

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ès SCIENCES PHYSIQUES

par

Monique CONSTANT-FLODROPS

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA DYNAMIQUE VIBRATIONNELLE EN PHASE LIQUIDE PAR DIFFUSION RAMAN



Soutenue le 24 avril 1978 devant la commission d'examen

M. R. WERTHEIMER	Professeur à l'Université de Lille 1	} Président
M. M. DELHAYE	Professeur à l'Université de Lille 1	
M. S. BRATOS	Professeur à l'Université de Paris 6	} Rapporteurs
M. J.E. GRIFFITHS	Bell Laboratories NEW JERSEY U.S.A.	
M. J. LASCOMBE	Professeur à l'Université de Bordeaux	
M. R. FOURET	Professeur à l'Université de Lille 1	} Examineurs
M. L. RACZY	Professeur à l'Université de Lille 1	



*Je dédie ce travail
à mon mari*

et à

*Caroline, Eugène et
Audrey, mes trois enfants*

*IL FAUT AVOIR BEAUCOUP ETUDIE
POUR SAVOIR PEU.*

MONTESQUIEU

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Spectrochimie Infra-Rouge et Raman de l'Université de LILLE, Je suis redevable à Monsieur le Professeur M. DELHAYE de m'avoir accueillie, jeune diplômée, dans son groupe de recherche. Au long de ces années, il a fait montre à mon égard de beaucoup de compréhension, et j'ai trouvé auprès de lui l'appui indispensable pour poursuivre mon travail. Je suis sincèrement heureuse de pouvoir lui exprimer ici ma reconnaissance et mon respectueux attachement.

Monsieur BRATOS, Professeur à l'Université de PARIS VI, Monsieur LASCOMBE, Professeur à l'Université de BORDEAUX et Monsieur J.E. GRIFFITHS de BELL LABORATORIES ont accepté de juger mon travail.

Les recherches de Monsieur le Professeur BRATOS et de ses collaborateurs ont inspiré une grande partie de cette étude. Je suis très sensible à l'intérêt qu'il y a toujours porté et aux nombreux encouragements qu'il m'a prodigués pour la poursuivre durant toutes ces années. Je le remercie d'avoir accepté de donner à ce travail une caution scientifique d'une exceptionnelle qualité et je tiens à l'assurer de ma profonde gratitude.

Monsieur le Professeur LASCOMBE a été l'animateur de la R.C.P. de dynamique moléculaire en phase liquide. Les nombreuses réunions qu'il a organisées ont rassemblé les scientifiques français travaillant dans ce domaine et elles ont ainsi permis les nombreuses discussions et collaborations qui ont fait avancer considérablement les recherches effectuées en FRANCE sur ce problème de la dynamique moléculaire. Au sein de cette communauté scientifique, j'ai pu bénéficier de nombreux conseils et encouragements et je lui en suis très reconnaissante.

Monsieur J.E. GRIFFITHS s'est, depuis 1974, particulièrement intéressé à ce travail, puisqu'une partie de cette étude fait l'objet d'une collaboration commune. Il m'a également introduit auprès de laboratoires américains de grande renommée et m'a donc permis d'y faire quelques séjours brefs mais intéressants et de profiter ainsi des critiques et suggestions des scientifiques américains.

Je remercie très sincèrement Messieurs WERTHEIMER et FOURET, Professeurs à l'Université de LILLE I qui ont bien voulu me faire l'honneur de participer à mon jury et de juger ce travail. J'aimerais à cette occasion leur exprimer ma plus profonde reconnaissance pour l'excellente formation scientifique qu'ils m'ont inculquée lors de mes études de second cycle et qui s'est révélée très précieuse au cours de ce travail.

Que Monsieur le Professeur RACZY fasse aussi partie de ce jury me fait particulièrement plaisir et je l'en remercie.

Pour individualiste que l'on soit, il faut parfois accepter de se rendre à l'évidence : l'atmosphère dans laquelle se déroule un travail de thèse constitue un facteur particulièrement déterminant sur son déroulement et son achèvement. J'ai à coeur de souligner ce fait en essayant de remercier ici, comme il convient, mon ami Renaud FAUQUEMBERGUE du Centre Hyperfréquences et Semi-Conducteurs de l'Université de LILLE I. Nous travaillons ensemble depuis 1969 et même si chacun de nous a apporté sa contribution à ce travail, il me faut cependant souligner qu'il a mis au point

tous les programmes numériques qui ont permis l'exploitation des résultats expérimentaux et leur interprétation. Tout au long de cette étude il a régné entre nous une entente et une entraide constante qui nous ont permis de mener à terme la recherche entreprise et de présenter nos deux thèses à quelques mois d'intervalle.

Paul DHAMELINCOURT, Jean-Claude MERLIN, Bertin De BETTIGNIES m'ont initié lors des mes premières années au laboratoire au maniement des spectromètres RAMAN et j'ai bénéficié très souvent de leur compétence. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance sincère.

Je tiens également à exprimer à Jean-Pierre LABAEYE mes chaleureux remerciements pour son aide, sa compétence et son habileté à certains moments irremplaçables. Depuis que je suis au laboratoire, il n'a jamais cessé de s'occuper de tous les problèmes d'ordre technique associés à mon travail de recherche. Il a réalisé tous les dessins, s'est chargé de la photocopie et de la confection de ce mémoire avec Monsieur DERACHE de l'EUDIL. Son dévouement et son expérience dans de nombreux domaines m'ont été précieux à tous les instants où il a pu me consacrer son réel talent.

Un grand merci également à Mademoiselle F. GORS et Madame LECHIEN qui ont eu la tâche ingrate de dactylographier ce manuscrit.

Comme tout travail de longue haleine, celui-ci comportait ses aspects personnels. Comment pourrais-je oublier le rôle de mes parents dans mes études et celui joué par mon époux et mes trois enfants, qui, sans sourciller, ont toujours accepté de grand coeur d'assumer les multiples inconvénients impliqués par le fait de partager la vie d'une scientifique ? Leur attitude à tous, a en tous temps, constitué pour moi un appui moral qui m'a été prodigué avec bonne humeur et abnégation. Les remercier ? Bien sûr, mais cela est-il à la hauteur de tout ce qu'ils m'ont apporté ?

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE 1 - SPECTROMETRIE RAMAN ET MOUVEMENTS MOLECULAIRES

- 1 - 1 RELATIONS DE BASE
- 1 - 2 MECANISMES PHYSIQUES DONNANT LIEU A I_{ISO} -
EXPLOITATION POUR L'ÉTUDE DE LA DYNAMIQUE
VIBRATIONNELLE
- 1 - 3 MECANISMES PHYSIQUES DONNANT LIEU A I_{ANIS} -
EXPLOITATION POUR L'ÉTUDE DE LA DYNAMIQUE
ORIENTATIONNELLE
- 1 - 4 THEORIE SOMMAIRE DES AUTRES MÉTHODES UTILISEES

CHAPITRE 2 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

- 2 - 1 DESCRIPTION SOMMAIRE DE L'INSTALLATION RAMAN
LASER DE TYPE CONVENTIONNEL UTILISANT UN TRIPLE
MONOCHROMATEUR
 - 2 - 1 - 1 SOURCE LASER
 - 2 - 1 - 2 PLATINES DE TRANSFERT
 - 2 - 1 - 3 TRIPLE MONOCHROMATEUR
 - 2 - 1 - 4 SYSTEME DE DETECTION, D'AMPLIFICATION
ET D'ENREGISTREMENT
- 2 - 2 DETERMINATION DU SPECTRE RAMAN
 - 2 - 2 - 1 DETERMINATION DU RAPPORT SIGNAL SUR
BRUIT : RECHERCHE D'UN REGLAGE MAXIMUM
 - diminution du bruit
 - augmentation du signal

...

- 2 - 2 - 2 CHOIX DE LA CONSTANTE DE TEMPS DU SYSTEME DETECTEUR - PRISE EN COMPTE DE LA FONCTION D'APPAREIL
 - constante de temps
 - prise en compte de la fonction d'appareil

- 2 - 2 - 3 AMELIORATION DE LA PRECISION DANS LES AILES DE LA RAIE ETUDIEE - DETERMINATION DE LA LIGNE DE BASE

- 2 - 2 - 4 DESCRIPTION SOMMAIRE DES METHODES DE POLARISATION UTILISEES - ESTIMATION DES ERREURS QUI ACCOMPAGNENT LES MESURES EFFECTUEES PAR CHACUNE DES DEUX METHODES
 - erreurs liées à la réponse du spectromètre

 - erreurs liées à l'angle de collection avec lequel on recueille la lumière diffusée par le liquide

CHAPITRE 3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

- 3 - 1 CHOIX DES MOLECULES ET DES SOLUTIONS ETUDIEES
 - 3 - 1 - 1 POSITION DU PROBLEME
 - 3 - 1 - 2 ESSAI DE DEFINITION DE LA MOLECULE "IDEALE"
 - 3 - 1 - 3 LES MOLECULES ETUDIEES
 - 3 - 1 - 4 SOLUTIONS ET GAMMES DE TEMPERATURES ETUDIEES

...

- 3 - 2 DISCUSSION ET VERIFICATION DES HYPOTHESES SIMPLIFICATRICES
 - 3 - 2 - 1 ETUDE DES BANDES CHAUDES ET DES EFFETS ISOTOPIQUES
 - 3 - 2 - 2 INFLUENCE DU COUPLAGE ROTATION-VIBRATION
- 3 - 3 DESCRIPTION ET PREMIERE EXPLOITATION DES RESULTATS OBTENUS
 - 3 - 3 - 1 METHODES D'EXPLOITATION UTILISEES
 - Les informations recherchées
 - Obtention des fonctions de corrélation
 - Obtention des moments d'ordre 2
 - Calcul des temps de corrélation par une méthode simplifiée
 - 3 - 3 - 2 ETUDE DE LA PRECISION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX
 - 3 - 3 - 3 LES RESULTATS
- 3 - 4 CONTROLE DE LA VALIDITE DES HYPOTHESES SIMPLIFICATRICES UTILISEES
 - 3 - 4 - 1 CONTROLE SUR LA FONCTION $G_{VC}(t)$
 - 3 - 4 - 2 COHERENCE DES RESULTATS ORIENTATIONNELS OBTENUS

CHAPITRE 4 - PREMIERE INTERPRETATION DES PHENOMENES DE RELAXATION VIBRATIONNELLE

- 4 - 1 LES DIFFERENTS MECANISMES DE RELAXATION - INTRODUCTION DE L'HYPOTHESE FONDAMENTALE UTILISEE DANS NOTRE INTERPRETATION
- 4 - 2 ETUDE PRELIMINAIRE DU PHENOMENE DE RELAXATION DE LA PHASE - DETERMINATION À LA LUMIERE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX DES DIFFERENTS ORDRES DE GRANDEUR

...

- 4 - 2 - 1 POSITION DU PROBLEME
- 4 - 2 - 2 PROCEDE DE DETERMINATION EXPERIMENTALE DE τ_{Ω} et Ω_V .

- expression limite aux temps courts :
détermination de Ω_V

- expression limite aux temps longs :
détermination de $\Omega_V \cdot \tau_{\Omega}$.

- 4 - 2 - 3 DISCUSSION DES RESULTATS OBTENUS SUR Ω_V et τ_{Ω} . DETERMINATION DU TYPE DE MODULATION QUI CARACTERISE LA FREQUENCE DE LA TRANSITION ETUDIEE

- 4 - 3 PREMIER ESSAI D'OBTENTION DES RELAXATIONS QUANTITATIVES PERMETTANT LE CALCUL DE L'EVOLUTION TEMPORELLE DE $G_{VC}(\tau)$

- 4 - 3 - 1 MODULATION LENTE
- 4 - 3 - 2 MODULATION RAPIDE

CHAPITRE 5 - ESSAI D'INTERPRETATION PLUS APPROFONDIE DES PHENOMENES DE RELAXATION VIBRATIONNELLE

- 5 - 1 LE MODELE DE RELAXATION VIBRATIONNELLE A INTERACTIONS COURTES : JUSTIFICATION, ETUDE ANALYTIQUE

- 5 - 1 - 1 INTRODUCTION DU MODELE

- 5 - 1 - 2 LE MODELE : APPLICATION AU CALCUL DE LA FONCTION DE CORRELATION VIBRATIONNELLE AUX TEMPS LONGS

- 5 - 2 INTRODUCTION DANS LE MODELE DES INFORMATIONS OBTENUES A PARTIR DE L'ETUDE DE LA DYNAMIQUE ORIENTATIONNELLE

...

- 5 - 2 - 1 INTRODUCTION
- 5 - 2 - 2 LE MODELE PROPOSE
- 5 - 2 - 3 ANALYSE PRELIMINAIRE DES RESULTATS OBTENUS
SUR LA FONCTION DE CORRELATION VIBRATION-
NELLE
- 5 - 2 - 4 COMPARAISON AVEC L'EXPERIENCE
- 5 - 2 - 5 EXTENSION DU MODELE AU CAS OU L'INTERACTION
N'EST PAS DE TRES COURTE DUREE

- 5 - 3 APPLICATION DU MODELE PROPOSE A L'ÉTUDE DE L'IN-
TERACTION ROTATION-VIBRATION
- 5 - 3 - 1 ETUDE DU COUPLAGE LIE AUX INTERACTIONS
MOLECULAIRES
- 5 - 3 - 2 ETUDE DU COUPLAGE J

CONCLUSION

II INTRODUCTION II

Après avoir étudié les phénomènes qui gouvernent les mouvements moléculaires en phase gazeuse et phase solide monocristalline où le désordre, ou au contraire, l'ordre complet rend relativement simple l'interprétation des phénomènes, les physiciens abordent résolument de nos jours l'étude de la phase liquide. Cet intérêt s'explique autant par des raisons techniques que par une motivation liée aux possibilités d'applications pratiques. C'est ainsi qu'au plan technique, les progrès dans la conception et la réalisation des appareillages spectroscopiques et le développement de l'informatique permettent désormais, non seulement la mesure des fréquences de transition correspondant aux raies discrètes généralement observées en phase gazeuse et en phase solide, mais également le relevé, l'analyse et l'interprétation quantitatives du profil correspondant aux spectres plus larges qui apparaissent en phase liquide. Par ailleurs, au plan des retombées pratiques, l'étude de la dynamique présentée par des molécules simples en phase liquide est l'approche logique, sinon obligatoire, pour aborder les phénomènes plus compliqués (hydrodynamique, turbulence) ou des substances plus complexes telles que les liquides biologiques et les cristaux liquides.

Les méthodes utilisées pour accéder à la dynamique en phase liquide sont, comme dans les autres états de la matière, essentiellement spectroscopiques [1]. De façon générale, on étudie l'absorption ou la diffusion par la substance étudiée d'ondes électromagnétiques, (ou plus récemment de neutrons) , dans

un large domaine de fréquence s'étendant du domaine hertzien à celui des rayons X. La réponse en fréquence, ou ce qui revient au même en énergie, du liquide permet alors par transformée de Fourier l'obtention des caractéristiques temporelles du mouvement des molécules. Cependant, un problème essentiel se pose : les échantillons étudiés sont toujours macroscopiques et l'on peut se demander dans quelle mesure les renseignements obtenus concernent la dynamique collective de l'ensemble moléculaire ou au contraire peuvent être considérés comme "monomoléculaires" c'est-à-dire caractéristiques du système constitué par une seule molécule. Cette distinction est évidemment fondamentale pour effectuer une démarche logique dans l'étude de la dynamique en phase liquide et n'aborder la détermination des mouvements d'ensemble que si les mouvements individuels sont parfaitement caractérisés.

Malheureusement, les deux aspects sont généralement contenus dans les informations expérimentales et, dans une première phase, il est donc essentiel de s'intéresser aux méthodes qui donnent accès essentiellement aux phénomènes monomoléculaires. C'est le cas des spectroscopies de vibration Infra-rouge et Raman, pour lesquelles les informations provenant des différentes molécules sont décorrélées, dans la mesure où l'on admet que les vibrateurs moléculaires sont indépendants les uns des autres [2]. Si ce facteur constitue un avantage décisif par rapport à d'autres méthodes telles que l'absorption dipolaire [3, 4] ou le spectre de diffusion basses-fréquences [5], il faut néanmoins remarquer qu'en spectroscopie de vibration, interviennent simultanément les dynamiques orientationnelle et vibrationnelle. En conséquence, la plupart des premiers travaux

effectués négligèrent le caractère stochastique des mouvements vibrationnels et les résultats obtenus étaient en conséquence contestables. Ce n'est qu'en 1970 que S. BRATOS et ses collaborateurs introduirent les concepts quantitatifs [6, 7, 8, 9] permettant de tenir compte de l'aspect aléatoire du mouvement de vibration c'est-à-dire de la distribution et des fluctuations temporelles de la fréquence de transition donnant lieu à la relaxation vibrationnelle. L'apparition, au commencement de nos travaux, de ces résultats importants a contribué pour une grande part à la définition de notre programme de recherche. Non seulement la spectroscopie de vibration permettait d'accéder sans trop de problèmes aux mouvements monomoléculaires, mais encore il existait ou allait exister les bases théoriques permettant de séparer les informations vibrationnelles des informations orientationnelles. Encore fallait-il choisir la méthode qui donne accès au plus grand nombre d'informations expérimentales. Dans cette perspective, la spectrométrie Raman nous parut particulièrement bien placée dans la mesure où l'état de polarisation de la lumière diffusée peut être exploité de façon à multiplier par deux les informations expérimentales par rapport à celles fournies par la spectroscopie Infra-rouge. C'est ainsi que nous avons commencé en 1970 un travail essentiellement expérimental [10] dont l'objectif était l'étude de la dynamique monomoléculaire présentée en phase liquide par des molécules "toupies-symétriques" en utilisant comme méthode de base la spectroscopie Raman.

Dans une première étape, nos efforts ont porté sur l'obtention des fonctions de corrélation orientationnelles et sur la comparaison de ces fonctions avec celles déduites des

spectres d'absorption dipolaire. Ce travail effectué en collaboration avec R. FAUQUEMBERGUE a permis les premières comparaisons quantitatives [11, 12, 13] de l'évolution temporelle des deux premiers harmoniques sphériques caractérisant l'orientation de l'axe de plus grande symétrie des molécules étudiées. Les résultats obtenus ont fait l'objet de plusieurs publications [14-19] et l'interprétation de l'ensemble des phénomènes a été effectuée à partir d'un modèle de simulation numérique dans le cadre de la thèse de R. FAUQUEMBERGUE [18].

Simultanément, il nous apparut que les résultats obtenus sur la dynamique vibrationnelle pouvait constituer aussi une source précieuse d'informations sur les mouvements et les interactions existant en phase liquide. C'est donc dans cette direction que nous avons orienté nos travaux dont les résultats constituent l'essentiel de ceux exposés dans le présent mémoire.

Dans une première partie nous rappelons les informations que peut apporter la spectroscopie Raman, et nous présentons les différents phénomènes liés aux mouvements de vibration et d'orientation qui peuvent contribuer à l'élargissement des raies observées. Nous montrons ensuite, à la lumière de la théorie développée par S. BRATOS, et ses collaborateurs, au prix de quelles hypothèses simplificatrices on peut séparer les effets liés aux mouvements orientationnels des molécules de ceux liés à la perturbation de ses mouvements vibrationnels.

Nous décrivons ensuite dans une seconde partie les méthodes expérimentales d'acquisition des données qui peuvent être utilisées ainsi que les avantages et les inconvénients de chacune d'elles. Nous insistons également sur les précautions qu'il faut prendre pour obtenir les spectres de façon suffisamment précise pour qu'ils puissent être exploités.

La troisième partie est consacrée à l'exploitation des spectres expérimentaux. Après avoir justifié le choix des molécules et des vibrations internes étudiées nous discutons des phénomènes parasites liés aux bandes chaudes et aux différents isotopes des atomes des molécules étudiées qui peuvent entraîner un élargissement supplémentaire des profils observés. Nous définissons ensuite les grandeurs expérimentales déterminées à partir des spectres, nous présentons les résultats obtenus et nous donnons quelques exemples de la précision avec laquelle elles ont été acquises. Nous vérifions enfin la validité des hypothèses simplificatrices utilisées en comparant quelques fonctions de corrélation obtenues avec celles acquises par d'autres méthodes spectroscopiques.

Dans le quatrième chapitre nous effectuons une première exploitation et interprétation des informations expérimentales obtenues sur la relaxation vibrationnelle. Nous comparons les valeurs des différents temps de corrélation obtenus et nous précisons la nature des fluctuations qui affectent la fréquence de la transition vibrationnelle étudiée.

Enfin, dans une dernière partie, nous nous efforçons d'identifier le type d'intéactions qui perturbent essentiellement les mouvements moléculaires dans les systèmes étudiés. Nous en déduisons un modèle simple analytique, puis numérique, qui permet de décrire les phénomènes observés et les résultats obtenus. Nous étudions en particulier, dans quelle mesure les modèles d'intéactions utilisés par R. FAUQUEMBERGUE pour décrire les mouvements orientationnels des molécules étudiées peuvent aussi rendre compte des informations expérimentales relatives à la relaxation vibrationnelle. Au prix d'hypothèses simplificatrices, nous aboutissons ainsi à un procédé permettant de décrire simultanément les mouvements d'orientation et de vibration moléculaires et d'aborder les problèmes de couplage rotation-vibration.

||1 - SPECTROMETRIE RAMAN ET MOUVEMENTS MOLECULAIRES||

Dans ce premier chapitre, nous nous proposons de rappeler les différentes théories qui permettent de relier les spectres expérimentaux aux grandeurs caractéristiques des mouvements orientationnels et vibrationnels des molécules. Parmi les méthodes utilisables, la spectroscopie Raman s'avère la plus intéressante, puisqu'elle permet dans de nombreux cas de séparer nettement les informations liées aux mouvements orientationnels de celles liées aux mouvements vibrationnels. C'est donc la méthode que nous avons le plus utilisée et il paraît important de rappeler les bases théoriques qui en permettent l'exploitation en termes de dynamique moléculaire. Il ne s'agit pas d'exposer ici en détail les différents travaux effectués dans ce domaine, d'excellentes revues de ces études ont été publiées par ailleurs, ^[1,20] mais plutôt d'exposer qualitativement les différents mécanismes physiques déterminant les profils spectraux observés et de passer en revue les hypothèses simplificatrices qui permettent la détermination des phénomènes de dynamique moléculaire.

Si l'essentiel de ce chapitre est consacré à la spectrométrie Raman, nous présentons sommairement et comparons à titre de conclusion de ce chapitre les possibilités des autres méthodes spectroscopiques utilisées au cours de ce travail.

1 - 1 PRINCIPES ET RELATIONS DE BASE

Si le système microscopique que nous proposons d'étudier est une molécule de type "toupie symétrique", le système accessible expérimentalement est macroscopique, formé par un ensemble de N molécules de ce type, constituant un liquide pur ou placées en solution dans un solvant inerte.

Il s'agit donc à partir d'informations expérimentales macroscopiques, d'accéder aux caractéristiques stochastiques décrivant les mouvements orientationnels et vibrationnels des molécules étudiées que nous appellerons "actives". En pratique, l'étude des caractéristiques orientationnelles concernera le mouvement de l'axe de symétrie d'ordre le plus élevé de la molécule, et la direction de cet axe sera repérée par le vecteur unitaire \vec{u} , qui par suite des interactions moléculaires sera une fonction aléatoire du temps. Par ailleurs, l'étude de la dynamique vibrationnelle se fera sur une vibration interne totalement symétrique de la molécule active, donc de coordonnée normale q de la même représentation irréductible que \vec{u} . Le problème essentiel est donc d'étudier dans quelle mesure les informations expérimentales obtenues (c'est-à-dire, dans notre cas les spectres de diffusion Raman) dépendent d'une part des mouvements orientationnels du vecteur unitaire \vec{u} , et d'autre part de l'évolution temporelle de la coordonnée normale q , caractérisant la vibration étudiée.

Considérons dans ce but l'expérience classique de diffusion Raman. On soumet l'échantillon à un rayonnement électromagnétique incident constitué par un faisceau Laser dont la direction du champ électrique $\vec{E}(t)$ est repérée par le vecteur

unitaire $\vec{\epsilon}_I$. Ce champ va polariser chaque molécule active du système macroscopique étudié et créer pour chaque molécule un moment induit $\vec{\mu}$ lié à son tenseur de polarisabilité $\vec{\alpha}$ par la relation :

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

Dans le cas général, $\vec{\alpha}$ est une fonction aléatoire du temps dépendant de l'orientation de \vec{u} et du mouvement de vibration, dans la mesure où la vibration est active, c'est-à-dire où $\vec{\alpha}$ dépend de la coordonnée normale de la vibration considérée. Si nous considérons un volume diffusant plus petit que la longueur d'onde du rayonnement incident, toutes les molécules sont soumises au même champ $E(t)$ et dans ce cas le moment induit total pour les N molécules actives est :

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

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

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

Le champ électrique diffusé $E_D(t)$ de polarisation parallèle à $\vec{\epsilon}_D$ est directement proportionnel à la fonction stochastique $\ddot{M}_D(t)$ et ses caractéristiques spectrales sont alors données (théorème de WIENER-KINTCHINE), à un coefficient près, par l'intensité spectrale de la fonction aléatoire $\ddot{M}_D(t)$ soit :

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

ou encore

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

Dans cette relation, les crochets indiquent l'opération de moyenne quantique ou classique, suivant le cas, effectuée sur tous les degrés de liberté des molécules étudiées et sur un ensemble d'échantillons diffusant identiques. Puisque le système étudié est supposé stationnaire l'opération de moyenne peut être faite sur les instants initiaux utilisés dans le calcul de la fonction d'autocorrélation.

Si l'on considère un champ électrique incident monochromatique $E(t) = R_e \left[e^{-i\omega_0 t} \right]$ et si l'on repère les pulsations par rapport à la pulsation ω_0 de ce champ l'expression précédente devient :

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

où $\omega' = \omega_D - \omega_0$. Dans cette expression le terme entre crochets représente la fonction de corrélation associée au tenseur $\vec{\alpha}$ et contient les informations sur les caractéristiques stochastiques des différents mouvements moléculaires*. La relation précédente peut encore s'écrire, compte-tenu du rôle indiscernable des N molécules de l'échantillon :

$$I_D(\omega') = C \omega_D^4 N \int_{-\infty}^{+\infty} \langle (\vec{\epsilon}_D \cdot \vec{\alpha}_1(0) \cdot \vec{\epsilon}_I) \cdot (\vec{\epsilon}_D \cdot \vec{\alpha}_1(t) \cdot \vec{\epsilon}_I) \rangle \cdot e^{i\omega't} dt \quad (I-7)$$

$$+ C \omega_D^4 N \int_{-\infty}^{+\infty} \langle (\vec{\epsilon}_D \cdot \vec{\alpha}_1(0) \cdot \vec{\epsilon}_I) \cdot \left(\sum_{i=2}^N \vec{\epsilon}_D \cdot \vec{\alpha}_i(t) \cdot \vec{\epsilon}_I \right) \rangle e^{i\omega't} dt$$

ou

$$I_D(\omega') = C \omega_D^4 N \int_{-\infty}^{+\infty} G(t) \cdot e^{i\omega't} dt \quad (I-8)$$

Dans cette relation $G(t)$ résulte de la superposition de deux fonctions distinctes : la première est reliée à la fonction d'autocorrélation associée à une molécule : elle est appelée "fonction de corrélation monomoléculaire" ; la deuxième met en évidence les corrélations qui peuvent exister entre les mouvements des molécules voisines et est souvent nommée : "fonction de corrélation collective". On remarque ainsi que, dans le cas le plus général, l'intensité diffusée par le liquide contient à la fois les deux types d'informations sur la dynamique monomoléculaire et collective.

*On retrouve ainsi la formule donnée par GORDON [21, 22] à partir des travaux de PLACZECK [23, 24]

Pour simplifier le calcul de $G(t)$ il est commode d'utiliser le fait que le liquide étudié est isotrope et homogène. En effet, dans ce cas, le contenu physique de $G(t)$ doit être inchangé par l'opération de moyenne dans l'espace sur toutes les directions de $\vec{\epsilon}_I$ et $\vec{\epsilon}_D$ pourvu que ces deux vecteurs gardent une orientation relative constante. La fonction de corrélation peut alors, après un calcul assez long, se mettre sous la forme générale suivante : [25, 9]

$$G(t) = A G_{iso}(t) + B G_{anis}(t) \quad (I - 9)$$

où A et B sont deux coefficients qui dépendent de la géométrie du dispositif expérimental (angle entre $\vec{\epsilon}_I$ et $\vec{\epsilon}_D$, polarisation du faisceau incident) et résultent de la prise de moyenne dans tout l'espace des différents cosinus directeurs que forment les axes principaux du tenseur de polarisabilité avec $\vec{\epsilon}_I$ et $\vec{\epsilon}_D$.

La fonction $G_{iso}(t)$ est appelée "fonction de corrélation isotrope" et s'exprime en fonction de la trace $\bar{\alpha}$ du tenseur $\vec{\alpha}$ définie par la relation $\bar{\alpha} = \frac{1}{3} \text{tr} \vec{\alpha}$. Elle est donc indépendante des mouvements de réorientation de la molécule et a pour expression :

$$G_{iso}(t) = \langle \bar{\alpha}_1(0) \cdot \bar{\alpha}_1(t) \rangle + \langle \bar{\alpha}_1(0) \cdot \sum_{i=2}^N \bar{\alpha}_i(t) \rangle \quad (I - 10)$$

La fonction $G_{anis}(t)$ est appelée "fonction de corrélation anisotrope" et s'exprime en fonction de la partie anisotrope du tenseur de polarisabilité notée $\vec{\beta}$ égale à $\vec{\alpha} - \frac{\bar{\alpha}}{3} \vec{U}$ où \vec{U} est la matrice unité. Cette fonction dépend donc à la fois des mouvements orientationnels et vibrationnels des molécules

et a pour expression [26] :

$$G_{anis}(t) = \langle \text{Tr} \left[\vec{\beta}_1(0) \cdot \vec{\beta}_1(t) \right] \rangle + \langle \text{Tr} \left[\vec{\beta}_1(0) \cdot \sum_{i=2}^N \vec{\beta}_i(t) \right] \rangle \quad (\text{I-11})$$

Avant d'étudier plus en détail les différents mécanismes physiques intervenant dans les fonctions $G_{iso}(t)$ et $G_{anis}(t)$ il est important d'étudier dans quelle mesure celles-ci sont accessibles expérimentalement.

Tenant compte de la relation (I - 9) l'expression de l'intensité diffusée s'écrit :

$$I = A I_{iso} + B I_{anis} \quad (\text{I} - 12)$$

où

$$I_{iso}(\omega') = C \omega_D^4 N \int_{-\infty}^{+\infty} G_{iso}(t) \cdot e^{i\omega' t} dt \quad (\text{I} - 13)$$

$$I_{anis}(\omega') = C \omega_D^4 N \int_{-\infty}^{+\infty} G_{anis}(t) \cdot e^{i\omega' t} dt \quad (\text{I} - 13\text{bis})$$

La détermination de $G_{iso}(t)$ et $G_{anis}(t)$ nécessite donc l'obtention des intensités spectrales I_{iso} et I_{anis} .

Deux méthodes expérimentales peuvent être utilisées dans ce but suivant que l'on travaille en lumière polarisée ou en lumière naturelle, chacune d'elles nécessitant deux expériences pour lesquelles la géométrie du dispositif expérimental est bien déterminée.

La première méthode consiste en la mesure de deux intensités diffusées notées $I_{//}$ et I_{\perp} . L'intensité $I_{//}$ est obtenue lorsque les vecteurs $\vec{\epsilon}_I$ et $\vec{\epsilon}_D$ se trouvent tous deux perpendiculaires au plan de diffusion ($\vec{\epsilon}_I$ et $\vec{\epsilon}_D$ sont alors parallèles et la géométrie du dispositif expérimental est appelée "parallèle" voir figure 7). L'intensité I_{\perp} est mesurée lorsque $\vec{\epsilon}_I$ est perpendiculaire au plan de diffusion et $\vec{\epsilon}_D$ se trouve dans le plan de diffusion ($\vec{\epsilon}_I$ et $\vec{\epsilon}_D$ sont alors perpendiculaires, la géométrie du dispositif expérimental est appelée "perpendiculaire" voir figure 7).

Pour chaque configuration les coefficients A et B ont des valeurs très différentes et les intensités $I_{//}$ et I_{\perp} sont reliées aux intensités I_{iso} et I_{anis} par les relations suivantes [25] :

$$I_{//} = I_{iso} + \frac{4}{45} I_{anis} \quad (I - 14)$$

$$I_{\perp} = \frac{1}{15} I_{anis} \quad (I - 15)$$

On en déduit donc :

$$I_{iso} = I_{//} - \frac{4}{3} I_{\perp} \quad (I - 16)$$

$$I_{anis} = 15 I_{\perp} \quad (I - 17)$$

et par transformée de Fourier de ces deux expressions les fonctions de corrélation $G_{iso}(t)$ et $G_{anis}(t)$.

La seconde méthode consiste à mesurer deux intensités diffusées notées I et i . Pour ces deux mesures on ne place pas d'analyseur sur le faisceau diffusé et l'on recueille donc une lumière naturelle. L'intensité I est mesurée lorsque $\vec{\epsilon}_I$ est perpendiculaire au plan de diffusion et i lorsque $\vec{\epsilon}_I$ se trouve dans le plan de diffusion.

Tenant compte des nouvelles valeurs des coefficients A et B les intensités I et i sont reliées aux composantes I_{iso} et I_{anis} par les relations suivantes [25]

$$I = \frac{1}{2} I_{iso} + \frac{7}{90} I_{anis} \quad (I - 18)$$

$$i = \frac{1}{15} I_{anis} \quad (I - 19)$$

ou encore :

$$I_{iso} = 2I - \frac{7}{3} i \quad (I - 20)$$

$$I_{anis} = 15 i \quad (I - 21)$$

Ainsi par une combinaison linéaire des intensités spectrales mesurées on peut déterminer le spectre isotrope et le spectre anisotrope de la raie de vibration étudiée et les fonctions $G_{iso}(t)$ et $G_{anis}(t)$ qui leur sont associées. Chacun des spectres obtenus dépend de mécanismes physiques bien précis que nous allons, à présent, expliciter.

1 - 2 MECANISMES PHYSIQUES DETERMINANT LA COMPOSANTE ISOTROPE

EXPLOITATION EN VUE D'ÉTUDE LA DYNAMIQUE VIBRATIONNELLE

Nous avons montré dans le paragraphe 1-1 que l'intensité totale diffusée par les N molécules actives qui constituent le liquide étudié dépend essentiellement des variations temporelles du tenseur de polarisabilité $\vec{\alpha}$ de ces molécules (relation I - 7). Afin de mieux comprendre les phénomènes physiques qui interviennent, il est intéressant de décomposer le tenseur $\vec{\alpha}(t)$ en différents termes :

- un terme $\vec{\alpha}_0(t)$ correspondant au tenseur de polarisabilité de la molécule en l'absence de tout mouvement de vibration.
- un terme de la forme $\sum_v \frac{\partial \vec{\alpha}(t)}{\partial q^v} \cdot q^v$ qui traduit les variations du tenseur $\vec{\alpha}$ sous l'effet de tous les mouvements de vibration de la molécule et dans lequel q^v représente la coordonnée normale de la vibration v .

On a donc :

$$\vec{\alpha}(t) = \vec{\alpha}_0(t) + \sum_v \frac{\partial \vec{\alpha}(t)}{\partial q^v} \cdot q^v \quad (I - 22)$$

soit encore si l'on décompose le tenseur $\vec{\alpha}$ en sa partie isotrope et sa partie anisotrope :

$$\vec{\alpha}(t) = \bar{\alpha}_0(t) + \sum_v \frac{\partial \bar{\alpha}(t)}{\partial q^v} \cdot q^v + \vec{\beta}_0(t) + \sum_v \frac{\partial \vec{\beta}(t)}{\partial q^v} \cdot q^v \quad (I - 23)$$

Il est à noter que, dans cette expression, seule la partie anisotrope $\vec{\beta}(t)$ du tenseur de polarisabilité $\vec{\alpha}(t)$ dépend des mouvements de réorientation des molécules, car la trace $\bar{\alpha}(t)$ de ce tenseur est indépendante de l'orientation. On peut

alors préciser comment chaque terme dépend des mouvements de vibration et de rotation des molécules :

$-\bar{\alpha}_0(t)$ ne dépend ni de la rotation, ni de la vibration

$-\sum_v \frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial q^v} \cdot q^v$ ne dépend que des mouvements de vibration

$-\vec{\beta}_0(t)$ ne dépend que des mouvements d'orientation. Il est donc une fonction du vecteur unitaire \vec{u} porté par l'axe de symétrie d'ordre le plus élevé de la molécule lorsqu'on étudie une molécule du type "toupie-symétrique".

$-\sum_v \frac{\partial \vec{\beta}}{\partial q^v}(t) \cdot q^v$ dépend à la fois des mouvements de vibration

et d'orientation et $\frac{\partial \vec{\beta}}{\partial q^v}(t)$ est une fonction du vecteur unitaire \vec{u} si l'on étudie une vibration totalement symétrique de la molécule "toupie-symétrique".

Après avoir donné ces quelques précisions, intéressons-nous plus particulièrement à l'intensité diffusée isotrope I_{iso} . Nous avons vu que cette intensité était directement reliée aux variations temporelles de $G_{iso}(t)$ qui elle-même ne dépend que des fluctuations de la trace $\bar{\alpha}$ du tenseur de polarisabilité (I - 10). Compte-tenu de la relation (I - 23) la fonction $G_{iso}(t)$ peut se mettre sous la forme :

$$G_{iso}(t) = \left\langle \left[\bar{\alpha}_{01}(0) + \sum_v \frac{\partial \bar{\alpha}_1(0)}{\partial q_1^v} \cdot q_1^v(0) \right] \left[\bar{\alpha}_{01}(t) + \sum_v \frac{\partial \bar{\alpha}_1(t)}{\partial q_1^v} \cdot q_1^v(t) \right] \right. \\ \left. + \left[\bar{\alpha}_{01}(0) + \sum_v \frac{\partial \bar{\alpha}_1(0)}{\partial q_1^v} \cdot q_1^v(0) \right] \cdot \left[\sum_{i=2}^N (\bar{\alpha}_{0i}(t) + \sum_v \frac{\partial \bar{\alpha}_i(t)}{\partial q_i^v} \cdot q_i^v(t)) \right] \right\rangle \quad (I-24)$$

Cette relation peut se simplifier compte tenu que les termes croisés de la forme $\langle \bar{\alpha}_{oi}(0) \frac{\partial \bar{\alpha}_i(t)}{\partial q_i^v} \cdot q_i^v(t) \rangle$ sont nuls :

$$\begin{aligned}
 G_{iso}(t) = & \langle \bar{\alpha}_{01}(0) \cdot \bar{\alpha}_{01}(t) \rangle + \langle \bar{\alpha}_{01}(0) \cdot \sum_{i=2}^N \bar{\alpha}_{oi}(t) \rangle \\
 & + \langle \sum_v \frac{\partial \bar{\alpha}_1(0)}{\partial q_1^v} \cdot q_1^v(0) \cdot \sum_v \frac{\partial \bar{\alpha}_1(t)}{\partial q_1^v} \cdot q_1^v(t) \rangle \\
 & + \langle \left[\sum_v \frac{\partial \bar{\alpha}_1(0)}{\partial q_1^v} \cdot q_1^v(0) \right] \cdot \left[\sum_{i=2}^N \sum_v \frac{\partial \bar{\alpha}_i(t)}{\partial q_i^v} \cdot q_i^v(t) \right] \rangle
 \end{aligned}
 \tag{I - 25}$$

La relation (I - 25) montre la complexité de la fonction $G_{iso}(t)$. Cependant l'analyse des différents termes nous permet de mettre en évidence les phénomènes physiques que l'on peut étudier par cette fonction.

Tout d'abord, les deux premiers termes ne dépendent pas des mouvements de vibration des molécules actives et sont liés à des mécanismes complexes parmi lesquels on peut citer les interactions binaires, les mouvements de translation et les fluctuations de densité : ces informations sont contenues uniquement dans le spectre isotrope Rayleigh et ne sont pas étudiées dans le cadre de ce travail.

Si l'on examine à présent, les deux derniers termes, nous voyons qu'ils ne sont non nuls que si le tenseur $\vec{\alpha}$ est modulé par les mouvements de vibration des molécules. Ceux-ci donnent

donc lieu aux intensités isotropes diffusées Raman qui correspondent aux différents modes de vibration actifs des molécules étudiées. Dans le cas où les fréquences de transition vibrationnelle sont suffisamment séparées les unes des autres on peut étudier l'intensité isotrope diffusée correspondant à un seul mode normal de vibration des molécules actives. Si, de plus, le spectre étudié ne concerne qu'une transition vibrationnelle la fonction $G_{iso}(t)$ se simplifie pour devenir égale à :

$$G_{iso}(t) = \left\langle \frac{\partial \bar{\alpha}_1(0)}{\partial q_1} \cdot q_1(0) \cdot \frac{\partial \bar{\alpha}_1(t)}{\partial q_1} \cdot q_1(t) \right\rangle$$

$$+ \left\langle \frac{\partial \bar{\alpha}_1(0)}{\partial q_1} \cdot q_1(0) \cdot \sum_{i=2}^N \frac{\partial \bar{\alpha}_i(t)}{\partial q_i} \cdot q_i(t) \right\rangle \quad (I - 26)$$

dans laquelle q représente la coordonnée normale de la transition vibrationnelle étudiée. Notons que dans cette relation apparaissent le terme monomoléculaire et les termes liés aux corrélations entre les mouvements des molécules voisines.

L'expression (I - 26) se simplifie encore davantage si l'on fait, comme dans le cadre de la théorie de S. BRATOS et M. MARECHAL^[9], certaines hypothèses :

- la première consiste à négliger les polarisabilités induites c'est-à-dire les variations temporelles du tenseur de polarisabilité dues aux fluctuations du champ intermoléculaire. Les termes $\frac{\partial \bar{\alpha}_i}{\partial q_i}$ sont alors indépendants du temps et identiques

pour toutes les molécules et la fonction $G_{iso}(t)$ se met sous la forme :

$$G_{iso}(t) = \left(\frac{\partial \bar{\alpha}_1}{\partial q_1} \right)^2 \langle q_1(0) \cdot q_1(t) \rangle + \left(\frac{\partial \bar{\alpha}_1}{\partial q_1} \right)^2 \langle q_1(0) \cdot \sum_{i=2}^N q_i(t) \rangle \quad (I-27)$$

- la seconde consiste à supposer que les différents vibrateurs sont indépendants et qu'en conséquence les termes de la forme $\langle q_i(0) q_j(t) \rangle$ sont nuls. La fonction qui rend compte des corrélations entre les mouvements des molécules voisines est alors nulle et la fonction $G_{iso}(t)$ se réduit alors à l'expression suivante [27] :

$$G_{iso}(t) = \left(\frac{\partial \bar{\alpha}_1}{\partial q_1} \right)^2 \cdot \langle q_1(0) \cdot q_1(t) \rangle \quad (I - 28)$$

ou

$$G_{iso}(t) = \left(\frac{\partial \bar{\alpha}_1}{\partial q} \right)^2 \cdot \langle q(0) \cdot q(t) \rangle \quad (I - 29)$$

et représente à un coefficient près, la fonction de corrélation monomoléculaire vibrationnelle normée $G_V(t)$ définie par la relation :

$$G_V(t) = \frac{\langle q(0) \cdot q(t) \rangle}{\langle q^2(0) \rangle} \quad (I - 30)$$

qui donne la description dans le domaine temporel du processus de relaxation vibrationnelle qui gouverne le mode de vibration étudié.

Cette seconde hypothèse sera d'autant plus valable que l'on travaille sur des solutions diluées. Cependant, on peut estimer sa validité dans le cas des liquides purs comme l'ont fait certains auteurs [28 - 33] en réalisant des dilutions isotopiques.

1 - 3 MECANISMES PHYSIQUES DETERMINANT LA COMPOSANTE ANISOTROPE .

EXPLOITATION EN VUE D'ÉtudIER LA DYNAMIQUE ORIENTATIONNELLE

L'observation du profil spectral de la composante I_{anis} de l'intensité diffusée nous permet d'obtenir par transformée de Fourier, la fonction de corrélation $G_{anis}(t)$ définie en (I - 11).. Cette fonction dépend des variations temporelles de la partie anisotrope du tenseur de polarisabilité et peut être explicitée davantage si l'on tient compte de la relation (I - 23) :

$$G_{anis}(t) = \langle \text{Tr} \left[\vec{\beta}_{o1}(0) + \sum_v \frac{\partial \vec{\beta}_1(0)}{\partial q_1^v} \cdot q_1^v(0) \right] \left[\vec{\beta}_{o1}(t) + \sum_v \frac{\partial \vec{\beta}_1(t)}{\partial q_1^v} \cdot q_1^v(t) \right] \rangle \quad (\text{I} - 31)$$

$$+ \langle \text{Tr} \left[\vec{\beta}_{o1}(0) + \sum_v \frac{\partial \vec{\beta}_1(0)}{\partial q_1^v} \cdot q_1^v(0) \right] \cdot \left[\sum_{i=2}^N \vec{\beta}_{oi}(t) + \sum_v \frac{\partial \vec{\beta}_i(t)}{\partial q_i^v} \cdot q_i^v(t) \right] \rangle$$

soit encore :

$$G_{anis}(t) = \langle \text{Tr} \left[\vec{\beta}_{o1}(0) \cdot \vec{\beta}_{o1}(t) \right] \rangle + \langle \text{Tr} \left[\vec{\beta}_{o1}(0) \cdot \sum_{i=2}^N \vec{\beta}_{oi}(t) \right] \rangle$$

$$+ \langle \text{Tr} \left[\sum_v \frac{\partial \vec{\beta}_1(0)}{\partial q_1^v} \cdot q_1^v(0) \cdot \sum_v \frac{\partial \vec{\beta}_1(t)}{\partial q_1^v} \cdot q_1^v(t) \right] \rangle +$$

$$\langle \text{Tr} \left[\sum_v \frac{\partial \vec{\beta}_1(0)}{\partial q_1^v} \cdot q_1^v(0) \right] \cdot \left[\sum_{i=2}^N \sum_v \frac{\partial \vec{\beta}_i(t)}{\partial q_i^v} \cdot q_i^v(t) \right] \rangle \quad (\text{I}-32)$$

Comme nous l'avons fait pour G_{iso} , analysons les différents termes qui contribuent à cette fonction. Les deux premiers dépendent des fluctuations de $\vec{\beta}_{oi}$. Ils sont donc indépendants

des mouvements vibrationnels mais dépendent des mouvements de réorientation de la molécule et contribuent à l'intensité des spectres Rayleigh dépolarisés [5]. Les deux autres termes constituent la fonction de corrélation obtenue par la Transformée de Fourier des spectres Raman anisotropes correspondant aux vibrations des molécules actives et dépendent à la fois des mouvements de vibration et de rotation de ces molécules. Si l'on étudie un seul mode de vibration de coordonnée normale q la fonction de corrélation $G_{anis}(t)$ se simplifie et se met sous la forme :

$$G_{anis}(t) = \left\langle \text{Tr} \left[\frac{\vec{\partial} \beta_1(0)}{\partial q_1} \cdot q_1(0) \cdot \frac{\vec{\partial} \beta_1(t)}{\partial q_1} \cdot q_1(t) \right] \right\rangle + \left\langle \text{Tr} \left[\frac{\vec{\partial} \beta_1(0)}{\partial q_1} \cdot q_1(0) \cdot \sum_{i=2}^N \frac{\vec{\partial} \beta_i(t)}{\partial q_i} \cdot q_i(t) \right] \right\rangle \quad (\text{I} - 33)$$

On peut simplifier cette relation en effectuant les mêmes hypothèses que celles énumérées précédemment pour le calcul de $G_{iso}(t)$ et en supposant de plus que les mouvements de vibration et de rotation sont indépendants. On obtient ainsi pour $G_{anis}(t)$ la relation générale suivante [9, 34, 35] :

$$G_{anis}(t) = \left(\frac{\partial \beta_1}{\partial q_1} \right)^2 \left\langle q_1(0) \cdot q_1(t) \right\rangle \cdot G_{2R}(t)$$

ou

$$G_{anis}(t) = \left(\frac{\partial \beta}{\partial q} \right)^2 \left\langle q(0) \cdot q(t) \right\rangle \cdot G_{2R}(t) \quad (\text{I} - 34)$$

dans laquelle la fonction G_{2R} est une fonction des caractéristiques du mouvement orientationnel de la molécule et β est la valeur de l'anisotropie du tenseur $\vec{\alpha}$ donnée par la relation

bien connue [25] :

$$\beta^2 = \frac{1}{2} \left[(\alpha_{ii} - \alpha_{jj})^2 + (\alpha_{jj} - \alpha_{kk})^2 + (\alpha_{kk} - \alpha_{ii})^2 + 6(\alpha_{ij}^2 + \alpha_{jk}^2 + \alpha_{ki}^2) \right] \quad (I-35)$$

où les α_{ij} sont les composantes du tenseur $\vec{\alpha}$ dans un système de coordonnées lié au laboratoire.

