie Physique, 64, n°10, p.1499-1508, (1967)
- (16) Y. LEROY, E. CONSTANT, C. R. Acad. Sci. Paris, t.264,  
p.533-536, Série B, 1967
- (17) E. CONSTANT, L. GALATRY, Y. LEROY, D. ROBERT  
Journal de Chimie Physique, 65, n°6, p.1022, (1968)
- (18) R. FAUQUEMBERGUE, Thèse de 3ème Cycle, 1968, LILLE
- (19) Y. LEROY et P. DESPLANQUES, C. R. Acad. Sci. Paris, t.265,  
p.1111-1114, (Novembre 1967, Série B
- (20) R. FAUQUEMBERGUE, Y. LEROY, P. DESPLANQUES, C. R. Acad. Sci.  
Paris, t. 269, p.644-647, Série B, (Octobre 1969)
- (21) J. LENNARD-JONES et A. DEVONSHIRE, Proc. Roy. Soc., A, 163,  
1967, p.53
- (22) P. DESPLANQUES, Thèse de 3ème Cycle, LILLE, 1969
- (23) C. ABBAR, P. DESPLANQUES, E. CONSTANT  
C. R. Acad. Sci. Paris, t.269, p.869-873 (Octobre 1969)  
série C
- (24) BERNE, B.J., HARP, G.D., 1970, Adv. in Chem. Phys., 45, 1086

- (25) BERNE, B.J., BOOM, J.P., RICE, S.A., 1966, J. Chemical Phys.,  
45, 1086
- (26) P. DESPLANQUES, E. CONSTANT, C. R. Acad. Sci. Paris, t.272,  
p.1354-1356, Juin 1971, Série B
- (27) P. DESPLANQUES et E. CONSTANT, C. R. Acad. Sci. Paris,  
t.274, p.611-614, (Février 1972), (série B)
- (28) Mme M. CONSTANT, D.E.A., LILLE, Septembre 1970
- (29) Mme M. CONSTANT, Thèse de 3ème Cycle, LILLE, Mars 1972
- (30) S. BRATOS, J. Chem. Phys., 12, n°1, Janv.1970
- (31) GORDON, Adv. in magnet. reson., 3, 1968
- (32) GORDON, J. Chem. Phys., 42, 1965, p.3661
- (33) E. MARECHAL, Thèse d'Etat, PARIS, Juin 1971
- (34) S. BRATOS, E. MARECHAL, Physical Review A, Volume 4,  
number 3, September 1973
- (35) MARECHAL et BRATOS, Coll. Herennall, Octobre 1970
- (36) Mme M. CONSTANT, M.M. DELHAYE, R. FAUQUEMBERGUE,  
C. R. Acad. Sci. Paris, t.271, Déc. 1970, Série B
- (37) Mme M. CONSTANT, R. FAUQUEMBERGUE, C. R. Acad. Sci. Paris,  
t.272, p.1293-1296, Juin 1971, Série B
- (38) Mme M. CONSTANT, R. FAUQUEMBERGUE, J. Chem. Phys., (Mai 1973),  
Raman Scattering I - Raman Scattering II

- (39) TI KASUJA OKA, J. Physical Society
- (40) HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS.
- (41) R. FAUQUEMBERGUE, Thèse D.E. à paraître, LILLE
- (42) Y. ROCARD,  
J. Phys. Rad. ; 7, N° 4 ; 1933, p. 241
- (43) F.J. BARTOLI and T.A. LITOVITZ  
Journal of Chemical Physics ; volume 56, N° 1, Janvier 1972, p.404 - 413
- (44) F.J. BARTOLI and T.A. LITOVITZ  
Journal of Chemical Physics ; volume 56, N° 1, Janvier 1972, p.414 - 425
- (45) C.D. HARP and B.J. BERNE  
Physical Review A, volume 2, N° 3, Septembre 1970
- (46) R. LIEBAERT, Thèse Doctorat d'Etat, LILLE (1962)
- (47) A. LEBRUN, 1967, Cours D.E.A. Hyperfréquences, LILLE I
- (48) E. CONSTANT, Thèse Doctorat d'Etat, LILLE (1962)
- (49) A. HADNI, Thèse Doctorat d'Etat, PARIS (1956)
- (50) L.J.E. GOLAY, Rev. Sci. Instr. 18, 137 (1947)

