Nº d'ordre: 320

50376 1983 113

THESE

50376 1983 113

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR - INGENIEUR

(Spectrochimie)

par

Jean Pascat LOUNDOU

Analyse des profils Raman des vibrations de valence VOH et VOD du glycérol liquide sous-refroidi et vitreux

Soutenue le 23 Juin 1983 devant la Commission d'Examen

Président

M. G. TURRELL

Rapporteur

MIe M. HARRAND

Examinateurs

M. B. ANCIAN

M. J. TOURNIER LA RAVOIRE

M.JL. BEAUDOIN

A mon père et à ma mère.

A Catherine, à mes frères et à mes soeurs.

DOYENS HONORAIRES DE l'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

Μ.	DURCHON Maurice	Biologie expérimentale
Μ.	GABILLARD Robert	Electronique
Μ.	HEUBEL Joseph	Chimie minérale
Μ.	MONTREUIL Jean	Biochimie
Μ.	PARREAU Michel	Analyse
Μ.	TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
Μ.	VIVIER Emile	Biologie cellulaire
Μ.	WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

Μ.	BACCHUS Pierre	Astronomie
Μ.	BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
Μ.	BIAYS Pierre	Géographie
Μ.	BILLARD Jean	Physique du solide
Μ.	BOILLY Bénoni	Biologie
Μ.	BONNOT Ernest	Biologie végétale

BOUGHON Pierre Algèbre Μ. BOURIQUET Robert Biologie végétale Μ. CELET Paul Géologie générale CHAMLEY Hervé Géotechnique Μ. COEURE Gérard Analyse CONSTANT Eugène Electronique Μ. Informatique CORDONNIER Vincent Μ. Gestion des entreprises DEBOURSE Jean Pierre Μ. DELATTRE Charles Géologie générale Μ. ESCAIG Bertrand Physique du solide FAURE Robert Mécanique Μ. Métallurgie FOCT Jacques Μ. Physique du solide FOURET René Μ. Sciences économiques Μ. GRANELLE Jean Jacques Algèbre Μ. GRUSON Laurent Microbiologie Μ. GUILLAUME Jean HECTOR Joseph Géométrie Μ. Chimie organique LABLACHE COMBIER Alain Μ. Biologie végétale LACOSTE Louis Μ. LAVEINE Jean Pierre Paléontologie Géométrie LEHMANN Daniel Μ. Physique atomique et moléculaire Mme LENOBLE Jacqueline Chimie organique biologique M. LHOMME Jean Sociologie Μ. LOMBARD Jacques Chimie physique LOUCHEUX Claude Μ. Chimie physique Μ. LUCQUIN Michel Sciences économiques Μ. MAILLET Pierre PAQUET Jacques Géologie générale Μ. Analyse numérique Μ. POUZET Pierre Minéralogie PROUVOST Jean Electronique Μ. SALMER Georges Electrotechnique Μ. SEGUIER Guy STANKIEWICZ François Sciences économiques

PROFESSEURS - 2ème CLASSE

TILLIEU Jacques

ZEYTOUNIAN Radyadour

VIDAL Pierre

Μ.

Μ.

Physique théorique

Automatique

Mécanique

Μ. AL FAKIR Sabah Algèbre ALLAMANDO Etienne Electronique et électrotechnique Μ. Spectrochimie ANCIAN Bernard Μ. Analyse M. ANTOINE Philippe Biologie animale BART André Mme BATTIAU Yvonne Géographie Mécanique BEGUIN Paul Physique atomique et moléculaire BELLET Jean Μ. Analyse BERZIN Robert Μ. Alaèbre BKOUCHE Rudolphe Biologie végétale BODARD Marcel Chimie minérale BOIVIN Jean Claude Μ. Catalyse BONNELLE Jean Pierre Μ. Probabilités BOSCQ Denis Μ. BOUQUELET Stéphane BRASSELET Jean Paul Biochimie structurale Μ. Géométrie et topologie Μ. Μ. BREZINSKI Claude Analyse numérique BRIDOUX Michel Chimie physique Μ.

BRUYELLE Pierre Géographie M. CAPURON Alfred Biologie animale Informatique M. CARREZ Christian M. CHAPOTON Alain Electronique M. COQUERY Jean Marie Psychophysiologie Mme CORSIN Paule Paléontologie M. CORTOIS Jean Physique nucléaire et corpusculaire M. COUTURIER Daniel Chimie organique M. CRAMPON Norbert Hydrogéologie et environnement M. CROSNIER Yves Electronique Géographie MIIe DACHARRY Monique Informatique M. DAUCHET Max Géologie appliquée M. DEBRABANT Pierre M. DEGAUQUE Pierre Electronique M. DELORME Pierre Physiologie animale Sociologie M. DEMUNTER Paul Informatique M. DENEL Jacques M. DE PARIS Jean Claude Analyse Μ. DEPREZ Gilbert Physique du solide et cristallographie DERIEUX Jean Claude Microbiologie Spectroscopie de la réactivité chimique MITE DESSAUX Odile Chimie minérale M. DEVRAINNE Pierre M. DHAINAUT André Biologie animale Mme DHAINAUT Nicole Biologie animale Sciences économiques M. DORMARD Serge Physique du solide M. DOUKHAN Jean Claude M. DUBOIS Henri Spectroscopie hertzienne M. DUBRULLE Alain Spectroscopie hertzienne Spectrométrie des solides M. DUBUS Jean Paul M. DYMENT Arthur Mécanique Mme EVRARD Micheline Chimie appliquée M. FONTAINE Hubert Dynamique des cristaux Electronique, électrotechnique, automatique M. FONTAINE Jacques Biochimie structurale M. FOURNET Bernard M. FRONTIER Serge Ecologie numérique Géographie urbaine, industrielle et démographie M. GAMBLIN André M. GERVAIS Michel Gestion Physique moléculaire et rayonnements atmosphé-M. GLORIEUX Pierre riques GOBLOT Rémi Algèbre M. GOSSELIN Gabriel Sociologie GOUDMAND Pierre Chimie Physique Μ. M. GREMY Jean Paul Sociologie M. GREVET Patrick Sciences économiques Μ. Physiologie animale GUILBAULT Pierre HENRY Jean Pierre Génie mécanique Physique spatiale Μ. HERMAN Maurice Physique atomique et moléculaire M. HOUDART René M. JACOB Gérard Informatique M. JACOB Pierre Probabilités et statistiques JACQUILLAT Bertrand Gestion Spectroscopie hertzienne JOURNEL Gérard KREMBEL Jean Biochimie Μ. LAURENT François Automatique Mme LECLERCQ Ginette Catalyse Pétrologie LEFEVRE Christian

Algèbre

Algèbre

.../...

MIIe LEGRAND Denise

MITE LEGRAND Solange

Mme LEHMANN Josiane Analyse LEMAIRE Jean Spectroscopie hertzienne LENTACKER Firmin Géographie LEROY Jean Marie Chimie appliquée LEROY Yves Electronique, électrotechnique, automatique LESENNE Jacques Electrotechnique LEVASSEUR Michel Sciences économiques LHENAFF René Μ. Géographie LOCQUENEUX Robert Physique théorique Μ. LOSFELD Joseph Informatique LOUAGE Francis Μ. Electronique M. MACKE Bruno Physique moléculaire et rayonnements atmosphé-M. MAHIEU Jean Marie Physique atomique et moléculaire. riques M. MAIZIERES Christian Automatique Probabilités MIIe MARQUET Simone M. MESMACQUE Gérard Génie mécanique M. MESSELYN Jean Physique atomique et moléculaire M. MESSERLIN Patrick Sciences économiques M. MIGNOT Fulbert Analyse numérique M. MONTEL Marc Physique du solide M. MONTUELLE Bernard Biologie et biochimie appliquées Mme N'GUYEN VAN CHI Régine Géographie M. NICOLE Jacques Chimie analytique M. NOTELET Francis Electronique, électrotechnique, automatique M. PARSY Fernand Mécanique MILE PAUPARDIN Colette Biologie physiologie végétales M. PECQUE Marcel Chimie organique M. PERROT Pierre Chimie appliquée M. PERTUZON Emile Physiologie animale M. PETIT Francis Chimie organique, minérale et analytique M. PONSOLLE Louis Chimie physique M. PORCHET Maurice Biologie animale M. POVY Lucien Automatique RACZY Ladislas Electronique RAOULT Jean François Géologie structurale Biologie animale M. RICHARD Alain Physique des polymères M. RIETSCH François M. ROGALSKI Marc Analyse M. ROUSSEAU Jean Paul Physiologie animale ROY Jean Claude Psychophysiologie Géométrie Mme SCHWARZBACH Yvette M. SCHAMPS Joël Spectroscopie moléculaire M. SIMON Michel Sociologie M. SLIWA Henri Chimie organique M. SOMME Jean Géographie MIle SPIK Geneviève Biochimie M. STERBOUL François Informatique TAILLIEZ Roger Génie alimentaire M. THERY Pierre Electronique, électrotechnique, automatique TOULOTTE Jean Marc Automatique Spectrochimie Infrarouge et Raman TURREL Georges Chimie minérale VANDORPE Bernard VAST Pierre Chimie inorganique M. VERBERT André Biochimie Génétique M. VERNET Philippe VILETTE Michel Résistance des matériaux WALLART Francis Μ. Spectrochimie Infrarouge et Raman

Chimie inorganique

WARTEL Michel

Μ.