La fonction $G_{anis}(t)$ est donc, à un coefficient près, le produit de la fonction de corrélation monomoléculaire et normée qui caractérise la relaxation vibrationnelle soit $\frac{\langle q(0) \cdot q(t) \rangle}{\langle q^2(0) \rangle}$

et de la fonction de corrélation orientationnelle normée G_{2R} qui caractérise les mouvements de réorientation des molécules actives étudiées. Dans le cadre de notre travail nous avons étudié les vibrations totalement symétriques de molécules du type "toupie symétrique" et la fonction $G_{anis}(t)$ a alors pour expression* :

$$G_{anis}(t) = \left(\frac{\partial \beta}{\partial q} \right)^2 \cdot \langle q(0) \cdot q(t) \rangle \cdot \left\langle \frac{1}{2} \left[3 [\vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t)]^2 - 1 \right] \right\rangle \quad (I-36)$$

dans laquelle la fonction de corrélation orientationnelle G_{2R} est égale $\left\langle \frac{1}{2} \left[3 [\vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t)]^2 - 1 \right] \right\rangle$ [21] c'est-à-dire se met sous la forme du second polynôme de Legendre de $\langle \vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t) \rangle$.

* Si le couplage rotation-vibration ne peut être négligé on aura :

$$G_{anis}(t) = \left(\frac{\delta \beta}{\delta q} \right)^2 \langle q(0) \cdot q(t) \cdot \frac{1}{2} \left[3 [\vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t)]^2 - 1 \right] \rangle \quad (I - 36bis)$$

Il est à noter que cette fonction G_{2R} ne se met sous cette forme simple que si les raies de vibration étudiées correspondent à des vibrations totalement symétriques de molécules diatomiques, linéaires et du type "toupie-symétrique". Cette fonction $G_{2R}(t)$ peut être très complexe dans le cas général et spécialement lorsqu'on étudie des molécules du type "toupie-assymétrique"^[34,35]

En résumé, à partir des relations (I - 29) et (I - 36) il est possible d'exploiter les spectres Raman pour obtenir séparément des informations d'ordre vibrationnel (fonction $G_V = \frac{\langle q(0) \cdot q(t) \rangle}{\langle q^2(0) \rangle}$) ou d'ordre orientationnel (fonction G_{2R}). La détermination de I_{iso} conduit directement à la fonction $G_V(t)$ et la connaissance de I_{anis} et de cette fonction G_V permet l'obtention de la fonction $G_{2R}(t)$. C'est ce procédé que nous utiliserons systématiquement dans l'exploitation de nos résultats expérimentaux.

1 - 4 THÉORIES SOMMAIRES DES AUTRES METHODES UTILISÉES

Au cours de notre travail, nous nous sommes proposés de confronter l'ensemble de nos résultats obtenus par spectrométrie Raman avec ceux déduits par d'autres méthodes spectroscopiques telles que l'absorption dipolaire et l'absorption infra-rouge. Il est donc intéressant de rappeler les informations obtenues par ces deux méthodes, ce que nous ferons très succinctement étant donné que ces sujets ont été traités de façon approfondie dans la thèse de R. FAUQUEMBERGUE^[18] :

De façon générale, en spectroscopie d'absorption, lorsqu'on

soumet l'échantillon étudié au rayonnement électromagnétique, l'Hamiltonien d'interaction matière-rayonnement s'écrit :

$$\Delta H = - \vec{M} [Q(t)] \cdot \vec{E}_m(t) \quad (I - 37)$$

où \vec{M} : est le moment électrique macroscopique de l'échantillon
 $Q(t)$: représente l'ensemble des coordonnées généralisées du système

$\vec{E}_m(t)$: le champ électrique local résultant du champ appliqué $\vec{E}(t)$.

Le moment \vec{M} est la somme de tous les moments microscopiques qui apparaissent dans l'échantillon, soit $\vec{M} = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i$. Les variations temporelles des moments microscopiques $\vec{\mu}(t)$ sont liées aux réorientations des moments moléculaires, aux variations des moments moléculaires sous l'effet des fluctuations du champ intermoléculaire et aux vibrations internes des molécules. Dans le cas particulier de l'étude des vibrations totalement symétriques des molécules du type "toupie-symétrique" on peut décomposer $\vec{\mu}(t)$ suivant la relation :

$$\vec{\mu}(t) = \vec{\mu}_0(t) + \vec{\mu}^{ind}(t) + \sum_v \frac{\partial \mu}{\partial q^v} \cdot q^v(t) \cdot \vec{u}(t) \quad (I - 38)$$

où $\vec{\mu}_0(t)$ est la partie du moment microscopique indépendante de la vibration. C'est le moment microscopique permanent de la molécule.

$-\vec{\mu}^{ind}(t)$ est le moment induit lié aux variations du champ intermoléculaire.

- $\frac{\partial \mu}{\partial q^v} \cdot q^v(t) \cdot \vec{u}(t)$: est le moment de transition vibrationnel qui apparaît du fait des mouvements de vibration de la molécule. q^v caractérise la coordonnée normale de vibration, \vec{u} est le vecteur unitaire porté par l'axe de symétrie d'ordre le plus élevé de la molécule, et \sum_v représente la somme sur les vibrations totalement symétriques uniquement.

Le moment macroscopique \vec{M} peut alors se décomposer en plusieurs termes suivant la relation :

$$\vec{M}(t) = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_{oi}(t) + \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i^{ind}(t) + \sum_{i=1}^N \sum_v \frac{\partial \mu_i}{\partial q_i^v} \cdot q_i^v(t) \vec{u}_i(t) \quad (I-39)$$

Considérons à présent l'absorption dipolaire. Cette absorption dépend essentiellement des mouvements de réorientation des moments moléculaires et des fluctuations des moments induits liés aux variations du champ intermoléculaire. Le plus souvent, on peut en première approximation négliger les termes induits. La mesure expérimentale de la partie imaginaire ϵ'' de la permittivité relative complexe ϵ^* permet alors d'obtenir la fonction de corrélation macroscopique notée

$$(G_{1R})_M = \frac{\langle \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_{oi}(0) \cdot \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_{oi}(t) \rangle}{\langle \sum_{i=1}^N (\vec{\mu}_{oi})^2 \rangle} \quad (I - 40)$$

à l'aide de la relation :

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \omega \int_0^\infty (G_{1R})_M \cos \omega t \, dt \quad (I - 41)$$

où ϵ_{∞} représente la permittivité relative à "fréquence ∞ " et ϵ_0 représente la permittivité relative à fréquence nulle.

Si l'on suppose qu'il n'y a pas de corrélation entre les mouvements des molécules voisines la fonction $(G_{1R})_M$ se simplifie pour devenir égale à la fonction de corrélation monomoléculaire :

$$G_{1R} = \frac{\langle \vec{\mu}_{01}(0) \cdot \vec{\mu}_{01}(t) \rangle}{\langle \vec{\mu}_{01}^2 \rangle} \quad (\text{I} - 42)$$

puisque $\vec{\mu}_0 = (\mu_0) \vec{u}$, cette fonction peut encore s'écrire :

$$G_{1R}(t) = \langle \vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t) \rangle \quad (\text{I} - 43)$$

et caractérise la réorientation de l'axe de symétrie d'ordre le plus élevé de la molécule "toupie symétrique" que l'on étudie. Cette fonction peut donc être comparée à la fonction G_{2R} déterminée par la spectrométrie Raman.

Il faut cependant remarquer que cette fonction microscopique G_{1R} n'est déterminée qu'au prix d'hypothèses très simplificatrices

1) : on néglige les moments induits sous l'effet des fluctuations du champ intermoléculaire. Il faut pour cela que le moment dipolaire permanent $\vec{\mu}_0$ des molécules soit suffisamment grand (dans la mesure où $\vec{\mu}^{ind}$ n'est pas proportionnel à $\vec{\mu}_0$). Remarquons que l'on peut, en solution diluée, tenir

compte de $\vec{\mu}^{ind}$ en retranchant l'absorption induite liée au solvant [36]

2) : on suppose que $\frac{E_m}{E}$ est indépendant de la pulsation ω , ce que l'on peut considérer comme une bonne approximation pour les solutions diluées [36]

3) : on admet que les mouvements orientationnels des molécules voisines sont non corrélés. Cette hypothèse beaucoup plus restrictive que celle utilisée en spectroscopie de vibration qui consiste à supposer que $\langle q_i \cdot q_j \rangle = 0$ pour $i \neq j$, n'est vérifiée qu'en solution suffisamment diluée. Dans tous les autres cas, la fonction déterminée expérimentalement à partir de la relation (I - 40) est essentiellement macroscopique.

L'absorption infra-rouge est liée à la fonction de corrélation du moment de transition vibrationnel qui apparaît du fait des vibrations internes de la molécule. L'expression générale de cette fonction pour des vibrations totalement symétriques est la suivante :

$$(G_{I.R.})_M = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_v \frac{\partial \mu_i(0)}{\partial q_i^v} \cdot q_i^v(0) \cdot \vec{u}_i(0) \cdot \sum_{i=1}^N \sum_v \frac{\partial \mu_i(t)}{\partial q_i^v} q_i^v(t) \cdot \vec{u}_i(t) \right\rangle \quad (I-44)$$

Supposons à présent que l'on s'intéresse à un seul mode normal de vibration totalement symétrique. Si de plus, on effectue les hypothèses supplémentaires suivantes :

- les termes $\frac{\partial \mu_i}{\partial q_i}$ sont indépendants du temps et identiques pour toutes les molécules
- les mouvements de rotation et de vibration sont indépendants

- les différents vibreurs ne sont pas corrélés $\langle q_i \cdot q_j \rangle = 0$
alors la fonction $(G_{IR})_M$ se simplifie pour se mettre sous la
forme*

$$G_{IR} = \left| \frac{\partial \mu}{\partial q} \right|^2 \cdot \langle q(0) \cdot q(t) \rangle \cdot \langle \vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t) \rangle \quad (I - 45)$$

Cette fonction monomoléculaire $G_{I.R.}$ est donc à un coefficient
près le produit de la fonction de corrélation G_{IR} , que l'on
peut également déterminer par l'absorption dipolaire, et de la fonction
 $G_V(t)$ qui caractérise la relaxation vibrationnelle et que l'on
peut comparer, si l'on étudie le même mode normal de vibration,
à la fonction $G_V(t)$ obtenue à partir de la composante isotrope
de la raie correspondante [8].

A titre de conclusion de ce chapitre, nous avons résumé
dans le tableau suivant les relations qui nous permettent d'ex-
ploiter les spectres expérimentaux obtenus dans le cadre de ce
travail. Nous précisons également les hypothèses simplificatrices
nécessaires à cette exploitation et donnons quelques exemples
de comparaison des résultats obtenus par les différentes méthodes
spectroscopiques utilisées.

* Lorsque les interactions vibration-rotation ne sont pas né-
gligeables on a :

$$G_{I.R.} = \left| \frac{\partial \mu}{\delta q} \right|^2 \langle q(0) \cdot q(t) \cdot \vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t) \rangle \quad (I - 45 \text{ bis})$$

METHODE	ABSORPTION DIPOLAIRE	ABSORPTION INFRA-ROUGE	DIFFUSION RAMAN
OPERATEURS	$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_{oi}$ <p>Moment électrique macroscopique</p>	$\vec{M}_{vib} = \sum_i \frac{\delta \mu_i}{\delta q_i} q_i^v \vec{u}_i$ <p>moment de transition vibrationnel associé à la transition $0 \rightarrow v$</p>	$d\vec{\alpha} = \sum_i \frac{\partial \vec{\alpha}_i}{\partial q_i^v} \cdot q_i^v$ <p>tenseur associé à la transition $0 \rightarrow v$</p>
HYPOTHESES	Champ appliqué suffisamment faible		
	$\frac{E_{in}}{E}$ indépendant de ω		
	<ul style="list-style-type: none"> - moments induits négligeables devant $\vec{\mu}_0$ - pas de corrélation entre les mouvements orientationnels des molécules voisines 	<ul style="list-style-type: none"> - fluctuations de $\frac{\delta \mu}{\delta q}$ négligeables - pas de corrélation de phase entre les différents vibreurs $\langle q_i q_j \rangle = 0$ - vibration et rotation sont indépendantes 	<ul style="list-style-type: none"> - fluctuations de $\frac{\delta \alpha}{\delta q}$ et $\frac{\delta \beta}{\delta q}$ négligeables - pas de corrélation de phase entre les différents vibreurs $\langle q_i \cdot q_j \rangle = 0$ - vibration et rotation sont indépendantes
RESULTATS OBTENUS	<p>permittivité complexe $\epsilon^*(\omega)$ dont la T de F est proportionnelle à : $G_{1R} = \langle \vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t) \rangle$</p> <p>$G_{1R}$</p>	<p>Absorption $I(\omega)$ dont la T de F est proportionnelle à $G_{IR} \sim G_{1R} \cdot G_V$</p> <p>$G_{IR} \sim G_{1R} \cdot G_V$</p>	<p>Composante } T.F. isotrope } $\rightarrow G_V(t)$ Composante } T.F. anisotrope } $\rightarrow G_{2R} \cdot G_V$</p> <p>$G_V \quad G_{2R} \cdot G_V$</p>
QUELQUES EXEMPLES DE COMPARAISON	<p>confrontation des fonctions G_V</p> <p>Etude des mouvements orientationnels</p>		

II 2 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES II

Parmi les diverses techniques offertes par le Laboratoire de Spectrométrie Raman, deux types d'appareillage différents permettent d'enregistrer de façon quantitative les profils spectraux. La première méthode utilise une installation Raman-Laser qui procède à une exploration lente du spectre de diffusion. Le second dispositif permet un enregistrement rapide et cyclique des raies étudiées et est associé à un système permettant l'accumulation des données expérimentales [37, 38].

A priori, si l'on examine d'un point de vue purement théorique les avantages et les inconvénients intrinsèques à ces deux types d'installation, il apparaît que le balayage rapide est certainement la méthode la plus intéressante [39, 40, 41]. Cependant, d'un point de vue pratique un certain nombre "d'enregistrements tests" effectués sur les raies étudiées ont révélé que, si les résultats obtenus sont tout à fait comparables, la précision qui les accompagne n'est pas la même selon l'appareillage étudié. Plus particulièrement, l'installation qui effectue le balayage lent du spectre de diffusion permet de changer la sensibilité de l'appareil dans les "ailes" des raies étudiées grâce à des décalages successifs de gain et fournit ainsi une assez bonne précision dans ce domaine de fréquence où le signal utile devient faible. Comme nous le verrons par la suite, cette mesure d'intensité dans les fréquences éloignées de la fréquence centrale de la raie de vibration doit être exécutée avec un soin particulier car des informations très utiles, relatives aux processus qui gouvernent la dynamique moléculaire,

laire sont contenues dans ce domaine de fréquence. Nous avons donc fixé notre choix sur ce type d'appareillage car la technique d'accumulation de cycles de balayages courts, telle qu'elle se présente actuellement au laboratoire, ne permet pas de réaliser aisément ces décalages successifs de gain. Par ailleurs, l'installation à exploration lente des raies étudiées permet à notre avis, par une visualisation directe et continue des résultats obtenus, la détection immédiate d'anomalies imprévisibles et éventuellement une meilleure détermination de la ligne de base.

Ce premier choix effectué, il restait encore à choisir entre une installation dans laquelle la lumière diffusée par l'échantillon est analysée par un double monochromateur et celle dans laquelle l'analyse de la lumière diffusée est effectuée par un triple monochromateur. Le spectromètre associé au double monochromateur est plus lumineux que celui qui correspond à un triple monochromateur mais son taux de lumière parasite est plus grand et la fonction d'appareil moins favorable. Etant donné que les raies étudiées sont intenses, il s'est avéré que la perte de luminosité inhérente à l'usage d'un triple monochromateur n'altérerait pas la précision des résultats et nous avons donc choisi ce type d'installation.

2 - 1 DESCRIPTION SOMMAIRE DE L'INSTALLATION RAMAN-LASER DE TYPE CONVENTIONNEL UTILISANT UN TRIPLE MONOCHROMATEUR

Le schéma de principe d'une installation classique d'enregistrement photoélectrique de spectre Raman est rappelé figure 1 :

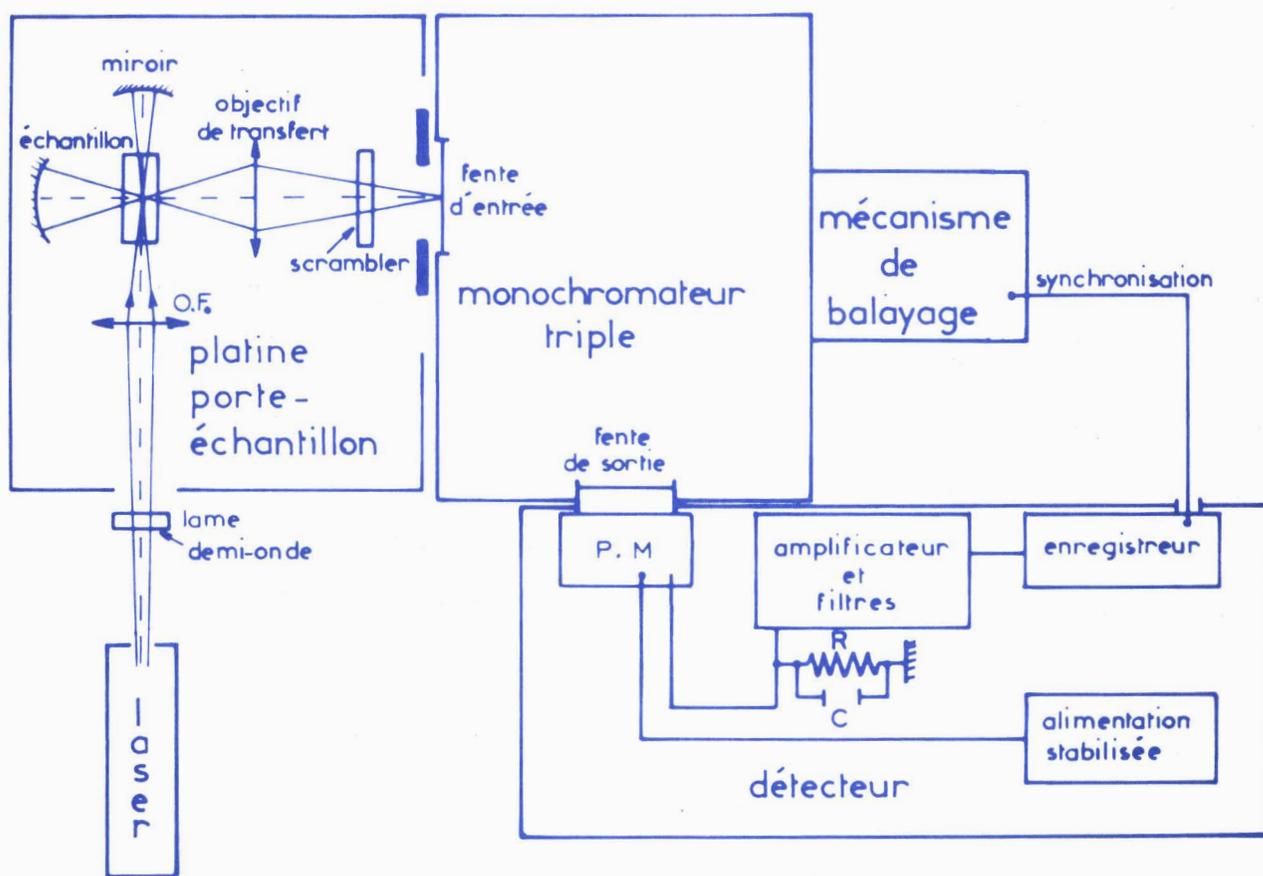


Fig:1 Installation Raman-laser de type conventionnel

Elle comporte :

- une source Laser
- une platine de transfert qui permet la concentration du faisceau laser et comporte le dispositif nécessaire aux mesures de polarisation des raies Raman.

- un triple monochromateur qui isole une bande étroite de longueur d'onde $\Delta\lambda$ et qui est muni d'un système de balayage permettant d'explorer successivement les divers éléments du spectre de diffusion.
- un photomultiplicateur qui engendre à partir du flux lumineux sortant du spectromètre un signal électrique, qui, convenablement amplifié, est ensuite enregistré.

2 - 1 - 1 SOURCE LASER

Le but de notre travail est de faire des mesures quantitatives les plus précises possibles. Il faut donc choisir un Laser qui émet une radiation monochromatique intense puisque l'intensité de la lumière diffusée est proportionnelle à la densité d'énergie lumineuse présente dans l'échantillon. Le laser Spectra Physics 164 à argon ionisé, dont l'intensité est stabilisée répond assez bien à ces conditions. En effet, la puissance délivrée par ce laser est de 4 watts sur l'ensemble de ses raies. Grâce à un dispositif comportant un "prisme intracavité", il est possible d'isoler une seule raie et nous avons effectué nos enregistrements avec la longueur d'onde $5145\overset{\circ}{\text{Å}}$ et une puissance allant de 200 à 700 milliwatts au niveau de l'échantillon.

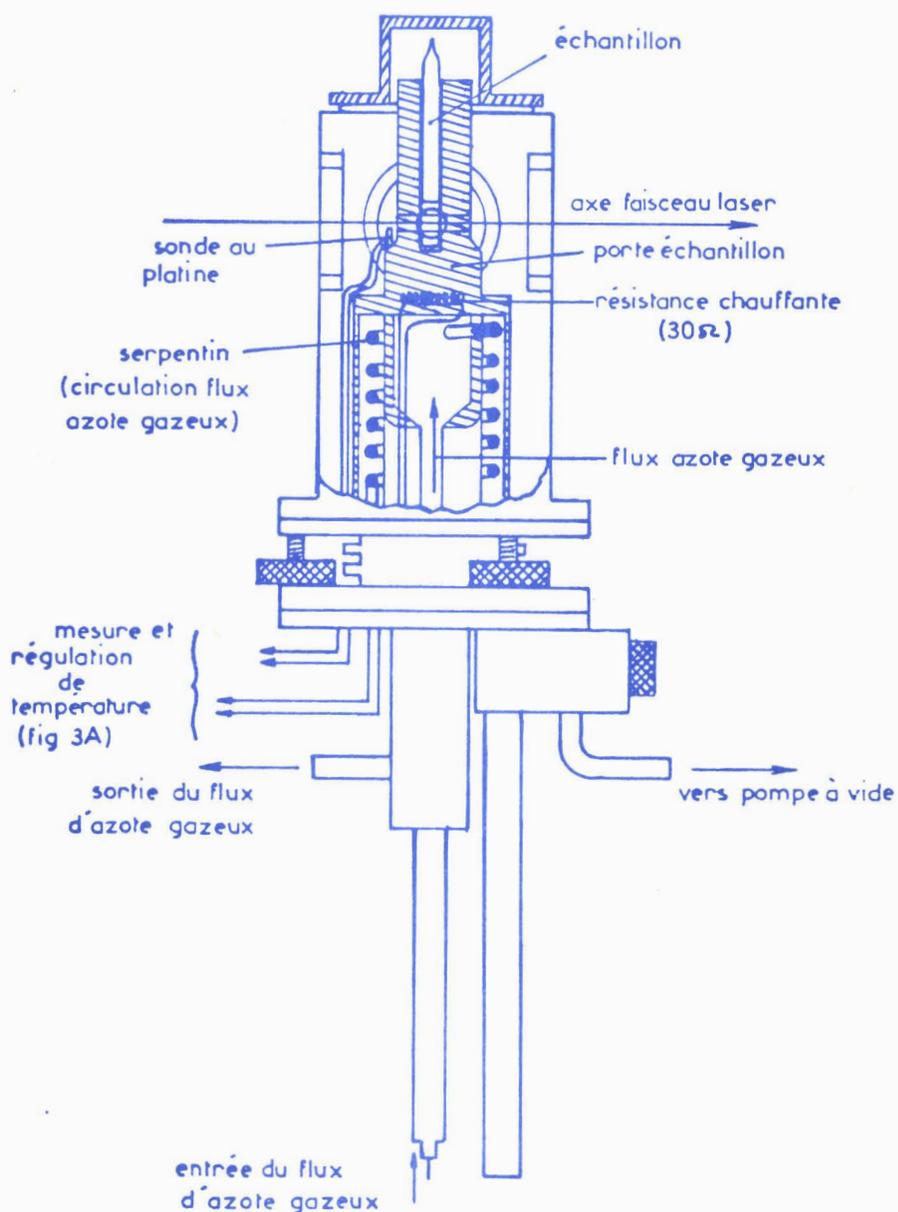
2 - 1 - 2 PLATINES DE TRANSFERT

La platine de transfert joue un rôle important dans le dispositif expérimental utilisé. En effet, elle assure et maintient la focalisation optimale du faisceau laser dans l'axe du porte échantillon et le transfert de la lumière diffusée sur la fente d'entrée du triple monochromateur par l'intermédiaire de l'objectif de transfert. La platine couramment utilisée permet l'adaptation

de deux "porte-échantillon" ou "porte-cellule", le choix de l'un ou l'autre étant guidé essentiellement par la température à laquelle l'expérimentateur désire travailler.

- pour relever les spectres à température ambiante on utilise un porte échantillon simple dans lequel on place soit une cuve parallélépipédique soit un tube de pyrex scellé contenant l'échantillon.

- pour les températures comprises entre 350 K et 100 K le porte échantillon est en cuivre et constitue un élément d'un cryostat représenté schématiquement figure 2.



- Fig: 2 Coupe schématique du cryostat

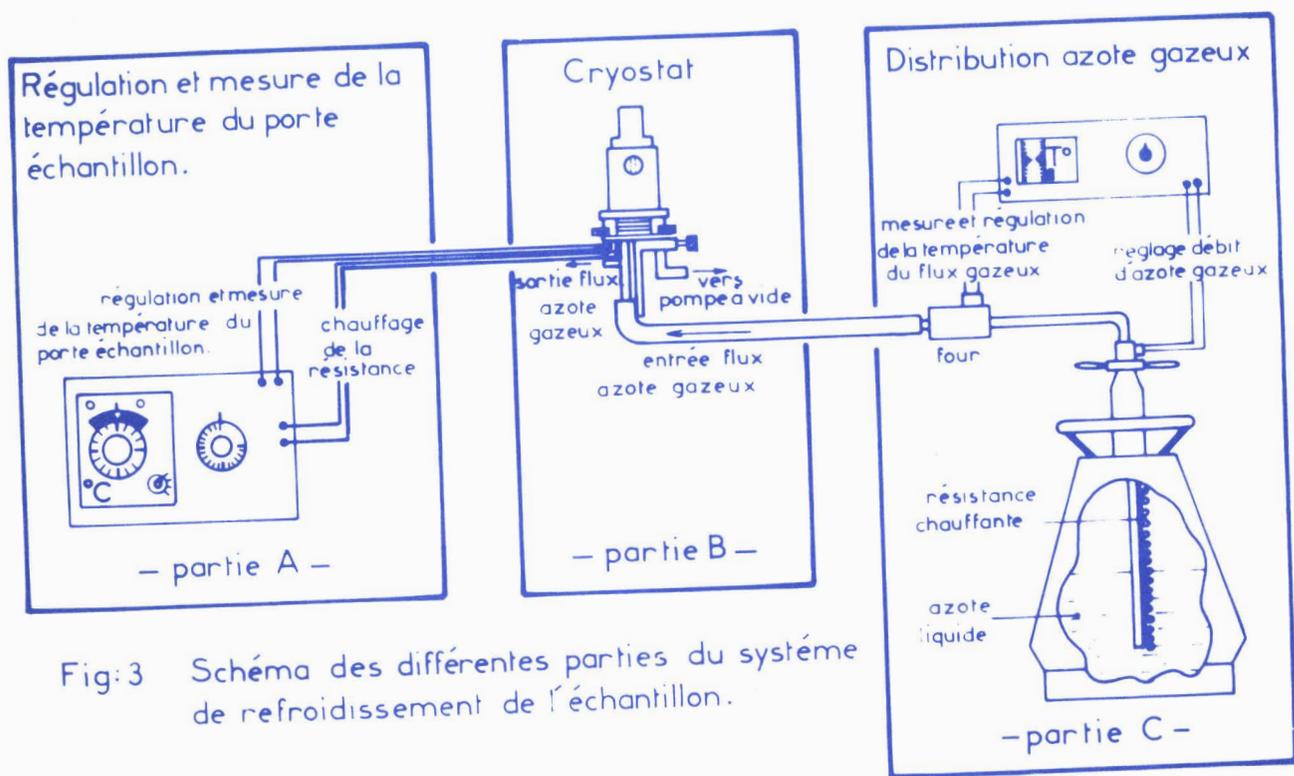


Fig:3 Schéma des différentes parties du système de refroidissement de l'échantillon.



Pour réaliser la mise en température de l'échantillon on envoie dans le cryostat un flux continu d'azote gazeux. Le fonctionnement de l'ensemble est schématisé sur la figure 3. Dans le réservoir correspondant à la partie C, au moyen d'une résistance chauffante, l'azote liquide est transformé en azote gazeux dont le débit de sortie peut être commandé facilement en réglant la puissance électrique appliquée à la résistance. L'azote gazeux est ensuite véhiculé dans une canne isolée, puis envoyé dans un four commandé par un système de régulation. Ce four a pour rôle de fixer la température du gaz à une valeur inférieure à celle souhaitée au niveau de l'échantillon. A la sortie du four, l'azote gazeux, dont on peut faire varier à volonté le débit et la température est envoyé dans le cryostat à l'aide d'une canne de raccordement et refroidit le porte échantillon en circulant dans un serpentin solidaire de ce dernier (voir figure 2).

Pour obtenir la température exacte souhaitée au niveau de l'échantillon un autre dispositif de régulation est associé au précédent. Celui-ci est commandé par l'écart entre la température de consigne fixée par l'expérimentateur (celle à laquelle on veut porter l'échantillon) et la température fournie par une sonde au platine qui se trouve dans le porte-cellule du cryostat. Selon l'écart entre ces deux températures le régulateur envoie une certaine puissance électrique dans la petite résistance chauffante placée à l'intérieur du porte cellule du cryostat (figure 2). La puissance calorifique dépensée dans la résistance réchauffe le porte échantillon et a pour effet d'annuler l'écart entre la température de ce dernier et la température de consigne.

Lorsque l'écart est nul, la température du porte échantillon est maintenue à la valeur de la température de consigne par le régulateur.

Grâce à l'utilisation de l'ensemble de ce dispositif, que nous avons spécialement conçu et mis au point pour cette étude, la température du porte cellule peut être maintenue à $\pm 0.5^\circ \text{C}$. Il en est de même pour l'échantillon étudié dans la mesure où l'échauffement dû au faisceau laser est négligeable (liquide incolore). Dans le cas contraire des erreurs assez importantes mais systématiques peuvent cependant être faites.

2 - 1 - 3 TRIPLE MONOCHROMATEUR

Le triple monochromateur que nous avons utilisé est un "T 800 Coderg" dont le schéma optique est représenté sur la figure 4.

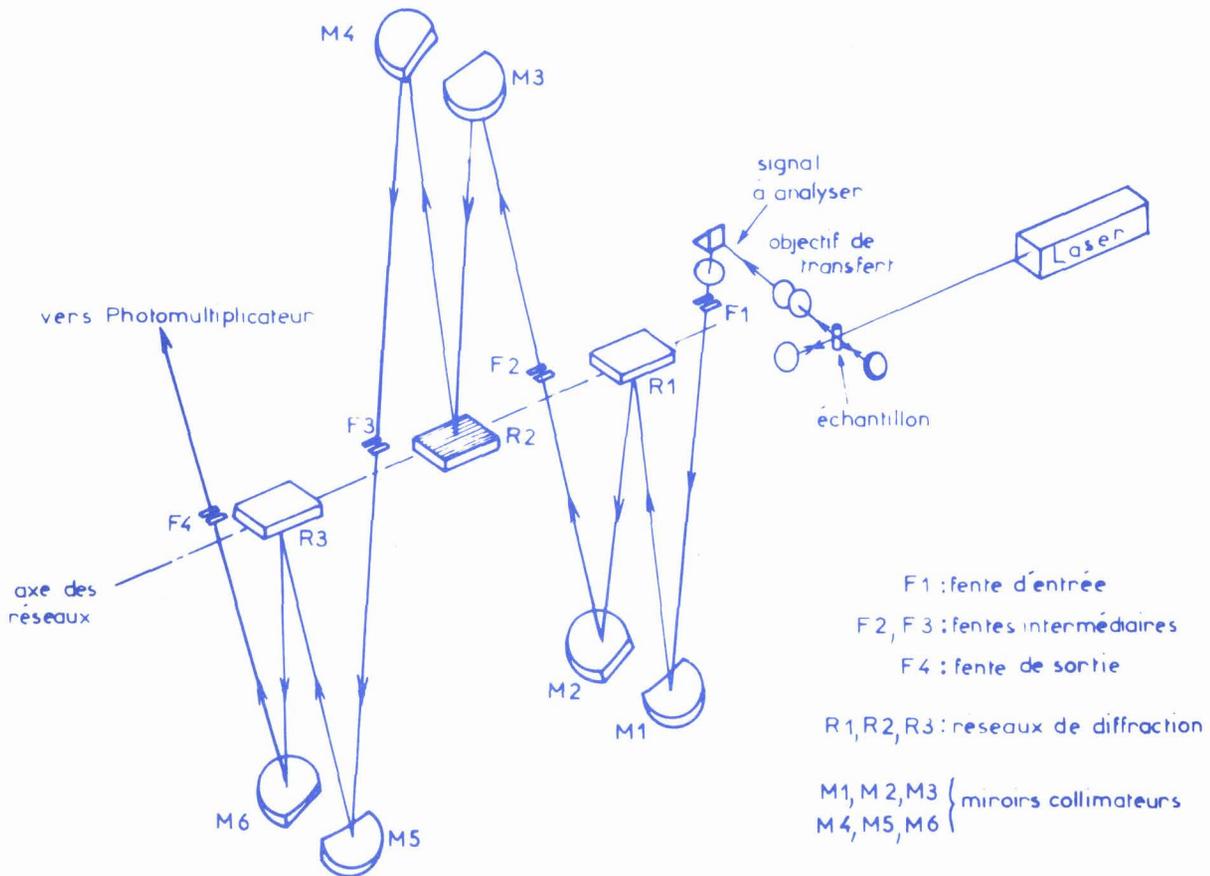


Fig:4 Schéma optique du triple monochromateur

Le signal Raman à analyser est collecté par un objectif de Transfert et focalisé sur la fente d'entrée F_1 du spectromètre. Le faisceau suit ensuite le trajet schématisé figure 4 au cours duquel il est diffracté successivement par les trois réseaux R_1 , R_2 , R_3 , puis diaphragmé par la fente de sortie F_4 et finalement envoyé sur le photomultiplicateur. Le montage des trois monochromateurs est additif, ce qui multiplie par trois la dispersion de cet appareil par rapport à un monochromateur simple. Les miroirs collimateurs ont une distance focale de 800 mm et les trois réseaux qui analysent la lumière diffusée par l'échantillon sont des réseaux blazés à $5\ 000\ \text{Å}$ possédant 1800 traits/mm. L'efficacité de ces derniers permet de réaliser une transmission de l'ordre de 70 % par étage soit de 33 % pour les trois étages. Parmi les caractéristiques et performances de l'appareil, on peut citer la résolution qui est de $0.3\ \text{cm}^{-1}$ à $5145\ \text{Å}$ et son taux de lumière parasite très faible (inférieur à 10^{-13} à $50\ \text{cm}^{-1}$ de l'excitatrice). Les ouvertures des diverses fentes de ce spectromètre sont variables de façon continue, ce qui permet d'optimiser pour chaque raie étudiée à la fois l'intensité transmise que l'on recueille au niveau du système détecteur et la résolution avec laquelle on analyse son profil.

2 - 1 - 4 SYSTEME DE DETECTION, D'AMPLIFICATION ET D'ENREGISTREMENT

La lumière analysée par le triple monochromateur est envoyée sur un photomultiplicateur EMI 9558 A, muni d'une photocathode trialcaline de type S 20. sa sensibilité s'étend dans le domaine du visible avec un maximum vers $4\ 200\ \text{Å}$. Afin d'améliorer les performances il est utile de diminuer le bruit thermique de la photocathode et des dynodes ainsi que les bruits dûs à l'ionisation des gaz résiduels de la photocellule. Dans ce but, deux méthodes

sont employées conjointement au laboratoire :

- le refroidissement du photomultiplicateur ce qui diminue l'émission thermoélectronique de la photocathode.
- la striction magnétique destinée à dévier les électrons émis thermiquement par la partie inutilisée de la photocathode.

Le courant anodique du photomultiplicateur est mesuré grâce à un amplificateur à courant continu de grande impédance d'entrée dont la constante de temps peut être réglée à volonté et le signal résultant est envoyé aux bornes d'un enregistreur potentiométrique du type Servogor.

2 - 2 DETERMINATION DU SPECTRE DE DIFFUSION RAMAN

La détermination la plus précise et l'exploitation quantitative des spectres Raman nécessite que l'on prenne un grand nombre de précautions. Il faut s'efforcer en particulier :

- d'obtenir au cours de l'enregistrement du profil spectral un rapport signal/bruit le plus élevé possible.
- d'enregistrer un spectre aussi proche que possible du profil réel en choisissant à la fois une constante de temps du système détecteur et une fonction d'appareil adaptées au cas étudié.
- d'accroître la précision de lecture dans les "ailes" de la raie en effectuant des décalages successifs de gain.
- de procéder à une bonne détermination de la ligne de base.
- de soigner particulièrement les mesures de polarisation des raies.

2 - 2 - 1 DETERMINATION DU RAPPORT SIGNAL/BRUIT. RECHERCHE D'UN REGLAGE MAXIMUM

L'obtention d'un bon spectre Raman est réalisé si les fluctuations résultant du bruit de fond de la chaîne de mesure utilisée

sont beaucoup plus petites que le signal utile qui correspond à l'intensité de la raie $I(\omega)$. Il faut donc obtenir un rapport signal/bruit (noté $\frac{S}{B}$) maximum soit en augmentant S, soit en diminuant B, tout en restant dans des conditions expérimentales valables pour mener à bien une détermination correcte de $I(\omega)$.

- diminution du bruit

En règle générale on peut diminuer le bruit :

- soit en utilisant une constante de temps de détection τ grande ; l'amélioration du rapport $\frac{\text{signal}}{\text{bruit}}$ est proportionnelle à $\sqrt{\tau}$.
- soit en mettant en mémoire le spectre relevé au cours d'un balayage généralement rapide et en accumulant n balayages en fréquence successifs. Dans ce cas le rapport $\frac{\text{signal}}{\text{bruit}}$ est amélioré proportionnellement à \sqrt{n} .

A durée de mesure égale (celle-ci est proportionnelle soit à τ soit à n) les deux méthodes apparaissent donc comme équivalentes*.

L'appareillage utilisé n'étant pas associé avec un système de traitement de données, il n'est pas possible d'utiliser la seconde méthode. Dans ce cas, le seul moyen pour diminuer le bruit est de choisir une valeur relativement grande de la constante de temps τ du système détecteur en veillant cependant à ne pas entraîner une déformation du profil observé.

* Il faut cependant remarquer que ce raisonnement n'est valable que dans le cas d'un bruit "blanc". Dans le cas où se superposent des fluctuations lentes, le balayage rapide qui permet l'élimination de tout bruit de fréquence inférieure à l'inverse du temps de balayage, présente un avantage qui peut s'avérer intéressant.

- augmentation du signal S

Différentes possibilités peuvent être utilisées pour accroître le signal :

- en premier lieu, on peut penser augmenter la puissance du laser mais il faut toutefois éviter d'entraîner une dégradation ou un échauffement indésirable de l'échantillon étudié.
- il est possible également d'augmenter le gain de l'amplificateur de détection mais il s'en suit évidemment une augmentation proportionnelle du bruit du système amplificateur lui-même.
- on peut aussi choisir une ouverture plus grande des fentes du spectromètre. Cependant, il ne faut pas perdre de vue que l'on diminue ainsi la résolution spectrale et que l'on peut donc perturber considérablement les profils des raies observées. Il faudra donc s'efforcer, suivant le cas étudié, de choisir convenablement l'ouverture des fentes de façon à obtenir non seulement un rapport $\frac{S}{B}$ suffisant, mais également (et c'est une condition contradictoire) la résolution spectrale nécessaire à la bonne détermination du profil de la raie $I(\omega)$.
- on peut, enfin, augmenter l'angle sous lequel on collecte la lumière diffusée. Toutefois, l'angle maximal que l'on peut utiliser dépend du type de spectromètre utilisé et est fixé par l'ouverture et le grandissement de l'objectif de transfert. Par ailleurs, une augmentation considérable de cet angle peut entraîner des erreurs dans les mesures des taux de dépolarisation des raies observées et nous reviendrons sur cet inconvénient lorsque nous aborderons le problème de la mesure des composantes isotrope et anisotrope des raies observées.

2 - 2 - 2 CHOIX DE LA CONSTANTE DE TEMPS DU SYSTEME DETECTEUR
ET DES LARGEURS DE FENTE - PRISE EN COMPTE DE LA FONCTION
D'APPAREIL

- constante de temps

Nous avons vu dans le paragraphe précédent, qu'il était judicieux pour améliorer le rapport $\frac{S}{B}$ de choisir une grande valeur de la constante de temps τ du système de détection. Cependant, cette valeur ne peut être augmentée exagérément sans entraîner une déformation du profil de la raie étudiée. Pour éviter cet inconvénient on fixe une limite supérieure à la valeur τ en utilisant la relation empirique suivante :

$$10 \tau < \frac{W}{V} \quad (\text{II} - 1)$$

où W est la largeur spectrale de la fente (en cm^{-1}) et V la vitesse de balayage du spectre étudié (exprimée en $\text{cm}^{-1}/\text{sec}$). On peut remarquer que pour une largeur spectrale de fente donnée la valeur de τ est directement reliée à la vitesse de balayage V de la raie observée.

La formule précédente montre également que l'on peut accroître τ à condition d'augmenter la largeur spectrale des fentes du spectromètre. Malheureusement, il en résulte une diminution du pouvoir de résolution en fréquence de l'appareil et l'on se trouve à nouveau confronté avec le problème de la différence entre le profil observé expérimentalement et le profil réel diffusé par le liquide étudié. A ce propos, il est donc intéressant de rappeler brièvement la façon de procéder lors du traitement des données, pour éliminer les erreurs liées à cette différence.

- prise en compte de la fonction d'appareil

Le problème qui se pose donc, est d'accéder au spectre réel $I(\omega')$ diffusé par le liquide alors qu'en pratique nous relevons un spectre expérimental $I_{\text{obs}}(\omega')$ qui peut en différer sensiblement dans la mesure où la résolution du spectromètre est finie. De façon générale, on peut déterminer $I(\omega')$ à partir de I_{obs} si on connaît la fonction d'appareil $I_A(\omega')$ qui caractérise la réponse du spectromètre lorsque le profil réel se réduit à une raie infiniment fine égale à $\delta(\omega')$. En effet le spectre réel de diffusion Raman peut toujours se mettre sous la forme :

$$I(\omega') = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\Omega) \cdot \delta(\omega' - \Omega) \cdot d\Omega \quad (\text{II} - 2)$$

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

$$I_{\text{obs}}(\omega') = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\Omega) \cdot I_A(\omega' - \Omega) \cdot d\Omega \quad (\text{II} - 3)$$

Ces expressions peuvent encore s'écrire dans le langage des fonctions de corrélation sous la forme suivante :

$$I(\omega') = \int_{-\infty}^{+\infty} G(t) \cdot e^{i\omega't} dt \quad (\text{II} - 4)$$

et

$$I_{\text{obs}}(\omega') = \int_{-\infty}^{+\infty} G(t) \cdot G_A(t) \cdot e^{i\omega't} dt \quad (\text{II} - 5)$$

On remarque à partir de ces deux expressions que la fonction de corrélation expérimentale est alors le produit de la fonction

$G(t)$ correspondant au spectre réel et de la fonction $G_A(t)$.
L'obtention de $G(t)$ ou, ce qui revient au même du profil réel nécessite donc la détermination de $G_A(t)$ c'est-à-dire le calcul de la transformée de Fourier de la fonction d'appareil. Cette opération ne pose pas de problème dans la mesure où il sera nécessaire, comme nous le verrons ultérieurement, de calculer assez systématiquement les fonctions de corrélation correspondant aux différents spectres observés.

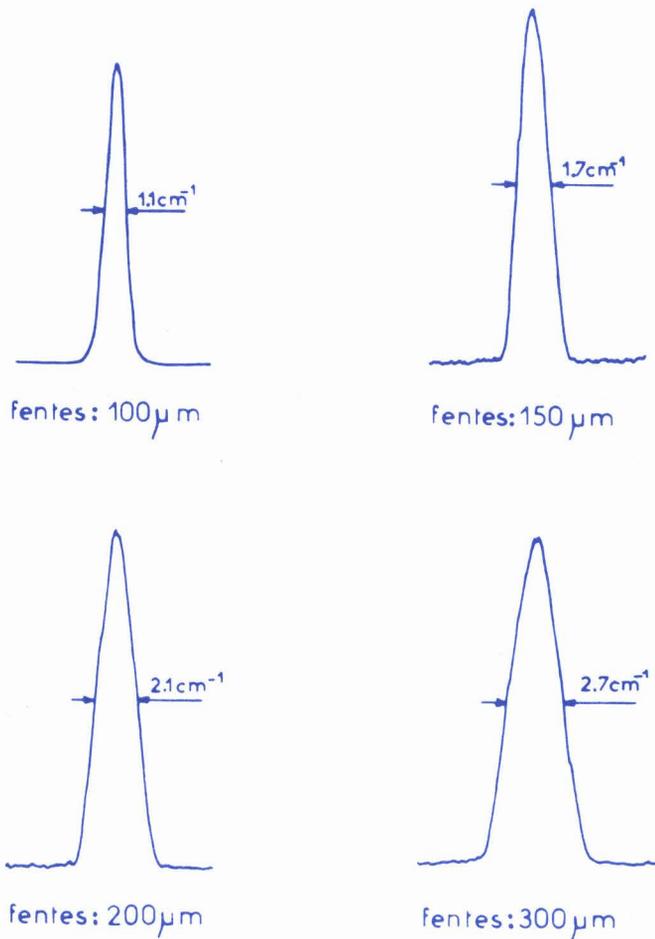


Fig:5 Fonctions d'appareil du T800 pour $\lambda = 5145 \text{ \AA}$

Il reste donc à déterminer expérimentalement les fonctions d'appareil. Celles-ci sont obtenues en pratique pour les différentes largeurs de fentes utilisées en éclairant le spectromètre, soit avec une raie Laser, soit avec une raie d'une lampe à vapeur de mercure basse pression. L'une et l'autre ont une largeur spectrale négligeable et peuvent donc être assimilées à des fonctions $\delta(\omega)$. A titre d'exemple, nous représentons figure 5 les fonctions d'appareil pour les différentes largeurs de fentes utilisées au cours de nos enregistrements et nous constatons qu'elles présentent une forme voisine d'une forme triangulaire.

2-2-3 AMELIORATION DE LA PRECISION DANS LES AILES DE LA RAIE ETUDIEE - DETERMINATION DE LA LIGNE DE BASE

L'intensité diffusée pour des fréquences éloignées de la fréquence centrale de la raie observée devient extrêmement faible. Aussi, pour conserver une bonne précision de lecture de cette intensité, il faut :

- soit faire une lecture numérique
- soit effectuer plusieurs décalages successifs du gain comme le montre la figure 6.

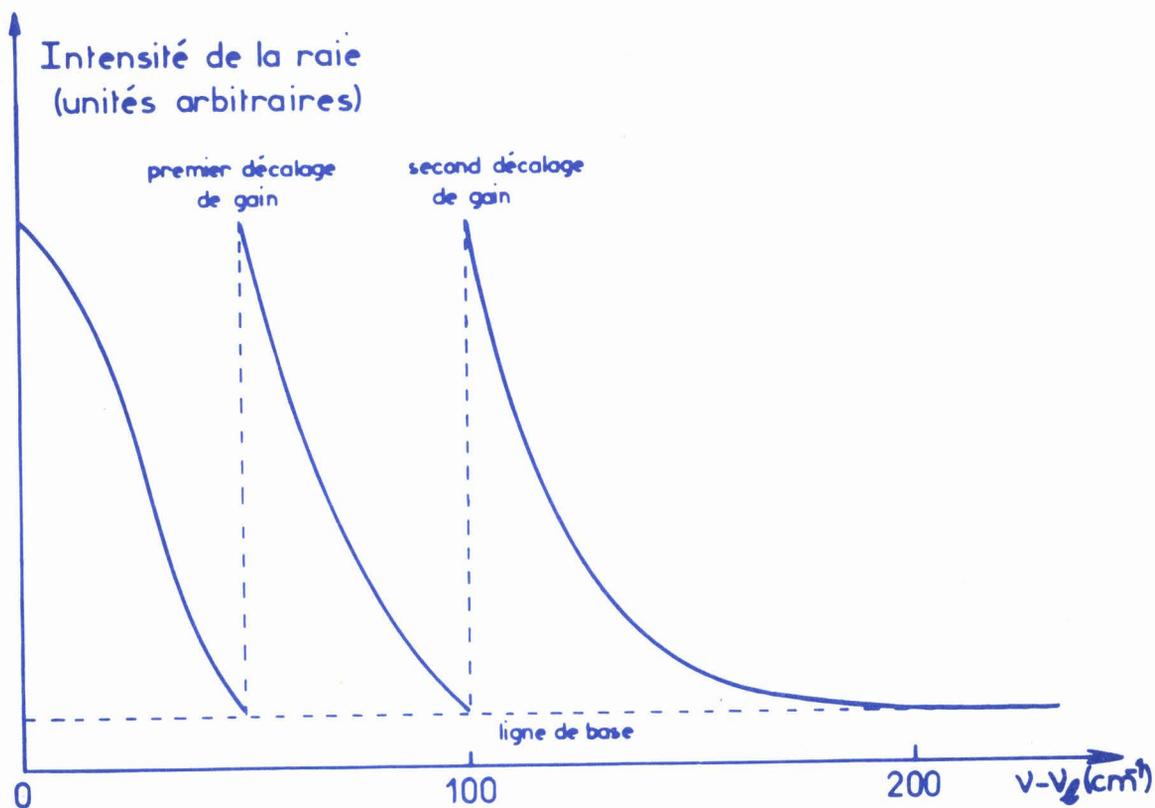


Fig: 6 Enregistrement d'une raie Raman.