.../...

M. WATERLOT Michel

M. WERNER Georges
M. WOSNIAK Michel

Mme ZINN JUSTIN Nicole

Géologie générale Informatique fondamentale appliquée Hydrométallurgie Algèbre

Mes remerciements iront d'abord à J.L. BEAUDOIN, Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de REIMS, qui a suivi d'un bout à l'autre l'évolution de ce travail et dont la patience, la gentillesse et les conseils avisés ont permis la rédaction de ce mémoire.

Mademoiselle M. HARRAND, Professeur à l'Université de REIMS, s'est intéressée dès l'origine à ce travail : son attention inlassable, notamment lors de la rédaction de ce manuscrit, appelle ma reconnaissance que je lui exprime ici.

Le Professeur G. TURELL, de l'Université de LILLE I, me fait un grand honneur en présidant le Jury. Je lui exprime toute ma gratitude.

Le Professeur M. BRIDOUX, de l'Université de LILLE I, a bien voulu s'intéresser à ce travail et permettre ainsi sa conclusion pratique : je lui en suis très reconnaissant.

Monsieur B. ANCIAN, Professeur à l'Ecole Nationale supérieure de Chimie de LILLE me fait un grand honneur en participant au Jury : je l'en remercie vivement.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur J. TOURNIER LA RAVOIRE qui a bien voulu me donner la caution scientifique que lui confère sa longue expérience de Directeur de l'Usine B.S.N. Emballage de REIMS.

Je suis heureux d'exprimer toute ma reconnaissance à Messieurs B. BURLET et M. REGALIA, techniciens du Laboratoire de Recherches Optiques de la Faculté des Sciences de Reims, ainsi qu'à Monsieur M. MERIENNE, Ingénieur électronicien de ce Laboratoire, qui a conçu et réalisé les appareils électroniques avec lesquels j'ai travaillé.

La réalisation de ce volume est due aux talents conjugués de F. CHARTON, S. COLLET et F. RAIMOND que je remercie vivement.

Je ne saurai terminer ce paragraphe sans avoir une pensée particulière pour le Professeur L. BERNARD, Directeur du Laboratoire de Recherches Optiques de l'Université de REIMS qui, après m'avoir accueilli, a su palier, grâce à sa gentillesse, aux difficultés matérielles survenues pendant toute la durée de ce travail.

RESUME

Les spectres des vibrations de valence v_{0H} et v_{0D} du glycérol liquide et vitreux ont été enregistrés sur une large plage de température (110K — 350K) pour v_{0H} ; 130K — 340K pour v_{0D} ; 150K — 290K pour la dilution isotopique (10% (0H) $_3$ dans (0D) $_3$)). Les spectres du verre ont été obtenus grâce à une procédure originale de conditionnement.

La comparaison de nos résultats avec ceux obtenus lors de l'étude du cristal permet d'établir que <u>la très grande largeur des bandes</u> du liquide pur, du verre pur et du composé en isolation isotopique est due, pour la plus grande part, au désordre de structure, donc à la distribution des distances intermoléculaires ΔR_{0-0} . <u>La variation des largeurs</u> des bandes du liquide pur et du verre pur est attribuée essentiellement aux interactions anharmoniques type "multiphonons" dues à la partie imaginaire de la self énergie complexe $(\Gamma(q,jj',\omega))$.

De plus, la cause prépondérante de l'évolution des fréquences sommet des bandes v_{OH} et v_{OD} est la variation de volume, donc des distances R_{O-O} et par suite de la force des liaisons intermoléculaires.

Les contradictions, auxquelles se heurtait l'interprétation de la structure des spectres $\nu_{\mbox{OH}}$ des alcools liquides en termes de couplages intermoléculaires, peuvent être levées par la décomposition du spectre isotrope I_{α} en trois bandes L, M et H.

MOTS-CLEFS

Glycérol; liquide sous-refroidi; verre; liaison hydrogène; spectromètrie Raman; largeur bande spectrale.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	4
CHAPITRE I : GENERALITES	7
I-A- PROPRIETES PHYSIQUES DU GLYCEROL	8
I-B- STRUCTURE MOLECULAIRE DU GLYCEROL	8
I-B-1) GLYCEROL GAZEUX	
1-B-2) GLYCEROL LIQUIDE	ġ
I-C- L'ETAT VITREUX, LA TRANSITION LIQUIDE-VERRE	1 (
I-D- LA LIAISON HYDROGENE	13
I-D-1) LIAISON HYDROGENE ET SPECTROSCOPIE	15
I-E- STRUCTURE ET DYNAMIQUE DES LIQUIDES ASSOCIES	16
I-E-1) MODELE DU LIQUIDE QUASI-CRISTALLIN I-E-2) MODES DE PHONONS ET MODES DE CONFIGURATION I-E-3) COUPLAGE INTERMOLECULAIRE DES VIBRATIONS	1 6 1 7
INTRAMOLECULAIRES	18
I-F- ANHARMONICITE DES VIBRATEURS OH ET OD	21
I-F-1) OSCILLATEUR DIATOMIQUE ANHARMONIQUE	22
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET TRAITEMENT DES	
RESULTATS EXPERIMENTAUX	28
II-A- CONDITIONNEMENT DES PRODUITS	29
II-A-1) MONTAGE PORTE ECHANTILLONa) liquideb) verre	29 29 30
II-A-2) MESURE DE LA TEMPERATURE	31
<pre>11-A-3) REGULATION DE TEMPERATURE 11-A-4) PREPARATION DES ECHANTILLONS</pre>	32 32
II-B- TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES	
	32
II-B-1) ENSEMBLE DE DETECTION ANALOGIQUE II-B-2) UTILISATION DE L'ANALYSEUR INTERTECHNIQUE	33
SA 40B	34

II-C- TRAITEMENT DES SPECTRES EXPERIMENTAUX	34
II-C-1) DETERMINATION DE LA LIGNE DE BASE II-C-2) CORRECTION DE LA LOI "en v ⁴ "	34 35
<pre>II-C-3) RECHERCHE DES SOMMETS DES BANDES II-C-4) MESURE DES LARGEURS A MI-HAUTEUR (COMPTEES A</pre>	36
PARTIR DE LA LIGNE DE BASE)	38
II-C-5) CONCLUSION	38
II-D- METHODE DES MOINDRES CARRES	38
II-D-1) DEFINITION	38
II-D-2) ADAPTATION DE LA METHODE	41
CHAPITRE III : VIBRATION DE VALENCE $v_{ extsf{OH}}$ ET $v_{ extsf{OD}}$ DU GLYCEROL LIQUIDE	
ET VITREUX : ETUDE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE	43
III-A- BANDES RAMAN $v_{\mbox{OH}}$ et $v_{\mbox{OD}}$ DU GLYCEROL LIQUIDE ET VITREUX	44
III-A-1) DESCRIPTION DES SPECTRES RAMAN	44
III-A-2) STRUCTURE DES BANDES V _{OH} et V _{OD} DU GLYCEROL LIQUIDE ET VITREUX	47
III-B- DECOMPOSITION DES BANDES I $_{\alpha}$	48
III-B-1) COMMENTAIRES SUR LES METHODES D'AJUSTEMENT	49
a) Test de la méthode	49
b) Choix des pondérations p(x _i)	50
III-B-2) DESCRIPTION DES BANDES L, M et H	50
III-C- CONSTANTES D'ANHARMONICITE DES VIBRATEURS $v_{ m OH}$ et $v_{ m OD}$ DU	
GLYCEROL LIQUIDE ET VITREUX	52
III-D- ATTRIBUTION DES BANDES L, M et H	53
III-D-1) BANDES L et M	53
a) Influence des interactions anharmoniques type	
cristal sur les fréquences	54
b) Constantes de forces principales F et	
d'interaction f	55
III-D-2) BANDE H	56

III-E- LARGEUR DES BANDES $v_{ extsf{OH}}$ et $v_{ extsf{OD}}$ DU GLYCEROL	
LIQUIDE ET VITREUX	57
III-E-1) CAUSES D'ELARGISSEMENT DES BANDES VOH	57
111-E-2) CAS DES BANDES OBTENUES PAR ISOLATION ISOTOPIQUE a) largeur des bandes	59 59
b) Distances intermoléculaires R_{0-0} moyennes et distribution de distances intermoléculaires ΔR_{0-0}	60
III-E-3) LARGEURS DES BANDES DU LIQUIDE PUR	60
a) Influence des interactions type "multiphonons"	61
b) Influence de l'effet dit "de champ cristallin" III-E-4) LARGEURS DES BANDES V _{OH} DU VERRE PUR	61 62
III-E-5) TABLEAU RECAPITULATIF DES CAUSES DE LARGEURS ET DE VARIATION DE LARGEUR DES BANDES VOH	63
III-F- EVOLUTION DES FREQUENCES SOMMET DES BANDES ${ m v}_{ m OH}$ et ${ m v}_{ m OD}$	64
CHAPITRE IV : EXPERIENCES SUPPLEMENTAIRES : ETUDE DE L'EVOLUTION DU VERRE AU COURS DU TEMPS	96
IV-A- ETUDE A TEMPERATURE CONSTANTE	97
IV-B- METHODE DITE DU SAUT DE TEMPERATURE	98
IV-B-1) DESCRIPTION DE LA METHODE IV-B-2) RESULTATS	98 99
III-C- EFFETS DE L'HISTOIRE THERMIQUE	100
III-D- DISCUSSION	103
CONCLUSION	110
BIBLIOGRAPHIE	112

INTRODUCTION

Dans les spectres vibrationnels des alcools, les bandes correspondant aux vibrations de valence ν_{OH} et ν_{OD} sont très fortement affectées par les liaisons hydrogène intermoléculaires. Dans les phases denses notamment, l'aspect de ces bandes dépend énormément du degré d'organisation au sein de la masse du composé. Ces bandes ν_{OH} et ν_{OD} ont donc une structure complexe qui leur donne une très grande largeur (\sim 250cm $^{-1}$ pour la composante anisotrope I_{β}). D'autre part, cette structure est influencée par la température.

Le but de ce travail est d'étudier le comportement de ces bandes en fonction de la température et de les résoudre en composantes simples (symétriques). Pour celà, nous avons tenté de transférer les méthodes appliquées et les résultats obtenus dans le cas de la phase solide cristallisée aux phases plus ou moins désordonnées que sont le liquide sous-refroidi et le verre. Nous exploitons donc le cas particulier du glycérol, polyalcool fortement associé qui présente l'avantage de pouvoir donner les trois phases précédentes sur une très large plage de température; nous disposons en outre d'une analyse complète des spectres Raman des monocristaux orientés du glycérol, analyse menée selon les méthodes rigoureuses applicables aux structures cristallines (J.L. BEAUDOIN, Thèse 1977).

Lors de la vitrification du glycérol qui a lieu vers 185 K, des fractures apparaissent au sein de la masse du verre. Nous avons dû au préalable élaborer un processus expérimental évitant ces fractures afin de pouvoir enregistrer des spectres polarisés d'un échantillon homogène. Nous devions en outre mettre au point des méthodes objectives et stables de traitement informatisé des résultats expérimentaux, à savoir :

- la détermination des lignes de base, niveau zéro de la diffusion Raman;
- la mesure des fréquences sommet et des largeurs à mi-hauteur des bandes ν_{0H} et ν_{0D} dont les massifs sont très étendus ;
- la décomposition de bandes multiples très peu résolues en composantes simples.

Il a aussi été nécessaire d'utiliser diverses techniques d'enregistrement des spectres et d'acquisition de données, afin d'obtenir des résultats plus précis et plus significatifs.

Nous allons expliquer comment nous avons résolu ces différents problèmes techniques; nous exposerons ensuite les résultats expérimentaux et nous en ferons l'analyse en nous appuyant sur l'étude des spectres du glycérol cristallisé et sur les résultats concernant divers alcools simples liquides.

CHAPITRE I

GENERALITES

I-A- PROPRIETES PHYSIQUES DU GLYCEROL¹

Le glycérol pur ou propane-triol (CH₂OH-CHOH-CH₂OH) se présente à température ambiante sous la forme d'un liquide visqueux, à saveur douce et sucrée, incolore et inodore. Il est miscible à l'eau en toutes proportions.

Densité à 20°C : 1,2613

Tension de vapeur : 1mm Hg à 125,5°C

385mm HG à 260,4°C

La tension de vapeur est nulle à 27,85°C et au-dessous.

Point d'ébullition à la pression atmosphérique : 290°C

Viscosité à 25°C : 6,067

Indice de réfraction à 20°C: $n_D = 1,4746$

Le liquide refroidi ne cristallise que dans des conditions très particulières (point de fusion : environ 18°C). Il présente toujours le phénomène de surfusion et tend naturellement à former un verre. Sa viscosité croît rapidement et atteint la valeur 10¹³ caractéristique de l'état vitreux vers 185K (Brittle point).

L'effet de la température sur certaines propriétés du glycérol est montré sur les courbes de la figure I-1.

I-B- STRUCTURE MOLECULAIRE DU GLYCEROL

Les trois rotations isomériques possibles des groupements CH $_2$ OH et CHOH sont notées α , β ou γ selon la convention de BASTIANSEN (1949).

Le glycérol possède donc six conformations de base qui sont représentées sur la figure I-2 (BEN REDJEB SADOK et VVES LOUIS PASCAL, 1973). Ces auteurs donnent aussi pour ces conformations les angles θ_1 et θ_2 où θ_1 représente l'angle entre les demi-plans $C_2C_1O_7$ et $O_4C_2C_1$ alors que θ_2 représente l'angle entre les demi-plans $O_7C_2C_3$ et $C_2C_3O_9$. θ_1 et θ_2 sont pris dans le sens trigonomètrique direct.

¹V.p.ex.TIMMERMANS J., "Physico-Chimical constants of pure organic compounds", (1950).

Dans le cristal, la molécule est de la forme $\alpha\alpha$ Van KONINGSVELD (1970).

I-B-1) GLYCEROL GAZEUX

On doit à BASTIANSEN (1949) l'étude du glycérol gazeux par diffraction des électrons. Il propose pour la molécule les conformations $\alpha\alpha$ et $\alpha\gamma$. La distance 0—0 serait de 2,96Å. MASSON et Col (1972) par l'observation du spectre Raman concluent à deux liaisons hydrogène intramoléculaires.

$$CH_2 - CH - CH_2$$

$$\omega = 3660 \text{ cm}^{-1}$$

I-B-2) GLYCEROL LIQUIDE

Les six conformations possibles du glycérol se retrouvent dans le liquide. En effet, les molécules du liquide peuvent subir des rotations isomériques continuelles, soit autour des liaisons C-C, soit autour des liaisons C-O. $Van\ KONINGSVELD\ (1970)$ qui a mesuré la résonance magnétique des protons pour une solution à 5% de glycérol dans le D_20 propose une composition probable :

αα	2	20%	ββ	2-	6 %
αβ	_	22%	βγ	<u> </u>	16%
αγ	\sim	28%	γγ	2	10%

Il est suivi dans ce sens par BEN REDJEB SADOK et YVES LOUIS PASCAL (1973) qui ont mené une étude théorique du glycérol par la méthode CNDO/2. Ces auteurs ont d'ailleurs aussi essayé de repérer la position des atomes d'hydrogène des groupements hydroxyle à l'aide des angles θ_{12} , θ_{13} , θ_{14} . En résumant leur propos, on peut dire que :

- A chaque conformation de base définie par les angles $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ correspondent des conformations globales faisant intervenir les angles θ_{12}, θ_{13} et θ_{14} .
- Certaines conformations globales sont plus stables que les autres

Les auteurs ont ainsi calculé les pourcentages des différentes conformations globales de la molécule de glycérol par rapport à la conformation globale la plus stable. Cependant, les populations des différentes conformations globales ayant été calculées sans tenir compte des fonctions de partition et de vibration des atomes d'hydrogène, la précision de leurs résultats reste illusoire et seul leurs ordres de grandeur peuvent avoir un sens valable.

On peut tout juste conclure que la molécule ne présente aucune rigidité et qu'un grand nombre de conformations et de mouvements sont possibles.

Notons enfin que MORIAMEZ (1960), qui a effectué des mesures de dispersion diélectrique sur le glycérol, propose une structure à trois dimensions où des chaînes de liaisons hydrogène colinéaires sont reliées entre elles par d'autres liaisons hydrogène dont la durée de vie est moindre. De cette façon, chaque dipôle OH est lié à deux voisins, l'un à l'intérieur de la chaîne, l'autre à l'extérieur. Le degré de polymérisation moyen des essais est 4 à 5 fois plus élevé ($_{\sim}20$) que celui des monoalcools à température ambiante et varie plus faiblement en fonction de la température. Une telle association tri-dimensionnelle se retrouve d'ailleurs bien dans le glycérol cristallisé.

I-C- L'ETAT VITREUX, LA TRANSITION LIQUIDE-VERRE 1

Plusieurs liquides peuvent être maintenus longtemps à des températures très inférieures à leur point de cristallisation sans pour autant cristalliser; le liquide est dit sous-refroidi.