Cette dernière solution sera celle adoptée dans notre travail.

Un autre procédé aurait pu être utilisé : au lieu de décaler en l'augmentant le gain de l'amplificateur, il est possible d'élargir les fentes du spectromètre lors de l'étude des ailes de la raie. En effet, dans ce cas, il n'est pas nécessaire d'avoir une résolution spectrale importante puisque le profil observé loin du maximum de la raie varie très lentement en fonction de la fréquence et en conséquence reste très proche du profil réel même pour des largeurs de fente importantes. Cependant, si ce procédé apparaît très séduisant, il présente un inconvénient puisque toute déconvolution simple tenant compte de la fonction d'appareil devient impossible (l'ensemble du spectre étant déterminé avec des largeurs de fente différentes). Il faut donc

enregistrer la raie de façon qu'en tout point de son profil la résolution de l'appareil soit suffisante pour ne pas le déformer. C'est une condition difficile mais sans doute possible à obtenir et un travail intéressant doit pouvoir être fait dans cette direction.

Enfin, le dernier problème qui se pose est relatif à la détermination de ce que l'on appelle "la ligne de base" c'est-à-dire l'intensité résiduelle diffusée par la platine de transfert et le liquide étudié, indépendamment des mouvements de vibration interne des molécules. Cette intensité diffusée n'est pas toujours complètement négligeable et peut entraîner des erreurs dans la détermination du spectre de vibration. On peut l'estimer en relevant et mesurant l'intensité diffusée pour des fréquences situées à 200 cm^{-1} de part et d'autre du maximum de la raie. Dans les meilleurs cas, la ligne de base se confond avec la ligne de zéro c'est-à-dire avec celle prise lorsque l'on supprime le faisceau laser incident. Elle est alors parfaitement déterminée. Dans le cas des solutions, il n'en est pas toujours ainsi, et la ligne de base doit être déterminée à partir d'une étude aussi précise que possible de l'intensité diffusée par le solvant de part et d'autre de la fréquence centrale de la transition vibrationnelle.

2 - 2 - 4 DESCRIPTION SOMMAIRE DES METHODES DE POLARISATION
UTILISEES - ESTIMATION DES ERREURS QUI ACCOMPAGNENT
LES MESURES EFFECTUEES PAR CHACUNE DES DEUX METHODES

Dans la partie théorique nous avons vu que toute étude précise de la dynamique orientationnelle et vibrationnelle nécessite la connaissance des composantes isotropes et anisotropes des raies de vibration étudiées. Or, d'après les relations

(I - 16, I - 17) (I - 20, I - 21), ces dernières sont elles même calculées à partir d'intensités mesurées expérimentalement et nommées $I_{//}$ et I_{\perp} , ou I et i et nous allons rappeler brièvement les deux méthodes qui permettent de les obtenir en pratique.

Méthode 1

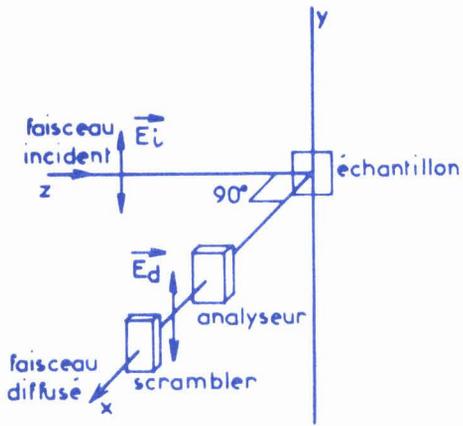
Si l'on adopte le montage habituel dans lequel les directions de propagation de la lumière incidente et de la lumière diffusée sont orthogonales les mesures de $I_{//}$ et I_{\perp} s'effectuent de la façon suivante :

- dans un premier temps, on éclaire l'échantillon avec une lumière polarisée dont le champ électrique est perpendiculaire au plan de diffusion XOZ et on recueille, grâce à un analyseur, la lumière diffusée ayant le vecteur champ électrique \vec{E}_D parallèle au vecteur champ incident \vec{E}_i . (géométrie parallèle). L'intensité diffusée est alors nommée $I_{//}$ ou encore I_{VV} . (figure 7.A.).

- dans un second temps, on recueille la lumière diffusée telle que le vecteur champ électrique \vec{E}_D soit dans le plan de diffusion c'est-à-dire perpendiculaire au vecteur \vec{E}_i (géométrie perpendiculaire). L'intensité diffusée mesurée est alors appelée I_{\perp} ou encore I_{VH} . (figure 7-B).

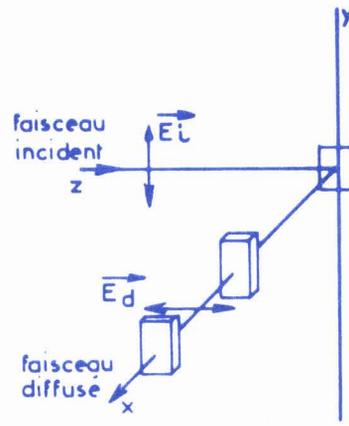
Méthode 2

Pour effectuer les mesures des deux composantes I et i on procède différemment. Tout d'abord, on fixe la direction de polarisation du vecteur champ électrique incident \vec{E}_i de façon à ce que celui-ci soit perpendiculaire au plan XOZ ; et on mesure l'intensité du rayonnement diffusé sans mettre d'analyseur sur le faisceau diffusé. On obtient alors la composante notée I (figure 7-C).



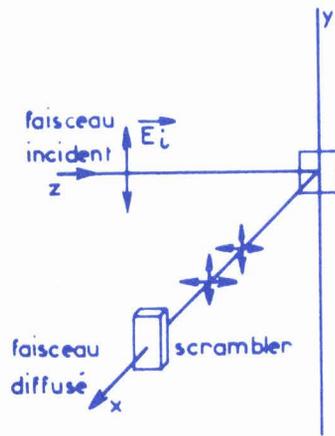
- A -

Mesure de $I_{//}$



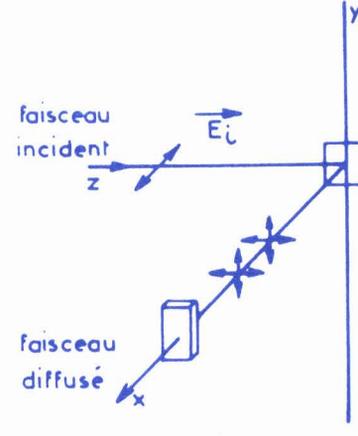
- B -

Mesure de I_{\perp}



- C -

Mesure de I



- D -

Mesure de δ

Fig:7 Différentes géométries du dispositif expérimental.

On fait ensuite tourner le plan de polarisation du faisceau laser c'est-à-dire du champ électrique incident de 90° à l'aide d'une lame demi-onde. On mesure l'intensité diffusée, toujours dans les mêmes conditions que précédemment. On obtient alors la composante i (figure 7 - D).

Dans ces deux méthodes, il apparaît que les composantes $I_{//}$ et I_{\perp} ou I et i obtenues expérimentalement sont caractérisées à leur entrée dans le triple monochromateur essentiellement par des intensités et des états de polarisation fort différents. Il en résulte que les composantes I_{iso} et I_{anis} déterminées à partir de combinaisons linéaires de deux d'entre elles peuvent être accompagnées d'erreurs importantes si l'on ne veille pas soigneusement :

- d'une part, à ce que les intensités relatives de $I_{//}$ par rapport à I_{\perp} ou de I par rapport à i , collectées au niveau de l'échantillon soient conservées tout au long de leur analyse par le spectromètre.
- d'autre part, à ce que les mesures des composantes de faible intensité c'est-à-dire I_{\perp} et i soient effectuées avec une bonne précision.

Ces deux points constituent les principales causes d'erreurs pour l'obtention des composantes I_{iso} et I_{anis} et vont donc faire l'objet de la discussion qui va suivre.

Erreurs liées à la réponse du spectromètre

Un premier type d'erreurs peut provenir de la réponse du spectromètre à la lumière analysée.

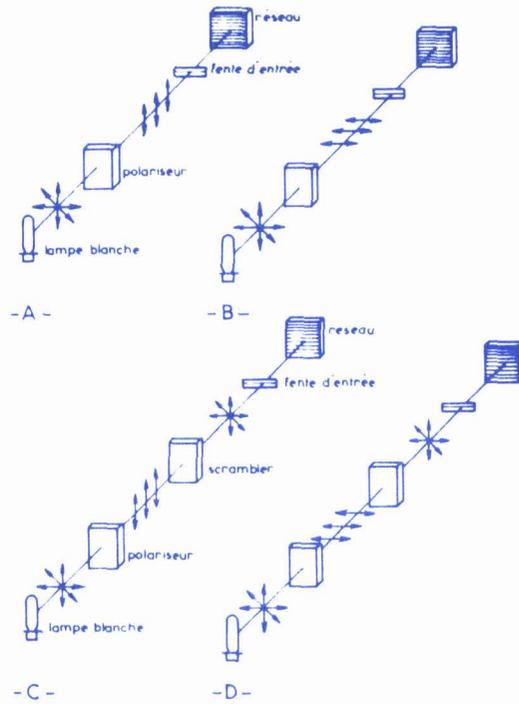
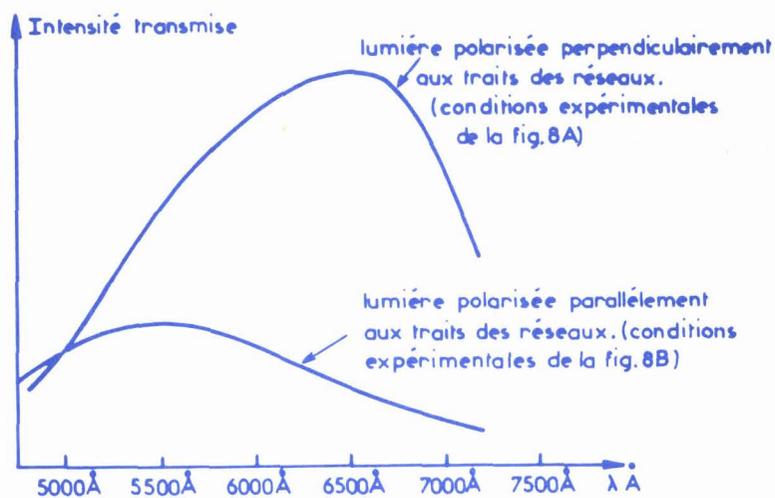


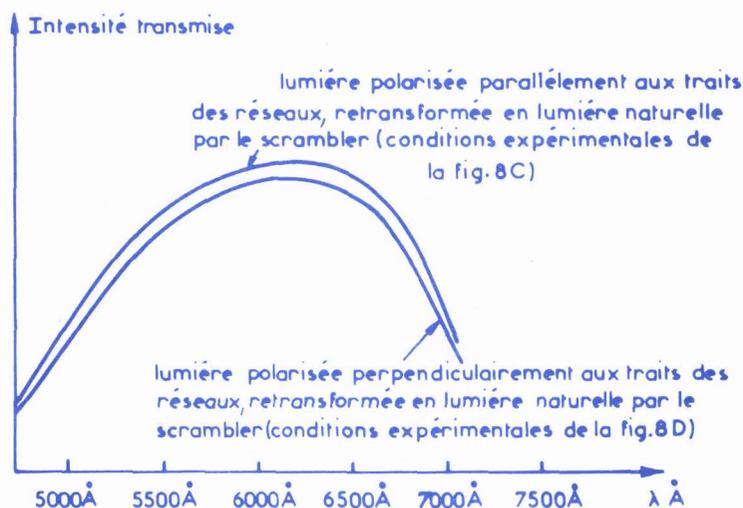
Fig.8 Dispositifs expérimentaux permettant de comparer les réponses du spectromètre.

En effet, effectuons l'expérience suivante (représentée figure 8 - A et B) : éclairons le triple monochromateur avec une lampe blanche et polarisons rectilignement la lumière qu'elle émet à l'aide d'un polariseur. Si on enregistre en fonction de la longueur d'onde l'intensité transmise par le spectromètre on constate que celle-ci, pour une longueur d'onde donnée, n'est pas la même selon qu'il reçoit de la lumière polarisée parallèlement ou perpendiculairement aux traits des réseaux qui le constituent. Plus particulièrement la figure 9-A montre que le spectromètre atténue considérablement la lumière qu'il analyse si celle-ci est polarisée parallèlement aux traits des réseaux. Dans ces conditions lorsqu'on mesure les deux composantes d'une raie de vibration donnée, caractérisées par des états de polarisation différents, la valeur relative de l'intensité I_{\perp} par rapport à l'intensité $I_{//}$ ou, selon la méthode choisie, de l'intensité i par rapport à l'intensité I n'est pas conservée. Des erreurs

considérables sur les déterminations des composantes I_{iso} et I_{anis} peuvent alors être effectuées.



- A -



- B -

Fig:9 Réponses du spectromètre

Cette première expérience montre donc qu'il est indispensable que l'état de polarisation de la lumière analysée par les réseaux soit toujours le même. Pour réaliser cette condition, on place devant la fente d'entrée du spectromètre un "scrambler" de polarisation constituée d'un coin de quartz d'épaisseur variable qui

transforme la lumière polarisée rectilignement en une lumière se comportant comme une lumière naturelle ^[42, 43]. En effet, le "scrambler" provoque une rotation du plan de polarisation qui varie d'un point à un autre de la fente. Si la longueur de fente illuminée est assez grande, la moyenne est équivalente à de la lumière naturelle.

Ainsi, si l'on recommence la même expérience que précédemment mais en ajoutant le "scrambler" (figure 8C et D) qui reconstitue une lumière naturelle à partir des intensités préalablement polarisées parallèlement et perpendiculairement aux traits des réseaux, il apparaît que celles-ci sont transmises de la même façon par le spectromètre (figure 9 - B).

En utilisant le "scrambler" pour effectuer les mesures des composantes $I_{//}$ et I_{\perp} ou I et i , on s'assure donc qu'elles conservent leur intensité relative de l'une par rapport à l'autre, lorsqu'elles sont analysées par le spectromètre. Pour être tout à fait rigoureux on peut ensuite tenir compte, dans la détermination des composantes I_{iso} et I_{anis} , de la légère différence relevée sur les courbes de la figure 9-B.

Estimation des erreurs liées à l'angle de collection avec lequel on recueille la lumière diffusée par le liquide.

Justification du choix de la méthode de polarisation utilisée.

Un autre type d'erreurs est lié à la détermination proprement dite des composantes de la raie observée. Plus précisément,

il faut veiller à ce que l'intensité des composantes i ou I_{\perp} ne comporte pas une intensité résiduelle provenant des composantes I ou $I_{//}$. En effet, si cela se produisait on peut imaginer les conséquences désastreuses qui se répercuteraient sur la détermination des composantes isotrope et anisotrope.

Ce problème de la présence d'intensités résiduelles non liées à la composante mesurée doit être examiné avec soin pour les deux méthodes de polarisation utilisées. En effet, on peut la réduire mais on ne peut malheureusement pas l'annuler à cause des erreurs systématiques introduites par l'appareillage utilisé et dont la plus importante est liée essentiellement à l'angle de collection avec lequel on recueille la lumière diffusée par le liquide.

Pour préciser ces erreurs, nous allons discuter de leurs effets sur les mesures des taux de dépolarisation des raies étudiées définis ici à partir des intensités maximales par les relations suivantes :

$$\rho_1 = \frac{I_{\perp}}{I_{//}} \quad \text{pour la 1ère méthode} \quad (\text{II} - 6)$$

$$\rho_2 = \frac{i}{I} \quad \text{pour la 2ème méthode} \quad (\text{II} - 7)$$

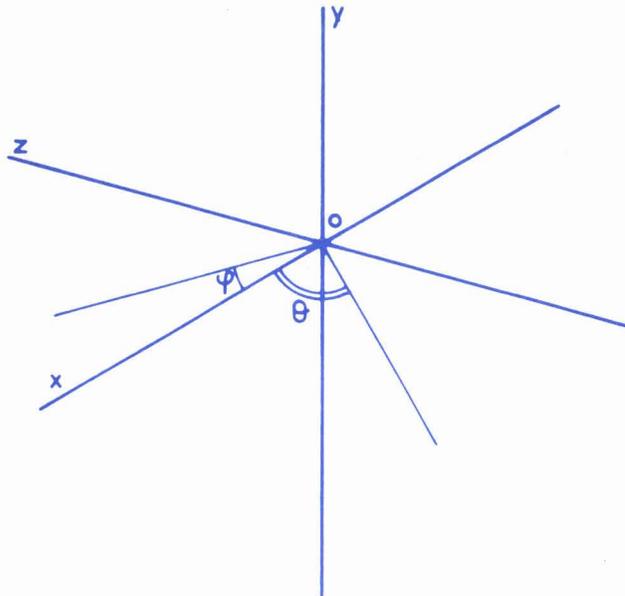
Chaque raie est en effet caractérisée par son taux de dépolarisation et l'on peut remarquer qu'une bonne mesure de ces derniers entraîne par là même une bonne détermination des deux composantes isotrope et anisotrope de la raie.

Cette discussion nous permettra ensuite d'en déduire les avantages et les inconvénients de chaque méthode utilisée en fonction de leur sensibilité aux erreurs systématiques. On pourra ainsi remarquer que l'une d'elles n'est pas du tout adaptée aux mesures des faibles taux de dépolarisation et justifier le choix de la méthode utilisée en fonction de la valeur du taux de dépolarisation de chaque raie étudiée.

Nous avons vu d'après le schéma de la figure 1 que la lumière diffusée par le liquide étudié est envoyée dans le triple monochromateur pour y être analysée. L'objectif de transfert réalise cette opération en collectant la lumière diffusée par le liquide et en faisant l'image de l'échantillon sur la fente d'entrée du spectromètre.

Supposons suivant la figure 10 que Oz soit la direction de propagation de la lumière incidente. Si Ox est la direction d'observation de la lumière diffusée, l'objectif du transfert est centré sur cet axe et recueille toute la lumière diffusée dont la projection du vecteur d'onde respectivement sur les plans xOz et xOy fait un angle compris entre θ et $-\theta$ et ϕ et $-\phi$. L'intensité diffusée est en première approximation indépendante de θ si la lumière incidente est polarisée parallèlement à Oy ou Ox et certains auteurs posent pour simplifier que $\theta = 0$ [44, 45]

L'intensité diffusée recueillie ne dépend alors que de l'angle ϕ et peut être déterminée, pour n'importe quelle direction ϕ donnée du plan xOy, si on connaît les intensités diffusées I_x et I_y dans les directions x et y respectivement.



- Fig:10 -

On a en effet :

$$I(\phi) = I_x \cos^2 \phi + I_y \sin^2 \phi \quad (\text{II} - 8)$$

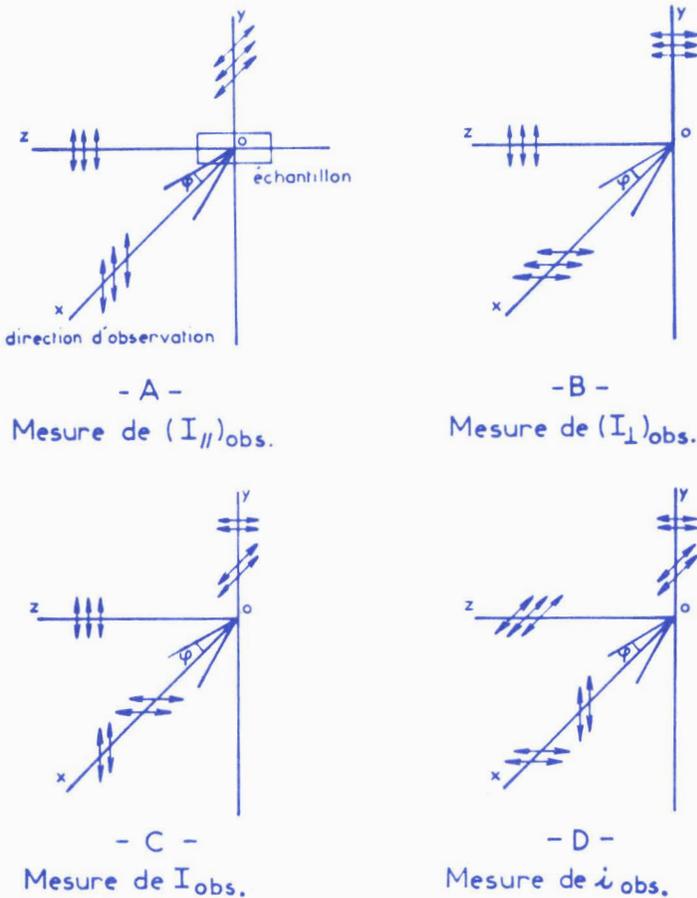
Il faut ensuite intégrer cette expression entre $+\phi$ et $-\phi$ pour obtenir l'expression de toute l'intensité recueillie par l'objectif de transfert. Pour définir de façon précise les intensités I_x et I_y mesurées nous adoptons la notation établie par PORTO [46] dans laquelle chaque intensité est donnée par l'expression $I_{i(j,k),l}$ où i représente la direction de propagation de la lumière incidente, j la direction de sa polarisation, k donne la direction de polarisation de la lumière diffusée et l sa direction de propagation. A partir de l'expression des intensités $I_{i(j,k),l}$, il nous est possible d'étudier l'influence de l'angle de collection sur les mesures des taux de dépolarisation effectuées par les deux méthodes décrites précédemment.

Considérons tout d'abord la première méthode qui consiste à mesurer les deux composantes $I_{//}$ et I_{\perp} de la lumière diffusée par le liquide. On peut exprimer ces mêmes intensités diffusées

cette fois dans une direction ϕ donnée en utilisant la relation (II - 8) et en se rapportant aux alinéas de la figure 11 (A et B) pour les différentes directions de polarisation des lumières incidentes et diffusées soit :

$$I_{// \text{ obs}}(\phi) = I_{z(y,y)x} \cos^2 \phi + I_{z(y,x)y} \sin^2 \phi \quad (\text{II} - 9)$$

$$I_{\perp \text{ obs}}(\phi) = I_{z(y,z)x} \cos^2 \phi + I_{z(y,z)y} \sin^2 \phi \quad (\text{II} - 10)$$



- Fig:11 -

Transformons ces relations en explicitant les expressions des différentes intensités $I_{i(j,k)1}$. On peut montrer en effet

que ces intensités sont des fonctions de $\bar{\alpha}$ et de β qui représentent respectivement la trace et l'anisotropie du tenseur $\vec{\alpha}$ [24, 47, 48]

Plus précisément on a :

$$I_{z(y,y)x} \equiv I_{z(x,x)y} \equiv K(45\bar{\alpha}^2 + 4\beta^2) \quad (\text{II} - 11)$$

$$I_{z(y,z)x} \equiv I_{z(y,x)y} \equiv I_{z(y,z)y} \equiv I_{z(x,z)x} \quad (\text{II} - 12)$$

$$\equiv I_{z(x,y)x} \equiv I_{z(x,z)y} \equiv K.3\beta^2$$

où K est un coefficient de proportionnalité qui dépend de l'intensité de la lumière incidente, de la différence entre la longueur d'onde de la lumière diffusée et de la lumière incidente et du nombre de molécules diffusantes.

Compte-tenu des relations (II - 11) et (II - 12) les expressions de $I_{// \text{obs}}(\phi)$ et $I_{\perp \text{obs}}(\phi)$ peuvent se mettre sous la forme :

$$I_{// \text{obs}}(\phi) = (45\bar{\alpha}^2 + 4\beta^2) \cos^2\phi + 3\beta^2 \sin^2\phi \quad (\text{II} - 13)$$

$$I_{\perp \text{obs}}(\phi) = 3\beta^2 \cdot \cos^2\phi + 3\beta^2 \sin^2\phi = 3\beta^2 \quad (\text{II} - 14)$$

Puisque toute la lumière comprise entre $-\phi$ et $+\phi$ contribue aux mesures effectuées, le taux de dépolarisation est alors

$$\rho_{1 \text{ obs}} = \frac{\int_{-\phi}^{+\phi} I_{\perp \text{ obs}}(\phi) \cdot d\phi}{\int_{-\phi}^{+\phi} I_{// \text{ obs}}(\phi) d\phi} = \frac{\int_{-\phi}^{+\phi} 3\beta^2 \cdot d\phi}{\int_{-\phi}^{+\phi} \left[(45\bar{\alpha}^2 + 4\beta^2) \cos^2 \phi + 3\beta^2 \sin^2 \phi \right] d\phi} \quad (\text{II-15})$$

Notons que si l'angle de collection ϕ est égal à zéro l'expression (II - 15) se simplifie et l'on retrouve la formule qui définit le taux de dépolarisation théorique :

$$\rho_1 = \frac{I_{\perp}}{I_{//}} = \frac{3\beta^2}{45\bar{\alpha}^2 + 4\beta^2} \quad (\text{II-16})$$

Compte-tenu que l'angle ϕ est petit, l'équation (II - 15) peut se mettre sous une forme simple en développant au second ordre et si $\phi^2 \ll 1$:

$$\rho_{1 \text{ obs}} = \rho_1 + \rho_1 (1 - \rho_1) \frac{\phi^2}{3} \quad (\text{II-17})$$

Cette relation (II - 17) donne donc l'expression du taux de dépolarisation mesuré qui est donc différent du ρ_1 théorique dans la mesure où l'angle de collection ϕ n'est pas négligeable.

Effectuons à présent les mêmes calculs pour déterminer les intensités diffusées $I_{\text{obs}}(\phi)$ et $i_{\text{obs}}(\phi)$ que l'on mesure en utilisant la méthode 2 précédemment décrite. Si l'on se rapporte à la figure 11 (C et D) où est schématisé la méthode de mesure on obtient :

$$I_{\text{obs}}(\phi) = \left[I_{z(y,y)x} + I_{z(y,z)x} \right] \cos^2 \phi + \left[I_{z(y,z)y} + I_{z(y,x)y} \right] \sin^2 \phi \quad (\text{II-18})$$

$$i_{\text{obs}}(\phi) = \left[I_{z(x,z)x} + I_{z(x,y)x} \right] \cos^2 \phi + \left[I_{z(x,x)y} + I_{z(x,z)y} \right] \sin^2 \phi \quad (\text{II-19})$$

Si l'on tient compte des relations (II - 11) et (II - 12) ces intensités $I_{\text{obs}}(\phi)$ et $i_{\text{obs}}(\phi)$ peuvent encore s'écrire :

$$I_{\text{obs}}(\phi) = [45 \bar{\alpha}^2 + 7\beta^2] \cos^2\phi + 6\beta^2 \sin^2\phi \quad (\text{II} - 20)$$

et

$$i_{\text{obs}}(\phi) = 6\beta^2 \cos^2\phi + [45 \bar{\alpha}^2 + 7\beta^2] \sin^2\phi \quad (\text{II} - 21)$$

Le taux de dépolarisation mesuré a donc pour expression :

$$\rho_{2 \text{ obs}} = \frac{\int_{-\phi}^{+\phi} [6\beta^2 \cos^2\phi + (45\bar{\alpha}^2 + 7\beta^2) \sin^2\phi] d\phi}{\int_{-\phi}^{+\phi} [(45\bar{\alpha}^2 + 7\beta^2) \cos^2\phi + 6\beta^2 \sin^2\phi] d\phi} \quad (\text{II} - 22)$$

et compte-tenu du fait que l'angle ϕ est petit on obtient en développant au second ordre :

$$\rho_{2 \text{ obs}} = \rho_2 + (1 - \rho_2^2) \frac{\phi^2}{3} \quad (\text{II} - 23)$$

Remarquons que si $\phi = 0$, $\rho_{2 \text{ obs}}$ est égal au taux de dépolarisation théorique ρ_2 défini par l'expression :

$$\rho_2 = \frac{i}{I} = \frac{6\beta^2}{45\bar{\alpha}^2 + 7\beta^2} \quad (\text{II} - 24)$$

Si l'on compare les expressions (II - 16) et (II - 24) des taux de dépolarisation ρ_1 et ρ_2 théoriques on constate qu'ils sont différents. Cependant une équation simple les relie l'un à l'autre :

$$\rho_2 = \frac{2\rho_1}{1 + \rho_1} \quad (\text{II} - 25)$$

Pour calculer les erreurs effectuées sur les taux de dépolarisation ρ_1 et ρ_2 , il nous faut maintenant préciser la valeur de l'angle ϕ . Dans l'appareillage utilisé, cet angle est voisin de 0.175 rad, (soit 10°). Si l'on étudie une raie fortement polarisée qui correspond à un taux de dépolarisation ρ_1 égal à 0.01 où $\rho_2 \neq 0.02$ la méthode 1 introduit une erreur systématique de :

$$\rho_1 (1 - \rho_1) \frac{\phi^2}{3} \neq 10^{-4}$$

soit une erreur relative de 1 % sur ρ_1 tandis que la méthode 2 introduit une erreur de :

$$(1 - \rho_2) \frac{\phi^2}{3} = 10^{-2}$$

soit une erreur relative de 50 % sur ρ_2

Si au lieu d'étudier une raie fortement polarisée, on mesure une raie totalement dépolarisée ρ_1 est alors égal à $\frac{3}{4}$ et ρ_2 égal à $\frac{6}{7}$ les erreurs systématiques introduites seront :

avec la méthode 1 $0.19 \cdot 10^{-2}$ soit une erreur relative de 0.25 %

avec la méthode 2 $0.27 \cdot 10^{-2}$ soit une erreur relative de 0.30 %

Dans le cadre de notre travail, les raies étudiées ont souvent une valeur du taux de dépolarisation étudié ρ_2 voisin de 0.2 ce qui correspond à ρ_1 sensiblement égal à 0.11. Les erreurs systématiques introduites par l'angle de collection sont alors :

pour la méthode 1 : $\rho_1 (1 - \rho_1) \frac{\phi^2}{3} \neq 10^{-3}$ soit une erreur relative
de 1 %

pour la méthode 2 : $(1 - \rho_2) \frac{\phi^2}{3} \neq 10^{-2}$ soit une erreur relative
de 5 %

Ces considérations nous montrent que la méthode 1 est dans tous les cas la plus précise. Il s'avère qu'elle doit être absolument utilisée lorsque les raies étudiées sont fortement polarisées c'est-à-dire lorsque celles-ci sont caractérisées par des taux de dépolarisation très faibles. Nous l'avons donc choisie lors de notre étude sur les raies fortement polarisées (cas du $\text{CH}_3 \text{ Si F}_3$ par exemple). Cependant, dans le cas où les raies sont dépolarisées les erreurs introduites par chacune des deux méthodes deviennent comparables. Dans ces conditions, pour toutes les raies ayant des taux de dépolarisation ρ_2 compris entre 0.15 et 0.20, notre choix s'est fixé sur la méthode 2 car elle nous permet d'obtenir le meilleur rapport signal/bruit. En effet, dans le cas 2, les mesures des composantes sont effectuées avec seulement un rotateur de polarisation qui absorbe très peu la lumière incidente alors que la méthode 1 utilise un analyseur qui absorbe environ 40 % de la lumière diffusée, déjà faible. Par ailleurs, la composante i est généralement deux fois plus intense que I_{\perp} , et peut en conséquence être mesurée avec plus de précision. Une comparaison, basée sur des considérations d'énergie du signal à analyser a été effectuée par d'autres auteurs ^{|49|} et a abouti à la même conclusion.

Il est par ailleurs possible d'utiliser concurremment les deux méthodes afin de comparer les résultats obtenus. C'est ainsi que nous avons calculé et comparé les fonctions de corrélation obtenues à partir des transformées de Fourier soit des intensités I et i , soit $I_{//}$ et I_{\perp} . Les résultats de cette comparaison reportés sur les fig. 17 du chapitre 3 montrent qu'il n'y a pas de différence majeure entre les fonctions obtenues par les deux

méthodes. Dans de nombreux cas (ρ_1 et ρ_2 suffisants) la méthode 2 convient tout aussi bien que la méthode 1 pour la détermination des spectres et des fonctions de corrélation.

Avant de terminer cette discussion, il est intéressant de signaler au lecteur que les avantages et les inconvénients intrinsèques à ces deux méthodes ont fait l'objet d'un certain nombre de travaux [50,51,52,53] dans lesquels apparaissent également les erreurs liées à la géométrie de la cellule* contenant l'échantillon et celles liées à la divergence et la polarisation du faisceau laser incident.

*Signalons à ce propos que nous avons étudié expérimentalement les erreurs introduites par la géométrie de la cellule. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 17 du chapitre III où nous avons comparé les fonctions de corrélation déterminées dans les cas expérimentaux 1 et 4 pour lesquels des cellules différentes ont été utilisées.

|| 3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ||

3 - 1 CHOIX DES MOLÉCULES ET DES SOLUTIONS ÉTUDIÉES

3-1-1 POSITION DU PROBLEME

Notre but essentiel est d'étudier la dynamique moléculaire vibrationnelle et orientationnelle en phase liquide à l'aide de la théorie résumée dans le premier chapitre. Or, il nous faut rappeler que cette théorie ne s'applique essentiellement qu'aux molécules diatomiques, linéaires ou toupies symétriques à condition de s'intéresser aux vibrations totalement symétriques de ces molécules. En effet, seule l'étude de ces modes normaux de vibration permet, en spectroscopie de vibration, d'atteindre les caractéristiques des mouvements de réorientation de l'axe de symétrie d'ordre le plus élevé de la molécule et de comparer ainsi les résultats obtenus par les trois méthodes spectroscopiques utilisées.

Pour fixer notre choix parmi l'éventail des molécules dont on peut aborder l'étude, il paraît donc intéressant, au départ de ce travail, d'essayer d'établir les critères et caractéristiques de la molécule que l'on peut qualifier d'"idéale". Il est bien évident qu'en pratique il peut être difficile de trouver de telles molécules. Cependant, on peut s'efforcer de choisir celles qui satisfont à un nombre maximum de critères et particulièrement aux plus importants d'entre eux.

3-1-2 ESSAI DE DEFINITION DE LA MOLECULE "IDEALE"

Considérons tout d'abord les caractéristiques qui s'avèrent indispensables pour effectuer des études et des interprétations précises en spectroscopie de vibration Infra-rouge et Raman.

- En premier lieu, il semble utile, afin de simplifier l'interprétation et l'exploitation de nos résultats expérimentaux que la transition vibrationnelle étudiée soit unique. Ceci implique que la raie de vibration correspondante soit bien isolée des autres raies qui contribuent au spectre de vibration des molécules étudiées et qu'en conséquence la structure vibratoire de la molécule ne soit pas trop complexe. Il faut, par ailleurs, que les perturbations apportées par les effets isotopiques et les bandes chaudes soient négligeables (ce dernier fait est d'autant mieux vérifié que la fréquence de la transition vibrationnelle est grande et la température peu élevée).

- En second lieu, il faut également, pour une étude quantitative en spectrométrie Raman, que les intensités diffusées de façon isotrope et anisotrope soient suffisamment importantes pour être mesurées avec une bonne précision. Il est donc nécessaire, pour le mode normal de vibration étudié, que les variations de la partie isotrope mais également de la partie anisotrope du tenseur de polarisabilité soient élevées.

- En troisième lieu, en spectroscopie de vibration, si l'on veut étudier non seulement la relaxation vibrationnelle mais également les mouvements orientationnels de la molécule, il faut évidemment que les effets liés à ce type de mouvements contribuent suffisamment à l'élargissement des raies de vibration. Ceci implique que les vitesses de rotation soient les plus grandes possibles c'est-à-dire que les moments d'inertie des molécules étudiées soient petits.

- De plus, afin de simplifier les interprétations il faut que les molécules soient rigides et non susceptibles de s'auto-associer ou de se complexer de façon importante avec les solvants utilisés.

- Enfin, si l'on veut séparer facilement les contributions vibrationnelle et orientationnelle il faut que le couplage rotation-vibration soit négligeable et en conséquence que le moment d'inertie des molécules ne soit pas trop petit (voir compromis à faire avec le troisième critère).

- Si, de plus une comparaison doit être effectuée avec les informations apportées par l'étude de l'absorption dipolaire, il faut également choisir une molécule qui possède un moment dipolaire permanent suffisamment élevé.

3-1-3 LES MOLECULES ETUDIEES

On aboutit ainsi à une définition extrêmement précise et restrictive de la molécule "idéale". Elle doit être linéaire ou toupie symétrique, rigide, polaire, sans isotopes, non autoassociable, de moment d'inertie assez faible, caractérisée enfin par une structure vibratoire suffisamment simple et par une transition vibrationnelle totalement symétrique de fréquence élevée se traduisant par une raie intense et pas trop polarisée. Ces différents critères limitent considérablement le nombre des molécules intéressantes et notre choix s'est finalement porté sur des molécules toupies symétriques, légères, dérivés halogénés des hydrocarbures qui sont

- l'iodométhane CH_3I
- le chlorure de Tertiobutyle $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$
- le bromure de Tertiobutyle $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$
- le méthyltrifluorosilane CH_3SiF_3

De plus, notre étude a été menée sur les vibrations totalement symétriques suivantes :

- $\nu(\text{C} - \text{I})$ de CH_3I située à 525 cm^{-1}
- $\nu(\text{C} - \text{Cl})$ du $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ située à 570 cm^{-1}
- $\nu(\text{C} - \text{Br})$ du $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ située à 520 cm^{-1}
- $\nu(\text{C} - \text{Si})$ du CH_3SiF_3 située à 700 cm^{-1}

Ces raies de vibration ont été choisies car elles sont toutes bien isolées des autres raies qui constituent les spectres de vibration de ces molécules. De plus, elles sont suffisamment intenses pour pouvoir travailler avec des fentes fines, ce qui permet de réduire l'influence de la fonction d'appareil sur leurs profils. Elles sont également caractérisées par des taux de dépolarisation compris entre 0.1 et 0.2 (sauf pour le méthyltrifluorosilane). On obtient donc leurs composantes anisotropes avec une bonne précision.

Toutefois, malgré ces avantages, les molécules choisies n'obéissent pas à tous les critères qui définissent la "molécule idéale". Plus particulièrement, les fréquences de transition des raies étudiées sont assez faibles et à la température ordinaire c'est-à-dire 25°C , l'influence des bandes chaudes est non négligeable et doit être soigneusement étudiée.

De plus, les raies de vibration $\nu(\text{C} - \text{Cl})$ et $\nu(\text{C} - \text{Br})$ des molécules $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ et $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ présentent des perturbations liées aux effets isotopiques dûs à l'abondance naturelle des isotopes ^{35}Cl et ^{37}Cl de l'atome de chlore et ^{79}Br et ^{81}Br de l'atome de Brome. Ces effets ont fait l'objet d'une étude particulière et sont discutés par la suite. En ce qui concerne les molécules d'iodométhane et de méthyltrifluo-

rosilane ces effets sont inexistantes car elles sont constituées d'éléments qui ne comportent qu'un seul isotope en abondance naturelle.

3-1-4 SOLUTIONS ET GAMMES DE TEMPERATURE ETUDIEES

Les molécules et les transitions vibrationnelles que nous avons étudiées viennent d'être définies. Il nous faut maintenant préciser les conditions expérimentales que nous avons choisies pour entreprendre l'étude de la dynamique orientationnelle et vibrationnelle en phase liquide.

Dans un premier stade, nous nous sommes intéressés aux liquides purs en explorant la gamme de température maximale correspondant à l'existence de cette phase. Si, dans ces cas, les profils spectraux relevés en spectroscopie Raman sont très intenses et les mesures précises, un certain nombre de problèmes se posent : la corrélation existant entre les différents "vibrateurs" moléculaires n'est généralement pas négligeable et l'utilisation des informations fournies par l'absorption dipolaire est très sujette à caution puisque les mouvements orientationnels des différentes molécules polaires sont loin d'être indépendants. Dans ces conditions nous avons également étudié les molécules précédemment choisies en solution dans des solvants non polaires *. On évite ainsi les problèmes liés

* Il faut en effet, choisir des solvants non polaires si l'on veut pouvoir exploiter simplement les informations fournies par les spectres d'absorption dipolaire.

aux corrélations vibrationnelle et orientationnelle mais les intensités mesurées deviennent assez faibles et il nous faut choisir des concentrations en molécules actives suffisamment élevées pour garder une bonne précision dans la détermination des spectres : une étude préalable nous a montré que des fractions molaires de l'ordre de 20% correspondent à un bon compromis. Il faut par ailleurs choisir les solvants étudiés de façon à ce que les transitions vibrationnelles caractéristiques de ces liquides se situent à des fréquences très différentes des fréquences correspondant à la transition étudiée des molécules actives choisies. En pratique, nous avons choisi l'hexane (C_6H_{14}) un solvant peu perturbateur et le tetrachlorure de carbone (CCl_4) plus actif, composé de molécules rigides et quasi-sphériques. Le tableau suivant résume les différentes solutions que nous avons étudiées et les gammes de température que nous avons explorées.

SOLUTIONS	GAMMES DE TEMPERATURE
CH_3I pur	+ 25°C ; - 60°C
CH_3I /Hexane	+ 25°C ; - 70°C
CH_3I/CCl_4	+ 25°C ; - 50°C
$(CH_3)_3 CCl$ pur	+ 25°C ; - 20°C
$(CH_3)_3 CCl$ /Hexane	+ 40°C ; - 70°C
$(CH_3)_3 CCl/CCl_4$	+ 50°C ; - 20°C
$(CH_3)_3 CBr$ pur	+ 50°C ; - 10°C
$(CH_3)_3 CBr$ /Hexane	+ 30°C ; - 70°C
$(CH_3)_3 CBr/CCl_4$	+ 50°C ; - 20°C
CH_3SiF_3 pur	+ 25°C ; - 70°C

3 - 2 DISCUSSION ET VÉRIFICATION DES HYPOTHÈSES SIMPLIFICATRICES

L'exploitation de la théorie résumée dans le premier chapitre, nécessite l'utilisation d'un certain nombre d'hypothèses simplificatrices. La validité d'un certain nombre d'entre elles, peut être obtenue sans problème, en se plaçant dans des conditions expérimentales particulières (qui consistent par exemple à n'étudier que des solutions diluées dans des solvants inertes). D'autres, au contraire, sont liées essentiellement au type même des molécules et des vibrations étudiées. En particulier, il faut réaliser les conditions suivantes :

- d'une part, la raie de vibration observée ne doit correspondre qu'à une seule transition vibrationnelle. Ceci implique que cette raie ne comporte ni bandes chaudes, ni transitions supplémentaires liées aux effets isotopiques.

- d'autre part, les mouvements de rotation doivent être indépendants des mouvements de vibration au moins en l'absence d'interactions moléculaires. Il ne doit donc pas apparaître de couplage rotation-vibration dans les profils observés en phase gazeuse. Aussi, avant d'aborder l'exploitation des résultats expérimentaux, il nous a paru nécessaire de tester la validité de ces hypothèses. C'est ainsi que, nous nous sommes efforcés chaque fois que cela s'avérait possible, d'évaluer l'importance des différentes perturbations liées aux bandes chaudes, aux effets isotopiques, et au couplage rotation-vibration qui apparaissent dans les profils spectraux. Dans cette perspective une étude préliminaire des phénomènes vibratoires en phase gaz nous a paru intéressante : les raies de vibration observées sont alors assez fines et correspondent à la molécule active non perturbée. Il en résulte que l'étude de la structure vibratoire est alors grandement facilitée.

3-2-1 ETUDE DES BANDES CHAUDES ET DES EFFETS ISOTOPIQUES

Lorsque la raie de vibration observée correspond à une fréquence de transition vibrationnelle assez faible, elle peut présenter une structure complexe liée à la présence des "bandes chaudes" qui perturbent la raie fondamentale étudiée c'est-à-dire celle correspondant à la transition vibrationnelle entre les états quantiques $v = 0$ et $v = 1$. Cette transition est toujours la plus intense puisque le niveau fondamental reste, quelque soit la température, le plus peuplé. Les bandes chaudes correspondent aux transitions entre les états quantiques de vibration $v = 1$ et $v = 2$ (première bande chaude), $v = 2$ et $v = 3$ (deuxième bande chaude) etc... ; elles sont généralement caractérisées par des fréquences de transition différentes (dans la mesure où le vibreur est anharmonique) et perturbent en conséquence le profil spectral observé.

Leurs intensités dépendent essentiellement des populations respectives des niveaux $v = 1$, $v = 2$ etc... en absence de rayonnement provenant du milieu extérieur. De façon générale ces dernières peuvent être estimées par rapport à la population du niveau fondamental $v = 0$ par la loi de Boltzmann qui permet de calculer la population n_i d'un niveau quantique $v = i$ par la relation :

$$n_i = n_0 e^{-\frac{(E_i - E_0)}{kT}} \quad (\text{III-1})$$

où E_i et E_0 sont les énergies des niveaux $v = i$ et $v = 0$ respectivement.

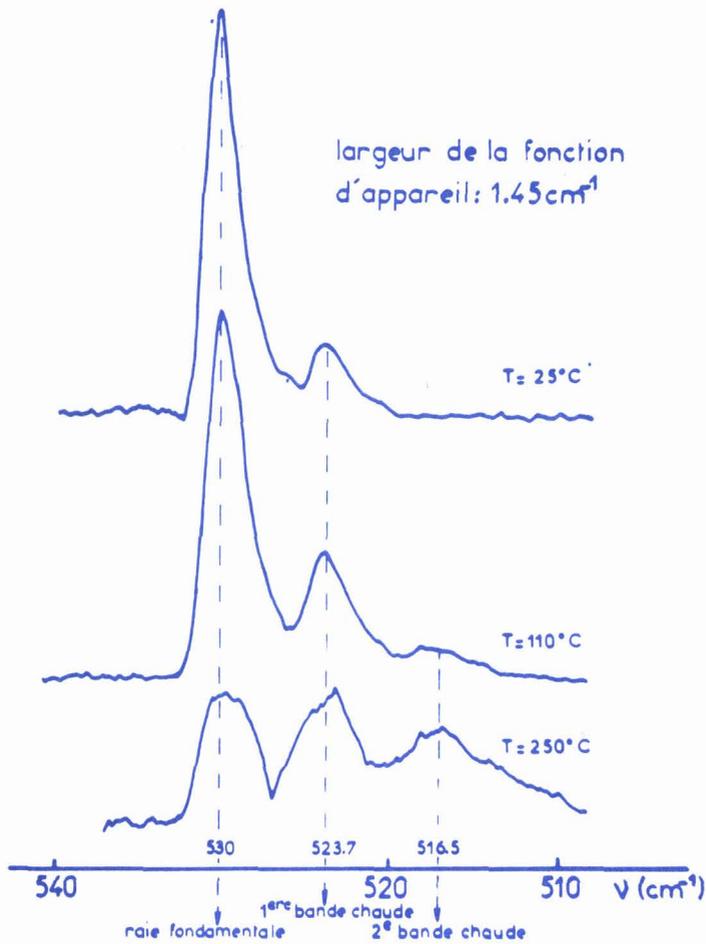
n_0 est la population du niveau fondamental

k la constante de Boltzmann

T la température du système étudié

On remarque à partir de la formule (III-1) que les intensités des bandes chaudes qui apparaissent dans la raie de vibration observée sont très sensibles aux variations de température. De plus elles dépendent des valeurs des différences d'énergie ($E_i - E_0$) par rapport à kT et plus précisément elles sont négligeables si $E_1 - E_0$, $E_2 - E_0$ etc... sont $\gg kT$.

Puisque les raies de vibration étudiées dans ce travail sont situées dans le domaine $500 - 700 \text{ cm}^{-1}$ et que kT vaut 208 cm^{-1} à la température de 25°C , la valeur $E_1 - E_0$ n'est pas négligeable devant kT . Un calcul rapide fait à l'aide de la relation (III-1) montre que la population du niveau quantique correspondant à $v = 1$ est comprise entre 0.09 et 0.034 à la température de 25°C et il en résulte que, pour les raies étudiées, les intensités des premières bandes chaudes ne sont pas négligeables devant celles des raies fondamentales. Dans le but de les mettre en évidence expérimentalement sans ambiguïté, nous avons observé les raies étudiées à l'état gazeux et à différentes températures.