¹ Voir par exemple KAUZMANN (1948) et STEVELS (1962).

Cet état est métastable, c'est-à-dire que de petits changements isothermes de ses variables thermodynamiques provoquent une augmentation de son énergie libre alors que des changements plus importants conduisent à une diminution de son énergie libre. Toutes les transitions possibles vers un état thermodynamiquement stable (ici, le cristal) passent par des états intermédiaires d'énergie libre supérieure à celle de l'état métastable. Ces états intermédiaires sont appelés barrières d'énergie libre.

Dans le cas du liquide sous-refroidi, il existe deux types de barrière d'énergie libre :

- ----lé premier type est lié à la formation de noyaux cristallins car le point de fusion de petits cristaux est plus bas que celui de gros cristaux (TAMMANN et JENCKEL (1930) ont montré que dans le cas du glycérol, le plus grand nombre de centres de cristallisation par centimètre cube se trouvait créé vers -60°C alors que le point de fusion du cristal est d'environ 18°C); ainsi, pour former un noyau cristallin stable il faut d'abord qu'il apparaisse des cristallites d'énergie libre supérieure à celle du liquide;
- le deuxième type de barrière qui rend difficile la croissance des cristaux empêche les mouvements de la molécule qui, pour des températures suffisamment inférieures à celle du point de fusion sont des rotations semblables à l'orientation des dipôles dans un champ électrique.

La transition liquide-verre apparaît donc liée à un phénomène de relaxation dû à la lenteur avec laquelle les molécules peuvent changer leurs positions au-dessous d'une certaine température. Le liquide est alors incapable de modifier de façon appréciable sa structure pendant le temps de mesure de certaines propriétés telle que la chaleur spécifique, la densité ou la compressibilité.

Dans le verre, les barrières d'énergie libre empêchent les changements de position donc certains mouvements des molécules.

A un certain degré de sous-refroidissement (entre 195K et 185K pour le glycérol) on observe une diminution brusque du coefficient de dilatation thermique 1 et de la chaleur spécifique 2 du liquide dont les valeurs deviennent voisines de celles du cristal alors que certaines propriétés physiques (viscosité, temps de relaxation diélectrique...) s'élèvent rapidement.

Si on regarde la figure I-1, on remarque une certaine continuité entre certaines propriétés (V,H) du liquide et du verre : le verre a la structure, l'énergie et le volume d'un liquide alors que ses changements de volume et d'énergie sont comparables à ceux du cristal. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'au-dessous de Tg, température de vitrification, certains degrés de liberté caractéristiques du liquide sont gelés et ne contribuent donc plus à augmenter la chaleur spécifique et le coefficient de dilatation thermique dans le verre. Dans le cas du glycérol, il doit s'agir des réorientations par saut brusque de grande amplitude qui constituent l'essentiel des processus de relaxation dans les liquides.

Du point de vue thermodynamique, la vitrification apparaît donc comme une transition du second ordre. En effet, les quantités du premier ordre (volume V, enthalpie H) sont continues à Tg alors que les quantités du second ordre $(\alpha = \frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial T})_p \text{ et } C_p = \frac{1}{H}(\frac{\partial H}{\partial T})_p)$ montrent une discontinuité à Tg (Figure I-1).

On a vu que la formation du verre est liée à la forte augmentation du temps de relaxation qui ne permet plus son retour à l'équilibre pendant la durée de mesure de certaines de ses propriétés.

¹ Passant de $(4,83 \text{ à } 2,4) \times 10^{-4}$ pour le glycérol

²Passant de 0,456 à 0,25cal/g pour le glycérol.

La valeur de Tg dépend donc de la propriété étudiée. Toutefois, les valeurs trouvées grâce aux mesures de chaleur spécifique et de coefficient de dilatation thermique sont voisines, ce qui suggère que les mouvements moléculaires engagés dans le réajustement de l'énergie du liquide et celui de son volume sont très semblables. Ces mouvements doivent être gelés dans le verre. La forte dépendance du temps de relaxation avec la température doit en outre être responsable du changement brusque de la chaleur spécifique et du coefficient de dilatation thermique au voisinage de Tg (figure I-1-C).

Il existe une relation entre la relaxation diélectrique et la formation du verre. Le processus de relaxation conduisant à la vitrification est dû à des mouvements moléculaires liés à ceux des dipôles lorsqu'ils sautent d'une orientation d'équilibre à une autre sous l'effet de l'agitation thermique.

La viscosité du verre devient très élevée au voisinage de Tg. Le changement de position d'une molécule ne peut donc se faire sans la participation de ses plus proches voisins. Les mouvements moléculaires provoquent donc la rupture locale de la structure du verre, ce qui peut expliquer le fait que la vitrification s'accompagne souvent de l'apparition de fractures au sein de la masse du verre.

Notons enfin que Tg est d'autant plus élevée que la vitesse de refroidissement est grande. Les verres obtenus avec des vitesses différentes ont des densités, des énergies et des entropies différentes.

I-D- LA LIAISON HYDROGENE

L'ouvrage de base sur la liaison hydrogène reste certainement le livre de *PIMENTEL et MAC LELLAN (1960)*. Nous citerons également un important ouvrage collectif (*SCHUSTER*, 1976) ainsi que l'important travail réalisé sur l'eau par *SIVAKUMAR et col (1977,1978*).

**LATIMER et RODEBUSH ont sans doute été les premiers à introduire le concept de la liaison hydrogène en 1920 :

"... a free pair of electrons of one water molecule might be able to exert sufficient force on an hydrogen held by a pair of electrons on another water molecule to bind the two molecules together; ... the hydrogen nucleus held between two octets constitutes a weak "bond"".

L'énergie de cette liaison hydrogène (quelques kilocalories par mole) est intermédiaire entre celle des liaisons chimiques au sens usuel (quelques dizaines de kilocalories par mole) et celle des liaisons type de VAN DER WAALS (quelques dizièmes de kilocalories par mole).

Cette liaison est habituellement représentée de la façon suivante :

- . A est l'atome donneur du proton (acide)
- . B est l'atome receveur du proton (basique)
- . les trois points "···" symbolisent la liaison hydrogène

Les atomes A et B sont le plus souvent 0,N,F,Cl. Ils peuvent aussi être S et C,mais c'est plus rare. Le deutérium a la même comportement que l'hydrogène.

La liaison hydrogène peut être intra-moléculaire et contribue ainsi à stabiliser la conformation (chélates, protéines...). Dans les liquides, les liaisons hydrogène intermoléculaires provoquent l'association des molécules en essaims dont la composition est en évolution permanente. Certaines constantes physiques (point d'ébullition, chaleur de vaporisation et constante diélectrique) ont des valeurs "anormalement" élevées. De plus, il y existe un transfert continuel de protons entre les atomes A et B selon un mécanisme de résonance entre les deux structures :

Ceci permet la deutériation par échange.

Dans certains cristaux, les liaisons hydrogène intermoléculaires ont un rôle essentiel dans la constitution et la cohésion du réseau.

I-D-1) LIAISON HYDROGENE ET SPECTROSCOPIE

Les effets de la liaison hydrogène peuvent être observés en spectroscopie, en particulier sur les vibrations de valence $v_{OH}, v_{NH}...$ La formation de la liaison hydrogène diminue la constante de force principale F_{AH} et produit donc un abaissement important de la fréquence par rapport au cas de la molécule isolée. Le tableau ci-dessous, emprunté à NOVAK (1974) en donne quelques exemples.

Type de liaison	v _{OH} cm−1	R ₀₀ Å	H kcal/mole	Exemples
OH libre (gaz)	√ 3650	_	_	Alcools
OH libre (liquides)	√ 3620	_	_	T-Butanol
liaison hydrogène				
faible	3500-3200	> 2,7	< 5	Eau, alcools
liaison hydrogène				
moyenne	3100-2800	> 2,6	6-8	R-COOH(acides)
liaison hydrogène				
forte	2700- 700	2,6-2,4	> 8	Sels acides

Une étude statistique dans les cristaux montre que dans le domaine des liaisons hydrogène faibles (celles qui nous intéressent), la pente moyenne $\frac{d v_{OH}}{dR_{O}}$ vaut à peu près 1500cm $^{-1}/\mathring{A}$.

La figure III-19 montre la courbe $\omega = f(R_{0...0})$ empruntée à NOVAK (1974).

L'abaissement de la fréquence v_{OH} s'accompagne, tout au moins dans les phases désordonnées (liquides, verres), d'un élargissement extraordinaire des raies v_{OH} qui atteignent plusieurs centaines de cm $^{-1}$. Plusieurs théories ont été élaborées pour expliquer les profils de ces bandes (NOVAK, 1975; BRATOS, 1975...)