- Fig:12 CH_3I pur: Raie de vibration $\nu(\text{C}-\text{I})$
en phase gazeuse

La figure 12 représente l'étude en fonction de la température de la raie de vibration $\nu(\text{C} - \text{I})$ de l'iodométhane gazeux. Si l'on examine attentivement cette figure, on peut faire les remarques suivantes :

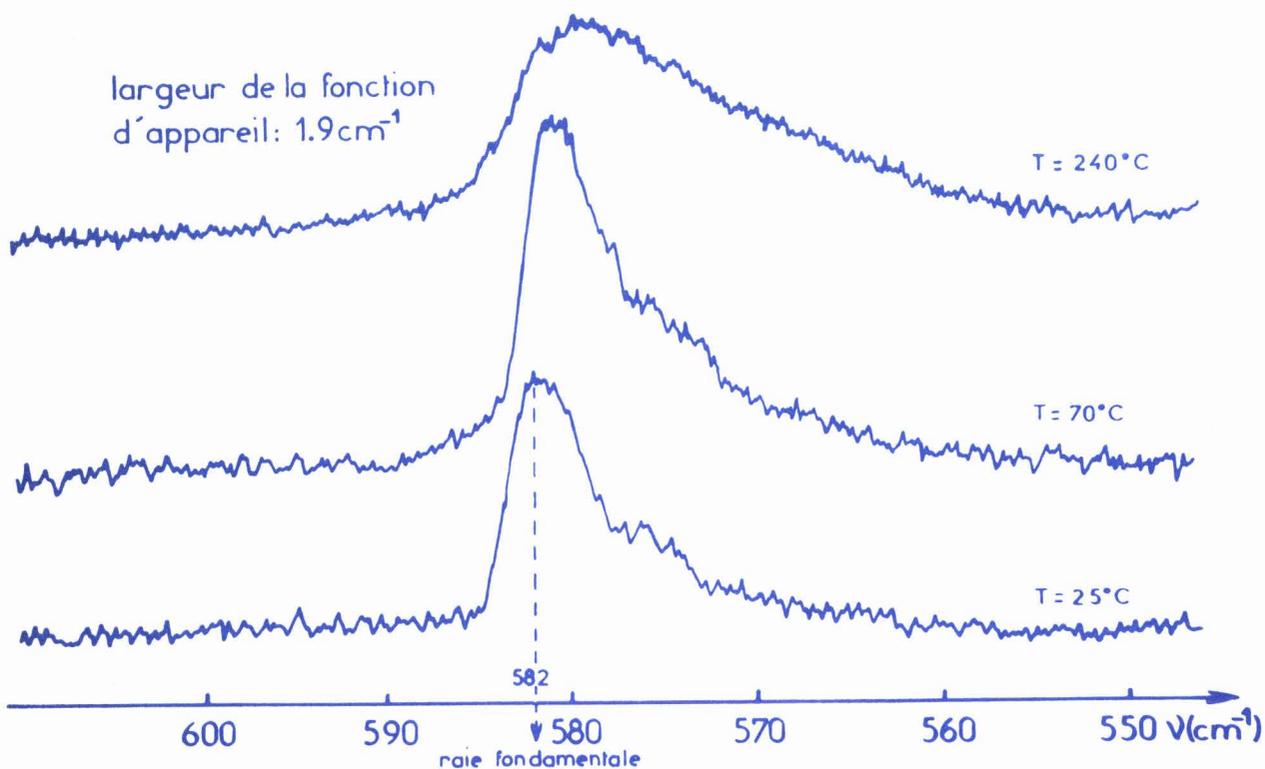
- tout d'abord, même à la température de 25°C , la raie de vibration $\nu(\text{C} - \text{I})$ possède une structure complexe liée à la présence d'une raie située à 530 cm^{-1} et d'une raie beaucoup moins intense située à 523.7 cm^{-1} . La raie la plus intense est donc la raie fondamentale et la seconde raie peut être attribuée sans ambiguïté à la première bande chaude, étant donné l'évolution de son intensité lorsque la température augmente.

- lorsque la température devient élevée ($T \neq 250^\circ\text{C}$) on voit apparaître la seconde bande chaude liée à la transition vibrationnelle entre les états quantiques $v = 2$ et $v = 3$.

- enfin, les fréquences des bandes chaudes sont différentes de la fréquence de la raie fondamentale. Plus précisément, l'écart entre la fréquence de la première bande chaude et de la raie fondamentale est de 6.3 cm^{-1} . On peut donc en conclure que les molécules qui vibrent sont des oscillateurs anharmoniques.

Si l'on observe la structure complexe de la raie, il est bien évident que la présence de la bande chaude située à une fréquence inférieure de 6.3 cm^{-1} par rapport à celle de la raie fondamentale perturbe beaucoup plus fortement le profil "basses fréquences" que le profil "hautes fréquences" de celle-ci. Le moyen le plus utilisé pour évaluer ces perturbations est d'effectuer une déconvolution de la bande chaude dans le profil observé en admettant par exemple que les raies sont lorentziennes. Puisque nous nous intéressons plus précisément à l'état liquide, ces calculs ont été effectués en choisissant les largeurs à mi-hauteur des raies observées soit pour le liquide pur soit pour les solutions et en considérant que l'écart entre la raie fondamentale et la bande chaude ne varie pas et reste égal à 6.3 cm^{-1} . L'erreur maximale sur l'intensité "hautes fréquences" de la raie fondamentale due à la présence de la bande chaude peut être estimée en moyenne à 2%. On peut donc s'affranchir de l'influence de la bande chaude et obtenir une précision acceptable en n'étudiant que le côté

"hautes fréquences" de la raie fondamentale *. Dans ce cas on peut dire que le mode de vibration étudié ne correspond qu'à la transition vibrationnelle entre les niveaux $v = 0$ et $v = 1$. Une étude similaire a été effectuée en étudiant la raie $\nu(\text{C} - \text{Cl})$ du chlorure de tertiobutyle à l'état gazeux et la figure 13 représente l'évolution de la raie observée en fonction de la température.



- Fig:13 (CH₃)₃ CCl : Raie de vibration $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ en phase gazeuse.

Un premier examen de cette raie montre qu'elle est constituée de plusieurs composantes qui se recouvrent partiellement les unes les autres. Tout d'abord, comme pour l'iodométhane, on observe une forte variation de son profil et de sa largeur

* Cette étude n'est évidemment possible que si les fonctions de corrélation observées sont réelles et les profils correspondants symétriques.

totale lorsque la température croît. Ceci confirme la présence de bandes chaudes dont l'intensité est très sensible aux variations de température. De plus, cette raie doit être perturbée également par les effets isotopiques liés à l'abondance naturelle non négligeable (25%) de l'isotope 37 de l'atome de chlore.

Afin de préciser l'analyse succincte que nous venons de présenter, nous avons effectué une décomposition de la raie observée à 25°C. Cette étude confirme tout d'abord que cette raie complexe est constituée essentiellement de trois composantes : la première est la raie fondamentale, la seconde représente la première bande chaude et la troisième peut être attribuée à l'effet isotopique lié à la présence de molécules formées avec l'isotope 37 de l'atome de chlore. De plus, cette décomposition permet également de situer sans ambiguïté la présence des composantes du côté basses fréquences de la raie fondamentale. Ceci est extrêmement important car l'on peut ainsi s'affranchir de leurs effets en n'étudiant, comme pour l'iodométhane, que l'intensité située du côté hautes fréquences de la raie fondamentale. Néanmoins, la mesure de cette intensité reste entachée d'erreur qui a été estimée de l'ordre de 8%. Sans pouvoir affirmer qu'elle est négligeable on peut cependant considérer qu'elle ne doit pas modifier fondamentalement les résultats obtenus.

Une étude similaire a été effectuée pour la raie $\nu(\text{C} - \text{Br})$ de la molécule $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ et a mené aux mêmes conclusions que précédemment à savoir que l'on peut aborder l'étude de la dynamique vibrationnelle en n'étudiant que l'intensité

hautes fréquences de la raie observée. A priori, l'erreur introduite par la présence d'isotopes doit être plus importante puisque le pourcentage en isotope 81 de l'atome de Brome (49%) est relativement grand. Cependant, étant donné la faible différence relative des masses atomiques des isotopes 79 et 81 de l'atome de Brome les transitions vibrationnelles observées sont pratiquement confondues et en phase liquide où les largeurs sont importantes l'erreur liée à la présence de ces isotopes doit finalement être assez négligeable. Nous verrons par ailleurs que les études de la relaxation vibrationnelle faites sur cette molécule et plus particulièrement celles menées en fonction du solvant et de la température semblent cohérentes.

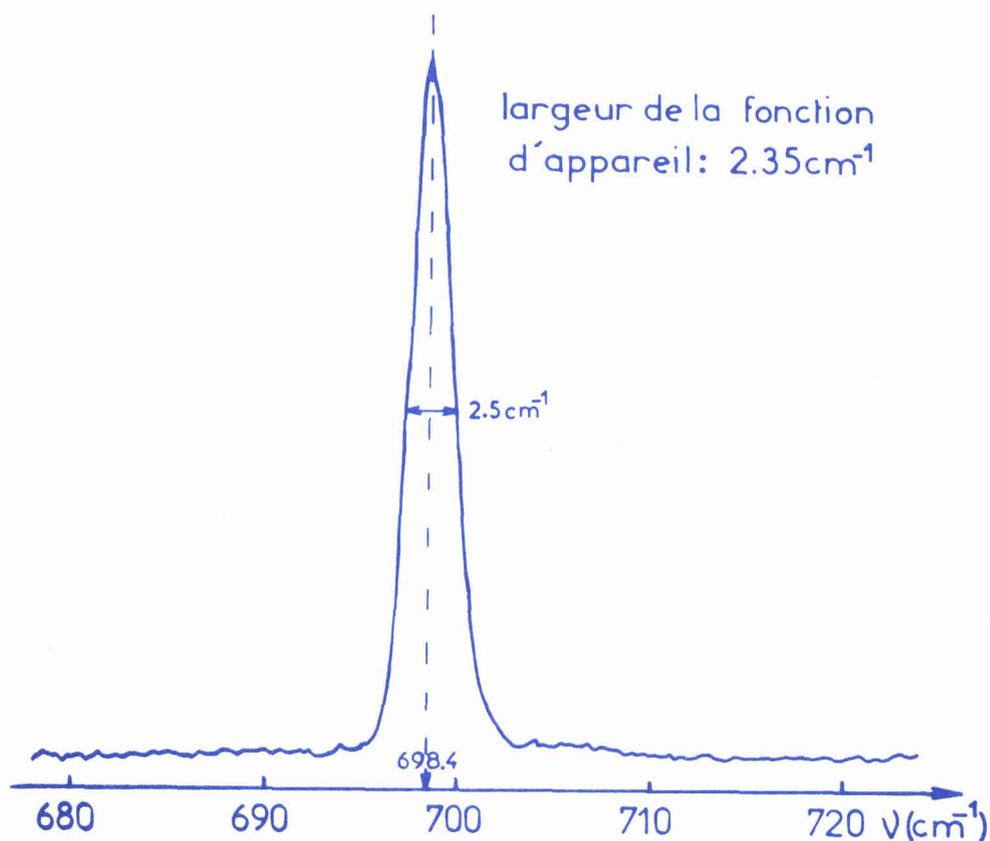


Fig:14 Raie $\nu(\text{C-Si})$ de CH_3SiF_3 à l'état gazeux.

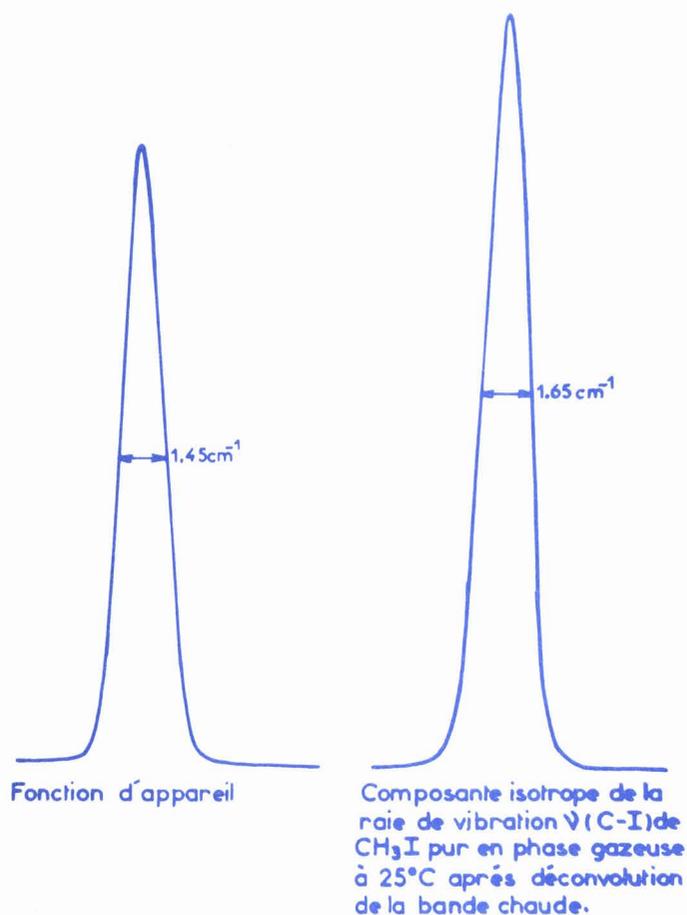
Enfin, la raie de vibration $\nu(\text{C} - \text{Si})$ de la molécule CH_3SiF_3 observée à l'état gazeux et reportée sur la figure 14 ne présente qu'une seule composante (la raie fondamentale) que l'on peut attribuer sans ambiguïté à la transition vibrationnelle entre les états de vibration $\nu = 0$ et $\nu = 1$. Ce résultat pouvait être prévu : la molécule ne présente pas d'isotopes et la fréquence de transition vibrationnelle est assez élevée pour que l'intensité de la bande chaude soit négligeable.

3-2-2 INFLUENCE DU COUPLAGE ROTATION-VIBRATION

Après avoir pris en considération les effets perturbateurs liés à la présence des bandes chaudes et dans certains cas des effets isotopiques nous nous sommes ainsi assurés qu'un seul type de transition vibrationnelle caractérise la composante isotopique de la raie étudiée. Cependant, avant d'entreprendre plus en détail notre étude il faut s'assurer, à présent, que l'élargissement de cette composante isotopique est lié essentiellement aux processus qui gouvernent les mouvements vibrationnels des molécules. En effet, dans la mesure où la fréquence de transition vibrationnelle est fonction du vecteur moment cinétique \vec{J} de rotation, il existe un couplage rotation-vibration qui entraîne un élargissement de la raie observée lié à la distribution de Maxwell des vitesses de rotation ^{*}. Une étude effectuée en phase gaz peut permettre une évaluation de ces effets car la distribution des vitesses de rotation est la même qu'en phase

* Il ne s'agit pas ici de mettre en évidence le spectre complet de rotation-vibration mais de n'effectuer que l'étude de la branche Q de ce spectre.

condensée. Etant donné la complexité de la raie observée en phase gaz pour le chlorure de tertiobutyle et le Bromure de tertiobutyle, ce couplage s'il existe, peut difficilement être mis en évidence pour ces deux molécules. Néanmoins, nous avons essayé d'évaluer le couplage rotation-vibration pour la molécule d'iodométhane car la raie de vibration $\nu(\text{C} - \text{I})$ de CH_3I gazeux présente une structure moins complexe que les raies $\nu(\text{C} - \text{Cl})$ et $\nu(\text{C} - \text{Br})$ des chlorure de Tertio-butyle et Bromure de Tertio-butyle gazeux.



- Fig:15 Etude du couplage rotation-vibration

La figure 15 représente la raie $\nu(\text{C} - \text{I})$ de CH_3I gazeux après avoir déconvolué la bande chaude. On constate que la largeur

de cette raie est pratiquement identique à celle de la fonction d'appareil liée à la résolution du spectromètre reportée sur le même graphique. On ne met donc pas en évidence la distribution de Maxwell des vitesses de rotation des molécules et l'on peut considérer que le couplage rotation-vibration résultant de ce mécanisme n'est pas prépondérant.

Néanmoins, d'autres types de couplage rotation-vibration peuvent exister en phase condensée et nous aurons l'occasion de les étudier de façon plus approfondie lors de l'interprétation de nos résultats.

3 - 3 DESCRIPTION ET PREMIÈRE EXPLOITATION DES RÉSULTATS OBTENUS

Dans la partie précédente nous nous sommes donc efforcés, avant d'exploiter les spectres obtenus, de vérifier la validité des hypothèses de base de la théorie utilisée, et de préciser les conditions d'une exploitation correcte des spectres observés en diffusion Raman, même lorsque ces hypothèses ne sont plus tout à fait valables. En conséquence, nous considérerons désormais que les largeurs et les profils des raies de vibration étudiées sont déterminés uniquement par les processus qui gouvernent les mouvements vibrationnels et orientationnels des molécules actives, et de plus, que ces deux types de mouvements sont indépendants. Dans ces conditions, on peut alors déterminer les grandeurs caractéristiques essentielles fournies par les différents spectres isotropes et anisotropes observés en spectroscopie de diffusion Raman.

Nous avons vu, au premier chapitre que cette méthode spectroscopique est particulièrement intéressante car elle donne accès, à la fois, à l'étude de la relaxation vibrationnelle et de la relaxation orientationnelle. Plus précisément, l'étude des mouvements de vibration se fait à partir du spectre isotrope de la raie observée (relation I-29) et celle des mouvements de rotation est effectuée à partir de la composante anisotrope (relation I-36), après avoir tenu compte des effets liés à la relaxation vibrationnelle qui sont présents également dans cette composante.

3-3-1 METHODES D'EXPLOITATION UTILISEES

Les informations recherchées

Pour un liquide pur ou une solution bien déterminée les données expérimentales que l'on possède lors de l'étude d'une raie de vibration sont les suivantes :

- ν_1 (ou $\omega_1 = 2\pi\nu_1$) : valeur de la fréquence centrale de la raie de vibration

- $\Delta\nu \frac{1}{2}$ ou $\Delta\omega \frac{1}{2}$: demi-largeur à mi-hauteur de la raie côté "hautes-fréquences"

- $I(\omega)$: variation de l'intensité de la raie en fonction de la fréquence repérée par rapport à ω_1 .

Ces données peuvent être utilisées pour caractériser les intensités I , i , I_{\perp} , $I_{//}$ ou les combinaisons linéaires de celles-ci c'est-à-dire I_{iso} et I_{anis} .

A partir de ces informations expérimentales on peut accéder à d'autres grandeurs qui, nous le verrons par la suite, permettent de déterminer les caractéristiques des processus stochastiques gouvernant les mouvements moléculaires. Parmi les plus importantes, on peut citer :

* $\nu_l - \nu_g$ (ou $\omega_l - \omega_g$) : différence entre la fréquence centrale de la raie de vibration dans le liquide étudié et celle de la raie de vibration lorsque les molécules sont en phase gazeuse.

* Les différents moments normalisés donnés par la relation générale suivante :

$$M(n) = \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^n \hat{I}(\omega) d\omega \quad (\text{III-2})$$

dans laquelle $\hat{I}(\omega)$ représente l'intensité normalisée de la raie définie par la relation :

$$\hat{I}(\omega) = \frac{I(\omega)}{\int_{-\infty}^{+\infty} I(\omega) \cdot d\omega} \quad (\text{III-3})$$

et ω est la fréquence repérée par rapport à la fréquence centrale de la raie ($\omega = \omega' - \omega_l$)

* la fonction de corrélation normée et centrée définie par :

$$G_c(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{I}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (\text{III-4})$$

qui donne une image statistique dans le domaine temporel du processus de relaxation étudié.

* le temps de corrélation τ associé à la fonction $G_c(t)$ qui a pour expression :

$$\tau = \int_0^{\infty} G_c(t).dt \quad (\text{III-5})$$

Dans le cas où le spectre est lorentzien, ce qui correspond à une fonction de corrélation exponentielle, le temps de corrélation peut s'obtenir directement à partir de la demi-largeur à mi-hauteur de la raie par la relation suivante :

$$\tau = \frac{1}{2\pi \Delta\nu_{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{\Delta\omega_{\frac{1}{2}}} \quad (\text{III-6})$$

Notons que ces différentes relations sont établies dans le cas où l'intensité $I(\omega)$ est l'intensité réelle diffusée par le liquide. Cependant, nous avons vu dans le second chapitre que l'intensité observée $I_{\text{obs}}(\omega)$ est différente de l'intensité réelle $I(\omega)$, à cause de la résolution finie du spectromètre utilisé. En conséquence la détermination correcte de chacune de ces grandeurs caractéristiques calculées à partir des composantes isotrope et anisotrope nécessite une correction particulière qui peut se faire aisément si on connaît $I_A(\omega)$ le profil de la fonction d'appareil, $G_A(t)$ la fonction de corrélation associée à $I_A(\omega)$ et le moment d'ordre 2 associé à $G_A(t)$ c'est-à-dire $M_A(2)$.

La formule de base qui sert alors à la résolution générale est la relation (II-5) du chapitre II. Nous l'utilisons ici en fonction des intensités et des fonctions normées et centrées soit :

$$\hat{I}_{obs}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G_c(t) \cdot G_{AC}(t) \cdot e^{i\omega t} dt \quad (III-7)$$

par analogie les composantes isotrope et anisotrope observées peuvent alors se mettre sous la forme * :

$$\left(\hat{I}_{iso}(\omega) \right)_{obs} = \int_{-\infty}^{+\infty} G_{VC}(t) \cdot G_{AC}(t) \cdot e^{i\omega t} dt \quad (III-8)$$

$$\left(\hat{I}_{anis}(\omega) \right)_{obs} = \int_{-\infty}^{+\infty} G_{VC}(t) \cdot G_{2R}(t) \cdot G_{AC}(t) \cdot e^{i\omega t} dt \quad (III-9)$$

Obtention des fonctions de corrélation

$G_{VC}(t)$ et $G_{2R}(t)$

Par transformée de Fourier des composantes mesurées, on déduit immédiatement à l'aide des relations précédentes :

$$G_{AC}(t) \cdot G_{VC}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\hat{I}_{iso} \right)_{obs} e^{-i\omega t} d\omega \quad (III-10)$$

$$G_{AC}(t) \cdot G_{VC}(t) \cdot G_{2R}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\hat{I}_{anis} \right)_{obs} \cdot e^{-i\omega t} d\omega \quad (III-11)$$

$$G_{AC}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{I}_A(\omega) \cdot e^{-i\omega t} d\omega \quad (III-12)$$

Ces équations sont traitées numériquement sur ordinateur pour obtenir à partir des données expérimentales I_A , $(I_{iso})_{obs}$, $(I_{anis})_{obs}$ les fonctions de corrélation $G_{VC}(t)$ et $G_{2R}(t)$. Connaissant les fonctions $G_{VC}(t)$ et $G_{2R}(t)$ on obtient alors les temps de corrélation qui leur sont associés par les expressions :

* Il faut évidemment utiliser la même fonction d'appareil pour enregistrer I et i ou $I_{//}$ et I_{\perp} .

$$\tau_V = \int_0^{\infty} G_{VC}(t) \cdot dt \quad (\text{III-13})$$

$$\tau_{2R} = \int_0^{\infty} G_{2R}(t) \cdot dt \quad (\text{III-14})$$

Obtention des moment d'ordre 2 notés $M_V(2)$ et $M_{2R}(2)$
caractéristiques des fonctions $G_{VC}(t)$ et $G_{2R}(t)$

Les moments d'ordre 2 vibrationnel et orientationnel sont déterminés à partir des moments d'ordre 2 des composantes isotrope et anisotrope observées qui ont pour expression :

$$M_{iso}(2) = \int_{-\infty}^{+\infty} (\hat{I}_{iso})_{obs} \cdot \omega^2 \cdot d\omega \quad (\text{III-15})$$

et

$$M_{anis}(2) = \int_{-\infty}^{+\infty} (\hat{I}_{anis})_{obs} \cdot \omega^2 \cdot d\omega \quad (\text{III-16})$$

Puisque $(\hat{I}_{iso})_{obs}$ et $(\hat{I}_{anis})_{obs}$ sont les transformées de Fourier respectives des produits des fonctions de corrélation $G_{VC}(t) \cdot G_{AC}(t)$ et $G_{VC}(t) \cdot G_{2R}(t) \cdot G_{AC}(t)$, on en déduit immédiatement que * :

$$M_{iso}(2) = M_V(2) + M_A(2) \quad (\text{III-17})$$

et

$$M_{anis}(2) = M_V(2) + M_{2R}(2) + M_A(2) \quad (\text{III-18})$$

* Cette relation n'est valable que dans la mesure où tous les moments d'ordre 1 des fonctions de corrélation sont nuls.

On voit alors que la détermination des moments caractéristiques $M_V(2)$ et $M_{2R}(2)$, correspondant aux fonctions $G_{VC}(t)$ et $G_{2R}(t)$ nécessite la connaissance du moment d'ordre 2 de la fonction d'appareil soit :

$$M_A(2) = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{I}_A(\omega) \cdot \omega^2 d\omega \quad (\text{III-19})$$

Ces différentes considérations montrent que l'obtention des fonctions de corrélation $G_{VC}(t)$ et $G_{2R}(t)$, de leurs temps de corrélation associés τ_V et τ_{2R} et de leurs moments caractéristiques $M_V(2)$ et $M_{2R}(2)$ ne peut être effectuée qu'à l'aide d'exploitations numériques qui nécessitent une détermination expérimentale très précise de l'intensité de la raie de vibration étudiée dans un large domaine de fréquences. Aussi, il est souvent intéressant, avant d'entreprendre de tels calculs, de procéder à une première évaluation des phénomènes observés. Ceci peut être réalisé par une détermination approchée des temps de corrélation vibrationnels et orientationnels τ_V et τ_{2R} à l'aide d'une méthode simplifiée, qui a été présentée dans un travail antérieur [11] et que nous allons donc résumer très brièvement ici.

Calcul des temps de corrélation vibrationnels et orientationnels par la méthode simplifiée

La détermination des temps de corrélation vibrationnels et orientationnels (notés τ_{VS} et τ_{2RS}) par la méthode simplifiée, se fait à partir des demi-largeurs des composantes isotropes et anisotropes observées et de la fonction d'appareil : $\Delta^v(I_{iso})_{obs\frac{1}{2}}$, $\Delta^v(I_{anis})_{obs\frac{1}{2}}$ et $\Delta^v A_{\frac{1}{2}}$.

Il suffit d'admettre que :

- les composantes $(I_{iso})_{obs}$ et $(I_{anis})_{obs}$ ont en première approximation une forme Lorentzienne et sont donc décrites par des fonctions de corrélation exponentielles.

- la fonction d'appareil présente une forme triangulaire

- la demi-largeur $\Delta v_A \frac{1}{2}$ est plus petite que $\Delta v_{(I_{iso})_{obs} \frac{1}{2}}$ et $\Delta v_{(I_{anis})_{obs} \frac{1}{2}}$

Ces hypothèses sont généralement vérifiées et permettent de tenir compte de façon simple de l'influence de la fonction d'appareil sur les demi-largeurs observées. Plus précisément, connaissant $\Delta v_{A \frac{1}{2}}$ on peut déterminer la demi-largeur réelle $\Delta v_{\frac{1}{2}}$ d'une raie en fonction de la demi-largeur mesurée $\Delta v_{obs \frac{1}{2}}$ par la relation

$$\Delta v_{\frac{1}{2}} = \Delta v_{(obs) \frac{1}{2}} - \Delta v'_{A \frac{1}{2}} \quad (III-20)$$

où $\Delta v'_{A \frac{1}{2}} = K \cdot \Delta v_{A \frac{1}{2}}$ le coefficient K étant fonction du rapport $\Delta v_{A \frac{1}{2}} / \Delta v_{obs \frac{1}{2}}$

Cette correction effectuée sur les composantes isotropes et anisotropes observées permet d'accéder aux demi-largeurs réelles de ces composantes et on peut alors en déduire immédiatement les temps de corrélation τ_{VS} et τ_{2RS} . On a en effet :

$$\tau_{VS} = \frac{1}{2\pi \Delta v_{I_{iso} \frac{1}{2}}} \quad (III-21)$$

$$\tau_{2RS} = \frac{1}{2\pi(\Delta\nu(I_{anis})\frac{1}{2} - \Delta\nu(I_{iso})\frac{1}{2})} \quad (III-22)$$

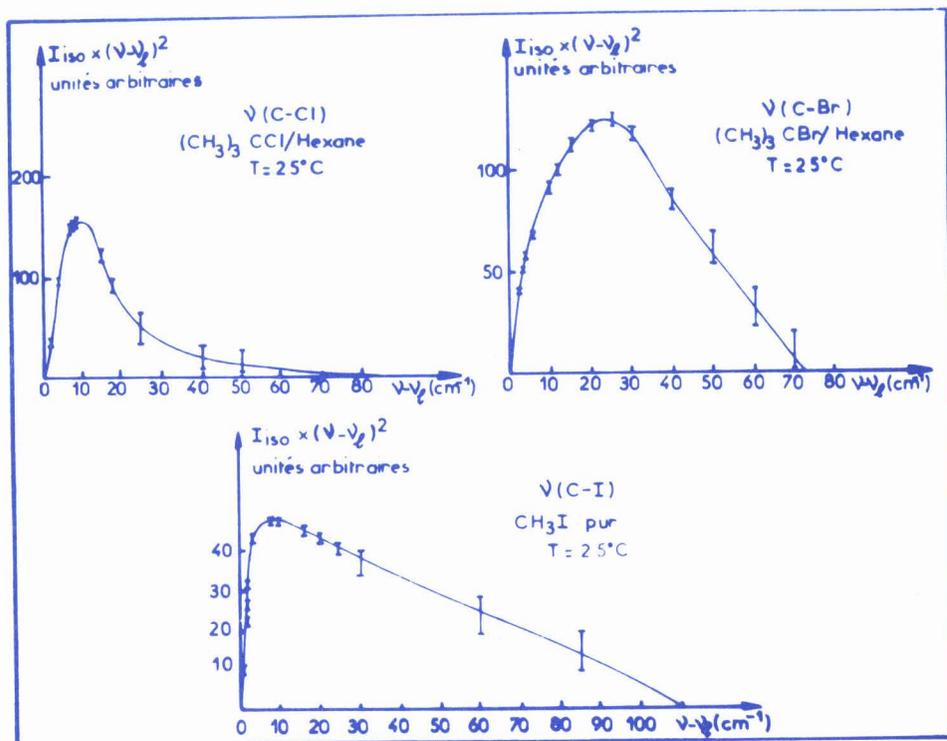
3-3-2 ETUDE DE LA PRECISION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Avant de donner les différents résultats expérimentaux que nous avons obtenus il est intéressant d'estimer l'ordre de grandeur de la précision qui les accompagne.

Les largeurs à mi-hauteur des raies étudiées sont déterminées compte-tenu de la reproductibilité et de la précision de la lecture du nombre d'onde que l'on effectue avec le spectromètre utilisé. Dans le cas où le rapport signal/bruit est suffisant, on peut estimer obtenir des demi-largeurs des raies avec une précision égale à $\pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$. Dans le cadre de notre travail, les raies que nous avons étudiées ont des demi-largeurs comprises entre 1.5 et 10 cm^{-1} . On peut alors estimer la précision avec laquelle sont déterminés les temps de corrélation calculés directement à partir des demi-largeurs des raies

- si $\Delta\nu \frac{1}{2} = 1.5 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$, $3.3 \cdot 10^{-12} < \tau < 3.8 \cdot 10^{-12}$
la précision avec laquelle le temps de corrélation est calculé, est de l'ordre de 7%
- si $\Delta\nu \frac{1}{2} = 10 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ la précision avec laquelle le temps de corrélation est déterminé, est égale à 1%

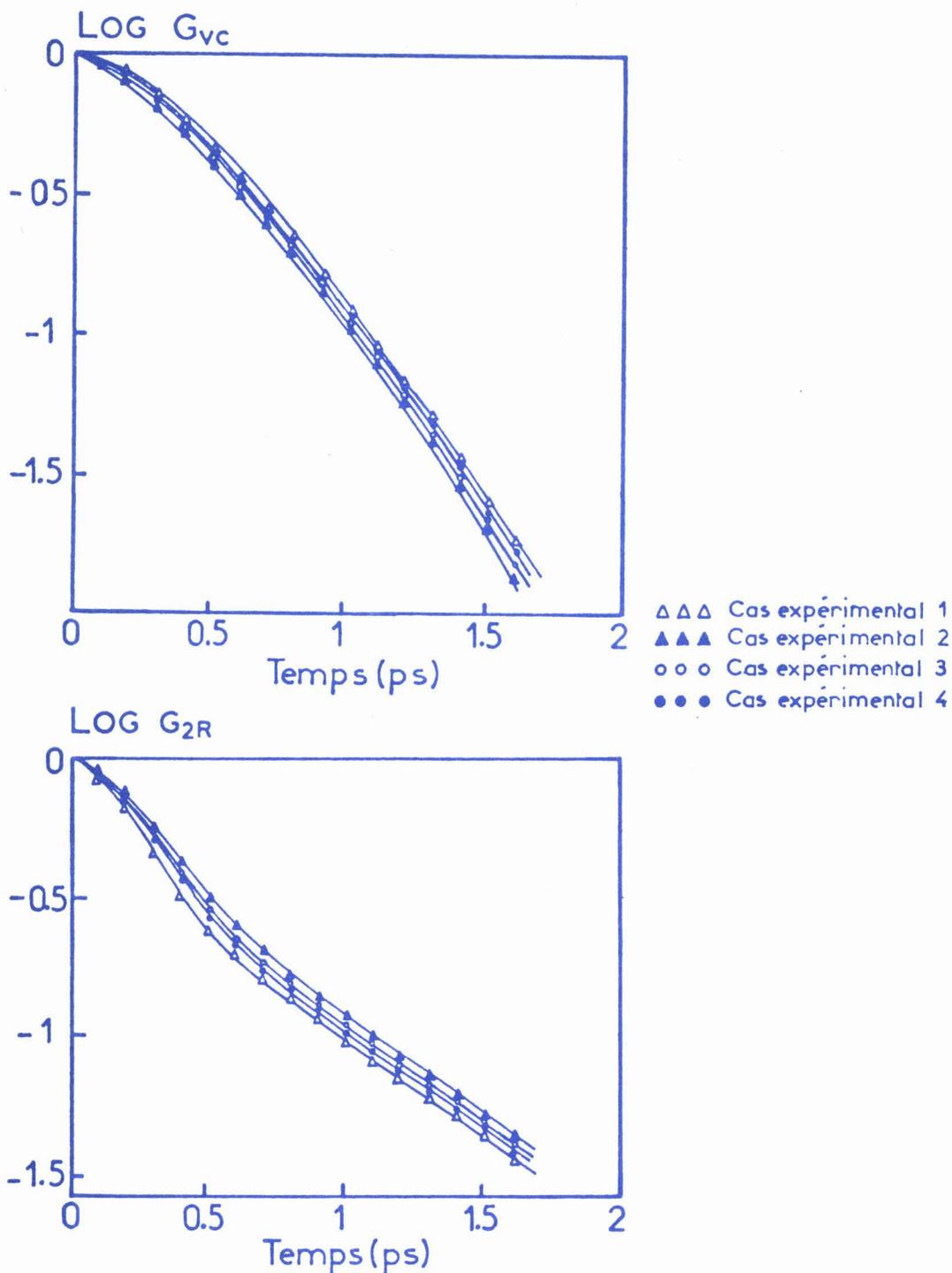
Dans tous les cas, les temps de corrélation calculés à partir des largeurs expérimentales des raies sont donc déterminés avec une précision comprise entre 1% et 7%.



- Fig:16 Evolution des intensités $I_{iso} (\nu - \nu_0)^2$ en fonction de $\nu - \nu_0$

Pour illustrer les erreurs qui accompagnent les déterminations des moments d'ordre 2, nous avons représenté sur la figure 16, trois exemples de courbes $I_{iso} \times \omega^2$ en fonction de ω obtenues à partir des mesures des profils $I_{iso}(\omega)$ des raies $\nu(C - I)$ du CH_3I pur, $\nu(C - Cl)$ du $(CH_3)_3 CCl/Hexane$ et $\nu(C - Br)$ du $(CH_3)_3 CBr/Hexane$. Sur ces courbes sont reportés les segments d'erreurs indiquant la précision avec laquelle sont faites les mesures d'intensité. On peut remarquer que cette précision devient de plus en plus faible au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la fréquence centrale de vibration de la raie observée. Or nous avons vu qu'elle est liée essentiellement au rapport S/B avec lequel la raie a été enregistrée et à la détermination de la "ligne de base" qui sert au relevé des mesures d'intensité. Il en résulte que chaque spectre observé constitue donc un cas particulier. Cependant, on peut dire que les moments d'ordre 2 que nous avons obtenus sont accompagnés d'une précision comprise entre 10% pour les cas les plus favorables et 30% pour les plus défavorables.

Enfin, il est intéressant de donner un ordre de grandeur des erreurs systématiques qui affectent les fonctions de corrélation vibrationnelles et orientationnelles obtenues. Sur la figure 17 nous avons représenté les différentes fonctions de corrélation calculées à partir des transformées de Fourier des composantes isotropes et anisotropes de la raie de vibration $\nu(C - Cl)$ du chlorure de tertiobutyle pur, enregistrées dans quatre configurations expérimentales différentes.



Raie $\nu(\text{C-Cl})$ de $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ pur.

-Fig:17 Fonctions de corrélation obtenues pour différentes configurations expérimentales

correspondent à un calcul à partir de la mesure des composantes $I_{//}$ et I_{\perp} enregistrées en utilisant la raie laser 4880 Å et en plaçant le liquide étudié dans un tube de verre pyrex de 6 mm de diamètre (cas expérimental 1).



Les fonctions représentées par ▲ ▲ ▲ ont été obtenues à partir de l'enregistrement de I et i lorsque le liquide étudié est éclairé avec la raie laser 4880 \AA et contenu dans une cuve parallélépipédique (cas expérimental 2).

L'enregistrement des raies qui ont servi à la détermination des fonctions représentées par le symbole . . . a été effectué dans les mêmes conditions expérimentales que pour le cas 2 excepté que l'échantillon fut éclairé par la raie laser 5145 \AA (cas expérimental 3).

Enfin, une cellule parallélépipédique fut utilisée et les composantes $I_{//}$ et I_{\perp} ont été mesurées avec la raie excitatrice 4880 \AA pour obtenir les fonctions de corrélation représentées par le symbole . . . (cas expérimental 4).

L'écart entre les courbes extrêmes donne l'erreur maximale qui accompagne ces déterminations mais il faut cependant noter que si elles diffèrent les unes des autres aux temps courts, leurs pentes sont les mêmes aux temps longs. Les temps de décroissance de ces fonctions aux temps longs, que l'on peut relier directement aux temps de corrélation si les fonctions sont exponentielles ont donc très sensiblement la même valeur quelle que soit la méthode utilisée.

Après avoir donné l'ordre de grandeur de la précision qui accompagne les grandeurs caractéristiques calculées à partir des spectres expérimentaux, nous allons à présent donner les valeurs de ces grandeurs pour l'ensemble des liquides et des solutions que nous avons étudiés.

Cependant, le but de notre travail étant tout particulièrement l'étude de la relaxation vibrationnelle, les résultats concernant les mouvements de réorientation ne sont rappelés ici que pour quelques cas particuliers, puisqu'ils ont déjà fait l'objet d'une interprétation approfondie dans la thèse d'Etat de R. FAUQUEMBERGUE [18].

Le tableau I résume les valeurs, (corrigées des erreurs liées à la fonction d'appareil) des différentes grandeurs $\Delta\nu_{\text{Iso}\frac{1}{2}}$, $\Delta\nu_{\text{Ianis}\frac{1}{2}}$, τ_{VS} , $\tau_{2\text{RS}}$ obtenues par la méthode simplifiée à partir des composantes isotropes et anisotropes des raies de vibration suivantes :

- $\nu(\text{C} - \text{I})$ de CH_3I pur et en solution dans l'hexane et le CCl_4
- $\nu(\text{C} - \text{Cl})$ et $\nu(\text{C} - \text{Br})$ du $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ et du $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ purs et en solutions dans l'hexane et le CCl_4
- $\nu(\text{C} - \text{Si})$ du CH_3SiF_3 pur

Si la méthode simplifiée permet d'obtenir l'ordre de grandeur des temps de corrélation vibrationnels et orientationnels, il faut pour accéder à des renseignements plus précis sur les interactions moléculaires, utiliser les informations données par tout l'ensemble du profil de la raie observée. Parmi les plus in-

téressantes nous avons vu qu'il y avait les moments d'ordre 2 et les fonctions de corrélation. Nous avons donc reporté dans le tableau II les moments vibrationnels $M_V(2)$ pour tous les cas étudiés et quelques uns des moments d'ordre 2 orientationnels $M_{2R}(2)$ caractéristiques des fonctions G_{2R} . Sur ce même tableau sont données également les valeurs des différences $\nu_g - \nu_l$.

Afin de présenter des exemples intéressants de fonctions de corrélation obtenues nous avons sélectionné soit ceux qui sont relatifs à une étude récente, soit ceux qui illustrent avec une bonne précision les variations de ces fonctions liées aux effets de solvant et de température. Ainsi pour mettre en évidence les variations des fonctions vibrationnelles lorsque la température varie nous avons choisi celles obtenues à partir de la raie de vibration $\nu(C - I)$ pour CH_3I pur, CH_3I en solution dans l'hexane et le CCl_4 que nous avons reportées sur les figures 18, 19, 20. Pour le chlorure de Tertio-butyle et le Bromure de Tertio-butyle les variations des fonctions vibrationnelles quand la température varie est de l'ordre des erreurs de mesure et ne sont donc pas représentées ici.

Afin d'illustrer les différentes perturbations des états vibrationnels des molécules actives liées aux solvants utilisés, les fonctions de corrélation vibrationnelle obtenues à partir des raies de vibration $\nu(C - Cl)$ et $\nu(C - Br)$ des chlorure de Tertio-butyle et bromure de Tertio-butyle purs et en solutions dans l'hexane et le CCl_4 ont été tracées sur la figure 21.

Liquide étudié	T °C	$\Delta\nu_{\text{Iso}}^*$ $\text{cm}^{-1/2}$	$\Delta\nu_{\text{Ianis}}^*$ $\text{cm}^{-1/2}$	$\Delta\nu_{\text{A}}$ $\text{cm}^{-1/2}$	τ_{VS} ps	τ_{2RS} ps
CH ₃ I pur	25°	2.35	5.02	0.8	2.25	1.98
	- 20°	2.86	4.51	0.8	1.85	3.19
	- 60°	3.21	4.1	0.8	1.65	5.96
CH ₃ I/CCl ₄	25°	1.97	5.22	0.8	2.69	1.63
	- 20°	2.3	4.30	0.8	2.3	2.65
	- 50°	2.64	3.88	0.8	2	4.27
CH ₃ I/Hexane	25°	1.32	5.73	0.8	4	1.20
	- 25°	1.56	4.61	0.8	3.4	1.74
	- 70°	1.76	3.47	0.8	3	3.10
(CH ₃) ₃ CCl pur	25°	6.26	10.05	1.5	0.85	1.40
	- 25°	6.57	8.62	1.5	0.8	2.58
(CH ₃) ₃ CCl/CCl ₄	50°	5.5	10.15	1.5	0.96	1.14
	25°	5.3	8.52	1.5	1	1.64
	- 20°	5.83	7.60	1.5	0.90	2.99

* valeurs corrigées de la fonction d'appareil



Liquide étudié	T °C	$\Delta\nu^*_{Iso} \frac{1}{2}$ cm ⁻¹	$\Delta\nu^*_{anis} \frac{1}{2}$ cm ⁻¹	$\Delta\nu_A \frac{1}{2}$ cm ⁻¹	τ_{VS} ps	τ_{2RS} ps
(CH ₃) ₃ CCl /Hexane	40°	4.6	9.95	1.5	1.15	0.99
	25°	4.57	9.25	1.875	1.16	1.13
	- 40°	4.42	6.9	1.875	1.20	2.14
	- 70°	4.57	5.73	1.5	1.16	4.57
(CH ₃) ₃ CBr pur	50°	4	7.80	1.06	1.32	1.40
	25°	3.9	6.8	1.06	1.36	1.83
	- 10°	3.9	5.68	1.06	1.36	2.98
(CH ₃) ₃ CBr /CCl ₄	50°	3.25	6.59	1.06	1.63	1.58
	25°	3.21	5.87	1.06	1.65	1.99
	- 20°	3.36	4.63	1.06	1.57	4.17
(CH ₃) ₃ CBr /Hexane	30°	2.71	7.4	1.06	1.95	1.13
	- 20°	2.71	5.35	1.06	1.95	2.00
	- 70°	2.71	3.99	1.06	1.95	4.14
CH ₃ SiF ₃	25°	0.85	4.55	1	6.3	1.43
	- 20°	0.85	3.49	1	6.3	2
	- 40°	0.85	3.11	1	6.3	2.34
	- 65°	0.9	2.41	1	5.9	3.51

TABLEAU I

Valeurs des temps de corrélation τ_{VS} et τ_{2RS} calculées
par la méthode simplifiée



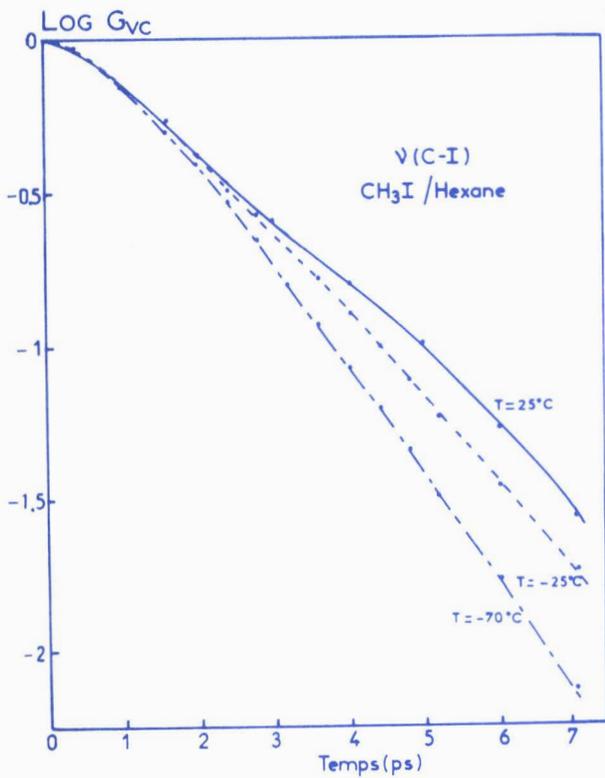
LIQUIDE ETUDIE	T °C	$M_V(2)$ cm^{-2}	$\nu_g - \nu_l$ cm^{-1}	$M_{2R}(2)$ cm^{-2}	$M_{2R}(2) =$ $6kT/I \text{ th\u00e9.}$ cm^{-2}
CH_3I pur	25°	65.6	7.4	610	597
	- 20°	56.25	7.4		
	- 60°	49	7.4		
$\text{CH}_3\text{I}/\text{CCl}_4$	25°	81	4	580	597
	- 20°	77.4	3.7		
	- 50°	60.8	3.5		
$\text{CH}_3\text{I}/\text{Hexane}$	25°	34.8	3.2	540	597
	- 25°	21.1	3		
	- 70°	16.4	3		
$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ pur	25°	156.2	13.5	265	241.2
	- 25°	110.25	13.5		
$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ /Hexane	40°	70.56	8.3		241.2
	25°	67.24	8.3		
	- 40°	59.29	8.3		
	- 70°	62.41	8.3		

LIQUIDE ETUDIE	T °C	$M_V(2)$ cm^{-2}	$\nu_g - \nu_l$ cm^{-1}	$M_{2R}(2)$ cm^{-2}	$M_{2R}(2) =$ $6kT/I \text{ thé.}$ cm^{-2}
$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ / CCl_4	50°	116.64	11.5		241.2
	25°	108.16	11.5		
	- 20°	96.04	11.5		
$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ pur	50°	169	8.6		169.8
	25°	141.61	8.6	187	
	- 10°	118.81	8.6		
$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ / CCl_4	50°	127.69	7.4		169.8
	25°	127.69	7.5		
	- 20°	121	7.8		
$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ /Hexane	30°	136.89	5.7		169.8
	- 20°	121	6		
	- 70°	81.9	6.4		
CH_3SiF_3 pur	25°	7.6	0.3		51.32
	- 65°	7.6	0.3		35.82

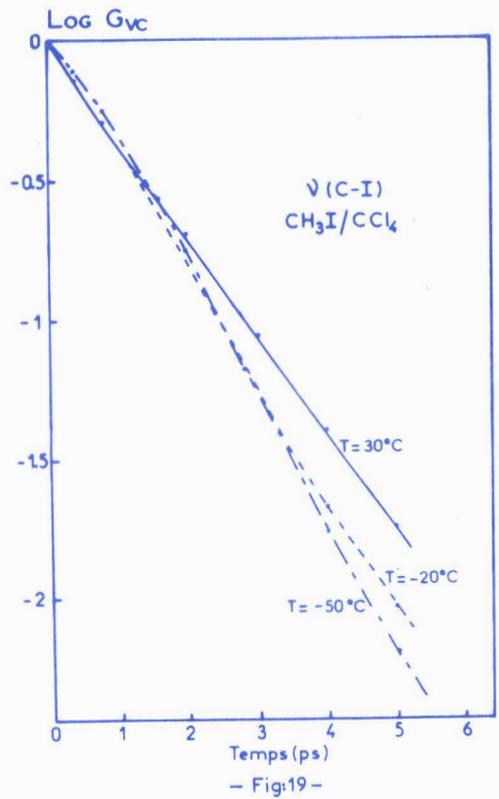
TABLEAU II

Valeurs des moments d'ordre 2 $M_V(2)$ et $M_{2R}(2)$

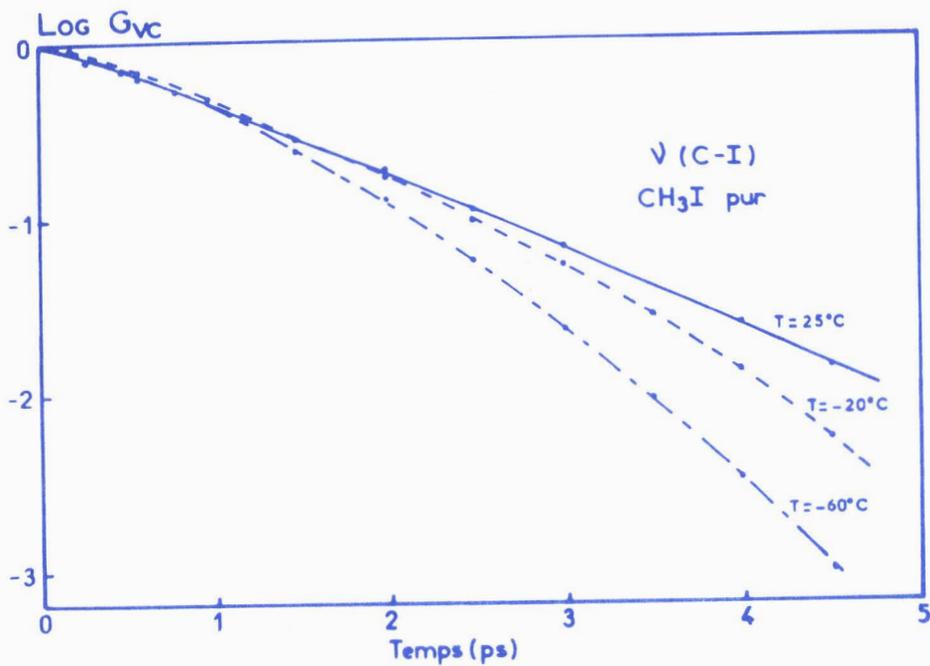




- Fig:18 -

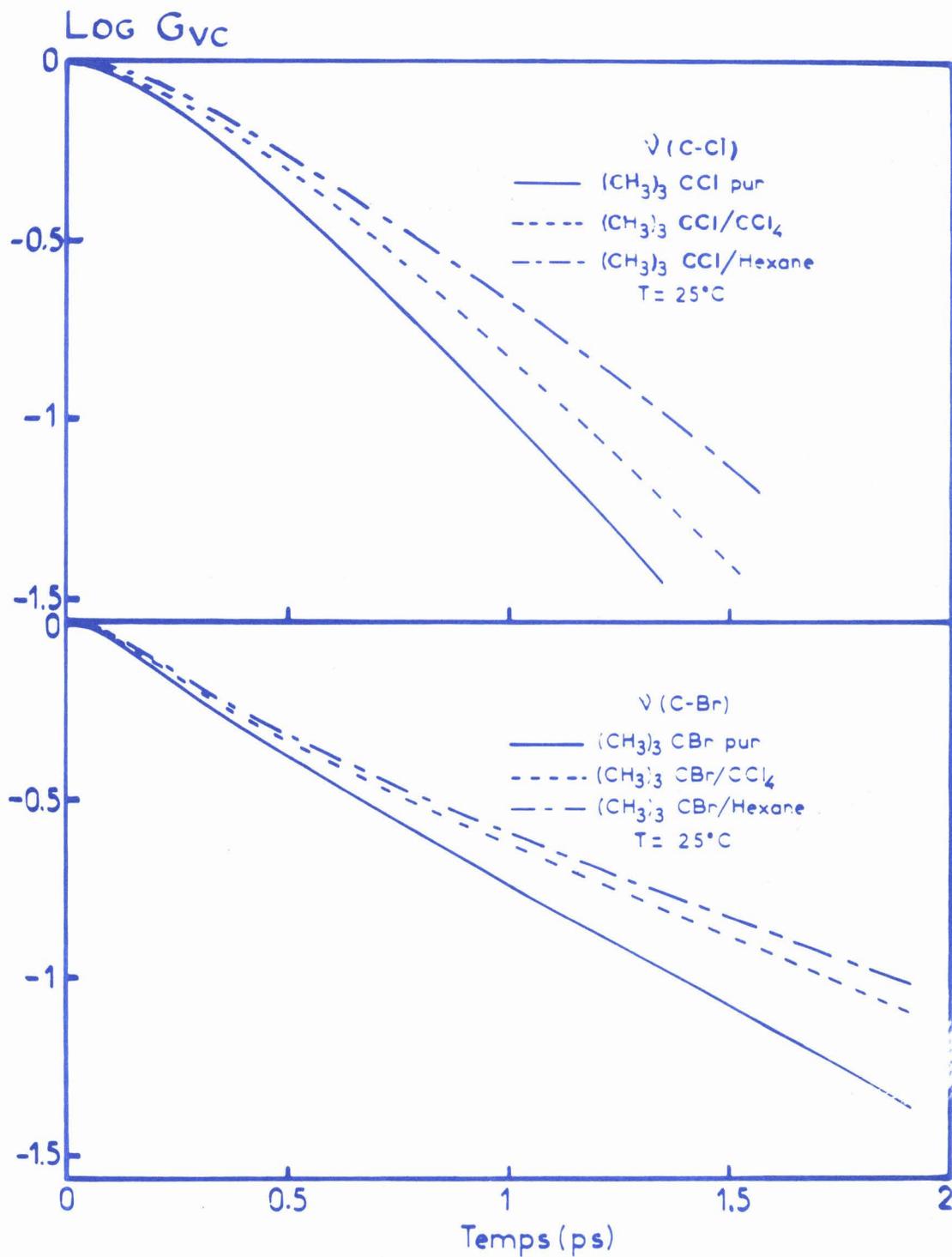


- Fig:19 -



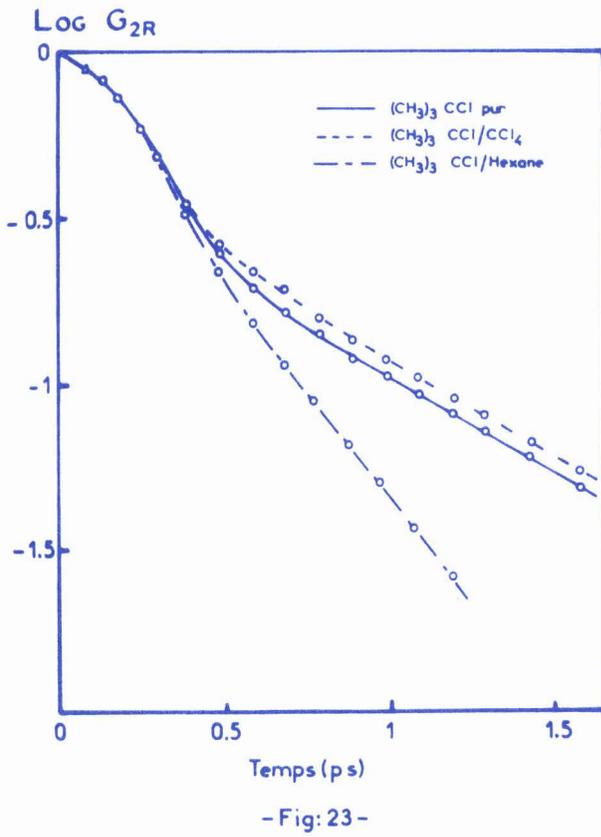
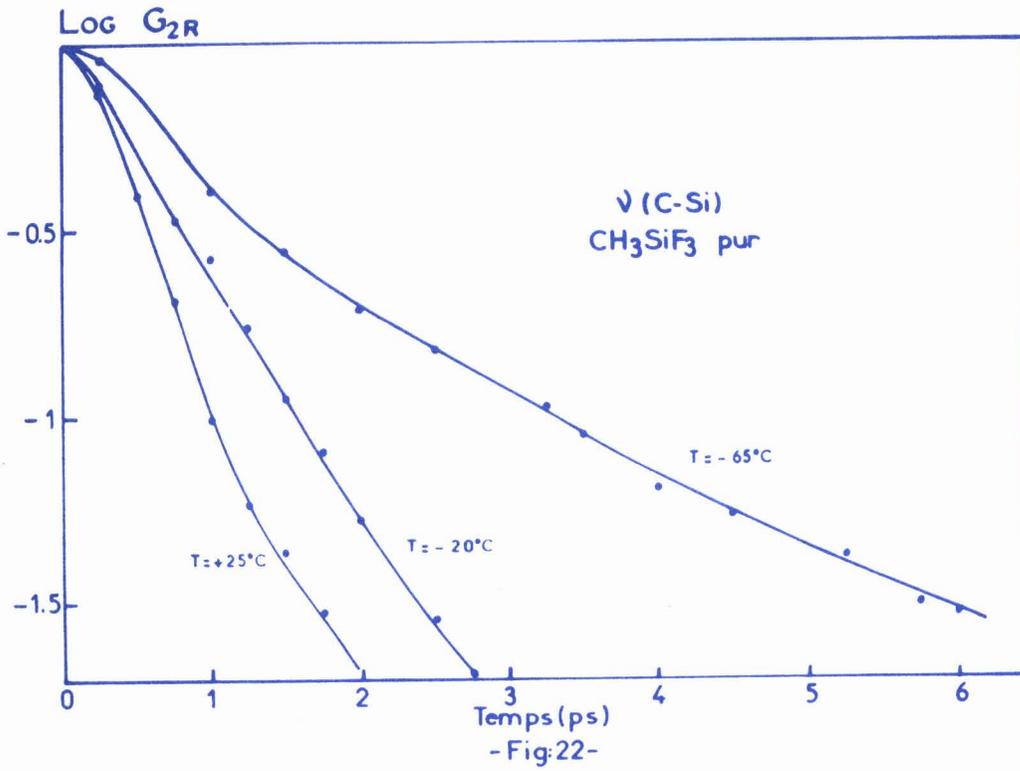
- Fig:20 -





- Fig: 21 -





Enfin, les mécanismes qui régissent les mouvements de réorientation dans les liquides, dépendent eux aussi de l'environnement moléculaire, de la température et de la nature des espèces étudiées. Aussi, à titre d'illustration les figures 22 et 23 donnent d'une part, les variations en fonction de la température des fonctions G_{2R} déterminées à partir de l'étude de la raie $\nu(C - Si)$ du $CH_3 Si F_3$ liquide pur et d'autre part celles obtenues à partir de la raie $\nu(C - Cl)$ du chlorure de Tertio-butyle pur et en solution dans le CCl_4 et l'hexane. Les autres résultats ont été publiés par ailleurs pour chacune des molécules étudiées [16, 18] .

3 - 4 CONTRÔLE DE LA VALIDITÉ DES HYPOTHÈSES SIMPLIFICATRICES UTILISÉES

La meilleure façon d'effectuer le contrôle de la validité des hypothèses de base utilisées est de procéder, à postériori dans quelques cas bien choisis, à une confrontation des informations expérimentales que nous avons obtenues en diffusion Raman avec celles fournies par d'autres méthodes spectroscopiques telles que l'absorption dipolaire et la spectroscopie infra-rouge

3-4-1 COHERENCE DE LA FONCTION DE CORRELATION G_{VC}

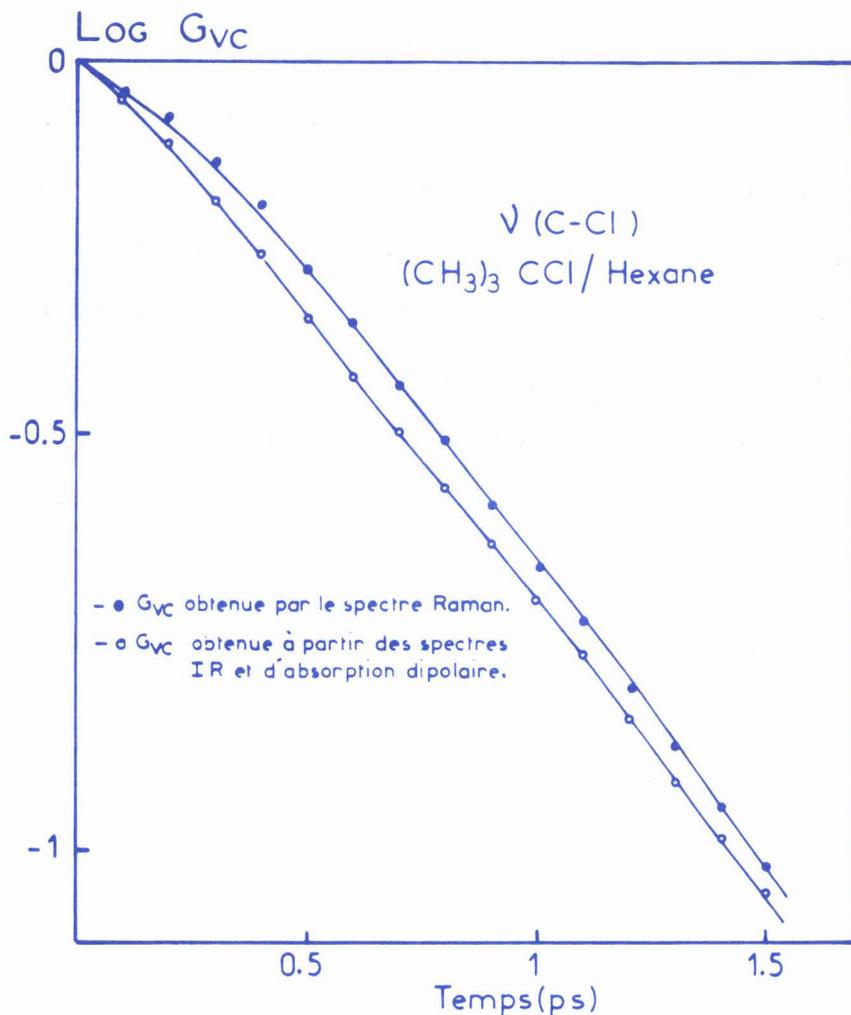
OBTENUE EN DIFFUSION RAMAN

Afin de s'assurer que l'obtention de la fonction de corrélation vibrationnelle $G_{VC}(t)$ à partir de l'étude d'une raie de vibration en diffusion Raman est cohérente, on peut effectuer

une comparaison entre cette fonction et celle obtenue à partir de l'analyse coordonnée du spectre infra-rouge du même mode fondamental et du spectre d'absorption dipolaire.

En effet, par transformée de Fourier de ces deux spectres on obtient respectivement le produit des 2 fonctions G_{VC} , $G_{IR}(t)$ (relation 1-45) et la fonction de corrélation orientationnelle $G_{IR}(t)$. Puisque les fonctions $G_{IR}(t)$ sont les mêmes la fonction $G_{VC}(t)$ peut donc être extraite des données fournies par le spectre infra-rouge et comparée à celle obtenue à partir de la composante isotrope de la raie Raman relative au même mode de vibration que celui étudié en infra-rouge.

En utilisant donc cette méthode d'analyse expérimentale, nous avons déterminé les deux fonctions $G_{VC}(t)$ pour la raie $\nu(C - Cl)$ du chlorure de Tertio-butyle en solution dans l'hexane. Celles-ci sont données figure 24. Si l'on attribue les légères différences aux erreurs expérimentales, il apparaît que l'accord entre les deux fonctions est assez bon et particulièrement qu'elles présentent les mêmes pentes. Ceci confirme la cohérence entre les deux fonctions et on peut donc admettre que les hypothèses de base qui ont servi à leur détermination sont valables.

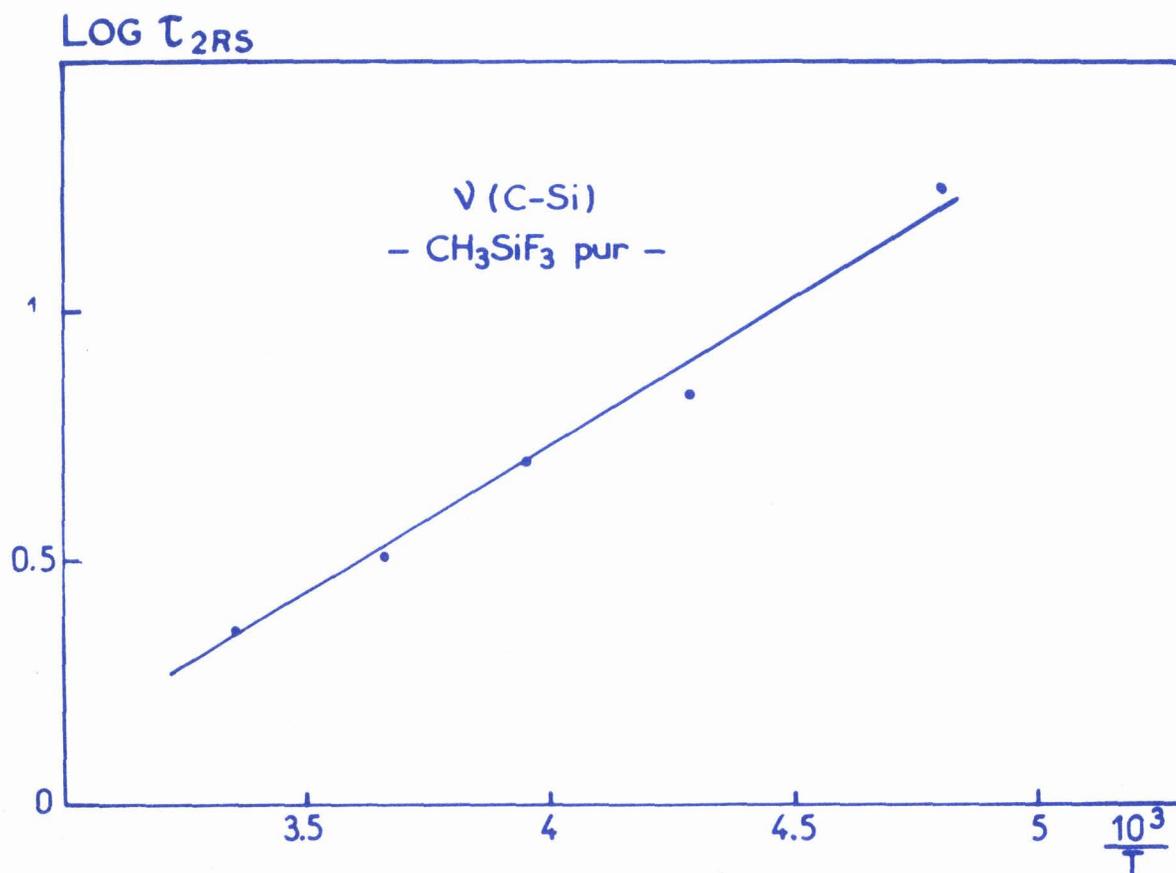


- Fig:24 -

3-4-2 COHERENCE DES RESULTATS ORIENTATIONNELS OBTENUS

Une première vérification de la cohérence de nos résultats relatifs aux mouvements de réorientation peut se faire sur les moments d'ordre 2, $M_{2R}(2)$. Il est bien connu, qu'en théorie, ces moments s'ils correspondent à la description des mouvements de réorientation uniquement, doivent être égaux à $\frac{6kT}{I}$ (k : cste de Boltzmann, T : température, I : moment d'inertie). Les résultats obtenus dans le tableau II montrent que les moments calculés sont compris entre $\frac{6kT}{I}$ et $\frac{7kT}{I}$. Ceci confirme que notre méthode d'analyse pour obtenir les informations relatives aux mouvements de réorientation est cohérente.

Une seconde vérification peut être effectuée sur l'évolution des temps de corrélation τ_{2R} et des fonctions $G_{2R}(t)$ en fonction de la température. Lorsque celle-ci diminue, τ_{2R} doit augmenter et les fonctions G_{2R} décroître plus lentement. Ce dernier fait est bien constaté sur la figure 23. Par ailleurs il est bien connu qu'en première approximation $\log \tau_{2R}$ doit varier proportionnellement en fonction de $\frac{1}{T}$ [54] ; la pente observée est alors égale à l'énergie d'activation. La figure 25 montre que ce fait est bien vérifié .



- Fig:25 Evolution du temps de corrélation τ_{2RS} en fonction de la température.

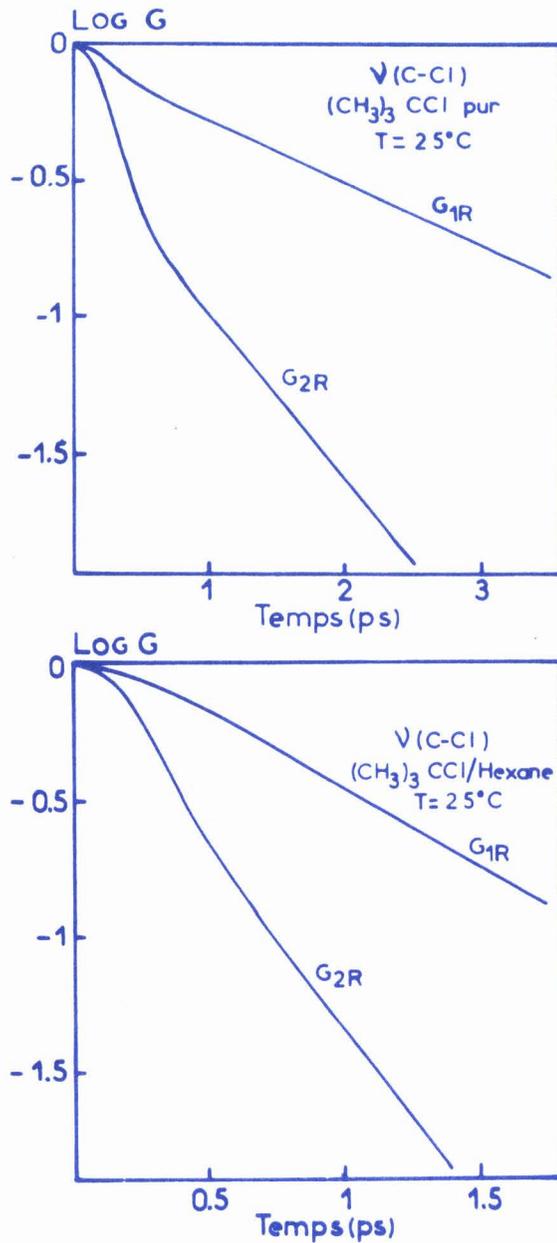
Une troisième comparaison entre les fonctions $G_{1R}(t)$ et $G_{2R}(t)$ et les temps de corrélation τ_{1R} et τ_{2RS} caractéristiques de ces fonctions permet également de contrôler la validité de nos résultats.

SYSTEMES ETUDIES T = 25°C	τ_{1R} (ps)	τ_{2RS} (ps)
pur	4	1.98
CH ₃ I /CCl ₄	3.5	1.63
/Hexane	2.1	1.20
pur	4.1	1.40
(CH ₃) ₃ CCl/CCl ₄	3.5	1.64
/Hexane	1.75	0.99
pur	6	1.83
(CH ₃) ₃ CBr/CCl ₄	4.8	1.99
/Hexane	2.3	1.13

TABLEAU III

Le tableau III résume les valeurs de τ_{1R} et τ_{2RS} pour quelques cas expérimentaux. On peut remarquer que le rapport $\frac{\tau_{1R}}{\tau_{2RS}}$ reste compris entre 2 et 3. Ce résultat semble correct et confirme un certain nombre de travaux tant expérimentaux que théoriques effectués sur ce sujet [55,56]. Nous présentons par ailleurs sur la figure 26 deux exemples de comparaison entre les fonctions G_{2R} et les fonctions G_{1R} obtenues par l'absorption dipolaire.

On constate comme il fallait s'y attendre que les fonctions $G_{2R}(t)$ décroissent plus vite que les fonctions $G_{1R}(t)$. On peut signaler, à ce stade, qu'à partir de ces données expérimentales, des interprétations cohérentes de dynamique orientationnelle ont pu être obtenues^[18].



- Fig:26 Etude comparative des fonctions de corrélation G_{1R} et G_{2R} .

|| 4 - PREMIERE INTERPRETATION DES ||
|| PHENOMENES DE RELAXATION VIBRATIONNELLE ||

4 - 1 LES DIFFERENTS MECANISMES DE RELAXATION - INTRODUCTION DE L'HYPOTHESE FONDAMENTALE UTILISEE DANS NOTRE INTERPRETATION

Nous nous proposons dans ce chapitre d'essayer d'interpréter les résultats relatifs à la relaxation vibrationnelle caractérisée par les fonctions de corrélation :

$$G_V(t) = \frac{\langle q(0)q(t) \rangle}{\langle q(0)^2 \rangle}$$

De façon générale deux mécanismes vont contribuer à la décroissance de $G_V(t)$:

- la relaxation de la phase caractérisant la coordonnée normale de vibration
- la relaxation de l'énergie vibrationnelle.

Ces deux mécanismes résultent directement des interactions moléculaires subies au sein du liquide par les molécules actives mais correspondent à deux types d'interactions fort différents :

- les premières, quasi élastiques modifient instantanément la fréquence de la transition vibrationnelle de la molécule perturbée. Il en résulte, qu'à un instant donné, les molécules actives étudiées soumises à des interactions différentes sont caractérisées par des transitions vibrationnelles de fréquences différentes. De ce fait, le déphasage entre les différents vibrateurs moléculaires varie constamment et croît progressivement avec le temps. Ce "brouillage de phase" progressif se traduit par une décroissance de la fonction $G_V(t)$ qui tend ainsi vers zéro lorsque le brouillage devient total.



Nous noterons τ_{ph} le temps de relaxation caractéristique de ce premier mécanisme.

- les secondes, beaucoup plus inélastiques modifient l'état vibratoire de la molécule qui passe alors dans son état fondamental ou, pour des molécules complexes, dans d'autres états vibratoires. Ce phénomène qui caractérise la relaxation de l'énergie entraîne automatiquement une décroissance de $G_V(t)$ et nous noterons τ' le temps de relaxation associé à ce mécanisme.

En première approximation, les relaxations de phase et d'énergie peuvent être supposées indépendantes l'une de l'autre et le temps de relaxation total sera donné par la relation :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{ph}} + \frac{1}{\tau'} \quad (\text{IV} - 1)$$

Un grand nombre de travaux tant théoriques qu'expérimentaux [57-78] ont été faits sur ces deux types de relaxation. Les résultats obtenus ont été très longtemps assez contradictoires et contreversés. De ce fait, il n'est pas inutile d'essayer, dans la mesure du possible, de clarifier au maximum les phénomènes et de rechercher les simplifications justifiables qui nous permettront d'effectuer sans trop de complications et avec efficacité l'interprétation de nos résultats.

Le système généralement étudié est une molécule active "toupie symétrique" et plus précisément le vibreur anharmonique correspondant au mode de vibration étudié. On considère dans le cas le plus

général que son mouvement de vibration est couplé, d'une part, à son propre mouvement de rotation (interaction rotation-vibration) et, d'autre part, aux mouvements d'un grand nombre de molécules qui constituent son entourage et que l'on appelle "thermostat". L'Hamiltonien de ce vibreur peut alors être représenté en fonction de la coordonnée normale q correspondant à la vibration étudiée par l'expression suivante [79] :

$$H(q, t) = H_i(q, t) + H_S(p, t)$$

soit encore :

$$H(q, t) = \left[\frac{p^2}{2\mu} + \frac{1}{2} Kq^2 + \frac{1}{6} f q^3 \right] + H_S(q, t) \quad (\text{IV-2})$$

Dans cette expression, H_i représente l'Hamiltonien de la molécule isolée, (K est la constante de force harmonique, et f la constante de force cubique de la molécule) et l'Hamiltonien $H_S(q, t)$ est la somme de deux termes soit :

$$H_S = \left[V_S(q, t) - V_S(0, t) \right] + \left[\frac{J_{\perp}^2(t)}{2I(q)} - \frac{J_{\perp}^2(t)}{2I(0)} \right] \quad (\text{IV-3})$$

Le premier terme $[V_S(q, t) - V_S(0, t)]$ est l'Hamiltonien d'interaction du vibreur avec les molécules de son entourage. Le second égal à $\frac{J_{\perp}^2(t)}{2I(q)} - \frac{J_{\perp}^2(t)}{2I(0)}$ est lié au couplage entre le mode normal de vibration totalement symétrique étudié et le mouvement de réorientation de l'axe de symétrie d'ordre le plus élevé (caractérisé par \vec{u}) de la molécule considérée. Dans ce cas, J_{\perp} est la projection du moment cinétique dans un plan perpendiculaire à \vec{u} et I le moment d'inertie dans ce plan. On peut développer l'expression (IV - 3)

en fonction de la coordonnée normale q . L'expression de $H_S(q, t)$ devient alors :

$$H_S(q, t) = q \left(\frac{\delta V_S(t)}{\delta q} \right)_{q=0} + \frac{1}{2} \left(\frac{\delta^2 V_S(t)}{\delta q^2} \right)_{q=0} q^2 + \dots$$

$$+ \frac{J_{\perp}^2}{2I(0)} \left[- \left(\frac{\delta I}{\delta q} \right)_{q=0} \frac{q}{I(0)} + \left(\frac{\delta I}{\delta q} \right)_{q=0}^2 \frac{q^2}{I^2(0)} + \frac{1}{2} \left(\frac{\delta^2 I}{\delta q^2} \right)_{q=0} \frac{q^2}{I^2(0)} \right] \quad (IV-4)$$

En première approximation on peut écrire :

$$I(q) = I(0) \left(1 + \frac{q}{r_e} \right)^2 \quad (IV-5)$$

où r_e est une constante qui dépend de la configuration de la molécule et de la vibration étudiée. Si l'on utilise cette relation (IV - 5) l'expression du Hamiltonien $H_S(q, t)$ devient alors :

$$H_S(q, t) = q \left(\frac{\delta V_S(t)}{\delta q} \right)_{q=0} + \frac{q^2}{2} \left(\frac{\delta^2 V_S(t)}{\delta q^2} \right)_{q=0} + \dots + \frac{J_{\perp}^2}{2I(0)} \left[-\frac{2q}{r_e} + \frac{3q^2}{r_e^2} \right] \quad (IV-6)$$

Les fluctuations temporelles de l'Hamiltonien liées à celles du potentiel V_S (terme A) ou de J_{\perp} (terme B) vont se traduire par une variation de la fréquence de la transition vibrationnelle étudiée. Les variations liées soit à V_S , soit à J_{\perp} se calculent facilement et s'écrivent pour la transition $v = 0 \rightarrow v = 1$ que nous étudions dans notre travail [79] :

$$\Delta\omega_1 = \frac{1}{2\mu\omega_0} \left[-\frac{f}{K} \frac{\delta V_S(t)}{\delta q} + \frac{\delta^2 V_S(t)}{\delta q^2} + \dots \right] \text{ pour le terme A} \quad (IV-7)$$

$$\text{et } \Delta\omega_2 = -\frac{J_{\perp}^2}{2I} \frac{3}{\omega_0 \mu r_e^2} \text{ si } f = 0 \text{ pour le terme B} \quad (IV-8)$$

où $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ est la fréquence caractéristique* de vibration de la molécule à l'état gazeux.

Occupons nous pour l'instant du terme lié à A en négligeant le couplage rotation-vibration intervenant dans le terme B qui sera étudié ultérieurement dans le chapitre 5. Remarquons tout d'abord que la perturbation de fréquence va être fonction du temps puisque $\frac{\delta V_S(t)}{\delta q}$ et $\frac{\delta^2 V_S(t)}{\delta q^2}$ dépendent eux-mêmes du temps. Ce sont ces perturbations de fréquence qui vont donner lieu à la relaxation de la phase donc déterminer le temps τ_{ph} . Par ailleurs, on peut noter que, dans le cas d'un oscillateur harmonique ($f = 0$), le terme $\frac{\delta V_S(t)}{\delta q}$ n'entraîne aucune variation de fréquence donc ne produit aucune relaxation de la phase. En conséquence, toute théorie ne tenant compte que de l'influence des termes linéaires en q et considérant le vibreur comme un oscillateur harmonique ne peut mettre en évidence la relaxation de la phase puisque dans ce cas $\frac{1}{\tau_{ph}} \rightarrow 0$. Cependant nous n'avons pas étudié jusqu'ici les possibilités de relaxation de l'énergie vibrationnelle et le problème est de pouvoir maintenant aborder quantitativement ce phénomène, afin de comparer son importance par rapport à la relaxation de la phase. Alors que cette dernière peut s'évaluer aisément à partir des relations (IV-7 et IV-8), la relaxation de l'énergie est un phénomène essentiellement quantifié dont l'évaluation quantitative nécessite une étude plus complète.

Celle-ci a été réalisée très récemment [57-67; 81] et nous résumons

*Nous appelons dans les deux chapitres qui suivent "fréquence" ce qui est en réalité une pulsation.

ici, sans long développement, les résultats obtenus en essayant toutefois de les expliquer qualitativement. Si nous introduisons les opérateurs création et annihilation a et a^+ , les expressions des Hamiltoniens H_i et H_S deviennent respectivement (en supposant que le vibreur est harmonique) :

$$H_i = \hbar\omega_0 \left(a^+ a + \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega_0 \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{IV-9})$$

$$H_S = \hat{F} \left(\frac{1}{2}\alpha \right) \frac{1}{2} (a^+ + a) + \frac{1}{2} \hat{G}_\alpha (a^+ a + a a^+) \quad (\text{IV-10})$$

où $\alpha = \frac{\hbar}{\mu\omega_0\delta V_S}$ et \hat{F} et \hat{G} représentent les opérateurs quantiques correspondant à $\frac{\delta V_S}{\delta q}$ et $\frac{\delta^2 V_S}{\delta q^2}$.

La fonction de corrélation qui nous intéresse $\frac{\langle q(0) q(t) \rangle}{\langle q(0)^2 \rangle}$

peut se déterminer directement à partir de l'expression :

$$\langle a^+(0) a(t) + a(0) a^+(t) \rangle \quad (\text{IV-11})$$

Le temps de relaxation associé sera τ donné par l'équation (IV-1). Dans cette expression τ' temps de relaxation de l'énergie dépendra de l'évolution temporelle de l'opérateur \hat{N} ou plus précisément de $\langle \hat{N}(t) - \langle \hat{N} \rangle_0 \rangle = \langle \Delta \hat{N}(t) \rangle$ où $\langle \hat{N} \rangle_0$ est la moyenne en régime stationnaire correspondant à l'équilibre thermodynamique.

La détermination de τ et de τ' nécessite donc l'étude de l'évolution temporelle des opérateurs a^+ et a . Celle-ci utilise la théorie des perturbations et le formalisme de l'opérateur projection

de Zwangig ^[80] en associant à $\langle q(0) \cdot q(t) \rangle$ sa fonction mémoire $K(t)$ ^[61, 81]. Les calculs longs et complexes ne peuvent être menés à terme que moyennant un certain nombre d'hypothèses simplificatrices qui sont essentiellement les suivantes :

- a) la perturbation due à H_s est suffisamment faible pour que la théorie des perturbations limitée au second ordre soit applicable.
- b) l'approximation de Wigner-Weisskopf est applicable, c'est-à-dire les fluctuations du bain sont caractérisées par une constante de temps beaucoup plus rapide que le temps de corrélation τ_V , de façon à pouvoir, en approximant $G_V(t)$ à une forme quasi-exponentielle, la relier facilement à sa fonction mémoire. Cette seconde hypothèse correspond à ce que nous appellerons ultérieurement la modulation rapide. Nous verrons au cours de ce travail qu'elle n'est pas toujours parfaitement vérifiée. Néanmoins, il ne s'agit ici que d'estimer l'importance relative de la relaxation de la phase et de l'énergie. Dans ce cadre, les résultats théoriques obtenus doivent constituer une approximation suffisante et sont résumées par les relations suivantes : ^[64] (si $\hbar \omega_0 \ll kT$)

$$\tau^{-1} = [\alpha J_F(\omega_0) + 2 \alpha^2 J_G(0)] \hbar^{-2} \quad (\text{IV} - 12)$$

où

$$J_F(\omega_0) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle \frac{1}{2} [\hat{F}(0) ; \hat{F}(t)]_+ \rangle e^{i\omega_0 t} dt \quad (\text{IV} - 13)$$

et $[\ ,]_+$ est l'anticommutateur.

et

$$(\tau')^{-1} = \hbar^{-2} \alpha J_F(\omega_0) \quad (\text{IV} - 14)$$

On remarque, (relation IV, 12), que la relaxation de $\langle q(0) \cdot q(t) \rangle$ est liée à 2 termes. Le premier dépend de \hat{F} c'est-à-dire de $\frac{\delta V_S(t)}{\delta q}$. Nous avons vu que pour un oscillateur harmonique, le déplacement de fréquence correspondant était nul. Il en résulte que la relaxation correspondante ne peut pas être une relaxation de phase et est lié à la relaxation de l'énergie. C'est bien ce que confirme la relation (IV-14) qui montre que le temps de relaxation lié à l'opérateur \hat{N} ne dépend que de \hat{F} . Le second terme est, par contre, lié à \hat{G} c'est-à-dire à $\frac{\delta^2 V_S(t)}{\delta q^2}$ qui, (relation IV-7), se traduit par une correction de la fréquence de la transition et donc une relaxation de la phase. En conséquence, nous obtenons la relation suivante :

$$\tau_{ph}^{-1} = 2 \alpha^2 \hbar^{-2} J_G(0) \quad (IV - 15)$$

Il s'agit maintenant de comparer $(\tau')^{-1}$ et τ_{ph}^{-1} et d'étudier lequel est généralement prépondérant. D'après la relation (IV-13) $J_F(\omega_0)$ est important dans la mesure où $\hat{F}(t)$ qui représente l'action du thermostat sur la molécule active comporte des composantes spectrales de l'ordre de ω_0 (ou ce qui revient au même, que le milieu entourant la molécule est caractérisé par un spectre de phonons de densité suffisante autour de ω_0). Etant donné l'ordre de grandeur de ω_0 cette éventualité est peu probable et il va en résulter que τ'^{-1} va être très inférieur à τ_{ph}^{-1} . Aussi, pour illustrer ce raisonnement plus quantitativement, supposons que les fonctions de corrélation de \hat{F} et \hat{G} soient exponentielles de même constante de temps τ_0 [65], il en résulte que [64] :

$$\tau'^{-1} \neq \alpha \hbar^{-2} \langle \hat{F}^2 \rangle \frac{\tau_0}{(\omega_0 \tau_0)^2} \quad (IV - 16)$$

et

$$\tau_{ph}^{-1} = \alpha^2 \hbar^{-2} \langle \hat{G}^2 \rangle \tau_0 \quad (\text{IV} - 17)$$

Dans le cas où $\alpha^2 \langle \hat{G}^2 \rangle$ et $\alpha \langle \hat{F}^2 \rangle$ qui représentent les deux premiers termes du développement de V_S en fonction de q , sont du même ordre de grandeur, on obtient ainsi :

$$\frac{\tau_{ph}^{-1}}{\tau'^{-1}} \neq (\omega_0 \tau_0)^2$$

Tenant compte que ω_0 est généralement plus grand que 500 cm^{-1} et que τ_0 est plus grand que 10^{-13} s on a :

$$\omega_0 \tau_0 > 2\pi \cdot 500 \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 10^{-13}$$

$$\omega_0 \tau_0 > 10$$

soit

$$(\omega_0 \tau_0)^2 > 100.$$

Il en résulterait que τ' serait au moins 100 fois plus grand que τ_{ph} . Certes, cet ordre de grandeur est certainement surestimé dans un certain nombre de cas pour de nombreuses raisons :

- $\alpha \hbar^{-2} \langle \hat{F}^2 \rangle$ et $\alpha^2 \hbar^{-2} \langle \hat{G}^2 \rangle$ ne sont pas forcément du même ordre de grandeur.

- Les fonctions de corrélation de \hat{F} et \hat{G} ne peuvent pas être exponentielles aux temps courts, et la valeur de $J_F(\omega_0)$ peut être fort différente de celle prévue à partir du facteur $\frac{\tau_0}{(\omega_0 \tau_0)^2}$

- dans le cas d'une molécule polyatomique, il peut y avoir d'autres états d'énergie de vibration voisins de celui qui correspond au

premier état excité du mode de vibration étudié. La relaxation de l'énergie peut alors se faire vers les autres états de vibration et être de ce fait plus rapide (le ω_0 équivalent étant plus petit). Par ailleurs, le couplage entre modes de vibration peut également jouer un rôle important dans les molécules polyatomiques.

Il n'en résulte pas moins que la relaxation de l'énergie se fera toujours beaucoup plus lentement que la relaxation de la phase. C'est d'ailleurs bien ce qui est constaté expérimentalement pour quelques systèmes étudiés à l'heure actuelle :

$$\frac{\tau'}{\tau_{ph}} \neq 10^{10} \quad \text{pour le mode fondamental} \quad [71,78] \quad \text{de } N_2$$

$$\frac{\tau'}{\tau_{ph}} = 4 \quad \text{pour le mode } \nu(C-H) \text{ de } CH_3 CCl_3 \quad [69]$$

$$\frac{\tau'}{\tau_{ph}} = 80 \quad \text{pour le mode } \nu(C-H) \text{ de } C_2H_5OH \quad [69]$$

Qualitativement cette différence d'ordre de grandeur peut se comprendre très facilement. Pour que les interactions inélastiques nécessaires à la dexcitation des molécules puissent se produire, il faut que l'énergie correspondant aux degrés de liberté rotationnels ou translationnels soient du même ordre de grandeur que la différence d'énergie entre deux états vibratoires du mode de vibration étudié de la molécule. Cela nécessite que le quantum $\hbar\omega_0$ soit suffisamment voisin de kT pour que $e^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}}$ ne soit pas négligeable devant 1. Cette condition n'est généralement pas réalisée et en conséquence, τ' est généralement beaucoup plus grand que τ_{ph} .

A la lumière de ces considérations, nous allons donc avant d'entreprendre l'interprétation de nos résultats expérimentaux, poser l'hypothèse simplificatrice fondamentale qui sera utilisée tout au cours de notre interprétation : nous négligeons la contribution dans la fonction de corrélation $G_V(t)$ des phénomènes de relaxation de l'énergie. Dans ces conditions, la relaxation de $G_V(t)$ sera essentiellement liée à la distribution et à la fluctuation des fréquences de transition du système de molécules étudiées. L'étude de l'évolution temporelle de $G_V(t)$ doit donc nous permettre d'obtenir des informations sur la distribution et les fluctuations des fréquences de transition donc du potentiel d'interaction au sein du liquide (termes en $\frac{\delta V}{\delta q}$ et $\frac{\delta^2 V}{\delta q^2}$). C'est ce que nous proposons de montrer dans la suite de ce chapitre.

4 - 2 ETUDE PRELIMINAIRE DU PHÉNOMÈNE DE RELAXATION DE LA PHASE - DETERMINATION A LA LUMIERE DES RESULTATS EXPÉRIMENTAUX DES DIFFERENTS ORDRES DE GRANDEUR

4 - 2 - 1 POSITION DU PROBLEME

Négligeant les phénomènes liés à la relaxation de l'énergie, la fonction vibrationnelle correspondant à la seule transition étudiée et déterminant la forme de la raie de vibration est donnée par la relation :

$$\frac{\langle q(0)q(t) \rangle}{\langle q^2(0) \rangle} = \langle e^{i \int_0^t \omega(t') dt'} \rangle \quad (\text{IV-19})$$

où $\omega(t')$ est égal à la différence $\hbar^{-1} (E_i - E_f)$; la valeur $(E_i - E_f)$

étant la différence d'énergie entre les deux niveaux qui correspondent à la transition considérée.

Lorsque la molécule étudiée est placée à l'état gazeux, sous faible pression, les interactions moléculaires sont négligeables et la fréquence de transition vibrationnelle est une constante parfaitement déterminée* égale à :

$$\omega_g = \hbar^{-1} (E_i^o - E_f^o)$$

où E_i^o et E_f^o sont deux valeurs propres de l'Hamiltonien $H_i(q, t)$ caractéristique du vibreur isolé.

Si la molécule est placée dans un liquide, les interactions vont modifier en fonction du temps les valeurs propres de l'énergie de vibration. En conséquence la fréquence de transition $\omega(t)$ va fluctuer au cours du temps et nous noterons $\langle \omega \rangle$ sa valeur moyenne. L'écart :

$$\langle \omega \rangle - \omega_g = \omega_1 - \omega_g$$

représente le déplacement de fréquence dû au solvant et peut se calculer en prenant une moyenne convenable de l'équation (IV - 7). Par ailleurs, il est commode de repérer $\omega(t)$ par rapport à sa valeur moyenne en introduisant la fréquence centrée Ω_v soit :

$$\Omega_v(t) = \omega(t) - \langle \omega \rangle$$

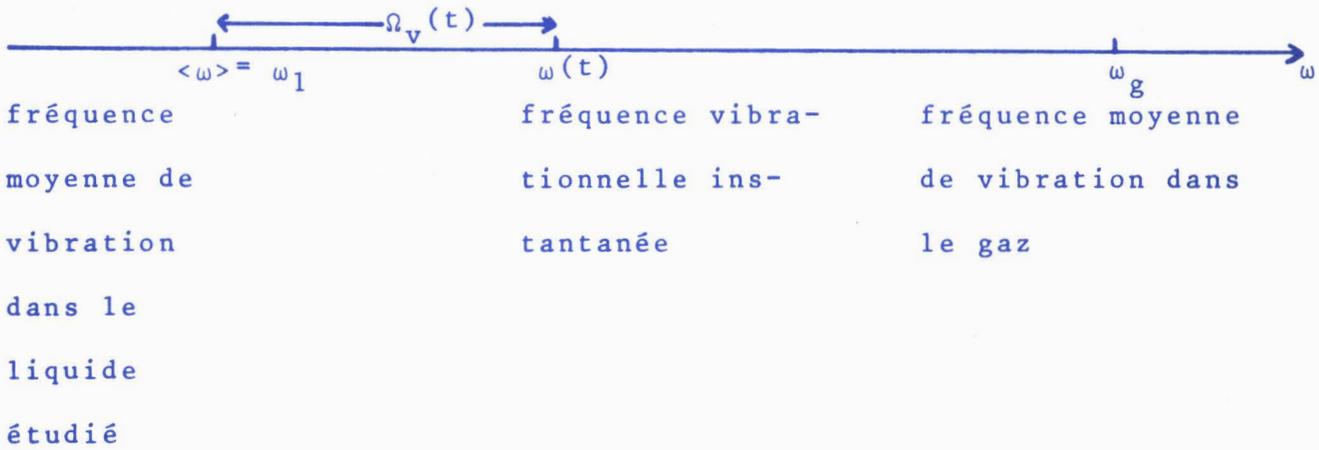
En effet, on peut remarquer que la forme de la raie ne dépend que de $\Omega_v(t)$ ou plus exactement de la fonction de relaxation

* nous négligeons ici l'élargissement dû à l'effet Döppler.

vibrationnelle centrée égale à :

$$G_{VC}(t) = \left\langle e^{i \int_0^t \Omega_V(t') dt'} \right\rangle \quad (IV-20)$$

puisque le terme $\langle \omega \rangle$ n'introduit qu'un déplacement du maximum de la raie observée



La variable $\Omega_V(t)$, comme $\omega(t)$, dépend essentiellement de la distribution et des fluctuations temporelles du potentiel intermoléculaire (relation IV-7). Aussi avant d'entreprendre l'interprétation de nos résultats à partir de modèles physiques, il est essentiel d'étudier, aussi quantitativement que possible les caractéristiques de la fonction $\Omega_V(t)$, à la lumière des données expérimentales.

Cette fonction $\Omega_V(t)$ est caractérisée en premier lieu par :

- son écart quadratique Ω_V tel que :

$$\Omega_V^2 = \langle \Omega_V^2 \rangle$$

- son temps de corrélation τ_Ω égal à :

$$\tau_\Omega = \frac{\int_0^\infty \langle \Omega_V(0) \Omega_V(t) \rangle dt}{\langle \Omega_V^2(0) \rangle} \quad (IV - 21)$$

Nous proposons donc, à présent, de montrer, comment à partir de nos résultats expérimentaux nous pouvons assez facilement accéder à ces deux grandeurs.

4 - 2 - 2 PROCÉDE DE DETERMINATION EXPERIMENTALE DE τ_Ω et Ω_V

Les méthodes que nous allons utiliser, reposent sur les deux expressions limites de la fonctions $G_{VC}(t)$ aux temps courts et aux temps longs.

expression limite aux temps courts :

détermination de Ω_V

. Si t est suffisamment petit, la fonction $G_{VC}(t)$ peut toujours s'écrire :

$$G_{VC} = 1 - \frac{\Omega_V^2 t^2}{2} \quad (\text{IV} - 22)$$

Il en résulte que Ω_V peut être déduit de la dérivée seconde de la fonction G_{VC} ou ce qui revient au même du moment d'ordre 2 du spectre. Les valeurs $M_V(2)$ déterminées à partir des composantes isotropes observées peuvent donc être directement utilisés pour obtenir les valeurs de Ω_V .

expression limite aux temps longs : détermination de $\Omega_V \tau_\Omega$.

. La détermination du comportement asymptotique de $G_{VC}(t)$ aux temps longs est plus difficile et n'a pu être obtenue qu'en utilisant des hypothèses simplificatrices ^[11] . Nous nous proposons cependant de montrer que, quel que soit l'ordre de grandeur de Ω_V et τ_Ω , l'expression limite de G_{VC} pour $t \gg \tau_\Omega$ se réduit toujours

à une forme exponentielle caractérisée par un temps de décroissance $\tau_{L T}$ relié de façon simple à τ_{Ω} et Ω_V .

L'expression de G_{VC} peut, en effet, s'écrire :

$$G_{VC}(t) = \langle e^{i\psi} \rangle \text{ où } \psi = \int_0^t \Omega_V(t') dt' \quad (\text{IV-23})$$

est une fonction aléatoire que nous allons essayer de caractériser pour $t \gg \tau_{\Omega}$.

Si $t \gg \tau_{\Omega}$, la fonction aléatoire ψ est la somme d'un grand nombre de variables aléatoires indépendantes de même valeur moyenne ; c'est donc une fonction gaussienne d'après le théorème de tendance à la normale. Par ailleurs, la fonction de corrélation G_{VC} est la fonction caractéristique de ψ (pour $u = 1$) et puisque ψ est Gaussienne on a donc :

$$G_{VC}(t) = e^{-\frac{\sigma_{\psi}^2}{2}} = e^{-\frac{\langle \psi^2 \rangle}{2}} \quad (\text{IV-24})$$

où σ_{ψ}^2 est la variance de ψ .