En nous limitant à l'essentiel, nous dirons que l'anharmonicité de l'oscillateur 0—H libre s'accroît fortement sous l'influence des liaisons hydrogène 0—H···0. Il devient alors nécessaire de faire intervenir dans la fonction potentiel non seulement la distance R_{0-H} mais aussi les distances $R_{0...0}$ et $R_{H...0}$ (et d'éventuelles variables angulaires) (REID,1959). Ceci a deux conséquences immédiates :

- la fréquence ν_{OH} dépend de la distance d'équilibre $R_{0\cdots0}$, donc du volume, c'est-à-dire de la température et de la pression : c'est l'approximation "quasi-harmonique" des cristaux. L'existence d'une distribution des distances $R_{0\cdots0}$ causée par un désordre de structure implique une distribution des fréquences ν_{OH} .
- les constantes de forces de couplages anharmoniques ν_{OH} et toutes les vibrations de déformation des liaisons hydrogène sont importantes. Ces couplages provoquent le déplacement et l'amortissement (donc l'élargissement) des bandes ν_{OH} .

I-E- STRUCTURE ET DYNAMIQUE DES LIQUIDES ASSOCIES

I-E-1) MODELE DU LIQUIDE QUASI-CRISTALLIN

L'établissement d'un modèle de structure de liquide est en général plus ou moins sous-tendu par l'idée que le liquide doit retenir quelque chose de la structure du cristal correspondant, configuration stable et d'énergie minimale. Dans le modèle du liquide quasi-cristallin ou à trous (par ex: MACEDO et LITOVITZ,1965), le liquide est supposé constitué d'essaims (clusters) de molécules, séparés par des fissures ou trous. Ces essaims sont des édifices

labiles en perpétuelle modification sauf certainement dans le verre où la structure est figée. Une molécule quelconque effectue des oscillations autour d'une position d'équilibre d'où elle n'est délogée que :

- si elle acquiert une énergie suffisante pour vaincre les forces d'attraction (de VAN DER WAALS, de liaison hydrogène...) qui la maintiennent dans l'essaim;
- et si un trou de taille suffisante est disponible à proximité immédiate.

Le processus de déplacement moléculaire peut s'effectuer sous forme de translations, de rotations progressives par petits angles ou au contraire par rotations brusques d'un angle important (>45° p.ex); il peut aussi s'accompagner d'une modification de la molécule par rotation de certains groupements.

On verra que nous nous sommes placés dans ce modèle de liquide dans la suite de ce mémoire.

I-E-2. MODES DE PHONONS ET MODES DE CONFIGURATION

Dans le modèle du liquide "quasi-cristallin" où on admet un ordre à courte distance, une image de la dynamique du liquide peut être obtenue si on considère la superposition de deux types de mouvements : les excitations collectives des vibrations "internes et externes" des atomes et des molécules autour de leurs positions d'équilibre (modes de "phonons") et les déplacements de ces positions qui sont à l'origine du fluage (modes de configuration). Cette image n'est valable que si le temps de vie moyen d'une position d'équilibre est plus long que la période des oscillations, condition qui est vraisemblablement satisfaite dans la région du liquide sous-refroidi et du verre.

A T>Tg, la structure du réseau liquide est en constant changement et les deux types de mouvements contribuent à la chaleur spécifique qui est sensiblement le double de celle du cristal. A des températures inférieures à Tg, l'agitation thermique est insuffisante pour produire l'évolution structurelle et le réseau amorphe reste pratiquement figé. Il n'y a plus de fluage et les modes de configuration sont hors d'équilibre. Ces mouvements ne contribuent plus à augmenter la chaleur spécifique du verre qui est sensiblement égale à celle du cristal.

1-E-3) COUPLAGE INTERMOLECULAIRE DES VIBRATIONS INTRA-MOLECULAIRES

Dans un milieu condensé, les interactions dipôle induitdipôle induit produisent un couplage intermoléculaire des modes de vibrations internes. Il en résulte un déplacement de fréquence par rapport au cas de la molécule isolée avec deux conséquences essentielles quant à l'aspect des bandes de vibration :

- le désordre de structure produit une répartition continue des constantes de force intermoléculaires donc un élargissement des bandes (VINCENT-GEISSE, 1967 et 1973; SECHKAREV et TROSTENTSOVA, 1973).
- l'ordre à courte distance produit des édifices pseudo-cristallins, donc un éclatement du niveau de vibration moléculaire en fonction des éléments de symétrie de la pseudo-maille cristalline.

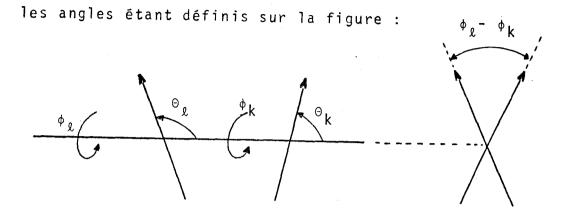
Dans un liquide quasi-cristallin où l'énergie d'orientation des dipôles est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'agitation thermique kT, le calcul classique de la constante de force d'interaction dipôle-dipôle f pour une vibration interne décrite par la coordonnée normale q donne :

$$f = -\left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial q}\right)^2 \cdot \frac{S}{R^3} \tag{I-1}$$

S est un terme rendant compte de l'orientation relative des dipôles voisins et R la distance des dipôles (HEXTER, 1960).

On a :

$$S = 2 \cos \theta_{\ell} \cos \theta_{k} - \sin \theta_{\ell} \sin \theta_{k} \cos (\phi_{\ell} - \phi_{k}) \qquad (I-2)$$



Dans le cas de la chaîne zig-zag infinie, il y a deux modes normaux de vibration de valence (HORNIG et HIEBERG, 1957) dont les fréquences sont données par les relations :

$$\omega_{AB}^{2} = \omega_{o}^{2} + 2\omega'^{2}$$
avec
$$\omega'^{2} = f/\mu$$
(I-3)

μ est la masse réduite du dipôle.

La fréquence ω_0 non perturbée par le couplage s'exprime en fonction de la constante de force principale F par :

$$\omega_0^2 = F/\mu \tag{I-4}$$

$$\Delta \omega_{\infty} = \frac{2f}{\omega_{0} \mu} = \frac{2f}{\sqrt{\mu F}}$$
 (I-5)

Pour le dimère, l'écart de fréquence est moitié moindre. La valeur $\Delta\omega_{\infty}$ est pratiquement atteinte dès que la chaîne comporte 5 ou 6 dipôles (HORNIG et HIEBERG).

position antiparallèle qui existe dans le carbonate d'éthylène cristallisé persiste au moins partiellement à l'état liquide. Ils expliquent ainsi que la vibration $\nu_{\text{C}=0}$ ait une fréquence plus élevée en infrarouge qu'en Raman; la vibration en phase serait active en Raman alors que celle en opposition de phase serait active en infrarouge. En fait, la symétrie au sein des essaims de molécules n'est pas telle que l'exclusion Raman/infrarouge soit absolue et FINI et col (1974) modifient quelque peu leur interprétation car les spectres Raman présentent plutôt deux bandes (figure I-3):

- une de plus basse fréquence, asymétrique, intense et très polarisée, attribuée à la vibration en phase de deux dipôles voisins; il lui correspond une faible bande d'absorption infrarouge(figure I-3-C);
- une autre de plus haute fréquence, assez symétrique moins intense et peu polarisée attribuée à la vibration en opposition de phase; il lui correspond une bande infrarouge intense (figure I-3-a).

L'asymétrie du spectre isotrope I_α peut s'expliquer en admettant que la diffusion du mouvement en opposition de phase n'est pas complétement nulle, c'est-à-dire que la structure du "dipôle" n'est pas très symétrique. Le spectre I_α comporterait donc en fait deux bandes :

- une bande L de basse fréquence, fortement polarisée correspondant au mouvement en phase de deux dipôles voisins; le fait que la vibration en phase ait une faible absorption infrarouge à une fréquence supérieure (FINI et col,1974) montre que la diffusion anisotrope du mouvement en phase doit être quasi nulle; - une bande M de plus haute fréquence correspondant à la diffusion anisotrope du mouvement en opposition de phase de deux dipôles voisins; cette bande a la même fréquence sommet et une largeur à mi-hauteur plus faible que $\rm I_{\rm B}$.

On peut effectivement réaliser la décomposition de I $_\alpha$ en deux bandes (figure I-3). Le profil choisi pour les bandes L et M est de la forme :

$$I = I_0 \left(ch \left(\frac{\omega - \omega_{\text{max}}}{2\mu} \right) \right)^{-1}$$
 (I-6)

Le spectre I_{β} ne doit comporter qu'une bande et est représenté au mieux par cette fonction (figure I-3).

Nous verrons plus loin que la vibration de valence $\nu_{\mbox{OH}}$ ou $\nu_{\mbox{OD}}$ du glycérol liquide et vitreux présente un comportement en partie similaire.