Cette variance σ_{ψ}^2 ou $\langle \psi^2 \rangle$ peut se calculer en utilisant un théorème classique sur l'intégration d'une fonction aléatoire soit :

$$\langle \psi^2 \rangle = \frac{S_{\Omega_V}(0) \cdot t}{2} \text{ si } t \gg \tau_{\Omega} \quad (\text{IV-25})$$

où $S_{\Omega_V}(0)$ est l'intensité spectrale de $\Omega_V(t)$ à fréquence nulle que l'on peut calculer à partir du théorème de WIENER-KITCHINE pour $\omega = 0$ soit :

$$S_{\Omega_V}(0) = 4 \int_0^{\infty} \langle \Omega_V(0) \Omega_V(t) \rangle dt$$

$$S_{\Omega_V}(0) = 4 \cdot \Omega_V^2 \cdot \tau_{\Omega} \quad (\text{IV-26})$$

Les expressions de $\langle \psi^2 \rangle$ et G_{VC} deviennent alors :

$$\langle \psi^2 \rangle = \frac{4\Omega V^2 \tau_{\Omega} \cdot t}{2} \quad (IV-27)$$

et

$$G_{VC}(t) \rightarrow e^{-t \cdot \Omega V^2 \tau_{\Omega}} \rightarrow e^{-\frac{t}{\tau_{LT}}} \text{ si } t \gg \tau_{\Omega} \quad (IV-28)$$

avec

$$\tau_{LT} = \frac{1}{\Omega^2 V \tau_{\Omega}} \quad (IV-29)$$

Le problème est maintenant de déterminer expérimentalement τ_{LT} . En principe cette grandeur ne peut être déterminée rigoureusement qu'après avoir effectué la Transformée de Fourier du spectre expérimental. Malheureusement, la précision des fonctions obtenues pour les valeurs élevées de t est généralement assez faible. En conséquence, nous avons essayé d'utiliser une méthode approchée pour estimer τ_{LT} . Partons de l'expression de l'intensité spectrale non normée $I(\omega)$ dans le cas où la raie étudiée est symétrique et où ω est la pulsation repérée par rapport à celle du maximum de la raie soit :

$$I(\omega) = K' \int_0^{\infty} G_{VC}(t) \cos \omega t dt \quad (IV-30)$$

Tenant compte de ce que l'intensité maximale I_{\max} est égale à $K' \int_0^{\infty} G_{VC}(t) dt = K' \tau_V$, on peut encore écrire :

$$I(\omega) = \frac{I_{\max}}{\tau_V} \int_0^{\infty} G_{VC}(t) \cos \omega t dt \quad (IV-31)$$

Si $\omega \ll \frac{1}{\tau_V}$ on peut remplacer $\cos \omega t$ par $1 - \frac{\omega^2 t^2}{2}$ dans l'expression

de $I(\omega)$ qui devient :

$$I(\omega) = \frac{I_{\max}}{\tau_V} \int_0^{\infty} G_{VC}(t) \left[1 - \frac{\omega^2 t^2}{2} \right] dt$$

$$I(\omega) = I_{\max} - \frac{\omega^2}{2} \int_0^{\infty} \frac{t^2}{\tau_V} G_{VC}(t) dt$$

$$I(\omega) = I_{\max} - B \frac{\omega^2}{2} \quad (\text{IV} - 32)$$

Le coefficient B peut être déterminé expérimentalement avec facilité à partir du spectre $I(\omega)$ puisque :

$$\frac{B}{2} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{I_{\max} - I(\omega)}{\omega^2 I(\omega)} \quad (\text{IV} - 33)$$

Dans le cas où la raie est lorentzienne B est égal à τ_V^2 . S'il n'en est pas ainsi, on remarque que B caractérise essentiellement le comportement de G_{VC} aux temps longs puisque dans le terme B intervient, sous le signe intégrale, le facteur t^2 qui rend négligeable l'influence de l'évolution temporelle de G_{VC} aux temps courts. Puisque le comportement de G_{VC} aux temps longs est exponentiel on peut poser, en conséquence, (au moins pour des raies ne s'écartant pas trop d'une forme lorentzienne) :

$$B = \frac{1}{\tau_V} \int_0^{\infty} t^2 G_{VC}(t) dt \neq \tau_{LT}^2 \quad (\text{IV} - 34)$$

L'approximation effectuée peut d'ailleurs toujours être estimée en comparant la valeur de τ_{LT} obtenue à la valeur de τ_V (obtenue numériquement) ou de τ_{VS} déterminé en première approximation à partir de la largeur de la raie. La valeur de τ_{LT} ainsi déterminée ne sera alors significative que si τ_{LT} n'est pas trop différent de τ_{VS} ,

ce qui est pratiquement toujours le cas si l'on examine les résultats contenus dans le tableau IV.

Les valeurs de $\tau_{L.T.}$ et Ω_V étant déterminées par les deux procédés précédemment décrits, on peut alors en déduire (relation IV-29) τ_Ω et obtenir ainsi les premières informations intéressantes sur la distribution et les fluctuations temporelles de Ω_V .

4 - 2 - 3 DISCUSSION DES RESULTATS OBTENUS SUR Ω_V ET τ_Ω . DETERMINATION DU TYPE DE MODULATION QUI CARACTERISE LA FREQUENCE DE LA TRANSITION ETUDIEE

Le tableau IV rassemble les résultats obtenus et particulièrement ceux relatifs aux grandeurs τ_Ω et Ω_V pour l'ensemble des corps étudiés. Avant d'entreprendre une discussion de ces résultats, il paraît intéressant de rappeler brièvement la signification physique des deux cas limites caractérisant le type de modulation de la fréquence de la transition vibrationnelle que l'on nomme "modulation lente" et "modulation rapide".

- le premier cas est obtenu lorsque τ_Ω tend vers l'infini. Ceci signifie que la perturbation des états vibrationnels due à l'entourage de la molécule active a une durée infinie. En conséquence, chaque molécule est caractérisée par une fréquence de transition Ω_V différente qui reste constante en fonction du temps. La fonction G_{VC} est alors donnée par :

$$G_{VC}(t) = \langle e^{i \Omega_V \cdot t} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\Omega_V) e^{i \Omega_V t} d\Omega_V \quad (IV-35)$$

et le profil $I(\omega)$ est égal à $I(\omega) = C \cdot f(\Omega_V)$ (IV-36)

Le profil de la raie observée ne résulte que de la distribution des fréquences de transition $f(\Omega_V)$ et la largeur $\Delta\nu$ de la raie est de l'ordre de grandeur de l'écart quadratique $\Omega_V/2\pi$.

- le second cas correspond à la modulation rapide. Le temps de corrélation τ_Ω est très faible et il en résulte que la perturbation des états vibrationnels n'a pas le temps d'être effective dans la détermination du profil spectral. Celui-ci n'est plus déterminé par la distribution $f(\Omega_V)$ mais est caractérisé par une largeur beaucoup plus faible que Ω_V . En effet, l'expression générale (relation IV-28) obtenue aux temps longs ($t \gg \tau_\Omega$) est, dans le cas d'une modulation très rapide, valable pour tout t (sauf à l'origine pour des temps extrêmement courts). La fonction G_{VC} est donc exponentielle et le profil observé est Lorentzien [11] de largeur donnée par :

$$\Delta\nu = \frac{\Omega_V^2 \cdot \tau_\Omega}{2\pi} \quad (IV-37)$$

on remarque que $\Delta\nu$ est beaucoup plus petit que $\frac{\Omega_V}{2\pi}$ si le facteur $\Omega_V \tau_\Omega$ est $\ll 1$.

Ce facteur permet donc d'introduire un critère quantitatif :

- si $\Omega_V \tau_\Omega \ll 1$, la modulation est dite rapide et la largeur du profil vibrationnel est beaucoup plus faible que la largeur de celui qui résulte de la distribution instantannée des fréquences de transition.

- si $\Omega_V \tau_\Omega \gg 1$, la modulation est lente et la largeur de la raie observée est de l'ordre de Ω_V .

A la lumière de ces considérations, on peut maintenant effectuer une première discussion qualitative des résultats obtenus reportés

Liquide étudié	T °C	$\nu_g - \nu_l$ cm ⁻¹	ν_V cm ⁻¹	τ_{VS} ps	τ_{LT} ps	τ_{Ω} ps	$\Omega_V \tau_{\Omega}$
CH ₃ I pur	25° C	7.4	8.1	2.24	2.16	0.198	0.302
	- 20° C	7.4	7.5	1.85	1.75	0.286	0.404
	- 60° C	7.4	7	1.65	1.48	0.388	0.512
CH ₃ I/CCl ₄	25° C	4	9	2.69	2.69	0.129	0.218
	- 20° C	3.7	8.8	2.3	2.18	0.166	0.275
	- 50° C	3.5	7.8	2	1.85	0.25	0.367
CH ₃ I/Hexane	25° C	3.2	5.9	4	3.70	0.218	0.242
	- 25° C	3	4.6	3.4	3.07	0.433	0.375
	- 70° C	3	4.05	3	2.40	0.715	0.545
CH ₃ SiF ₃ liquide pur	25° C	0.3	2.7	6.3		0.58	0.29
	- 65° C	0.3	2.7	5.9		0.65	0.33
(CH ₃) ₃ CCl pur	+ 25° C	13.5	12.5	0.85	0.76	0.237	0.558
	- 20° C	13.5	10.5	0.8	0.75	0.340	0.673



LIQUIDE ETUDIE	T °C	$\nu_g - \nu_l$ cm ⁻¹	ν_V ps	τ_{VS} ps	τ_{LT} ps	τ_{Ω} ps	$\Omega_V \tau_{\Omega}$
(CH ₃) ₃ CCl /CCl ₄	+ 50° C	11.5	10.8	0.96	0.86	0.280	0.57
	+ 25° C	11.5	10.4	1	0.84	0.309	0.605
	- 20° C	11.5	9.8	0.90	0.74	0.394	0.727
(CH ₃) ₃ CCl /Hexane	+ 40° C	8.3	8.4	1.15	1	0.398	0.63
	+ 25° C	8.3	8.2	1.16	1.01	0.414	0.64
	- 40° C	8.3	7.7	1.20	1	0.474	0.687
	- 70° C	8.3	7.9	1.16	0.98	0.46	0.685
(CH ₃) ₃ CBr pur	+ 50° C	8.6	13	1.32	1.28	0.13	0.318
	+ 25° C	8.6	11.9	1.36	1.29	0.154	0.345
	- 10° C	8.6	10.9	1.36	1.23	0.192	0.394
(CH ₃) ₃ CBr /CCl ₄	+ 50° C	7.4	11.3	1.63	1.51	0.146	0.321
	+ 25° C	7.5	11.3	1.65	1.49	0.148	0.315
	- 20° C	7.8	11	1.57	1.45	0.160	0.331
(CH ₃) ₃ CBr /Hexane	+ 30° C	5.7	11.7	1.95	1.73	0.118	0.260
	- 20° C	6	11	1.95	1.70	0.136	0.282
	- 70° C	6.4	9.05	1.95	1.60	0.214	0.365

TABLEAU IV

Résultats permettant de caractériser les phénomènes
de relaxation vibrationnelle pour les molécules étudiées



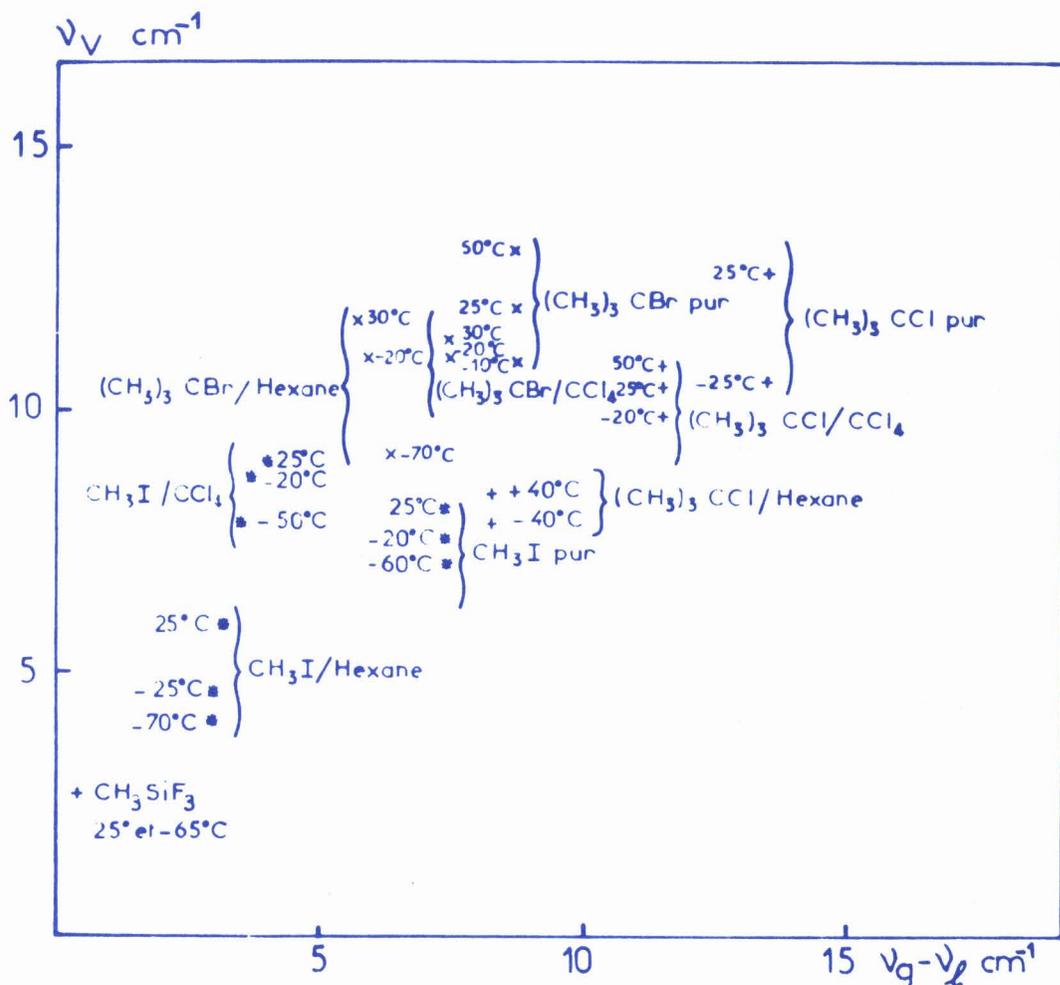
dans le tableau IV. Intéressons-nous, en premier lieu, aux données relatives à τ_{Ω} qui peut, au moins qualitativement être considéré comme la "durée de vie" des perturbations vibrationnelles. On remarque que les valeurs obtenues sont relativement faibles (entre 0.1 et 0.6 ps). Cette constatation, qui nous montre l'importance des forces à court rayon d'action, nous sera utile ultérieurement pour définir les modèles dynamiques qui serviront à l'interprétation de nos résultats. Il apparaît, par ailleurs, que dans tous les cas étudiés τ_{Ω} croît légèrement lorsque la température diminue. Ce phénomène semble cohérent puisque les fluctuations temporelles qui perturbent les états vibrationnels doivent être plus lentes à basse température.

Etudions à présent, la distribution des perturbations de fréquence due à l'entourage de la molécule active. Cette distribution est caractérisée par Ω_V (ou $\nu_V = \frac{\Omega_V}{2\pi}$). On remarque que ν_V diminue pratiquement dans tous les cas avec la température. Ce fait peut s'expliquer qualitativement en considérant qu'à basse température, l'ordre est plus grand et qu'en conséquence la distribution des potentiels d'interaction est plus faible. On constate aussi, comme il fallait s'y attendre, que Ω_V est toujours plus important lorsqu'on travaille sur le liquide pur et avec des solvants actifs où le vibreur doit être très perturbé par son environnement, que dans le cas où l'on étudie des solutions dans des solvants plus inertes comme l'hexane.

Enfin, il est possible également d'étudier la rapidité de la modulation de la fréquence de transition à partir du facteur $\Omega_V \tau_{\Omega}$. On constate que ce dernier est compris entre 0.19 et 0.64. En conséquence, si ce facteur est toujours plus petit que 1, il n'est jamais

vrai ment négligeable et l'on se trouve toujours dans des cas intermédiaires entre la modulation lente et la modulation rapide. Il apparaît également, dans les cinq cas étudiés, qu'au fur et à mesure que la température diminue la modulation devient de plus en plus lente, ce qui semble logique.

A ce stade, il peut être intéressant d'essayer de corréler la grandeur Ω_V qui caractérise la distribution de la perturbation en fréquence à $\omega_g - \omega_l$ (ou $\nu_g - \nu_l$) qui représente la perturbation moyenne. Dans ce but, nous avons reporté figure 27 l'évolution de Ω_V en fonction de $\nu_g - \nu_l$ pour l'ensemble des solutions étudiées.



- Fig:27 Comparaison des valeurs de ν_V et de $\nu_g - \nu_l$

On remarque que Ω_V et $\nu_g - \nu_1$ évoluent généralement dans le même sens et sont caractérisées par des valeurs assez proches. Ces deux grandeurs Ω_V et $\nu_g - \nu_1$ doivent donc dépendre du même mécanisme physique qui ne peut résulter dans le cas de $\nu_g - \nu_1$ que des interactions moléculaires perturbant la fréquence de la transition vibrationnelle. Etant donné que Ω_V a été déterminé à partir du profil spectral $I_{iso}(\omega)$ (ou de la fonction de corrélation $G_{VC}(t)$ qui lui est associée), il apparaît que $I_{iso}(\omega)$ et $G_{VC}(t)$ doivent donc essentiellement être déterminées par les interactions qui perturbent la fréquence de transition vibrationnelle. Ceci nous confirme que l'influence d'autres mécanismes sur $I_{iso}(\omega)$ et $G_{VC}(t)$ (tels que la relaxation de l'énergie ou les effets rotationnels ou isotopiques) ne sont pas prépondérants.

Un examen attentif des résultats reportés sur la figure 27 permet cependant de constater que Ω_V ne semble pas tendre vers zéro lorsque $\nu_g - \nu_1$ tend vers zéro. Il en résulte que la distribution de la perturbation ne tend pas vers zéro lorsque la perturbation moyenne devient négligeable. Ceci implique probablement que d'autres mécanismes de relaxation doivent intervenir dans le cas où la relaxation vibrationnelle est caractérisée par des temps de relaxation relativement longs (CH_3SiF_3). Une autre remarque peut également être effectuée : si Ω_V et $\nu_g - \nu_1$ varient généralement dans le même sens quand on étudie différentes molécules ou différentes solutions, leur évolution en fonction de la température n'est pas la même. Alors que Ω_V décroît lorsque la température diminue, $\nu_g - \nu_1$ est pratiquement dans tous les cas indépendant de la température. A priori, ce fait peut paraître assez étonnant : lorsque la température

décroît, les distances intermoléculaires diminuent et la perturbation moyenne des états vibrationnels devrait être plus forte. Cependant, il ne doit en être ainsi que si l'on adopte un modèle limite où le liquide est représenté par une structure figée (correspondant à la modulation lente [82], dans laquelle la perturbation des états vibrationnels résulte essentiellement d'interactions à longue distance. Si, au contraire, on admet que ce sont les interactions à très courte distance qui perturbent les états vibrationnels, on peut alors remarquer que ces interactions ne seront permises qu'aux températures élevées lorsque l'ordre local n'est pas suffisant et l'agitation thermique importante et en conséquence $\nu_g - \nu_l$ devrait alors diminuer quand la température décroît, les résultats obtenus montrent finalement que la réalité physique est intermédiaire, ce qui nous semble satisfaisant.

En conclusion, cette discussion montre que les résultats obtenus apparaissent cohérents et que l'hypothèse de base effectuée en supposant que la relaxation de la phase détermine essentiellement l'évolution temporelle de $G_{VC}(t)$ semble vraisemblable. Il reste, maintenant à interpréter les phénomènes plus quantitativement et c'est ce que nous proposons de faire à présent.

4 - 3 PREMIER ESSAI D'OBTENTION DES RELATIONS QUANTITATIVES

PERMETTANT LE CALCUL DE L'ÉVOLUTION TEMPORELLE DE $G_{VC}(t)$

Connaissant les grandeurs Ω_V et τ_Ω qui caractérisent la fonction aléatoire représentant la fréquence de transition, on peut se demander dans quelle mesure il est possible d'obtenir une expression analytique permettant de calculer pour tout t la fonction $G_{VC}(t)$.

Nous nous proposons de montrer que c'est possible dans le cas où la modulation est soit relativement lente, soit relativement rapide, et de comparer les résultats obtenus à l'expérience.

4 - 3 - 1 MODULATION LENTE

Les expressions de $G_{VC}(t)$ et $I_{iso}(\omega)$ sont alors très simples et ne dépendent que de $f(\Omega_V)$ (relation IV-35). Ces expressions peuvent encore se simplifier en suivant le raisonnement de M. BRATOS [8, 9]:

la perturbation de la fréquence de vibration résulte d'un très grand nombre de perturbations élémentaires liées aux différentes molécules qui entourent la molécule étudiée. Il en résulte que la perturbation de fréquence est une fonction aléatoire gaussienne et que $f(\Omega_V)$ et sa Transformée de Fourier $G_{VC}(t)$ sont régies par une loi normale. En particulier on a :

$$G_{VC}(t) = e^{-\frac{\Omega_V^2 t^2}{2}} \quad (\text{IV} - 38)$$

et

$$I_{iso}(\omega) = C e^{-\frac{\omega^2}{2\Omega_V^2}}$$

Ces expressions sont très simples mais, malheureusement, ne correspondent pas aux cas étudiés expérimentalement puisque nous sommes toujours éloignés du cas de la modulation lente (le facteur $\Omega_V \tau_\Omega$ étant toujours plus petit que 1).

4 - 3 - 2 MODULATION RAPIDE

Le calcul de $G_{VC}(t)$ dans ce cas a été effectué dans notre thèse de 3ème cycle [11] et publié en 1971 [13]. En 1973, DÖGE a également obtenu une expression identique de $G_{VC}(t)$ [83]. Depuis lors, ROTSCCHILD [84, 85], JONAS et AL [32, 86], ont utilisé notre façon de

procéder pour étudier la relaxation vibrationnelle d'autres molécules toupies symétriques.

Nous ne donnons pas ici les développements des calculs mais uniquement les résultats obtenus à partir de la théorie des cumulants de KUBO limitée au second ordre. [87-88]

Si l'on suppose la fonction de corrélation de Ω_V exponentielle soit

$$\langle \Omega_V(0)\Omega_V(t) \rangle = \Omega_V^2 e^{-\frac{t}{\tau_\Omega}} \quad (\text{IV} - 40)$$

on obtient alors pour $G_{VC}(t)$ l'expression suivante :

$$G_{VC}(t) = \exp\left[-\frac{t}{\tau_{LT}}\right] \exp\left[\frac{\tau_\Omega}{\tau_{LT}}\right] \exp\left[-\frac{\tau_\Omega}{\tau_{LT}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_\Omega}\right)\right] \quad (\text{IV} - 41)$$

on remarque alors que pour tout $t \ll \tau_\Omega$, on retrouve alors l'expression de $G_{VC}(t)$ pour la modulation lente soit :

$$G_{VC}(t) = \exp\left[-\frac{\Omega_V^2 t^2}{2}\right] \quad (\text{IV} - 42)$$

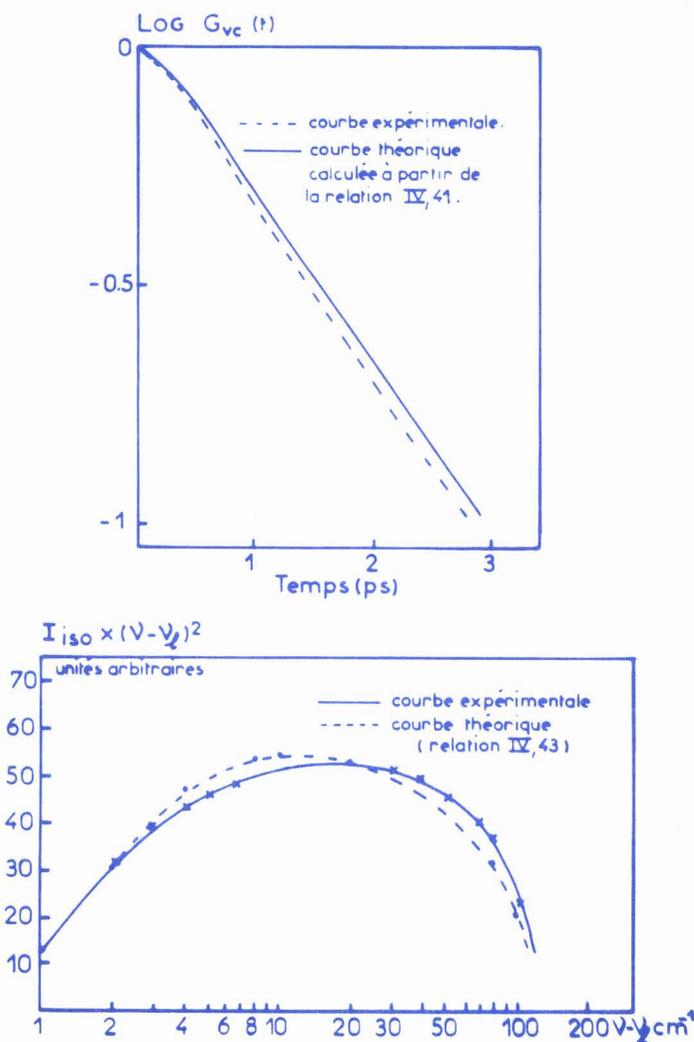
Ce fait constitue un des intérêts de cette relation qui, bien que n'étant valable en toute rigueur que dans le cas de la modulation rapide serait également utilisable dans le cas opposé qui correspond à la modulation lente. Dans ce cas, t est toujours $\ll \tau_\Omega$ dans l'intervalle de temps où G_{VC} présente des valeurs non négligeables et la relation (IV - 42) serait toujours applicable.

Connaissant $G_{VC}(t)$ et en admettant toujours une modulation rapide, c'est-à-dire $\Omega_V \tau_\Omega \ll 1$, l'expression du spectre $I_{iso}(\omega)$ est

alors la suivante :

$$I_{iso}(\omega) = \frac{I_{max}}{(1 + \omega^2 \tau_{LT}^2) (1 + \omega^2 \tau_{\Omega}^2)} \quad (IV - 43)$$

Si l'on connaît Ω_V et τ_{Ω} , on peut donc calculer τ_{LT} et les fonctions théoriques correspondant à $G_{VC}(t)$ et $I_{iso}(\omega)$ et les comparer aux résultats obtenus par l'expérience. Nous avons choisi le cas qui correspond à CH_3I pur à $25^\circ C$ pour lequel la modulation est relativement rapide et où la précision obtenue sur les données expérimentales est suffisante pour permettre une comparaison significative. Les résultats relatifs à cette comparaison sont illustrés figure 28, et l'on voit que l'accord obtenu est satisfaisant.



- Fig: 28 CH_3I pur. Raie de vibration ν (C-I)

Dans le cas étudié, la modulation peut être considérée comme rapide et il en résulte que la fonction $G_{VC}(t)$ a une forme quasi exponentielle.

Lorsque la température diminue, nous avons vu que le facteur $\Omega_V \tau_\Omega$ augmente. La modulation devient alors plus lente et la fonction $G_{VC}(t)$ prend une forme plus gaussienne, c'est bien ce que nous constatons sur les résultats expérimentaux des figures 18, 19, 20. Connaissant les expressions de $I(\omega)$ et de $G_{VC}(t)$ (relations IV-41 et IV-43), un calcul rapide permet de relier τ_{LT} et τ_{VS} . On a, en se limitant au premier terme non nul dans le développement en fonction de $\Omega_V \tau_\Omega$:

$$\frac{\tau_{LT}}{\tau_{VS}} \approx 1 - \Omega_V^4 \tau_\Omega^4 \quad (\text{IV-44})$$

ou encore

$$\frac{\tau_{VS} - \tau_{LT}}{\tau_{VS}} \approx \Omega_V^4 \tau_\Omega^4$$

et l'on remarque que τ_{LT} doit être systématiquement plus petit que τ_{VS} et ceci d'autant plus que la modulation est lente, c'est-à-dire que le facteur $\Omega_V \tau_\Omega$ est grand. C'est bien ce que l'on constate qualitativement tableau IV et cette constatation plaide en faveur de la cohérence des méthodes utilisées dans l'exploitation des spectres isotropes.*

* Si une exploitation quantitative de la relation (IV-44) est théoriquement possible pour obtenir directement le facteur de modulation $\Omega_V \tau_\Omega$ sans utiliser le moment d'ordre 2, Ω_V , la précision obtenue sur la différence $\tau_{LT} - \tau_{VS}$ rend cependant cette détermination assez illusoire.

	5 - ESSAI D'INTERPRETATION PLUS	
	APPROFONDIE DES PHENOMENES DE	
	RELAXATION VIBRATIONNELLE	

5 - 1 LE MODELE DE RELAXATION VIBRATIONNELLE A INTERACTIONS COURTES : JUSTIFICATION, ETUDE ANALYTIQUE

5 - 1 - 1 INTRODUCTION DU MODELE

Nous avons vu précédemment (relation IV-7) que la perturbation de la fréquence de transition était liée essentiellement aux fluctuations de l'Hamiltonien d'interaction V_S du vibreur avec les molécules de son entourage (termes en $\frac{\delta^2 V_S(t)}{\delta q^2}$ si le vibreur est harmonique et $\frac{\delta V}{\delta q}$ si le vibreur est anharmonique). Il paraît intéressant, maintenant d'étudier plus précisément ce phénomène en s'interrogeant sur son origine exacte.

L'apparition des termes en $\frac{\delta V_S(t)}{\delta q}$ et $\frac{\delta^2 V_S(t)}{\delta q^2}$ perturbant la fréquence de transition peut avoir un grand nombre d'origines.

- La première est purement électrostatique. Le dipole de transition (qui apparaît du fait du mouvement de vibration de la molécule) polarise l'entourage moléculaire. Il en résulte un champ électrique de réaction qui peut perturber, lorsque l'on passe en phase condensée, la fréquence de transition vibrationnelle de la molécule. Le déplacement de fréquence dépend ainsi d'une part, des propriétés du vibreur (constante de rappel, anharmonicité) et de la permittivité du milieu. Les relations théoriques obtenues sont cependant assez mal vérifiées par l'expérience [89-90] en particulier l'augmentation de la permittivité du solvant et donc de la polarisabilité de ces molécules ne se traduit pas toujours par une augmentation correspondante du déplacement en fréquence de la raie (cas de HCl par exemple [91, 92]). Par ailleurs, cette interprétation purement élec-

trostatique est difficile, sinon impossible à utiliser pour calculer, non pas la perturbation moyenne, mais les fluctuations et la distribution de la fréquence de transition (c'est-à-dire ce qui caractérise essentiellement la fonction $G_{VC}(t)$).

- Les interactions du type dipôle-dipôle constituent d'autres mécanismes donnant lieu à une perturbation de fréquence. Différents types d'interactions peuvent être considérés (dipôle permanent-dipôle permanent*, dipôle permanent-dipôle de transition, dipôle de transition-dipôle de transition). Ces différents types d'interactions ont été étudiés [33, 83, 93] et leur importance respective dépend considérablement à la fois des types de molécules et de vibrations étudiées.

La méthode la plus aisée pour étudier la contribution de l'interaction entre dipôles de transition est, d'un point de vue expérimental, de réaliser des dilutions et de déterminer la relaxation vibrationnelle à la fois pour le liquide pur et les solutions isotopiques. Les interactions, (sauf bien sûr les interactions entre dipôles de transition qui ne sont plus caractérisées par les mêmes fréquences dans le cas des solvants isotopiques) sont généralement les mêmes et les différences obtenues entre le liquide pur et les solutions isotopiques permettent d'estimer le rôle joué par l'interaction des "dipôles de transition vibrationnels". Les résultats observés montrent que ce type d'interactions peut jouer un rôle prépondérant dans

* Dans la mesure où le moment permanent, moyenné sur le temps, dépend de la coordonnée normale de vibration.

le liquide pur pour des molécules légères caractérisées par des moments de transition élevés (cas de HCl)^[91]. Il apparaît cependant qu'il est beaucoup plus négligeable pour les molécules plus complexes, telles que CH₃I que nous étudions dans le cadre de ce travail ^[33]* . Par ailleurs, de façon plus générale ces interactions dipôle-dipôle n'interviendront pratiquement pas lorsqu'on travaille sur des solutions diluées dans des solvants non polaires, comme nous l'avons fait le plus souvent. Or, nous avons vu dans ces cas, que si les phénomènes de relaxation sont un peu plus lents que dans le corps pur, ils sont loin d'être négligeables.

- Un autre type d'interactions peut également perturber la fréquence de transition. Il s'agit des forces à court rayon d'action qui s'exercent entre les atomes des molécules et qui peuvent être schématisés à partir de potentiels du type "LENNARD-JONES" ou de BUCKINGHAM. Cependant, ces interactions ne sont importantes que lorsque les molécules se trouvent très proches les unes des autres et doivent donc être en conséquence caractérisées par des durées assez faibles.

A la lumière de nos résultats expérimentaux, il apparaît tout d'abord, que la perturbation des états vibrationnels est généralement très courte. Plus précisément, les "temps de perturbation" ne dépassent pas quelques dixièmes de picoseconde puisque le temps de corrélation de Ω_v , qui constitue une limite

* Ceci est vrai pour la raie de vibration $\nu(C - I)$ étudiée. Ce n'est pas le cas pour d'autres vibrations de cette même molécule^[94,33].

supérieure de la durée d'interaction est compris entre 0.1 et 0.6 ps. Ce fait nous suggère que les interactions à court rayon d'action sont sans doute prépondérantes dans la majorité des cas. D'autre part, l'interprétation des phénomènes orientationnels effectuée sur les mêmes molécules par R. FAUQUEMBERGUE vient confirmer cette constatation. En effet, nous reviendrons ultérieurement sur le modèle utilisé par ce dernier, mais, on peut dès maintenant en donner une conclusion essentielle : la dynamique orientationnelle en phase liquide y semble déterminée essentiellement par les forces à courte distance liées par exemple aux potentiels de répulsion entre atomes. Dans ces conditions, on peut évidemment se demander dans quelle mesure ce type d'interactions qui détermine la relaxation orientationnelle ne serait pas aussi à l'origine de la relaxation vibrationnelle.

Pour étudier et tester cette possibilité, nous nous proposons d'utiliser un modèle très simple qui, au cours, de l'élaboration de notre interprétation a été récemment esquissé par LAUBEREAU [57]. Il s'agit, en quelque sorte, de l'équivalent pour la relaxation vibrationnelle du Modèle de GORDON [95] qui décrit les phénomènes de relaxation orientationnelle. C'est un modèle limite dans la mesure où nous supposons que la durée d'interaction τ_C perturbant les états vibrationnels est très courte. Cette hypothèse peut paraître restrictive, mais nous verrons ultérieurement (en particulier à partir de la simulation numérique) que sa validité n'est pas essentielle pour calculer l'évolution temporelle de $G_V(t)$.

5 - 1 - LE MODELE : APPLICATION AU CALCUL DE LA FONCTION DE
CORRELATION VIBRATIONNELLE AUX TEMPS LONGS

Nous supposons donc que la fréquence de transition de la molécule active dont nous suivons la trajectoire au cours du temps reste pendant la majorité de son parcours identique à celle caractéristique de la molécule à l'état gazeux (c'est-à-dire pratiquement isolée). Néanmoins, durant des temps très courts, sous l'effet des interactions moléculaires, la fréquence de transition est modifiée et la fonction de relaxation caractéristique de la molécule étudiée subit un déphasage supplémentaire $\Delta\phi$ par rapport à la molécule non perturbée. Les 2 premiers moments de la variable aléatoire $\Delta\phi$ constitueront, avec l'intervalle de temps moyen $\bar{\tau}$ séparant deux interactions successives, les paramètres du modèle.

Dans cette première étape où nous nous efforçons d'effectuer un calcul analytique, nous supposons le processus d'interactions purement additif ou Markovien* et la distribution des temps τ qui séparent deux interactions successives est en conséquence décrite par une loi de Poisson. Dans ces conditions, on peut déterminer les grandeurs expérimentales $\omega_g - \omega_l$ et $\tau_L T$ à partir de $\bar{\tau}$, de la valeur moyenne et de la variance de $\Delta\phi$ respectivement égales à $\overline{\Delta\phi}$ et $\overline{\Delta\phi^2} - \overline{\Delta\phi}^2$.

L'expression de la différence $\omega_g - \omega_l$ s'obtient immédiatement soit :

$$\omega_g - \omega_l = \frac{\overline{\Delta\phi}}{\bar{\tau}} \quad (V - 1)$$

* Ceci signifie que les interactions successives sont non corrélées et la probabilité qu'il y ait une interaction durant le temps dt est égale à $\frac{dt}{\bar{\tau}}$.

On peut également effectuer la détermination de la fonction de corrélation vibrationnelle $G_V(t)$ aux temps longs. Pour cela, considérons l'expression de $G_V(t)$:

$$G_V(t) = \langle e^{iX} e^{i\omega_g t} \rangle \quad (V - 2)$$

dans laquelle $X = \sum_{k=1}^{k=n} \Delta\phi_k$ où $\Delta\phi_k$ est le déphasage subi par

la molécule lors de l'interaction k , le symbole $\langle \rangle$ est l'opération de moyenne effectuée sur toutes les molécules et ω_g la pulsation à laquelle la molécule vibre lorsqu'elle n'est pas soumise aux interactions. Dans la mesure où t est suffisamment grand (c'est-à-dire $\gg \bar{\tau}$), le nombre d'interactions n sera très grand et X sera une variable aléatoire gaussienne. La fonction $G_V(t)$ sera alors la valeur de la fonction caractéristique pour $u = 1$ et on en déduit immédiatement :

$$G_V(t) = e^{i\omega_g t} e^{-\frac{\sigma^2}{2} m} \quad (V - 3)$$

où m et σ^2 sont la valeur moyenne et la variance de X que nous allons à présent calculer.

La détermination de m est immédiate :

$$m = \bar{X} = \bar{n} \overline{\Delta\phi} = \overline{\Delta\phi} \frac{t}{\tau} \quad (V - 4)$$

où \bar{n} représente le nombre moyen d'interactions subies durant le temps t .

Le calcul de la variance σ^2 (ou de l'écart quadratique σ) nécessite de prendre en considération :

- d'une part, les fluctuations du nombre d'interactions n qui n'est pas le même pour toutes les molécules. Puisque n est régi par une loi de Poisson, la variance de n est

$$\overline{n^2} - \bar{n}^2 = \bar{n} \quad (V - 5)$$

- d'autre part, la distribution de $\Delta\phi$ (la valeur du déphasage subi au cours d'une interaction peut ne pas être la même à chaque interaction). Il est intéressant, à ce stade, de préciser que cette distribution n'est pas prise en compte dans le modèle de LAUBEREAU^[57], bien que, nous le verrons par la suite, son rôle peut être important.

Dans ces conditions, l'expression de σ^2 est donné par la relation suivante :

$$\sigma^2 = \bar{n} \overline{\Delta\phi^2} + \bar{n} (\overline{\Delta\phi^2} - \overline{\Delta\phi}^2) \quad (V - 6)$$

soit

$$\sigma^2 = \bar{n} \overline{\Delta\phi^2} = \frac{t}{\tau} \overline{\Delta\phi^2} \quad (V - 7)$$

On en déduit l'expression de $G_V(t)$ aux temps longs soit :

$$G_V(t) = e^{i\omega_g t} e^{-\frac{t}{2\tau} \overline{\Delta\phi^2}} e^{i\overline{\Delta\phi} \frac{t}{\tau}} \quad (V - 8)$$

ou

$$G_V(t) = e^{i\omega_g t} e^{i(\omega_1 - \omega_g)t} e^{-\frac{t}{\tau} \frac{L}{T}} \quad (V - 9)$$

	$\bar{\tau}(1 + k^2)$ (ps)	τ_{Ω} (ps)
CH ₃ I pur	0.47	0.198
CH ₃ I/CCl ₄	1.30	0.129
CH ₃ I/Hexane	1.47	0.218
(CH ₃) ₃ CCl pur	0.40	0.237
(CH ₃) ₃ CCl/CCl ₄	0.51	0.309
(CH ₃) ₃ CCl/Hexane	0.83	0.41
(CH ₃) ₃ CBr pur	0.59	0.13
(CH ₃) ₃ CBr/CCl ₄	0.67	0.15
(CH ₃) ₃ CBr/Hexane	0.99	0.118
CH ₃ Si F ₃ pur	35.	0.58

Comparaison entre les paramètres caractéristiques τ_{Ω} et $\bar{\tau}(1 + k^2)$ obtenus expérimentalement par des méthodes différentes

TABLEAU V



La relation (V - 9) montre que la fonction de corrélation centrée $G_{VC}(t)$ se comporte aux temps longs comme une exponentielle caractérisée par un temps de relaxation qui a pour expression :

$$\tau_{LT} = \frac{2 \bar{\tau}}{\overline{\Delta\phi^2}} = \frac{2 \bar{\tau}}{\overline{\Delta\phi}^2 (1 + k^2)} \quad (V - 10)$$

en posant

$$\overline{\Delta\phi^2} = (1 + k^2) \overline{\Delta\phi}^2 .$$

Ce temps peut encore être exprimé en fonction de $\omega_g - \omega_1$ et l'on a :

$$\tau_{LT} = \frac{2}{\bar{\tau} (\omega_1 - \omega_g)^2 (1 + k^2)} \quad (V - 11)$$

Les grandeurs τ_{LT} et $(\omega_1 - \omega_g)$ ont été obtenues expérimentalement et on peut, à partir de la relation (V - 11) déterminer $\bar{\tau}(1 + k^2)$ c'est-à-dire une limite supérieure de $\bar{\tau}$. Nous avons vu, par ailleurs, qu'il a été possible de déterminer le temps de corrélation τ_{Ω}^* de $\Omega_V(t)$, c'est-à-dire une limite inférieure de $\bar{\tau}$. Pour que le modèle ait un sens, il faut donc que $\bar{\tau}(1 + k^2)$ soit plus grand que τ_{Ω} . Cette comparaison est effectuée dans le tableau V où l'on peut remarquer que l'inégalité $\tau_{\Omega} < \bar{\tau}(1 + k^2)$ est vérifiée dans tous les cas étudiés et cette constatation plaide en faveur de la validité du modèle proposé.

A ce stade, un certain nombre de remarques peut être effectué :

- la méthode analytique utilisée pour calculer le développement asymptotique de $G_{VC}(t)$ aux temps longs ne nécessite pas de façon

* $\tau_C < \tau_{\Omega} < \bar{\tau}$; la relation exacte entre ces grandeurs dépend des densités de probabilité caractérisant d'une part τ et τ_C et d'autre part la perturbation de fréquence subie à chaque interaction.

impérative que la durée de l'interaction τ_C soit extrêmement courte, il suffit simplement que τ_C soit suffisamment petit par rapport à $\frac{1}{\tau}$ pour que les différentes interactions aient une probabilité négligeable d'interférer (c'est-à-dire de se produire au même moment). En conséquence, le modèle proposé s'applique encore, en première approximation, lorsque les interactions ne sont pas instantanées et nous aurons l'occasion de revenir sur cet aspect ultérieurement.

- le modèle proposé comporte un nombre relativement important de paramètres ($\bar{\tau}$, $\overline{\Delta\phi}$, k) et ne permet d'obtenir sous sa forme analytique que deux grandeurs expérimentales τ_{LT} et $\omega_l - \omega_g$. Dans ces conditions, les renseignements obtenus et la comparaison théorie-expérience s'avèrent incomplets. Il faut donc compléter cette étude par une exploitation sous forme numérique que nous nous proposons d'effectuer en utilisant les informations d'ordre dynamique obtenues par R. FAUQUEMBERGUE lors de l'étude de la relaxation orientationnelle.

5 - 2 INTRODUCTION DANS LE MODELE DES INFORMATIONS OBTENUES A PARTIR DE L'ÉTUDE DE LA DYNAMIQUE ORIENTATIONNELLE

5 - 2 - 1 INTRODUCTION

Dans l'introduction et la justification de notre modèle à interactions courtes, nous nous sommes basés au moins partiellement sur les résultats obtenus sur les mêmes molécules par R. FAUQUEMBERGUE. Utilisant une méthode assez générale de simulation numérique ce dernier a pu décrire, avec une bonne précision,

l'évolution expérimentale des deux premiers harmoniques sphériques $G_{1R}(t)$ et $G_{2R}(t)$ à partir de modèles dynamiques dans lesquels :

- les interactions qui perturbent les mouvements d'orientation de la molécule (supposée libre entre 2 interactions) sont de courte durée.
- les processus qui déterminent la probabilité d'interaction peuvent être Markoviens ou non Markoviens.
- les interactions sont soit isotropes soit anisotropes, c'est-à-dire que le vecteur moment cinétique \vec{J} peut être distribué ou non au hasard après chaque interaction.

Le modèle utilisé par R. FAUQUEMBERGUE semble donc compatible avec le nôtre dans la mesure où les interactions dues aux forces à court rayon d'action sont très courtes. On peut alors supposer que les interactions qui perturbent les mouvements orientationnels sont les mêmes que celles qui perturbent les fréquences de transition vibrationnelle. En conséquence, les informations obtenues à partir de la dynamique orientationnelle peuvent se révéler précieuses dans l'interprétation des phénomènes de relaxation vibrationnelle.

Dans ces conditions, pourquoi ne pas essayer de réaliser un modèle de simulation numérique global décrivant à la fois la dynamique vibrationnelle et orientationnelle d'un ensemble de molécules actives. C'est sans doute une tâche relativement ambitieuse et c'est pourquoi, dans la suite de ce travail, nous nous limiterons au cas de modèles simples, afin de montrer sur quelques exemples l'intérêt que pourrait présenter une utilisation plus complète de ce procédé.

5 - 2 - 2 LE MODELE PROPOSE

Il correspond à la juxtaposition du modèle utilisé par R. FAUQUEMBERGUE pour décrire les processus orientationnels et du modèle utilisé par LAUBEREAU et nous-même pour décrire la dynamique vibrationnelle. Durant la plus grande partie de sa trajectoire, la molécule tourne et vibre quasi-librement, la perturbation liée aux molécules voisines restant relativement faible. Cette perturbation devient cependant beaucoup plus importante durant des instants plus courts (durée moyenne τ_C) où, sous l'effet par exemple des forces d'action à courte distance, le moment cinétique \vec{J} et la fréquence de transition vibrationnelle sont très sensiblement modifiés. Ces interactions, de faible durée, se traduisent :

- par une redistribution plus ou moins isotrope de l'orientation du vecteur \vec{J}^* que l'on peut évaluer par le paramètre d'anisotropie e introduit par R. FAUQUEMBERGUE (ou ce qui revient au même par la hauteur instantanée de la barrière de potentiel s'opposant à la rotation) : pour $e = 0$ la redistribution est isotrope mais devient fortement anisotrope pour $e = 1$ (le changement de \vec{J} est important lors de chaque interaction : c'est le rebondissement) ou pour $e = -1$ (pas de changement d'orientation de \vec{J}).

- par un déphasage $\Delta\phi$ de la fonction vibrationnelle caractéristique de la molécule qui vient de subir l'interaction. Ce déphasage $\Delta\phi$ est soit certain, soit distribué suivant une loi de GAUSS caractérisée par $\overline{\Delta\phi}$ et un paramètre de distribution k tel que $\overline{\Delta\phi^2} = k^2 \overline{\Delta\phi}^2$.

La description complète du modèle nécessite la connaissance du processus stochastique déterminant les fréquences d'interactions.

* Chaque interaction peut non seulement modifier l'orientation de \vec{J} mais aussi son module, c'est-à-dire l'énergie orientationnelle de la molécule (voir tableau VI).

DONNEES DE DEPART

- $A = \frac{I'}{\bar{I}}$ rapport des moments principaux d'inertie

$$(I_A = I_B = I; I_C = I')$$

- T = la température

OPTIONS ET DONNEES DE DEPART

<u>Fréquences et caractéristiques des interactions</u>	<u>Caractéristiques orientationnelles</u>	<u>Caractéristiques vibrationnelles</u>
1 - Distribution temporelle <u>GORDON</u> donnée : $\bar{\tau}$	-modification du module $ J $ ↓ -aucune modification <u>Modèle M</u>	-modification de l'orientation ↓ -Paramètre de distribution de $\Delta\phi$ (supposée Gaussienne) : k tel que : $\overline{\Delta\phi^2} - \overline{\Delta\phi}^2 = k^2 \Delta\phi^2$ La valeur de $\Delta\phi$ est tirée à chaque interaction dans la distribution
2 - Distribution spatiale de <u>POISSON</u> donnée : $\bar{\gamma}$ angle moyen de rotation libre	-modification de J_{\perp} mais interactions élastiques <u>Modèle J_p</u>	-Couplage rotation vibration lié à J_{\perp} , tel que la perturbation de fréquence soit $\Delta\omega = -a J_{\perp}^2$
3 - Distribution spatiale de <u>DIRAC</u> donnée : $\bar{\gamma}$	-modification de l'énergie <u>Modèle J</u>	
4 - Durée d'interaction τ_C (peut être nulle)		

TABLEAU VI



Plusieurs hypothèses peuvent être utilisées et sont expliquées et justifiées plus en détail dans d'autres travaux [16, 18] :

- le processus est complètement Markovien ou additif et la probabilité d'interaction est simplement égale à $\frac{dt}{\tau}$. C'est le modèle de GORDON que nous avons utilisé précédemment pour décrire la relaxation vibrationnelle de façon analytique.
- le processus est non Markovien et la molécule garde en mémoire sa dernière interaction. C'est par exemple le cas si la molécule subit une interaction chaque fois que l'orientation de son axe de symétrie a changé librement d'un angle γ . En pratique γ peut être :
 - pris égal à une constante $\bar{\gamma}$: c'est le modèle de DIRAC
 - distribué suivant une loi de Poisson de valeur moyenne $\bar{\gamma}$, la valeur de γ étant tirée au sort dans cette distribution à chaque interaction : c'est le modèle de POISSON.

L'ensemble du modèle proposé est résumé dans le tableau VI où nous indiquons les données de départ et les différentes options qui peuvent y être introduites (les paramètres correspondant à l'interaction vibration-rotation seront discutés ultérieurement) pour calculer les fonctions de corrélation caractéristiques des mouvements orientationnels et vibrationnels.

Celles-ci sont déterminées en étudiant simultanément le mouvement de N molécules et en calculant les valeurs moyennes données par les relations suivantes :

$$- G_{1R}(t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \vec{u}_j(0) \cdot \vec{u}_j(t) \quad (V - 12)$$

$$G_{2R}(t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \frac{3}{2} \left[\vec{u}_j(0) \cdot \vec{u}_j(t) \right]^2 - \frac{1}{2} \quad (V - 13)$$

$$\langle \dot{u}(0) \cdot \dot{u}(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \dot{u}_j(0) \cdot \dot{u}_j(t) \quad (V - 14)$$

$$G_{VC}(t) = \frac{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N e^{-i\phi_j(t)}}{e^{-i \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \phi_j(t)}} \quad (V - 15)$$

où

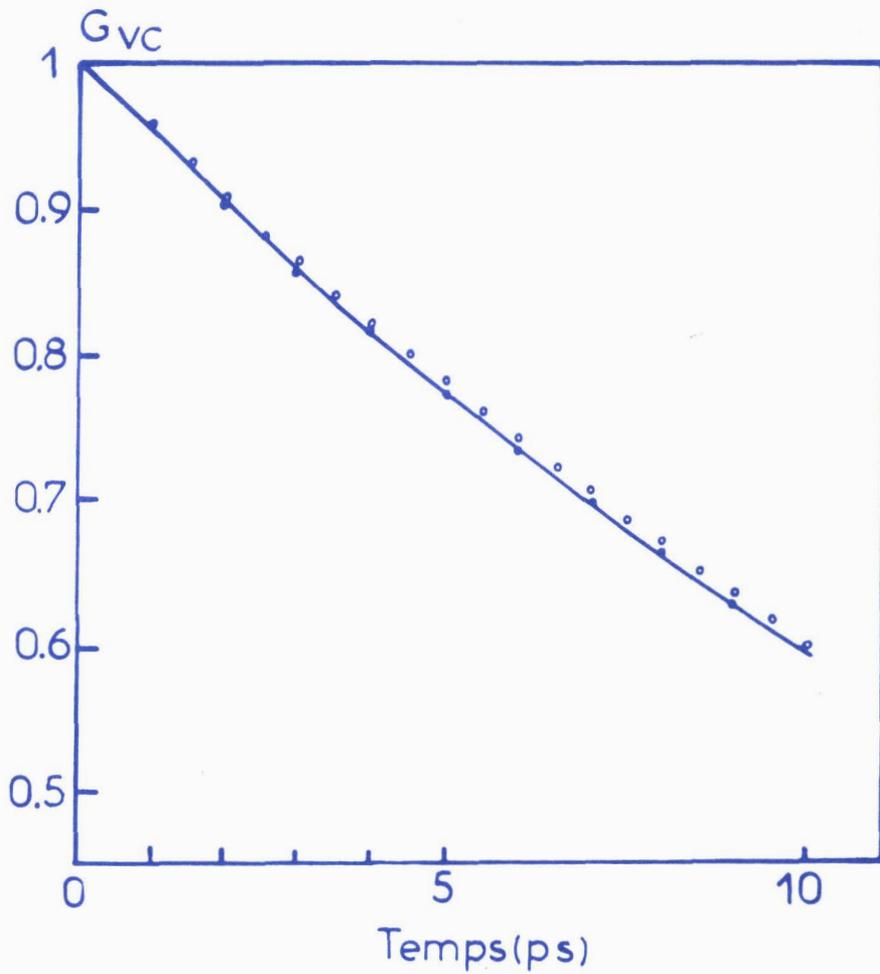
$$\phi_j = \sum_{k=1}^n \Delta\phi_{jk} \quad (V - 16)$$

Dans cette relation, n est le nombre d'intéractions subies pendant le temps t par la molécule j et $\Delta\phi_{jk}$ est le déphasage correspondant à l'intéraction k.

Par ailleurs, le modèle sera utilisé ultérieurement pour accéder aux fonctions de corrélation globales caractérisant à la fois les mouvements de vibration et d'orientation (paragraphe 5 - 3 - 1).

5 - 2 - 3 ANALYSE PRELIMINAIRE DES RESULTATS OBTENUS SUR LA FONCTION DE CORRELATION VIBRATIONNELLE

Une première remarque peut tout d'abord être faite. Dans le cas où le calcul de $G_{VC}(t)$ peut être effectué par la méthode analytique c'est-à-dire en choisissant un modèle JP de GORDON et $\Delta\phi$ non distribué, un très bon accord entre les résultats numériques et ceux obtenus par la méthode analytique est observé (figure 29).



- Fig:29 -

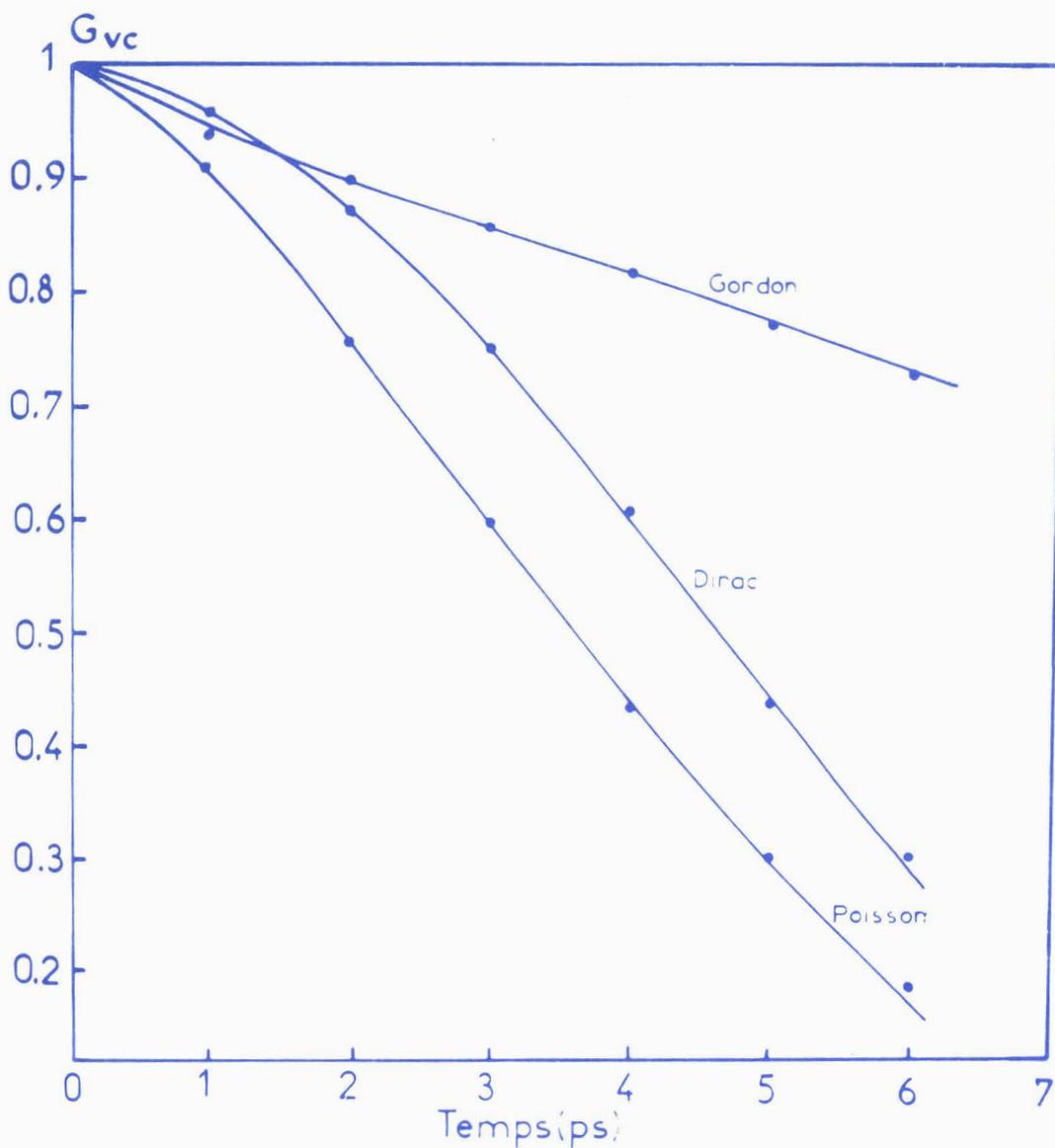
* Les points ooo correspondent aux résultats de la simulation numérique en prenant les paramètres suivants :

- mouvements d'orientation : A:ellipsoïde d'inertie correspondant à CH_3I , modèle JP de GORDON, $\bar{\tau} = 0.313 \text{ ps}$, $e = 0.2$

- mouvements de vibration : $\overline{\Delta\phi} = 0.18$, $k = 0$

* La courbe en trait plein représente la fonction analytique $e^{-\frac{t}{\tau_{LT}}}$ où τ_{LT} est calculé en prenant les mêmes paramètres à partir de la relation (V - 10).





- Fig:30 -

Comparaison des modèles de GORDON, DIRAC et POISSON.

Dans les trois cas $\overline{\Delta\phi} = 0.22$, $k = 0$; $|\omega_g - \omega_1| = 3.1 \text{ cm}^{-1}$ et l'on utilise l'option JP ; $A = 0.05$ (CH_3I)

Modèle de GORDON : $\bar{\tau} = 0.376 \text{ ps}$; $e = 0$

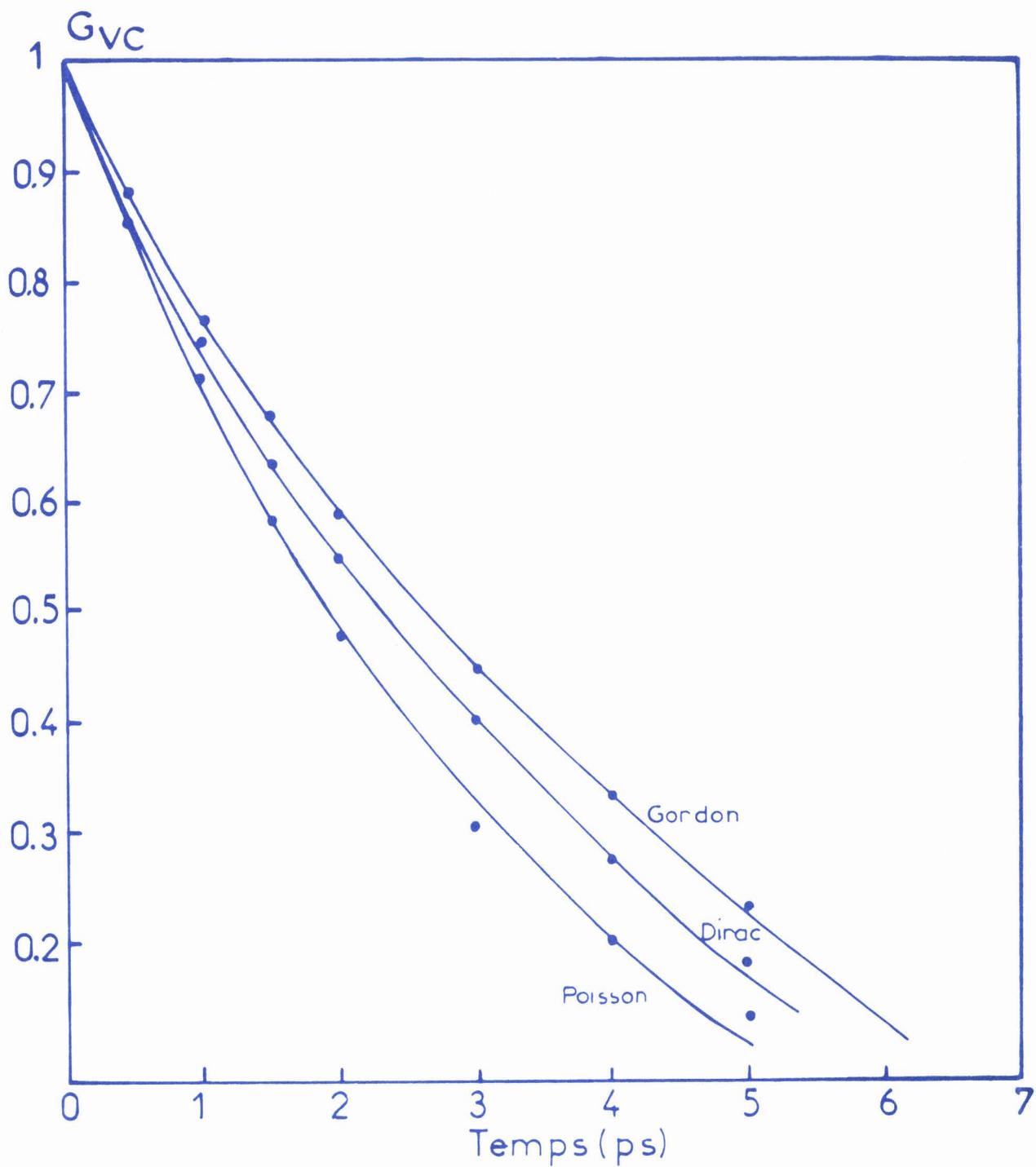
Modèle de DIRAC = $\bar{\gamma} = 0.8 \text{ rad}$ (ce qui correspond à $\bar{\tau} = 0.376 \text{ ps}$)
 $e = 0$

Modèle de POISSON = $\bar{\gamma} = 0.8 \text{ rad}$ (ce qui correspond à $\bar{\tau} = 0.376 \text{ ps}$)
 $e = 0$

Munis de cette assurance, on peut donc entreprendre l'étude des cas où seul le calcul sur ordinateur est possible. En particulier, il semble intéressant d'étudier l'influence, sur l'évolution temporelle de $G_{VC}(t)$ de la nature des processus stochastiques déterminant la fréquence des interactions. Cette étude a été faite à partir des trois modèles de GORDON, DIRAC, POISSON en prenant le cas limite où $\Delta\phi$ n'est pas distribué ($k = 0$) et les interactions orientationnelles sont globalement élastiques c'est-à-dire sont décrites par le modèle JP pour lequel l'énergie totale orientationnelle est conservée au cours de l'interaction. Les résultats numériques relatifs à cette étude sont reportés sur la figure 30. Dans ces simulations numériques, les paramètres caractérisant les mouvements orientationnels $\bar{\tau}$ et les mouvements vibrationnels $\overline{\Delta\phi}$ ont été choisis aussi identiques que possible afin que le déplacement $\omega_g - \omega_1$ de la fréquence de la transition vibrationnelle reste la même dans les trois cas. On constate des différences assez considérables entre les trois types de modèle, en particulier entre celui de GORDON pour lequel $G_{VC}(t)$ est exponentielle même pour les temps très courts et celui de DIRAC où $G_{VC}(t)$ a un comportement assez proche d'une gaussienne. A première vue, une telle différence de comportement peut paraître étonnante, mais peut cependant s'expliquer en tenant compte des caractéristiques physiques des deux modèles. Dans le modèle de DIRAC, les molécules caractérisées par une faible énergie orientationnelle subissent peu d'interactions et de ce fait, la perturbation des états vibratoires est peu fréquente. En conséquence, ces molécules sont en moyenne caractérisées par une fréquence de vibration qui reste toujours très proche de celle du gaz. Inversement, les molécules qui possèdent une grande énergie rotationnelle subissent beaucoup plus d'interactions et en conséquence sont dotées d'une fréquence de transition qui reste constam-

ment très éloignée de celle du gaz. Ces considérations montrent que les molécules sont caractérisées en moyenne, par des fréquences de transition qui ne varient pas de façon considérable au cours du temps et dont la distribution est liée directement à la distribution des vitesses de rotation de MAXWELL. Il en résulte que l'on se trouve finalement devant un cas qui est assez voisin, quant au résultat final obtenu, de celui de la modulation lente et il n'est pas étonnant, dans ces conditions, que l'évolution temporelle de $G_{VC}(t)$ dans le modèle de DIRAC soit proche d'une Gaussienne, et par conséquent, soit très différente de la fonction $G_{VC}(t)$ obtenue par le modèle de GORDON. On remarque ainsi que l'étude de l'évolution temporelle de $G_{VC}(t)$ doit permettre d'obtenir des renseignements sur les caractéristiques des interactions existant en phase liquide.

On peut se demander dans quelle mesure ces cas limites correspondant au "modèle JP" avec un déphasage $\overline{\Delta\phi}$ constant pour la vibration se rencontrent dans la réalité. Admettre par exemple d'une part que le temps de relaxation de l'énergie totale orientationnelle est pratiquement infini (modèle JP) et d'autre part que le déphasage $\Delta\phi$ lors des interactions n'est pas distribué constituent des hypothèses extrêmement simplificatrices. Il est bien évident que si nous utilisons des hypothèses moins restrictives, la différence entre les modèles de GORDON et de DIRAC sera beaucoup moins accentuée. Pour illustrer cette affirmation nous avons reporté sur la figure 31 l'évolution temporelle des fonctions de corrélation $G_{VC}(t)$ pour les différents modèles mais en introduisant une distribution des $\Delta\phi$ non nulle telle que $k = 2$. On remarque à présent que les différences entre les fonctions calculées deviennent beaucoup moins importantes.



- Fig:31 -



Comparaison des modèles de GORDON, DIRAC, POISSON

On utilise les mêmes paramètres que ceux donnés dans la légende de la figure 30 mais $k = 2$ au lieu de $k = 0$.

5 - 2 - 4 COMPARAISON AVEC L'EXPERIENCE

Le modèle général proposé permet à partir de quatre paramètres

- $\bar{\gamma}$ ou $\bar{\tau}$ et le paramètre d'anisotropie e (pour la rotation)

- $\Delta\phi$ et le paramètre de distribution k (pour la vibration)

de calculer :

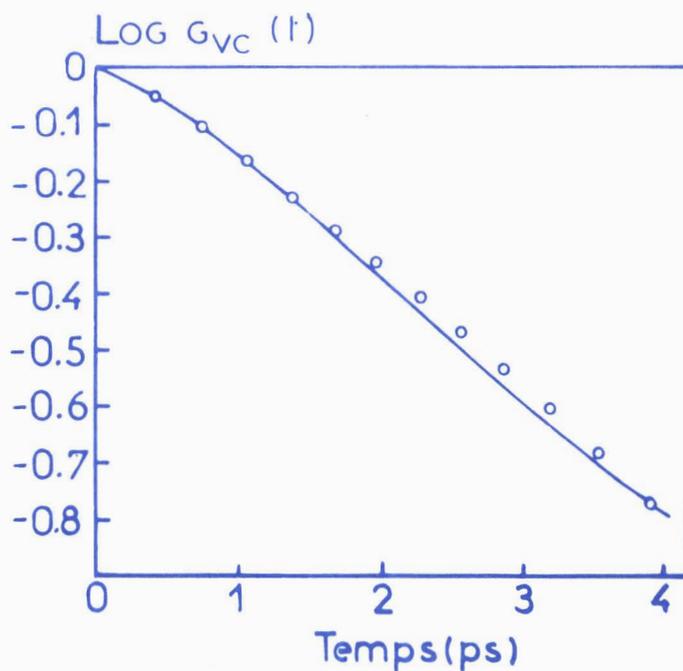
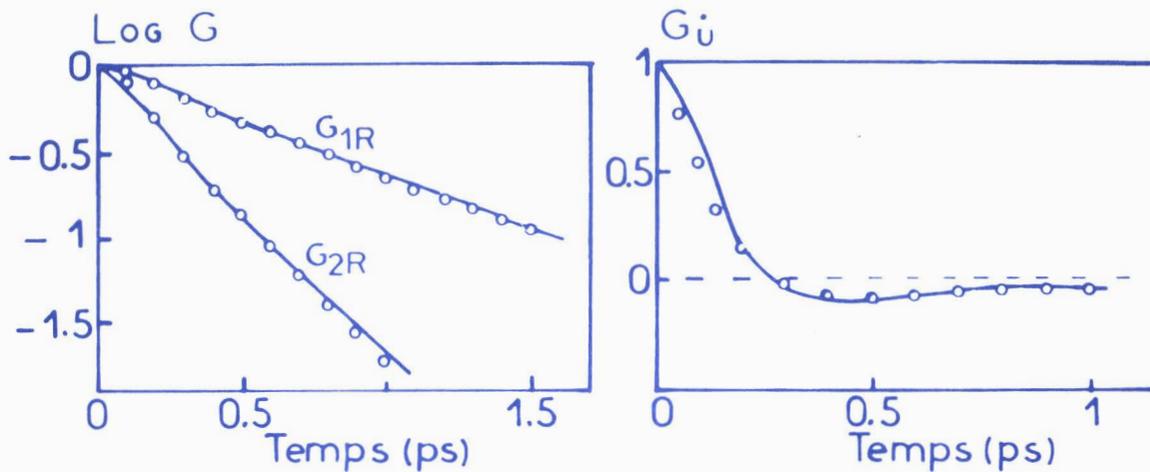
- d'une part les fonctions orientationnelles $G_{1R}(t)$ et $G_{2R}(t)$ correspondant aux deux premiers harmoniques sphériques de $\langle \vec{u}(0) \vec{u}(t) \rangle$ ainsi que les fonctions d'autocorrélation du moment cinétique $\langle \vec{J}(0) \cdot \vec{J}(t) \rangle$ et de la vitesse angulaire $\langle \dot{\vec{u}}(0) \dot{\vec{u}}(t) \rangle$.
- d'autre part la fonction de corrélation vibrationnelle $G_{VC}(t)$ et le déplacement de fréquence $\omega_g - \omega_1$.

Etant donné le nombre de paramètres du modèle, une comparaison non ambiguë avec l'expérience n'est possible que si l'on dispose d'informations expérimentales suffisantes sur la dynamique vibrationnelle et orientationnelle. Parmi les cas que nous avons étudiés, nous avons sélectionné les trois systèmes suivants pour lesquels nous possédons les fonctions G_{1R} , G_{2R} , $G_{VC}(t)$, $\langle \dot{\vec{u}}(0) \dot{\vec{u}}(t) \rangle$ et les valeurs de $\omega_g - \omega_1$:

- CH_3I en solution dans CCl_4 à $T = 25^\circ\text{C}$
- CH_3I en solution dans l'hexane à $T = 25^\circ\text{C}$
- $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ en solution dans l'hexane à $T = 25^\circ\text{C}$

En pratique les paramètres du modèle sont déterminés de la façon suivante :

- $\bar{\gamma}$ et e sont obtenus à partir des données orientationnelles de façon à ce que les fonctions G_{1R} , G_{2R} , et $\langle \dot{\vec{u}}(0) \dot{\vec{u}}(t) \rangle$ calculées



- Fig:32 -

CH3I/Hexane, $\nu(C-I)$, $T = 25^\circ C$

—Résultats expérimentaux

000 simulation: -paramètres pour la rotation : Modèle JP DIRAC ; $A = 0.05$

$$\bar{\gamma} = 0.8 \text{ rad}$$

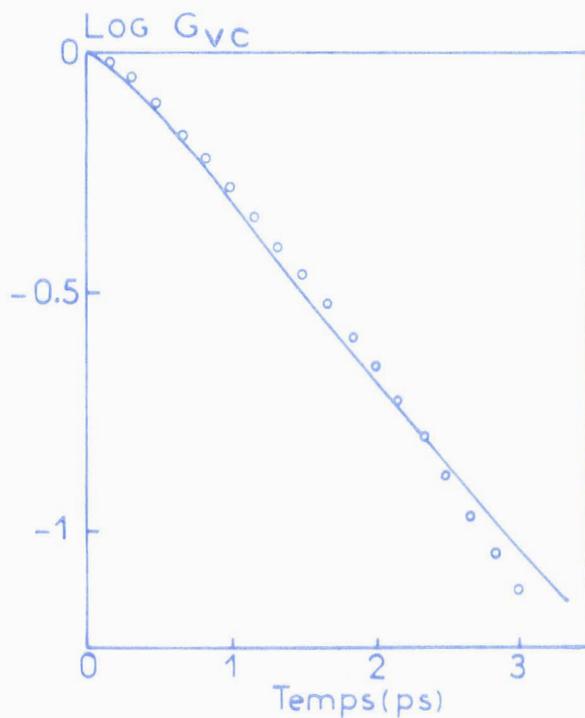
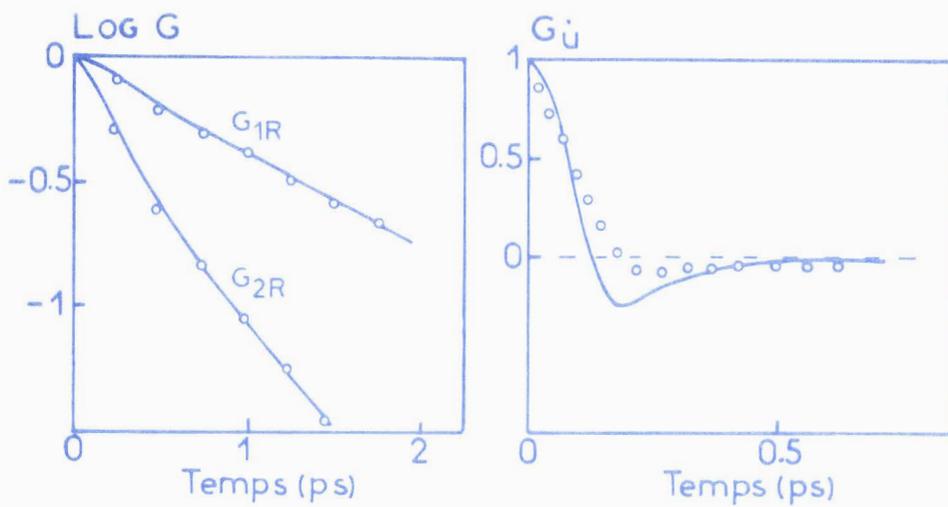
$$e = 0.2$$

- parametres pour la vibration: $\overline{\Delta\phi} = 0.22$

$$k = 1.5$$

$$\nu_g - \nu_1 = 3.2 \text{ cm}^{-1}$$





- Fig: 33 -

$\text{CH}_3\text{I}/\text{CCl}_4$ $\nu(\text{C} - \text{I})$, $T = 25^\circ\text{C}$

—Résultats expérimentaux

000 simulation : paramètres pour la rotation: - Modèle JP DIRAC ; $A=0.05$

$$\bar{\gamma} = 0.6 \text{ rad}$$

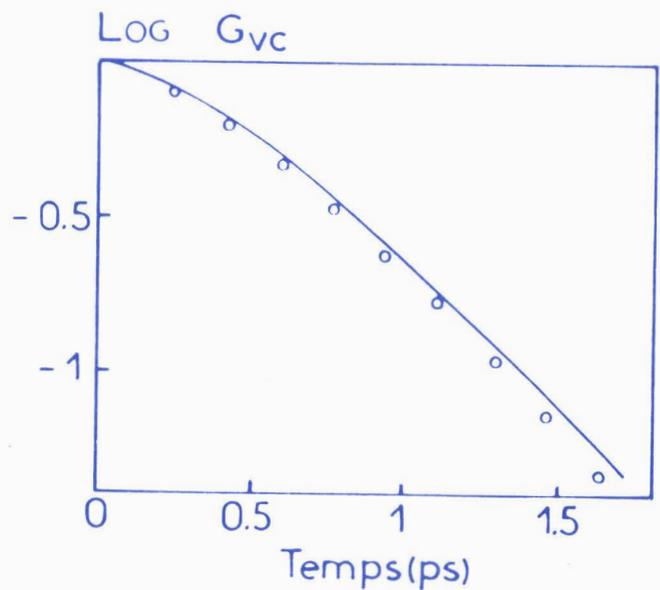
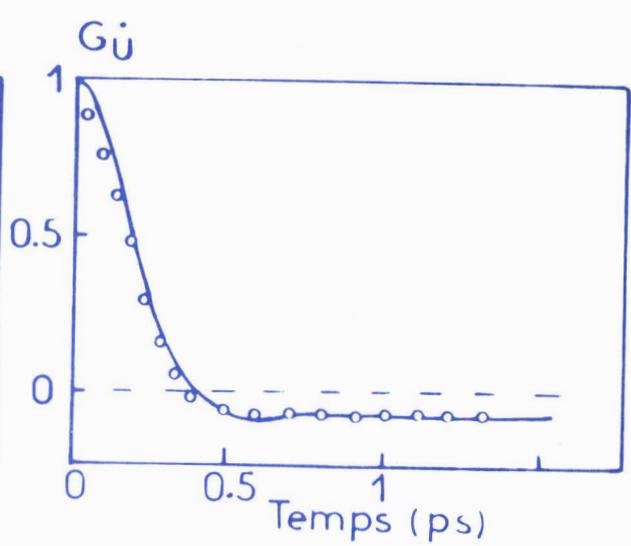
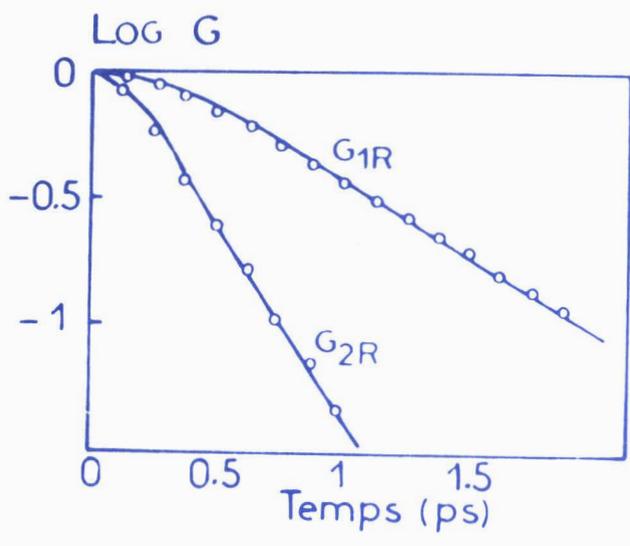
$$e = 0.4$$

paramètres pour la vibration : $\overline{\Delta\phi} = 0.23$

$$k = 1.5$$

$$\nu_g - \nu_1 = 4 \text{ cm}^{-1}$$





- Fig: 34 -

(CH₃)₃CCl/Hexane .ν(C - Cl), T = 25°C

—Résultats expérimentaux

000 simulation : paramètres pour la rotation : Modèle JP POISSON ; A=0.65

$$\bar{\gamma} = 0.7 \text{ rad}$$

$$e = 0$$

paramètres pour la vibration : $\bar{\Delta\phi} = 0.64$

$$k = 0.25$$

$$\nu_g - \nu_1 = 8.3 \text{ cm}^{-1}$$



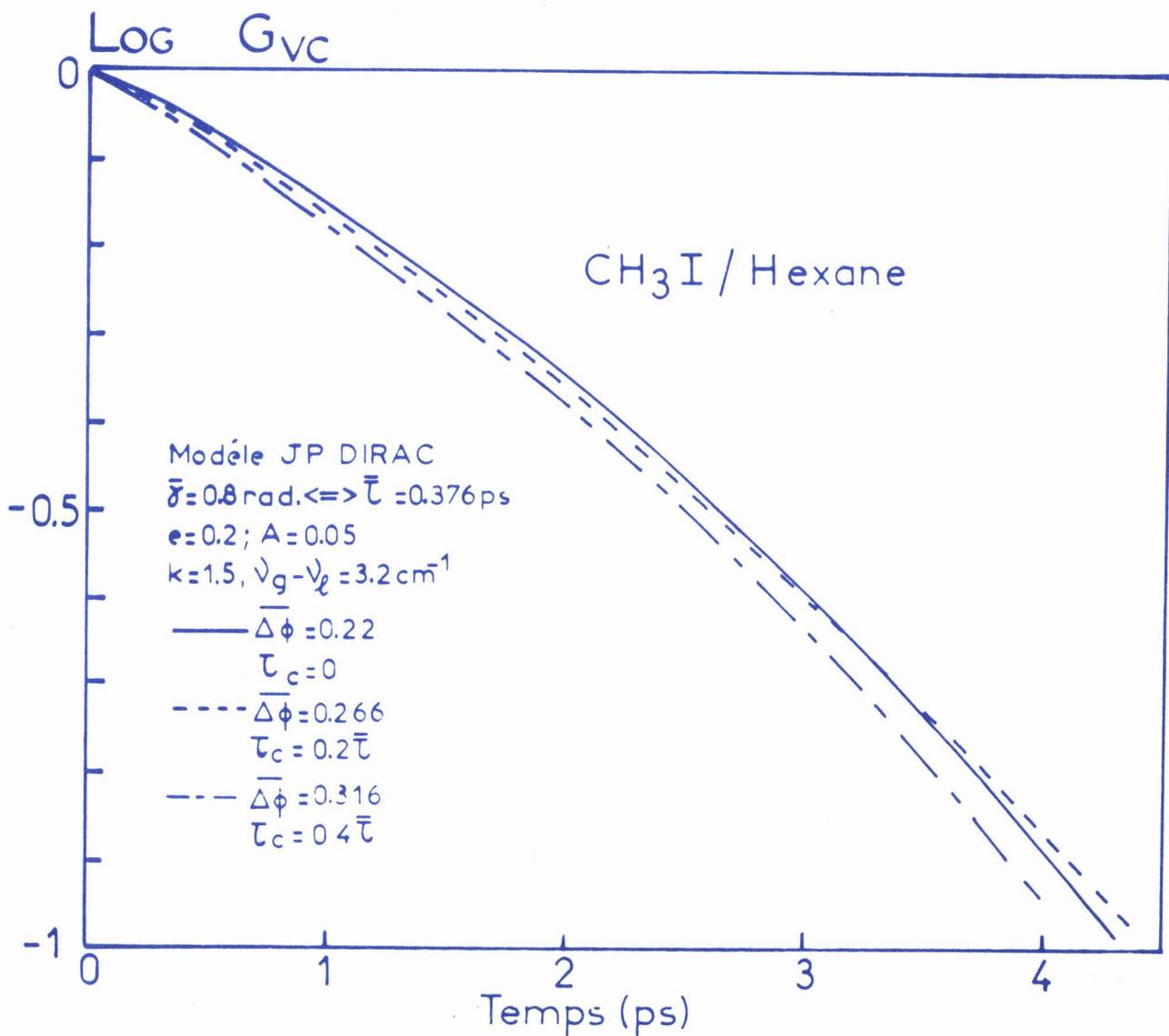
numériquement soient en bon accord avec les fonctions expérimentales.

$\overline{\Delta\phi}$ est calculé à partir des valeurs expérimentales de $\omega_g - \omega_1$.
- le dernier paramètre c'est-à-dire le facteur k est choisi de façon à obtenir le meilleur accord entre les fonctions $G_{VC}(t)$ numérique et expérimentale.

Les comparaisons entre les résultats de la simulation numérique et ceux de l'expérience, illustrés sur les figures 32, 33, 34 montrent le bon accord obtenu aussi bien sur les fonctions orientationnelles que vibrationnelles. On remarque en particulier, que les valeurs du facteur k permettant de décrire les résultats expérimentaux ($0.25 < k < 1.5$) sont de l'ordre de grandeur de celle qui caractérise une distribution d'énergie cinétique translationnelle ou orientationnelle ($k \neq 1$) donnée par la loi de distribution de MAXWELL. Ce fait n'est pas tellement surprenant puisque dans le cas d'interactions liées aux forces à court rayon d'action LAUBEREAU [57] a montré que le déphasage $\Delta\phi$ pris à chaque collision par le vibreur était directement lié à l'énergie cinétique relative des différents atomes des vibreurs en interaction. En conclusion, dans les quelques cas où une comparaison avec l'expérience est possible le modèle général permet d'obtenir des résultats numériques cohérents et relativement satisfaisants, compte-tenu des hypothèses très simplificatrices du modèle de simulation utilisé.

5 - 2 - 5 EXTENSION DU MODELE AU CAS OU L'INTERACTION N'EST PAS DE TRES COURTE DUREE

Le point le moins satisfaisant du modèle réside dans la non prise en compte de la durée des interactions qui perturbent les états



- Fig: 35 Etude de la durée d'interaction

vibrationnels. Une telle hypothèse simplificatrice peut être levée dans le procédé numérique utilisé et il nous a donc été possible d'étudier dans quelle mesure la durée obligatoirement finie des interactions pouvait modifier fondamentalement les résultats. Nous avons donc choisi un cas correspondant à une des comparaisons effectuées ($\text{CH}_3\text{I}/\text{Hexane}$) et au lieu de considérer une durée d'interaction négligeable, nous avons admis qu'elle pouvait prendre une part non négligeable (20 % puis 40 %) de l'intervalle de temps qui sépare deux interactions successives. Les autres paramètres ont été choisis dans chacun des deux cas pour que le déplacement $\omega_g - \omega_l$ reste le même (ce qui nécessite un réajustement du $\overline{\Delta\phi}$ dans chaque cas). Les résultats obtenus sont rassemblés figure 35 et l'on remarque que la prise en compte de la durée d'interaction ne modifie pas fondamentalement l'évolution temporelle de $G_{\text{VC}}(t)$. Cette constatation montre que des interactions très courtes mais perturbant fortement la fréquence de transition ont pratiquement le même effet que des interactions plus longues la perturbant moins (dans la mesure où la perturbation de fréquence prise en moyenne sur le temps reste la même). Ceci nous paraît très important et montre que le modèle proposé peut encore être utilisé au moins en première approximation dans le cas où la durée d'interaction n'est pas négligeable.

5 - 3 APPLICATION DU MODELE PROPOSE A L'ETUDE DE L'INTERACTION

ROTATION - VIBRATION

Les résultats obtenus dans ce domaine, au cours de notre travail, ne sont que préliminaires et doivent ultérieurement être complétés par une étude plus approfondie. Ils sont néanmoins exposés brièvement de façon à illustrer les possibilités du modèle numérique mis au point.

Dans l'exploitation de l'ensemble de nos résultats expérimentaux nous avons admis jusqu'à maintenant que les mouvements orientationnels des molécules sont indépendants des mouvements de vibration. Cette hypothèse simplificatrice est, nous l'avons vu, indispensable pour obtenir les fonctions de corrélation orientationnelles expérimentales $G_{1R}(t)$ et $G_{2R}(t)$. Il paraît donc intéressant d'essayer d'en étudier la validité en utilisant le modèle numérique précédemment décrit.

La première étude théorique quantitative de l'interaction ou de la corrélation vibration-rotation d'une molécule en phase condensée a été effectuée par M. BRATOS et ses collaborateurs [79]. Dans les travaux effectués le type de couplage le plus étudié est l'interaction de type J_{\perp} résultant du fait que la fréquence de la transition vibrationnelle dépend de J_{\perp} c'est-à-dire de la valeur de la projection du moment cinétique \vec{J} sur un plan perpendiculaire au vecteur unitaire \vec{u} .

Nous nous proposons de montrer d'une part, que le modèle numérique proposé peut être appliqué facilement à l'étude du couplage J_{\perp} , quelle que soit la nature du modèle orientationnel utilisé, et que d'autre part, il permet de mettre en évidence l'existence d'un couplage supplémentaire lié aux interactions moléculaires.

5 - 3 - 1 ETUDE DU COUPLAGE LIÉ AUX INTERACTIONS MOLECULAIRES

Dans le modèle proposé, nous avons admis que les mouvements d'orientation et la fréquence de transition vibrationnelle étaient modifiés par les mêmes interactions. Il doit donc en résulter un

couplage rotation-vibration puisque les molécules qui subissent, dans un intervalle de temps donné, un nombre d'interactions par exemple plus grand que le nombre moyen sont plus perturbées à la fois dans leur mouvement de vibration et dans leur mouvement de rotation que la "molécule moyenne" (ayant subi le nombre moyen d'interactions). Le modèle numérique permet de mettre en évidence ce couplage puisque peuvent être calculées les fonctions :

$$G_{1R}(t) = \langle G_{1R_j} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{j=N} G_{1R_j}(t) \quad (V - 17)$$

$$G_{2R}(t) = \langle G_{2R_j} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{j=N} G_{2R_j}(t) \quad (V - 18)$$

$$G_{VC}(t) = \langle G_{VC_j} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{j=N} G_{VC_j}(t) \quad (V - 19)$$

(où G_{1R_j} , G_{2R_j} et G_{VC_j} sont les fonctions individuelles orientacionnelle ou vibrationnelle caractéristiques de la molécule j) et également les valeurs moyennes des produits $G_{1R_j} G_{VC_j}$ et $G_{2R_j} G_{VC_j}$ soient :

$$G_{1T} = \langle G_{1R_j} \cdot G_{VC_j} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N G_{1R_j} \cdot G_{VC_j} \quad (V - 20)$$

et

$$G_{2T} = \langle G_{2R_j} \cdot G_{VC_j} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N G_{2R_j} \cdot G_{VC_j} \quad (V - 21)$$

Or, il faut rappeler que ce sont les fonctions $\langle G_{1R_j} G_{VC_j} \rangle$ et $\langle G_{2R_j} G_{VC_j} \rangle$ (et non les produits $G_{1R} \cdot G_{VC}$ ou $G_{2R} \cdot G_{VC}$) qui déterminent les profils spectraux obtenus en absorption Infra Rouge et en diffusion Raman anisotrope.

Les résultats numériques obtenus illustrés sur les figures 36, 37 et 38* montrent qu'effectivement :

$$\langle G_{1R_j} \cdot G_{VC_j} \rangle \neq \langle G_{1R_j} \rangle \cdot \langle G_{VC_j} \rangle$$

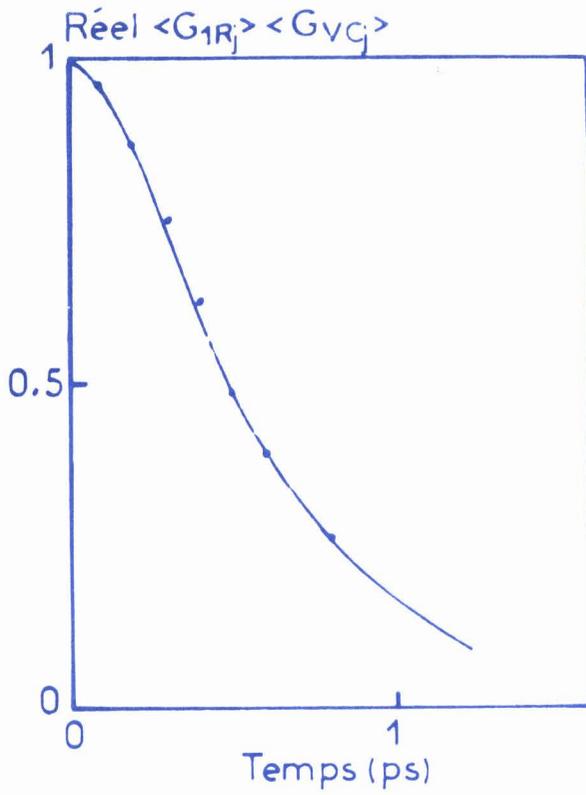
$$\langle G_{2R_j} \cdot G_{VC_j} \rangle \neq \langle G_{2R_j} \rangle \cdot \langle G_{VC_j} \rangle$$

et qu'en conséquence la présence d'interactions moléculaires peut entraîner un couplage rotation-vibration. Plus précisément, on peut faire les remarques suivantes :

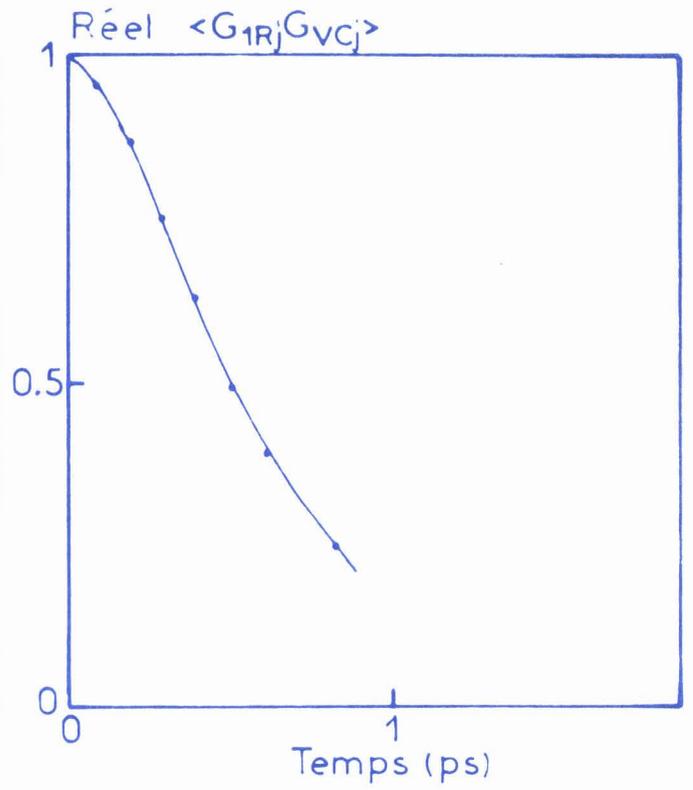
- dans tous les cas, les différences observées sont assez faibles, mais cependant supérieures à l'erreur statistique résultant de l'utilisation de la méthode de MONTE CARLO.
- les parties réelles des produits des moyennes sont pratiquement égales aux parties réelles de la moyenne des produits.