I-F- ANHARMONICITE DES VIBRATEURS OH et OD

Pour effectuer un calcul de constantes de force valable à la fois pour les vibrations ν_{0H} et ν_{0D} , nous déterminons leurs constantes d'anharmonicité dans l'approximation de la molécule diatomique.

PERCHARD et PERCHARD (1975) ont testé la validité de ce modèle dans le cas des alcools qui sont des molécules polyatomiques.

La fréquence de vibration s'écrit :

$$v_{H} = v_{01}^{0H} = \omega_{eH} - 2X_{H} - \frac{1}{2} \sum_{j \neq 0H} X_{jH}$$
 (I-7)

- . $\omega_{\mbox{eH}}$ est la fréquence harmonique
- . \textbf{X}_{H} est le coefficient d'anharmonicité relatif à la vibration \textbf{v}_{OH}

. x_{jH} est le coefficient d'anharmonicité relatif à v_{OH} et à la $j^{\`{e}me}$ vibration de la molécule.

La détermination de X_H à partir des fréquences fondamentales v_{01}^{OH} et v_{01}^{OD} exige donc la connaissance des quantités X_j . Les auteurs ci-dessus proposent l'approximation suivante : les seuls X_j non nuls sont ceux associés aux vibrations telles que la relation $\omega_j^H/\omega_j^D = \rho$ soit vérifiée, ce qui revient à dire que ces vibrations j mettent en jeu le groupement $OH(\rho^2 = \frac{\mu_D}{\mu_H})$ est le quotient des masses réduites; dans le cas du couple OH-OD, $\rho=1,374$).

Les valeurs trouvées par cette méthode sont 15% supérieures à celles obtenues par la mesure des fréquences fondamentale et harmonique, ceci ne pouvant se faire que par spectroscopie infrarouge. Compte tenu des approximations précédentes, le résultat est satisfaisant.

Rappelons brièvement les bases de la méthode de mesure de l'anharmonicité des vibrateurs OH (HERZBERG, 1950).

I.F.1.) OSCILLATEUR DIATOMIQUE ANHARMONIQUE

L'énergie potentielle limitée au terme q ${m u}$ artique s'écrit en fonction de la coordonnée normale ${\tt Q}$:

$$V = \frac{1}{2} k Q^2 + k_3 Q^3 + k_4 Q^4$$
 (I-8)

Si la théorie des perturbations du second ordre s'applique, l'énergie du niveau vibrationnel v s'écrit :

$$G_v = \omega_e (v + \frac{1}{2}) - X (v + \frac{1}{2})^2 \dots$$
 (I-9)

La fréquence de vibration correspondante vaut :

$$v_{OV} = \omega_{e} \quad V - V \quad (V+1) \quad X \tag{I-10}$$

- $v_{o\, v}$ est la fréquence observée du (v-1) harmonique
- $\omega_{\mathbf{p}}$ est la fréquence harmonique
- $X = \omega_e^X e$ est le coefficient d'anharmonicité

On a alors:

$$X = v_{01} - \frac{v_{02}}{2} = \frac{v_{02}}{2} - \frac{v_{03}}{3} = \dots = \omega_{e} x_{e}$$
 (I-11)

avec

$$\omega_{e}^{X}e = \frac{15k_{3}^{2}}{4\omega_{e}} - \frac{3}{2}k_{4}$$

Si on effectue une substitution isotopique sur l'un des atomes de l'oscillateur, le plus souvent en remplaçant l'hydrogène par le deutérium, on a les relations suivantes :

$$\frac{\omega_{eH}}{\omega_{eD}} = \rho \tag{I-12}$$

$$\frac{(\omega_e^x \varepsilon)_H}{(\omega_e^x \varepsilon)_D} = \rho^2$$

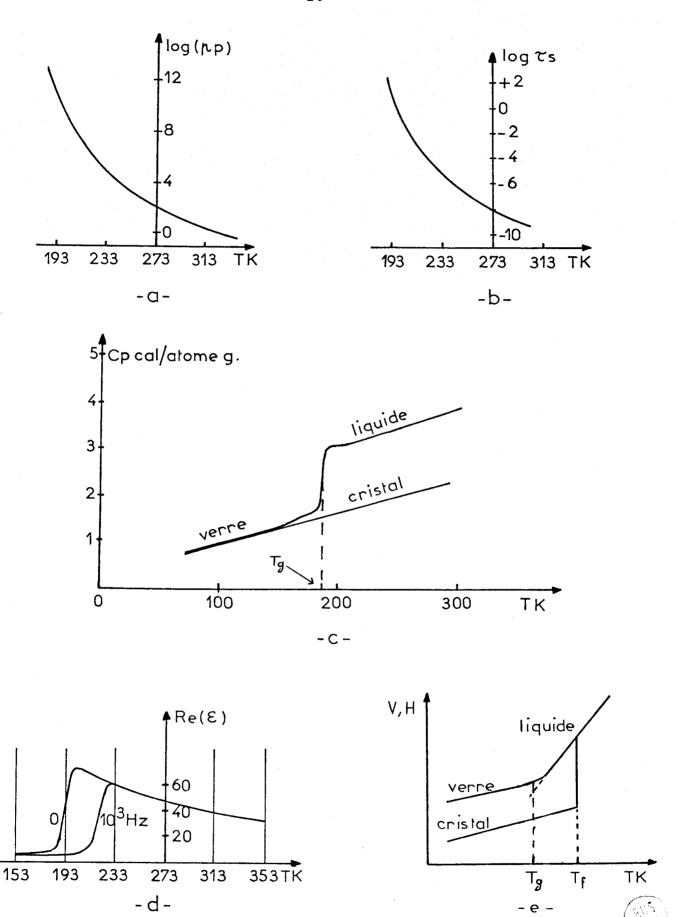
еt

$$(\omega_e x_e)_H = \frac{(\rho \ v_{01}^{0D} - v_{01}^{0H})\rho}{2(\rho-1)}$$

еt

$$\omega_{eH} = \frac{\rho^2 \sqrt{0D} - \sqrt{0H}}{\rho - 1}$$

 $^{\omega}e_{D}^{}$ et $(^{\omega}e^{x}e^{})_{D}^{}$ seront obtenus grâce aux relations (I-12)



<u>Figure I-1</u> Propriétés physiques du glycérol liquide et vitreux

-a- viscosité

- -d- permittivité diélectrique
- -b- relaxation diélectrique
- -e- volume spécifique ou enthalpie
- -c- chaleur spécifique

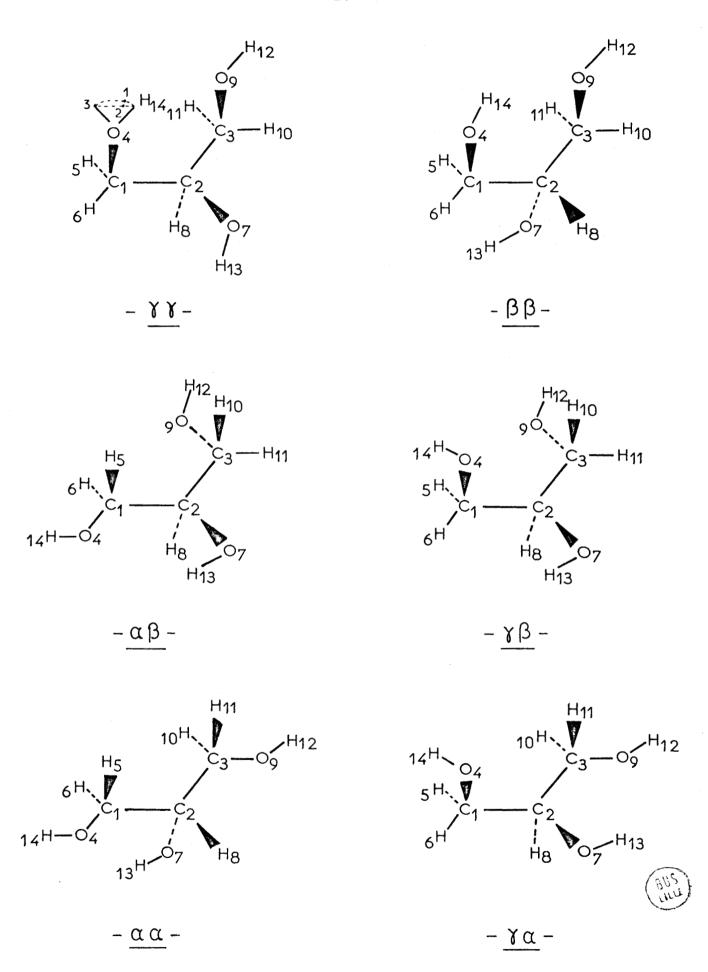
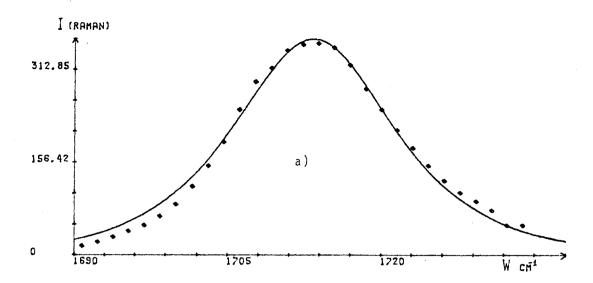
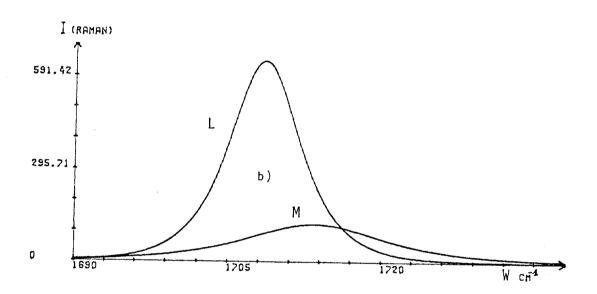
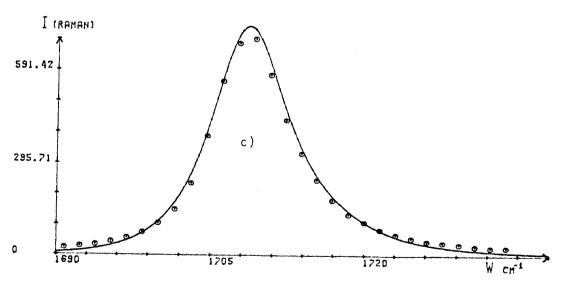


Figure I-2

Conformations de base décalées du glycérol liquide d'après BEN REDJEB SADOK et YVES LOUIS PASCAL (1973).







BUS

Figure I-3

- a) Ajustement du spectre anisotrope I_{β} de l'acétone par un profil ch $^{-1}$
- b) Décomposition du spectre isotrope I $_{\alpha}$ de l'acétone en deux bandes L et M
- c) Spectre isotrope \mathbf{I}_{α} de l'acétone.

CHAPITRE II

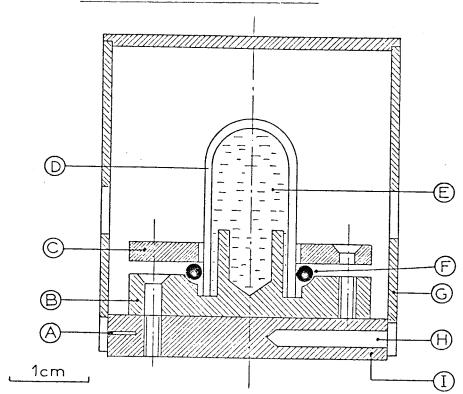
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

ET

TRAITEMENT DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

II-A-CONDITIONNEMENT DES PRODUITS

Nous avons utilisé un cryostat CODERG à circulation et le montage à immersion mis au point par J.L. BEAUDOIN $\{T1977\}$. Certaines modifications ont été apportées lorsque cela s'avérait nécessaire.



II-A-1) MONTAGE PORTE ECHANTILLON

Figure II-1

- A- Thermocouple en cuivre Constantan
- B.C- Pièces en laiton
 - D- Tube Pyrex
 - E- Glycérol
 - F- Joint Viton
 - G- Ecran thermique en cuivre
 - H- Résistance de platine
 - I- Pièce de fixation en laiton

a) Liquide

Un tube pyrex contenant du glycérol liquide pur (normal ou deutérié) est placé entre deux pièces en laiton B et C (figure II-1).Le joint F assure l'étanchéïté. La mesure de la température est assurée par un thermocouple cuivre-constantan A relié à un enregistreur potentiométrique.

¹J.L. BEAUDOIN Thèse publiée en 1977.

La résistance de platine commande la régulation de température.

b) verre

A notre connaissance, personne n'avait encore pu obtenir des échantillons vitreux du glycérol utilisables pour la spectroscopie. En effet, au-dessous de 185K, des fractures apparaissent dans le verre et nous pensons que les spectres polarisés obtenus ne sont plus exacts. Il nous est vite apparu que les fractures devaient être dûes au fait que le glycérol était en contact avec la pièce froide B (figure II-1) car, à des températures aussi basses, la viscosité devient très élevée et le verre est alors soumis à d'énormes contraintes.

Après de nombreux essais, nous avons mis au point une procédure originale de conditionnement ayant l'avantage de ne pas modifier de façon importante le montage utilisé pour le liquide. Pour ce faire, nous procédons de la manière suivante :

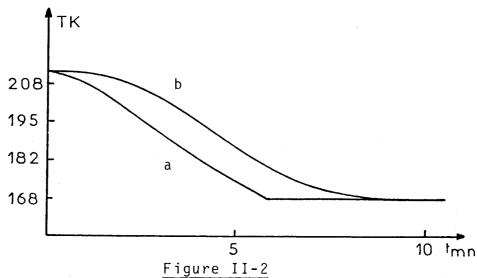
- le cryostat CODERG contenant le porte échantillon est retourné;
- un liquide intermédiaire moins dense que le glycérol, isopentane ou méthyl-3-hexane, assure le contact thermique entre le glycérol et la pièce froide B (nous avons préféré le méthyl-3-hexane à cause de sa température de vitrification relativement basse ~ 100K); le liquide de contact assure une bonne conduction thermique sans contrainte mécanique et il ne subsiste que la contrainte exercée sur le verre par le tybe Pyrex D (figure II-1);
- à partir de 200K-190K, le potentiomètre de consigne de la régulation de température est entraîné par un micromoteur tournant à la vitesse de deux tours par heure; la vitesse de refroidissement est ainsi très faible, de l'ordre de 0,5K par minute.

Les échantillons vitreux obtenus selon cette procédure sont exempts de toute fracture et donnent des spectres Raman polarisées parfaitement reproductibles. Il faut noter cependant que les fractures finissent parfois par apparaître au bout d'un temps plus ou moins long. Nous avons quand même pu, avec la méthode précédente, maintenir un verre à la température de 150K pendant plus de trois jours sans apparition de fractures.

II-A-2) MESURE DE LA TEMPERATURE

Un thermocouple cuivre-constantan placé sur l'écran thermique mesure la température de la pièce froide en contact avec le glycérol liquide ou le liquide caloporteur.

Pour lever toute ambiguïté sur la connaissance de la température dans l'échantillon, nous avons inséré plusieurs fois un second thermocouple identique dans le produit à travers un trou aménagé au sommet du tube pyrex. L'enregistrement simultané des signaux délivrés par les deux thermocouples (figure II-2)nous a permis de constater qu'il y avait un retard non négligeable dans l'établissement de l'équilibre thermique (jusqu'à 10mn). Ce retard diminue lorsque la vitesse de refroidissement diminue. A l'équilibre thermique, la température dans l'échantillon est la même que celle de la pièce froide.



Enregistrement simultané de deux thermocouples cuivre-constantan a- Thermocouple placé sur l'écran thermique (figure II-1) b- Thermocouple placé directement dans l'échantillon.

Pour éviter les pertes par convection et dans le but de travailler à pression constante un vide aussi poussé que possible $(<10^{-4}\ torr)$ est réalisé à l'intérieur du cryostat.

II-A-3) REGULATION DE TEMPERATURE

La résistance de platine sert à commander une régulation de type proportionnel. L'apport de frigories est constant; la régulation de température est obtenue à l'aide d'une résistance chauffante.

II-A-4) PREPARATION DES ECHANTILLONS

Le glycérol étant miscible à l'eau en toutes proportions, on est obligé de le manipuler en atmosphère desséchée. Les échantillons ont donc été préparés dans une boîte à gants étanche construite au laboratoire. Le desséchement de la boîte à gants est obtenu avec de l'anhydride phosphorique. Les manipulations se font sous atmosphère d'azote pour éviter l'oxydation des produits.

Les produits utilisés (MERCK) sont choisis pour leur faible teneur en eau (glycérol pour la microscopie de fluorescence). Le glycérol deutérié provient des établissements MERCK, SHARP et DOHME.

II-B -TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES

Le spectromètre utilisé est un double monochromateur PHO CODERG. Le photomultiplicateur qui l'équipe est du type EMI 9558B à photocathode S20, refroidi et muni d'un dispositif de striction magnétique permettant de diminuer le bruit de fond. La résolution effective est d'environ $0.5\,\mathrm{cm}^{-1}$ et la reproductibilité en fréquence est de \pm $0.8\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Nous avons utilisé des lasers à argon ionisé de COHERENT RADIATION (type CR3) et SPECTRA PHYSICS (modèle 165). A cause de sa meilleure stabilité, le SPECTRA PHYSICS a été préféré au COHERENT RADIATION pour les manipulations définitives.

Le montage utilisé pour l'étude de la diffusion à 90° est classique (figureII-3). Les lames demi-onde sont en mica et l'analyseur est un film POLAROID.