Il en résulte que ce type de couplage rotation-vibration a pour effet essentiel de rendre légèrement dissymétriques les profils observés. Les résultats obtenus dépendent cependant beaucoup du processus stochastique caractérisant les interactions et du type

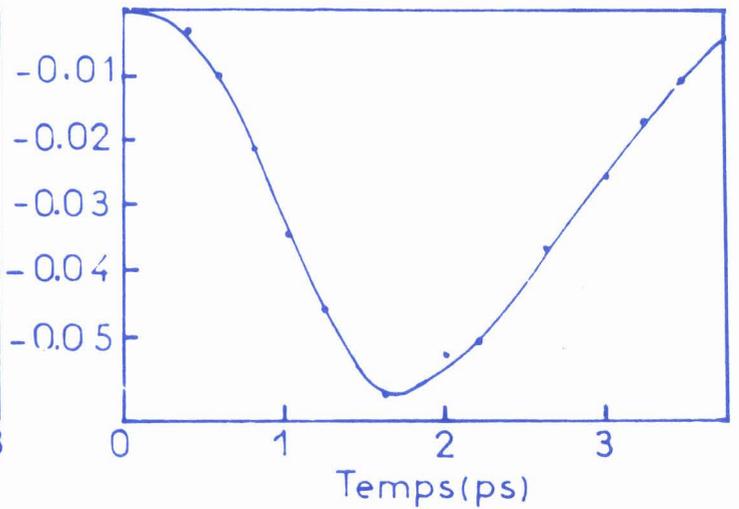
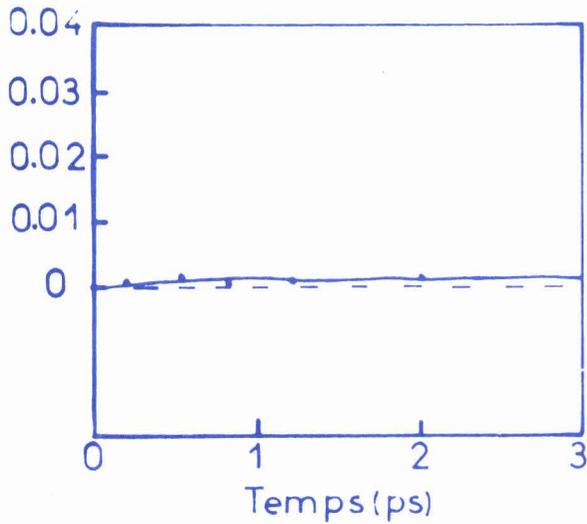
* Seuls les effets observés sur les fonctions $\langle G_{1R_j} G_{VC_j} \rangle$ et $\langle G_{1R_j} \rangle \langle G_{VC_j} \rangle$ sont reportés ici car ceux qui affectent les fonctions $\langle G_{2R_j} \rangle \langle G_{VC_j} \rangle$ et $\langle G_{2R_j} G_{VC_j} \rangle$ sont beaucoup plus faibles.



$$\Im_m \{ \langle G_{1R_j} \rangle \langle G_{VC_j} \rangle \}$$



$$\Im_m \{ \langle G_{1R_j} G_{VC_j} \rangle \}$$



- Fig:36 -

Etude du couplage rotation-vibration lié aux interactions moléculaires . Modèle de GORDON JP

paramètres : - pour la rotation . (CH_3I) $A = 0.05$

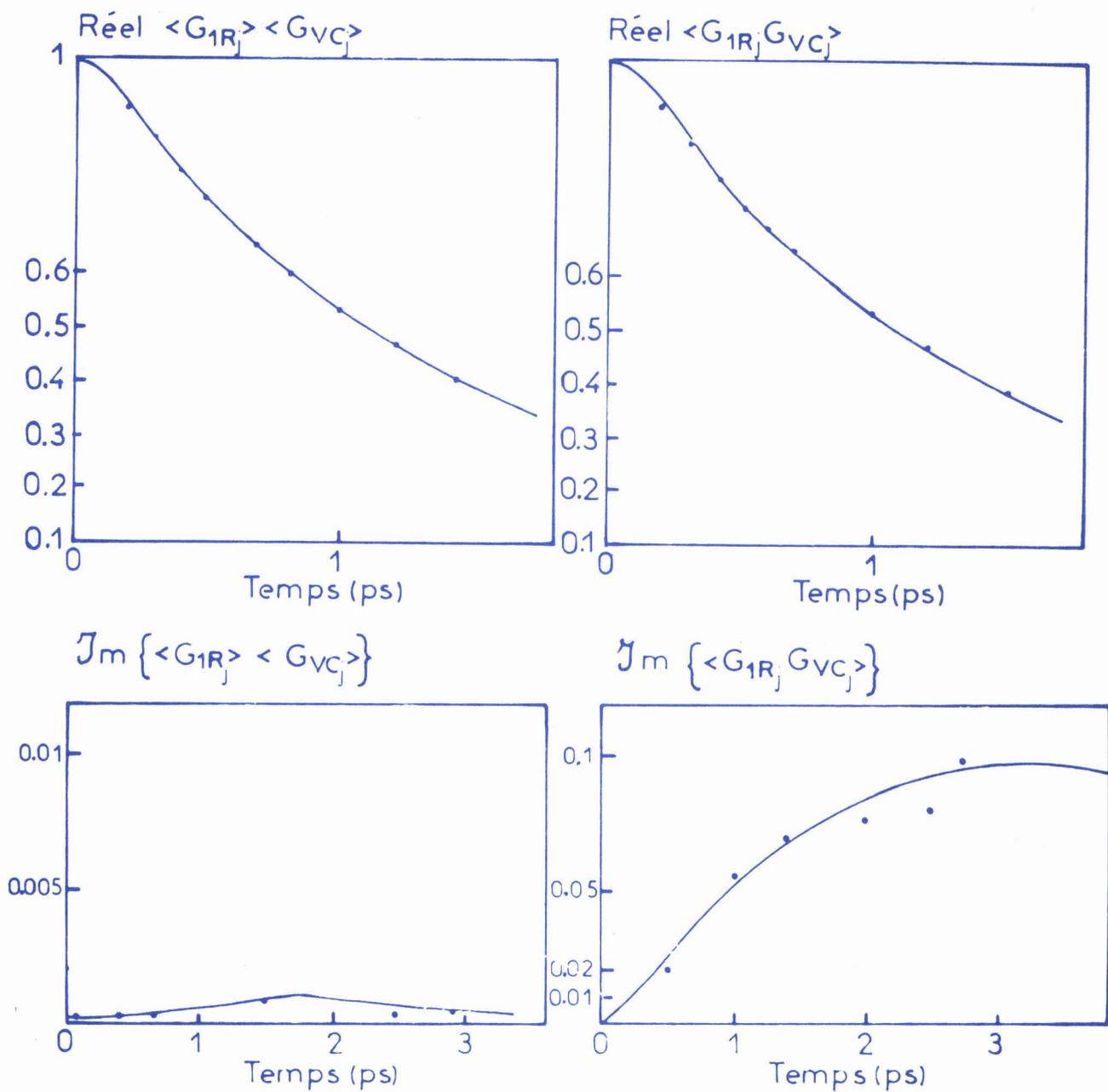
$$\bar{\tau} = 0.376 \text{ ps}$$

$$e = 0.2$$

- pour la vibration $\overline{\Delta\phi} = 0.22$

$$k = 0$$





- Fig: 37 -

Etude du couplage rotation-vibration lié aux interactions moléculaires. Modèle de DIRAC JP

paramètres : - pour la rotation $A = 0.05$ (CH_3I)

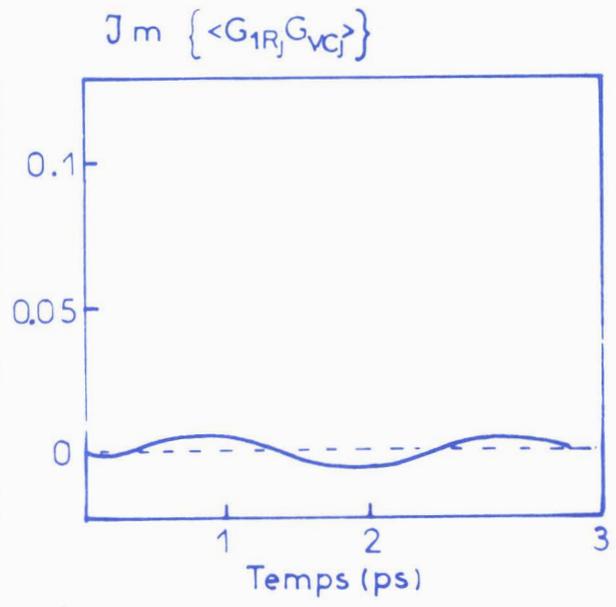
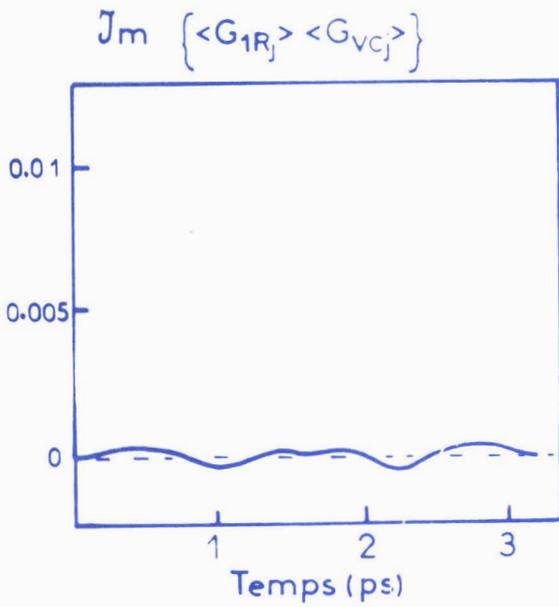
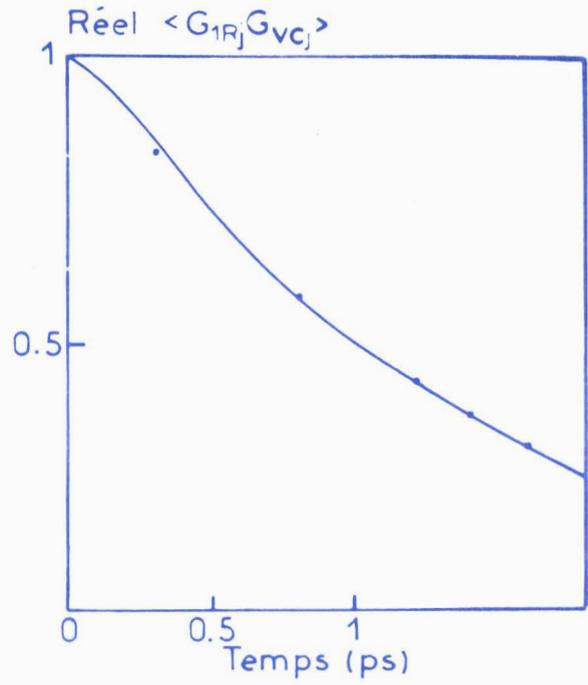
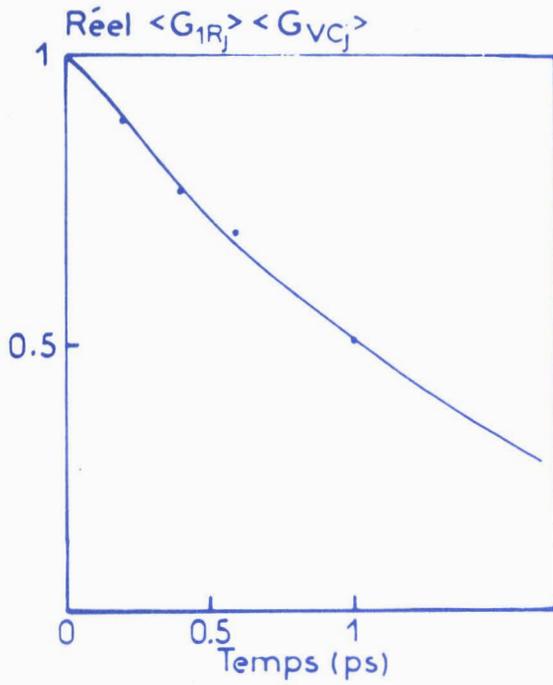
$$\bar{\gamma} = 0.8 \quad \leftarrow \rightarrow \bar{\tau} = 0.376 \text{ ps}$$

$$e = 0.2$$

- pour la vibration $\overline{\Delta\phi} = 0.22$

$$k = 0$$





- Fig:38 -

Etude du couplage rotation-vibration lié aux interactions moléculaires - Modèle de DIRAC JP

paramètres : - pour la rotation $A = 0.05$ (CH_3I)

$$\bar{\gamma} = 0.8 \leftrightarrow \bar{\tau} = 0.376 \text{ ps}$$

$$e = 0.2$$

- pour la vibration $\bar{\Delta\phi} = 0.01$

$$k = 22$$

$$\omega_g - \omega_1 = 0.13 \text{ cm}^{-1}$$



de mécanisme (distribution du nombre d'intéactions, distribution des $\Delta\phi$) qui détermine de façon prépondérante la relaxation vibrationnelle. Considérons tout d'abord le cas où $\Delta\phi$ n'est pas distribué. Nous comparons figures 36 et 37 les résultats obtenus en utilisant le modèle de GORDON et celui de DIRAC pour la même valeur de $\Delta\phi$ égale à 0.22 et un même temps de rotation libre $\bar{\tau}$ (la fréquence moyenne des intéactions dans les 2 cas est la même et le déplacement $\omega_g - \omega_1$ est donc identique). On constate que la partie imaginaire de $\langle G_{1R_j}, G_{VC_j} \rangle$ passe par un minimum négatif dans le cas du modèle de GORDON et au contraire par un maximum positif dans le cas du modèle de DIRAC. Il apparaît donc que si ce type de couplage rotation-vibration entraîne une dissymétrie de la raie, le sens de cette dissymétrie peut dépendre du modèle utilisé.

Dans le cas du modèle de GORDON, les phénomènes observés sont suffisamment simples pour être expliqués qualitativement. Les molécules vibrant à des fréquences plus petites que ω_1 sont celles qui ont été très perturbées ($|\omega - \omega_g| > |\omega_1 - \omega_g|$) c'est-à-dire qui ont subi un nombre d'intéactions plus grand que la moyenne. Ces molécules sont donc caractérisées par une fonction de corrélation orientationnelle de valeur plus élevée que la valeur moyenne puisque les nombreuses intéactions subies ont retardé la décorrélation orientationnelle. Par opposition, les molécules qui vibrent à des fréquences plus grandes que ω_1 c'est-à-dire pour lesquelles ($|\omega - \omega_g| < |\omega_1 - \omega_g|$) sont caractérisées par une fonction de corrélation orientationnelle de valeur moins élevée. L'ensemble de ces phénomènes provoque donc la dissymétrie de la raie qui est liée

directement à ces différences entre les fonctions de corrélation orientationnelles.

Dans le cas, sans doute peu vraisemblable où le temps de relaxation est déterminé essentiellement par la distribution de $\Delta\phi$ et où le déplacement $\omega_g - \omega_1$ devient négligeable, les phénomènes observés sont différents (figure 38). C'est ainsi par exemple que si nous prenons une valeur du paramètre de distribution k suffisamment élevé ($k = 22$) pour que le temps de relaxation vibrationnel soit du même ordre de grandeur que celui du cas reporté figure 37, on constate que la dissymétrie liée au couplage vibration-rotation ($\text{Im} \{ \langle G_{VC} \cdot G_{1R} \rangle \} \neq 0$) a disparu. Ce fait peut être expliqué qualitativement très simplement : lors de chaque interaction, la probabilité que $\omega - \omega_1$ soit positive ou négative est la même et en conséquence la distribution des fréquences d'interaction ne peut changer la répartition entre les deux sous-ensembles de molécules (celles qui vibrent aux fréquences $\omega < \omega_1$ ou celles qui vibrent aux fréquences $\omega > \omega_1$). Il n'y a donc plus de dissymétrie de la raie et ce phénomène montre que ce type de couplage rotation-vibration n'existera que dans la mesure où $\omega_g - \omega_1$ et donc $\overline{\Delta\phi}$ seront suffisamment différents de zéro. Il serait évidemment intéressant de vérifier ou d'étudier expérimentalement ces différents phénomènes et en particulier l'apparition éventuelle d'une dissymétrie dans les raies de vibration observées. Malheureusement nous avons vu que les dissymétries obtenues à partir des résultats numériques sont assez faibles. Par ailleurs, dans la réalité expérimentale les effets observés doivent être encore moins forts car il est probable que certaines interactions perturbant les mouvements

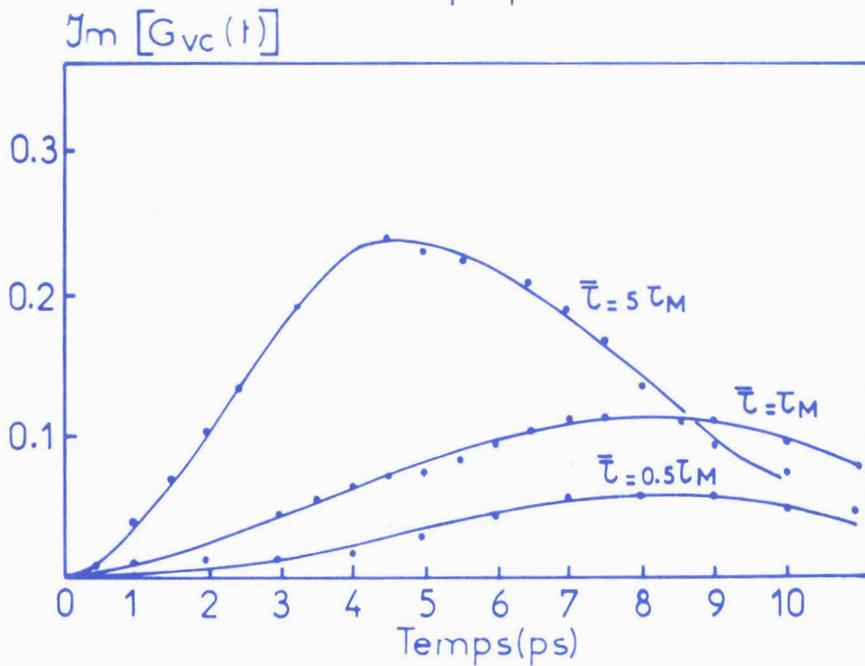
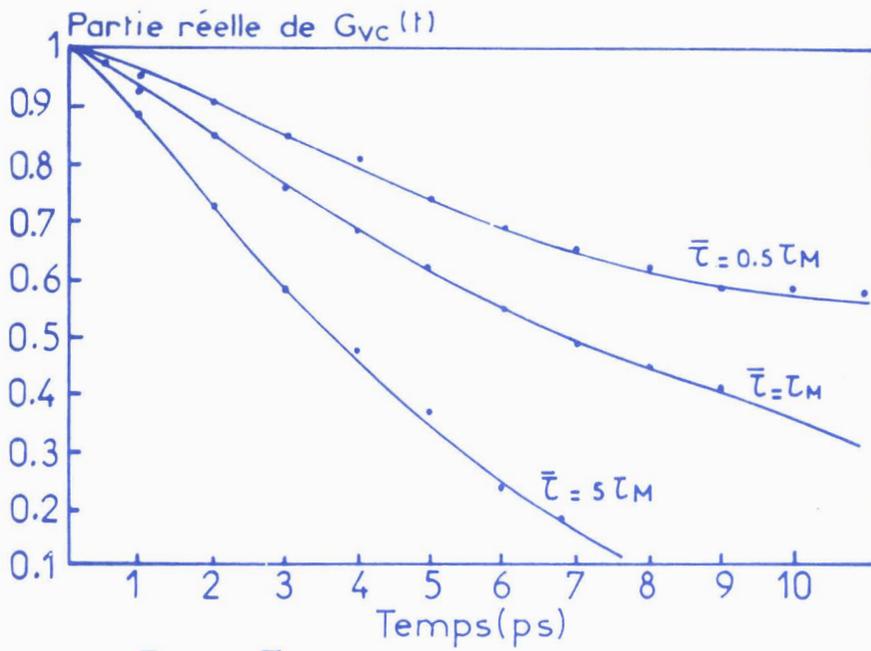
vibrationnels ne perturbent pas de façon importante les mouvements orientationnels. Pour vérifier expérimentalement ce type de couplage il faut donc avoir la possibilité de relever avec une bonne précision l'ensemble du profil spectral de vibration (à la fois du côté "basses fréquences" et du côté "hautes fréquences") d'une seule transition vibrationnelle. Nous avons vu, dans le chapitre III, que généralement cela s'avère extrêmement difficile, la présence de bandes chaudes ou de transitions supplémentaires liées aux effets isotopiques ne permet pas en effet une observation précise de la partie basses fréquences des raies étudiées. Dans ces conditions, il ne nous a pas été possible d'effectuer une vérification expérimentale de ces phénomènes pour les molécules étudiées dans le cadre de ce travail. D'autres molécules peuvent être plus favorables et permettront peut être dans l'avenir une étude expérimentale de ce nouveau type de couplage possible rotation-vibration.

5 - 3 - 2 ETUDE DU COUPLAGE DE TYPE J

L'étude effectuée au chapitre IV nous a montré que la fréquence de la transition vibrationnelle dépend de la projection J_{\perp} dans un plan perpendiculaire à \vec{u} du moment cinétique \vec{J} . Le déplacement de fréquence qui résulte d'une valeur J_{\perp} différente de zéro s'écrit dans tous les cas :

$$\Delta\omega_2 = -a J_{\perp}^2 \quad (V - 19)$$

où a est une constante dépendant de la constante d'anharmonicité f du vibrateur, de la masse réduite μ et du moment d'inertie I .



- Fig:39 -

Etude du couplage J_{\perp} sur la fonction de corrélation vibrationnelle $G_{VC}(t)$.

paramètres : - pour la rotation : Modèle J de GORDON

$$A = 0.05 \text{ (CH}_3\text{I)}$$

$$e = 0$$

$$\bar{\tau} \text{ variable ; } \tau_M = 0.376 \text{ ps}$$

- pour la vibration $\overline{\Delta\phi} = 0$

$$k = 0$$

$$\overline{\Delta\omega_2} = a \langle J_{\perp}^2 \rangle = 3 \text{ cm}^{-1}$$



Dans le cas où $f = 0$ a est donné par la relation IV-8
soit :

$$a = \frac{3}{2 I \omega_0 \mu r_e^2}$$

Il est facile dans le modèle de simulation numérique d'étudier cette influence du mouvement de rotation sur le mouvement vibrationnel puisque pour tout instant t le moment cinétique \vec{J} est connu et que l'on peut tenir compte du terme $\Delta\omega_2$ donné par la relation (V - 19).

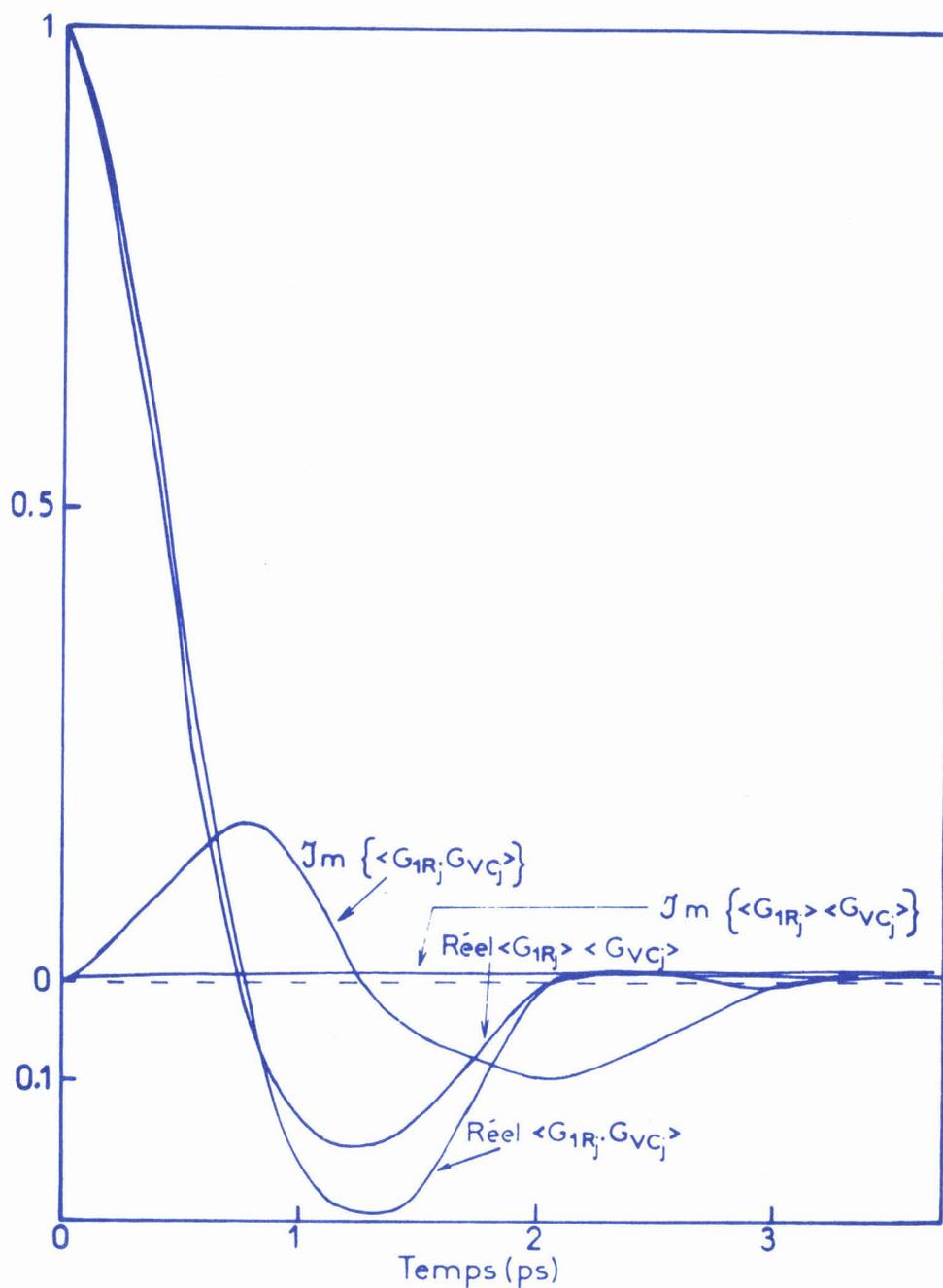
Afin de bien mettre en évidence les effets de ce couplage J_{\perp} , nous avons tout d'abord considéré le cas où seul cet effet détermine la relaxation vibrationnelle. Nous avons donc supposé que les interactions moléculaires sont négligeables ($\overline{\Delta\phi} = 0$, $k = 0$). Pour cette étude, nous avons utilisé le modèle de GORDON en prenant les valeurs de $\bar{\tau}$ permettant de simuler une situation proche de la rotation libre ($\bar{\tau} = 5\tau_M$), une situation voisine de celle rencontrée en phase liquide ($\bar{\tau} = 0.5\tau_M$) et un cas intermédiaire ($\bar{\tau} = \tau_M$). La valeur du paramètre a (relation IV-8) a été choisie arbitrairement de telle façon que le déplacement moyen de fréquence $\overline{\Delta\omega_2}$ soit de l'ordre de 3cm^{-1} , afin de mettre en évidence les phénomènes dans les mêmes échelles de temps ou de fréquences avec ceux étudiés jusqu'à présent. Les résultats obtenus sur les fonctions $G_{VC}(t)$ sont représentés sur la figure 39 et peuvent être commentés comme suit :

- pour $\bar{\tau} = 5\tau_M$, c'est-à-dire pour un régime assez proche de la rotation libre, la fonction $G_{VC}(t)$ est caractérisée par un temps de relaxation de l'ordre de 4.5 ps et une partie imaginaire importante.

La raie de vibration correspondante est donc fortement dissymétrique et sa demi-largeur est voisine de 1.2 cm^{-1} .

- pour $\bar{\tau} = 0.5\tau_M$, c'est à dire pour une rotation très perturbée donnant lieu à une fonction de corrélation orientationnelle presque exponentielle, la fonction $G_{VC}(t)$ décroît beaucoup plus lentement et est caractérisée par une partie imaginaire beaucoup plus faible. La raie de vibration correspondante devient symétrique et sa demi-largeur est beaucoup plus faible.

Ces phénomènes observés à partir du modèle numérique doivent se rencontrer dans la réalité expérimentale lorsque le facteur a est suffisamment important. C'est le cas de HCl qui présente à l'état gazeux une raie Raman isotrope de largeur importante et fortement dissymétrique, et en solution dans un solvant peu perturbateur une raie de largeur sensiblement plus faible et beaucoup plus symétrique [91 - 92]. La simulation numérique correspondant au cas de cette molécule n'a cependant pas été effectuée dans le cadre de ce travail mais pourrait sans difficulté être entreprise ultérieurement. Dans le cas où a est important c'est-à-dire que ce couplage J_{\perp} est déterminant, il faut cependant remarquer que la valeur moyenne du produit $\langle G_{1R_j} \cdot G_{VC_j} \rangle$ diffère sensiblement du produit des moyennes comme le montrent les résultats numériques obtenus pour le cas précédemment étudié et représenté figure 40. Dans ces conditions, les fonctions de corrélation orientationnelles ne peuvent être déterminées expérimentalement et l'interprétation des spectres doit être faite directement sur les fonctions $G_{VC}(t)$ et $\langle G_{1R_j} \cdot G_{VC_j} \rangle$ ou $\langle G_{2R_j} \cdot G_{VC_j} \rangle$.



- Fig:40 -

Etude du couplage J sur les fonctions de corrélation totales
 paramètres : - pour la rotation $\bar{\tau} = 5\tau_M = 5 \times 0.376$ ps

$$e = 0$$

Modèle J de GORDON

$$A = 0.05 \text{ (CH}_3\text{I)}$$

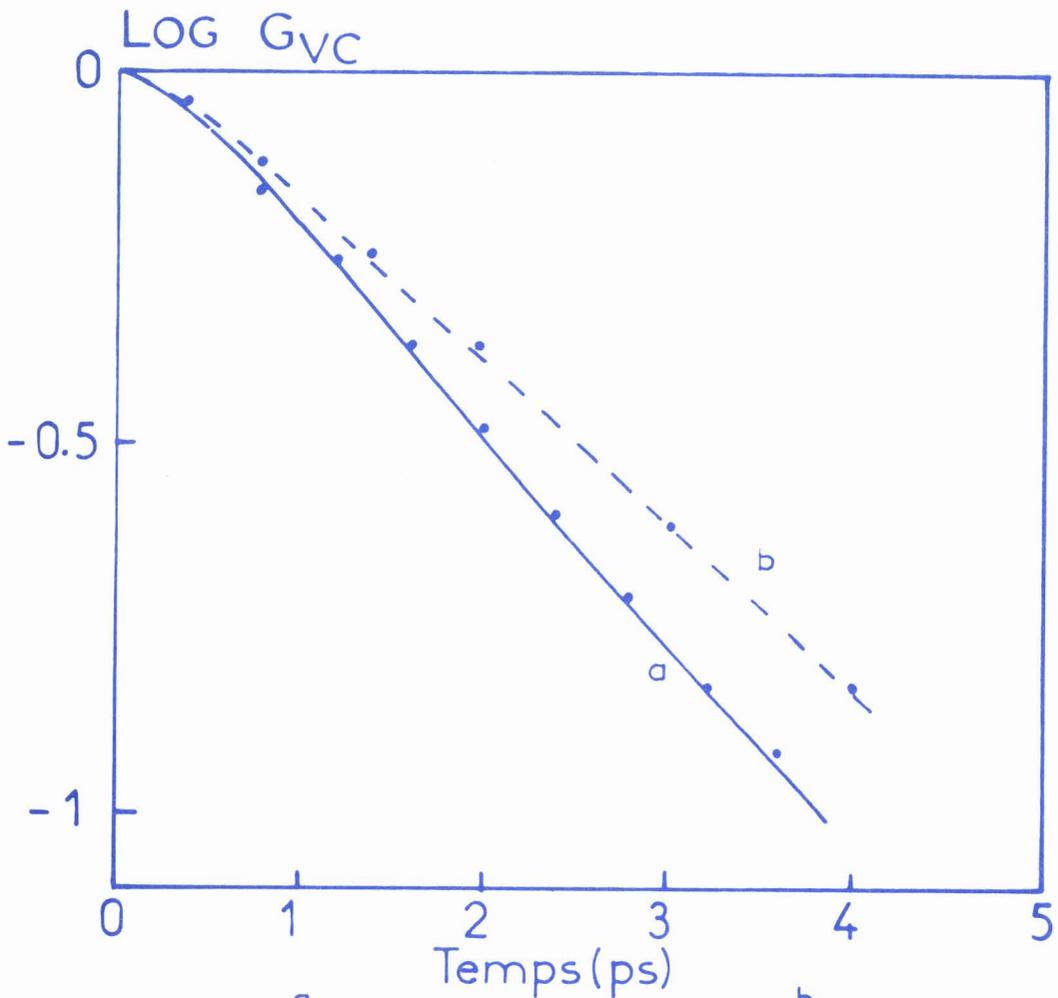
- pour la vibration $\overline{\Delta\phi} = 0$

$$k = 0$$

$$\overline{\Delta\omega_2} = a \langle J_{\perp}^2 \rangle = 3 \text{ cm}^{-1}$$



Il est intéressant maintenant d'essayer d'appliquer cette étude du couplage J_{\perp} aux molécules étudiées dans ce travail. Le problème est alors de calculer théoriquement le paramètre a dans le cas d'une toupie symétrique. Pour une molécule diatomique et un vibreur harmonique ce paramètre s'exprime par la relation IV-8, où ω_0 est ici égal à ω_1 . Cette relation n'est pas forcément valable



Paramètres pour la rotation
 $A = 0.05$
 Modèle J_P DIRAC
 $\gamma = 0.8$ $e = 0.2$
 paramètres pour la vibration
 $\Delta \phi = 0.22$, $k = 1.5$
 $a \langle J_{\perp}^2 \rangle = 0.6 \text{ cm}^{-1}$

Paramètres pour la rotation
 $A = 0.05$
 Modèle J_P DIRAC
 $\gamma = 0.8$ $e = 0.2$
 paramètres pour la vibration
 $\Delta \phi = 0.22$, $k = 1.5$
 $a \langle J_{\perp}^2 \rangle = 0.$

- Fig: 41 -

pour une molécule toupie symétrique mais nous l'avons néanmoins utilisée afin d'aboutir à une première évaluation de l'influence du couplage J_{\perp} pour les molécules étudiées dans ce travail. Nous avons choisi le cas de CH_3I en solution dans l'hexane : le paramètre a est alors tel que le déplacement de fréquence pour la molécule moyenne ($J_{\perp} = \langle J_{\perp} \rangle$) est de 0.6 cm^{-1} . Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 41. On voit que l'effet du couplage J_{\perp} n'est pas complètement négligeable et il devrait être pris en compte dans une étude plus complète. L'utilisation, dans ce but, des méthodes de simulation numérique mises au point au cours de ce travail devrait donc s'avérer bénéfique.

|| CONCLUSION ||

Au terme de ce travail on peut tenter de dresser un premier bilan. De façon générale, grâce au développement des techniques Raman réalisées dans notre laboratoire et aux travaux théoriques effectués depuis quelques années en particulier par l'équipe de S. BRATOS, il apparaît désormais possible, d'obtenir à partir des spectres de diffusion Raman des informations intéressantes sur les mouvements vibrationnels et orientationnels en phase liquide. C'est ainsi que nous avons pu entreprendre dès 1970 l'étude de la dynamique de quelques molécules toupies symétriques en utilisant la diffusion Raman. Si les informations obtenues se sont avérées suffisamment précises pour être exploitées quantitativement il apparaît cependant nécessaire :

- de disposer d'installations techniques spécialement conçues pour l'obtention la plus précise possible des spectres polarisés et dépolarisés

- de choisir convenablement les molécules et les solutions à étudier

Si la première condition devient et deviendra (on peut l'espérer) de plus en plus facile à réaliser au fur et à mesure du développement des techniques, le choix des molécules permettant des exploitations quantitatives simples apparaît difficile et finalement très limité. En particulier, dès que l'on travaille sur des structures polyatomiques il est rarement possible d'observer, dans un intervalle de fréquences suffisant, la diffusion qui résulte d'une seule transition vibrationnelle et ce facteur nous paraît être la limitation la plus sérieuse de la méthode. Dans ce type d'étude, la "molécule idéale" existe ra-

rement et c'est ainsi qu'au cours de ce travail afin de diminuer l'influence de la bande chaude, nous avons dû nous limiter à l'observation du côté "hautes-fréquences" des profils spectraux et admettre que les profils observés étaient symétriques.

Malgré cette importante restriction, l'étude expérimentale effectuée nous a cependant permis d'obtenir des informations qui nous semblent intéressantes tant sur le plan de la dynamique orientationnelle que vibrationnelle.

D'un point de vue des mouvements de réorientation, les résultats expérimentaux ont permis d'acquérir les fonctions $G_{2R}(t)$ c'est-à-dire les seconds harmoniques sphériques qui caractérisent la relaxation de l'orientation de l'axe de symétrie moléculaire. C'est ainsi qu'en collaboration avec R. FAUQUEMBERGUE ont pu être effectuées les premières comparaisons quantitatives des informations apportées à la fois par les spectres de diffusion Raman, par les spectres d'absorption dipolaire et par ceux obtenus en spectroscopie Infra-rouge. L'interprétation des résultats acquis a été effectuée à partir d'un modèle simple de simulation numérique.

Si l'on s'intéresse à présent aux mouvements vibrationnels, les résultats obtenus ont permis tout d'abord de mettre en évidence des phénomènes encore peu connus tel que l'augmentation de la largeur des raies de vibration isotropes lorsque la température diminue. Négligeant la relaxation de l'énergie vibrationnelle, nous avons alors, par un procédé simple d'acquisition expérimentale (détermination du moment d'ordre deux et

de la limite asymptotique du temps de corrélation vibrationnel τ_{LT}), déterminé facilement les deux grandeurs essentielles Ω_V et τ_Ω caractérisant respectivement la distribution des fréquences de transition et leurs fluctuations temporelles. Les résultats obtenus sur l'ensemble des cas expérimentaux nous ont permis d'aboutir à un certain nombre de constatations intéressantes :

- on se trouve toujours dans un cas intermédiaire entre ce qui est appelé la modulation lente ($\Omega_V \tau_\Omega \gg 1$) et la modulation rapide ($\Omega_V \tau_\Omega \ll 1$)

- les temps de corrélation obtenus ne dépassent pas quelques dixièmes de picoseconde et les durées des perturbations sont donc relativement courtes.

- les évolutions de Ω_V en fonction du solvant et de la température sont assez voisines de celles qui caractérisent le déplacement de la fréquence moyenne de transition $\nu_g - \nu_l$ (résultant du passage de la phase gazeuse à la phase liquide)

Puis, dans le cas le plus fréquemment observé de la modulation rapide il nous a été possible de trouver une expression analytique simple du spectre de diffusion isotrope $I_{iso}(\omega)$ et de la fonction de corrélation $G_{VC}(t)$ expressions qui ont été reprises depuis lors par d'autres auteurs.

Ces différentes considérations nous ont ensuite permis d'introduire un modèle très simple (sans doute trop !) dans lequel les interactions qui perturbent la fréquence de transition vibrationnelle sont de courte durée. Un tel modèle a été suggéré par LAUBEREAU ; nous l'avons développé et étendu au cas

où le processus déterminant les interactions successives n'est pas Markovien. L'accord assez satisfaisant obtenu avec l'expérience a montré que, malgré sa simplicité, ce modèle peut constituer une approche intéressante. Il nous est donc paru judicieux de poursuivre et de prolonger cette démarche en essayant d'aboutir à un modèle plus général permettant de décrire simultanément la dynamique orientationnelle et vibrationnelle. C'était sans doute dans le cadre de ce travail un objectif un peu trop ambitieux et nous n'avons pu le mener à bien qu'au prix d'hypothèses très simplificatrices. Nous avons utilisé dans ce but le procédé de simulation numérique mis au point par R. FAUQUEMBERGUE et basé nos interprétations et les comparaisons théorie-expérience non seulement sur les informations d'ordre vibrationnel (fonction de corrélation G_{VC} et déplacement de fréquence $\nu_g - \nu_l$) mais aussi sur les résultats orientationnels (premier et second harmoniques sphériques de $\vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t)$). L'un des avantages de ce procédé est de pouvoir facilement étudier les interactions vibration-rotation et de permettre ainsi l'interprétation des résultats expérimentaux dans les cas où ce couplage est trop important pour permettre l'obtention directe des fonctions orientationnelles. C'est ainsi que nous avons pu mettre en évidence la possibilité d'un couplage rotation-vibration dû au fait que les mêmes interactions perturbent simultanément la vibration et la rotation. Nous avons par ailleurs montré qu'un tel procédé était particulièrement adapté à la simulation du couplage J introduit par S. BRATOS.

Au terme d'un travail de recherche, il est toujours intéressant et important d'étudier dans quel sens il peut être poursuivi et complété. On peut tout d'abord remarquer que la méthode de simulation numérique étudiée n'a sans doute pas été suffisamment exploitée. Les hypothèses et modèles utilisés sont certainement trop simples et rien ne s'oppose à l'introduction de modèles plus élaborés. Par ailleurs, leur application à un nombre plus grand de cas expérimentaux (autres molécules, autres méthodes spectroscopiques) est certainement nécessaire pour aboutir à des conclusions plus définitives.

De façon plus prospective, deux grandes directions se présentent. La première concerne l'amélioration des techniques expérimentales d'acquisition des données. L'obtention de spectres suffisamment précis pour être interprétés complètement de façon quantitative est actuellement très difficile. Un effort considérable s'impose donc pour trouver les techniques les plus adaptées au problème posé. On peut en priorité, s'efforcer de rechercher les procédés permettant d'optimiser simultanément le rapport signal sur bruit et la fonction d'appareil ainsi que ceux qui donneront la possibilité d'extraire dans le spectre de diffusion d'une solution la contribution résultant de la présence du soluté. La seconde direction plus expérimentale et théorique concerne l'extension de ce type de travail à l'étude des mouvements moléculaires des toupies assymétriques et à d'autres méthodes telles que les techniques picosecondes qui, au fur et à mesure du développement des appareillages, deviendront de plus en plus précises et fructueuses.

|| BIBLIOGRAPHIE ||

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - Molecular motions in liquids, J. LASCOMBE (Edit.), D. REIDEL Publ. Dordrecht (1974).
- 2 - B. J. BARTOLI and T.A. LITOVITZ, J. Chem. Phys. 56, 413, (1972).
- 3 - Y. LEROY, E. CONSTANT, C.R. Acad. Sci. Paris, série B, T. 262, 1391, (1966).
- 4 - Y. LEROY, E. CONSTANT, C. ABBAR, P. DESPLANQUES, Adv. in Mol. Relax. Proc. 1, 273, 1967-1968.
- 5 - H.D. DARDY, V. VOLTERRA and T.A. LITOVITZ, J. Chem. Phys. 59, 4491, (1973).
- 6 - Y. GUISSANI, S. BRATOS, J.C. LEICKNAM, C.R. Acad. Sc. Paris 269, 137, (1967).
- 7 - S. BRATOS, J. RIOS, C.R. Acad. Sc. Paris 269, 90, (1969)
- 8 - S. BRATOS, J. RIOS, Y. GUISSANI, J. Chem. Phys. 52, 439, (1970)
- 9 - S. BRATOS, E. MARECHAL, Phys. Rev. A, 4, 1078, (1971)
- 10 - M. CONSTANT, D.E.A., Lille 1970
- 11 - M. CONSTANT, Thèse de 3ème cycle, Univ. Lille 1 (1972)
- 12 - M. CONSTANT, M. DELHAYE, et R. FAUQUEMBERGUE, C.R. Acad. Sci. Paris, série B, T. 271, 1177, (1970).

- 13 - M. CONSTANT, R. FAUQUEMBERGUE, C.R. Acad. Sci. Paris, Série B,
T. 272, 1293, (1971).
- 14 - M. CONSTANT et R. FAUQUEMBERGUE, Adv. Raman Spec. 1, 413, (1972),
Heyden & Son Ltd - London
- 15 - M. CONSTANT et R. FAUQUEMBERGUE, J. Chem. Phys. 58, 4031, (1973)
- 16 - M. CONSTANT, R. FAUQUEMBERGUE, P. DESCHEERDER, J. Chem. Phys. 64,
667, (1976).
- 17 - R. FAUQUEMBERGUE, P. DESCHEERDER et M. CONSTANT, Journal de
Physique, 38, 707, (1977)
- 18 - R. FAUQUEMBERGUE, thèse de Doctorat d'Etat, Université de Lille I,
Juillet 1977.
- 19 - M. CONSTANT et R. FAUQUEMBERGUE, J. Chem. Phys. 58, 4030, (1973)
- 20 - J. E. GRIFFITHS, "Vibrational Spectra and Structure" vol. 6,
J.R. DURIG (Edit.) Elsevier Pub. Sci. Cie Amsterdam (1977),
pp 273-375
- 21 - R.G. GORDON J. Chem. Phys. 42, 3658, (1965)
- 22 - R. G. GORDON, Adv. Magn. Resonance 3, 1, (1968)
- 23 - G. PLACZEK, Z. Physik 70, 84, (1931)
- 24 - G. PLACZEK Handbuck der Radiologie Chapitre 2, 205, Akad.
Verlagsges Leipzig (1934)

- 25 - E. MARECHAL, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (Juin 1971)
- 26 - R. G. GORDON, J. Chem. Phys. 43, 1307, (1965)
- 27 - F. J. BARTOLI and T.A. LITOVITZ, J. Chem. Phys. 56, 404, (1972)
- 28 - P.C.M. VAN WOERKOM, J. DE BLEYSER and J.C. LEYTE, Chem. Phys. Letters 20, 592, (1973)
- 29 - P.C.M. VAN WOERKOM, J. DE BLEYSER, M. DE SWART, P.M.J. BURGERS and J.C. LEYTE, Berichte Bunsenges. 1303, (1974)
- 30 - P.C.M. VAN WOERKOM, J. DE BLEYSER, M. DE SWART and J.C. LEYTE, Chem. Phys. 4, 236, (1974)
- 31 - W.G. ROTHSCHILD, G. J. ROSASCO, R.C. LIVINGSTON, J. Chem. Phys. 62, 1253, (1975)
- 32 - J. SCHROEDER, V.H. SCHIEMANN, P.T. SHARKO and J. JONAS, J. Chem. Phys. 66, 3215, (1977)
- 33 - G. DÖGE, R. ARNDT and A. KHUEN, Chem. Phys. 21, 53, (1977)
- 34 - L.A. NAFIE and W.L. PETICOLAS, J. Chem. Phys. 57, 3145, (1972)
- 35 - J.C. LEICKNAM, thèse de Doctorat d'Etat (à paraître).
- 36 - P. DESPLANQUES, thèse de Doctorat d'Etat, Université de Lille I, Juin 1974.
- 37 - F. WALLART, thèse de Doctorat d'Etat, Université de Lille I, décembre 1970

- 38 - F. WALLART - Application de l'accumulation de données à cycles courts à la spectrométrie Raman. Conférences à l'Université des Sciences de Moscou 30 juin - 12 juillet 1971.
- 39 - M. DELHAYE, thèse de Doctorat d'Etat, Université de Lille juin 1960
- 40 - M. DELHAYE, Appl. Opt., 7, 2195, (1968)
- 41 - M. BRIDOUX, et M. DELHAYE, Nouv. Rev. d'optique appliquée 1 (1), 23, (1970).
- 42 - R. OUILLOU, thèse de 3ème cycle, Paris (1972)
- 43 - G.F. BAILEY and J.R. SCHERER, Spect. letters, 2, 261, (1969)
- 44 - W.R. HESS, H. HACKER, H.W. SCHROTTER, and J. BRANDMULLER, Z. Angew. Phys. 27, 233, (1969)
- 45 - C.D. ALLEMAND, Appl. Spect. 24, (3), 348, (1970).
- 46 - T.C. DAMEN, S.P.S. PORTO and T. BELL, Phys. Rev. 142, 570, (1966).
- 47 - E.B. WILSON, J.C. DECIUS, and P. CROSS, Molecular Vibrations, Mc Graw-Hill Book Co, New York (1955).
- 48 - S.P.S. PORTO, J. Opt. Soc. Am. 56, 1585, (1966).
- 49 - H.H. CLAASSEN, H. SELIG and J. SCHAMIR, Appl. Spect. 23, 8, (1969)

- 50 - R.C. HAWES, H.J. SLOANE and J.S. HABER, 9th European Congress on molecular Spectroscopy, Madrid, september 1967
- 51 - W. PROFFIT and S.P.S. PORTO, J. Opt. Soc. Amer., 63, (1),77, (1973)
- 52 - N. J. BRIDGE and A.D. BUCKINGHAM, Proc. Roy. Soc., 295 A, 334, (1966)
- 53 - J.R. SCHERER and G.F. BAILEY, Appl. Spect. 24 (2), 259, (1970)
- 54 - A.V. RAKOV, Opt. Spectros. 7, 128 (1959) ; Proc. P.N. Phys. Inst. 27, 111, (1965).
- 55 - C. BROT, "Molecular Motions in liquids", J. LASCOMBE (Edit.), D. REIDEL, Publ. Co., Dordrecht (1974) p. 107 et références citées.
- 56 - P.S. HUBBARD, Phys. Rev. 131, 1155, (1963).
- 57 - S.F. FISCHER and A. LAUBEREAU, Chem. Phys. Lett., 35 , 6, (1975)
- 58 - D.J. DIESTLER and R. WILSON, J. Chem. Phys. 62, 1572, (1975).
- 59 - D.J. DIESTLER, Chem. Phys. 7, 349 (1975).
- 60 - J.P. RIEHL and D.J. DIESTLER, J. Chem. Phys., 64 , 2593, (1976).
- 61 - D.J. DIESTLER, Chem. Phys. Lett., 39, 39, (1976).
- 62 - D.J. DIESTLER, Mol. Phys. 32, 1091, (1976).

- 63 - D.J. DIESTLER and J. MANZ, Mol. Phys. 33, 227, (1977).
- 64 - D.W. OXTOBY and S.A. RICE, Chem. Phys. Lett., 42, 1, (1976).
- 65 - P.A. MADDEN and R.M. LYNDEN-BELL, Chem. Phys. Lett. 38, 163, (1976).
- 66 - D.C. KNAUSS and R. WILSON, Chem. Phys., 19, 341, (1977)
- 67 - R.M. LYNDEN-BELL, Mol. Phys. 33, 907, (1977)
- 68 - D. VON DER LINDE, A. LAUBEREAU and W. KAISER, Phys. Rev. Lett, 26,
954, (1971).
- 69 - A. LAUBEREAU, D. VON DER LINDE and W. KAISER, Phys. Rev. Lett, 28,
1162, (1972).
- 70 - A. LAUBEREAU, L. KIRSCHNER and W. KAISER, Opt. Comm., 9, 182,
(1973)
- 71 - A. LAUBEREAU, Chem. Phys. Lett., 27, 600, (1974).
- 72 - A. LAUBEREAU, G. WOCHNER and W. KAISER, Opt. Comm., 17, 91, (1976).
- 73 - A. LAUBEREAU, G. WOCHNER and W. KAISER, Phys. Rev A, 13, 2212,
(1976)
- 74 - R.R. ALFANO and S.L. SHAPIRO, Phys. Rev. Lett., 29, 1655, (1972).

- 75 - J.E. GRIFFITHS, M. CLERC and P.M. RENTZEPIS, J. Chem. Phys. 60, 3824, (1974)
- 76 - F.G. BAGLIN, R.B. THOMAS, and G.N. FICKES, J. Chem. Phys. 60, 2475, (1974).
- 77 - W.F. CALAWAY and G.E. EWING, Chem. Phys. Lett., 30, 485, (1975)
- 78 - W.F. CALAWAY and G.E. EWING, J. Chem. Phys., 63, 2842, (1975)
- 79 - S. BRATOS and J.P. CHESTIER, Phys. Rev. A 9 , 2136, (1974)
- 80 - R. ZWANZIG, J. Chem. Phys. 33, 1338, (1960)
- 81 - C.H. WANG, Mol. Phys. 33, 207, (1977).
- 82 - R. LEVANT, Mol. Phys. 34, 629, (1977).
- 83 - G. DÖGE, Z. NATURFORSCH., 28 a, 919, (1973)
- 84 - W.G. ROTHSCHILD, J. Chem. Phys. 65, 455, (1976)
- 85 - W.G. ROTHSCHILD, J. Chem. Phys. 65, 2958, (1976)
- 86 - J. SCHROEDER, V.H. SCHIEMANN and J. JONAS., Mol. Phys. 34, 1501, (1977)
- 87 - R. KUBO. Fluctuations, Relaxation and Resonance in magnetic systems. Ter Haar Ed. (Oliver and Boyd 1961) p. 23.

- 88 - R. KUBO, J. Phys. Soc. Japan 12, 570, (1958)
- 89 - A.D. BUCKINGHAM, Proc. Roy. Soc., A 248, 169, (1958)
- 90 - A.D. BUCKINGHAM, Trans. Faraday Soc., 56, 753, (1960)
- 91 - M. PERROT, thèse de Doctorat d'Etat, Bordeaux, (1973)
- 92 - M. PERROT et J. LASCOMBE, J. Chem. Phys. 70, 5, (1973)
- 93 - G. DÖGE, Z. NATURFORSCH. 23 a, 1405, (1968)
- 94 - G. DÖGE, "Molecular Motions in Liquids", J. LASCOMBE, (Edit),
D. REIDEL, Publ. Co., Dordrecht, 1974, p. 225
- 95 - R.G. GORDON, J. Chem. Phys., 44, 1830, (1966).