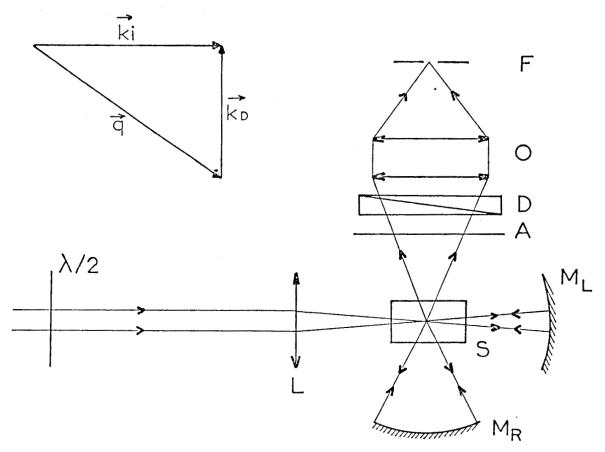


Figure II-3

Etude de la diffusion à 90°

F = fente d'entrée du spectromètre

L : lentille convergente de focalisation (f = 55mm)

 $M_L - M_R$: miroirs concaves (f = 25mm)

0 : objectif (f = 100mm; 0= $\frac{f}{3,5}$)

II-B-1) ENSEMBLE DE CETECTION ANALOGIQUE

Le signal délivré par le photomultiplicateur est amplifié par un amplificateur large bande ;il subit un filtrage passe-bas et est enregistré graphiquement.

La largeur des fentes est de 8cm^{-1} et la vitesse de balayage $50 \text{cm}^{-1}/\text{mn}$.



11-B-2) UTILISATION DE L'ANALYSEUR INTERTECHNIQUE SA 40B

Le signal délivré par le photomultiplicateur est amplifié et envoyé à un analyseur 400 canaux à travers un convertisseur analogique-digital ou un convertisseur tension-fréquence . Le montage utilisé est une variante de celui décrit par M. MANFAIT et $Col\$ (1970). Il permet un échantillonnage numérique du spectre ainsi qu'une amélioration du rapport signal sur bruit par l'utilisation de la méthode dite d'accumulation des données ou moyennage temporel.

En effet, nous additionnons dans une même mémoire les échantillons de rang identique provenant d'enregistrements successifs du même spectre. Si n est le nombre d'enregistrements successifs, le rapport signal sur bruit croît comme \sqrt{n} .

Le nombre de passages choisi est 9, la fréquence début du spectre étant 2985cm⁻¹ (2125cm⁻¹ pour le glycérol deutérié) et le pas d'échantillonnage 3,5cm⁻¹. L'analyseur nous a permis le stockage de 200 canaux ou points avec un temps de mesure de 0,5s par canal.

II-C- TRAITEMENT DES SPECTRES EXPERIMENTAUX

11-C-1) DETERMINATION DE LA LIGNE DE BASE

Le niveau de base de la lumière diffusée n'est pas identique de part et d'autre du massif v_{OH} . L'aile basse fréquence du massif v_{OH} du glycérol (OH) $_3$ est relevée par le pied des bandes v_{CH} très intenses. Pour le glycérol (OD) $_3$, c'est l'aile haute fréquence qui est parasitée par des bandes assez faibles. La détermination de la ligne de base (niveau zéro de la diffusion RAMAN) est entachée d'une certaine erreur notamment aux extrémités du massif v_{OH} . Pour trouver la ligne de base, nous procédons de la façon suivante :

¹ Appareils mis au point par E. MERIENNE, Ingénieur E.N.S.E.A.

- les spectres sont enregistrés sur un très large domaine de fréquence (2985-3685 cm $^{-1}$ pour $\nu_{OH};$ 2125-2825 cm $^{-1}$ pour $\nu_{OD});$
- nous appliquons simultanément la correction de la sensibilité spectrale de l'ensemble spectromètre-photomultiplicateur et celle due à la variation de la largeur spectrale des fentes du spectromètre;
- la ligne de base est choisie horizontale et correspond à la plus faible valeur du spectre corrigé. Le spectre est donc défini par :

$$I (\omega) = I_e (\omega) - a \qquad (II-1)$$

 $I_{e}(\omega)$: spectre expérimental corrigé

a : valeur de la ligne de base

 ω : nombre d'ondes Raman

Il s'agit donc d'une définition <u>arbitraire</u> mais <u>constante</u> de la ligne de base.

Les deux composantes polarisées sont respectivement :

$$I_{VH} \propto \frac{(v_L - \omega)^4}{\omega(1 - e^{-\frac{h\omega}{kT}})} (3\overline{\beta}^2)$$
 (II-2)

$$I_{VV} \propto \frac{(v_L - \omega)^4}{\omega(1 - e^{-\frac{h\omega}{kT}})} (45\overline{\alpha}^2 + 4\overline{\beta}^2) \qquad (II-3)$$

 $\overline{\alpha}$: trace moyenne du tenseur de polarisabilité derivé

 $\overline{\beta}$: anisotropie moyenne du tenseur de polarisabilité dérivé

 v_L : nombre d'ondes de la raie excitatrice (4880 $\mathring{\rm A}$)

ω: nombre d'ondes Raman

Le terme dépendant de la température reste constant à une température donnée, mais le terme "en ν^4 " varie de 24% entre 3100 et 3600cm $^{-1}$.

On a donc :

$$I_{f} (\omega) = \frac{\omega(v_{L} - \omega_{O})^{4}}{\omega_{O}(v_{L} - \omega)^{4}} . I (\omega)$$
 (II-4)

 I_f (ω) : intensité finale du spectre

I (ω) : intensité du spectre obtenue après correction de la sensibilité spectrale et soustraction de la ligne de base

 $^{\omega}_{0}$: nombre d'ondes pour lequel la correction est normée à 1 (3000cm $^{-1}$ pour $\rm v_{OH}$ et 2100cm $^{-1}$ pour $\rm v_{OD})$

 v_1 : nombre d'ondes de la raie excitatrice (4880Å)

 ω : nombre d'ondes Raman

On obtient donc ainsi:

- le spectre de diffusion anisotrope I $_{\rm g}~\propto~3 \,\overline{\rm g}^{\,2}$

- le spectre de diffusion isotrope $I_{\alpha} = 45\overline{\alpha}^2 (I_{\alpha} = I_{VV} - \frac{4}{3} I_{VH})$

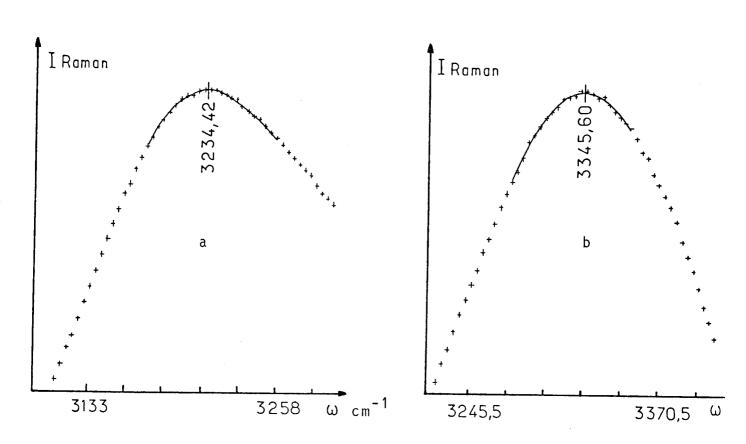
La discussion des résultats portera sur ces quantités I $_{\alpha}$ et I $_{\beta}$ qui sont les plus proches du tenseur Raman.

II-C-3) RECHERCHE DES SOMMETS DES BANDES

Pour mesurer la fréquence du maximum des bandes, on isole un petit intervalle du spectre incluant le sommet et on l'ajuste par un polynôme au sens des moindres carrés ¹. Nous avons

¹ Nous donnerons un bref aperçu de cette méthode dans le paragraphe II-D

utilisé un polynôme du 3ème degré pour I $_\alpha$ qui est asymétrique et un polynôme du 2 ^nd degré pour le profil I $_\beta$ qui est pratiquement symétrique (figure II-4).



Figures II-4

Détermination des sommets des bandes I $_{\alpha}$ et I $_{\beta}$

a- I_{α} : polynôme de degré 3

b- $I_{\rm B}$: polynôme de degré 2

Le polynôme trouvé étant P(x), la fréquence sommet sera donnée par l'une des racines du polynôme dérivé $(x=\omega_1^-\omega_1^-)$ où ω_1 représente la fréquence du début de l'ajustement).

Si \mathbf{x}_{max} est la racine du polynôme dérivé qui convient, on a donc :

$$\omega_{\text{max}} = \omega_{1} + x_{\text{max}} \qquad (II - 5)$$

11-C-4) MESURES DES LARGEURS A MI-HAUTEUR (COMPTEES A PARTIR DE LA LIGNE DE BASE)

Après les diverses corrections, les spectres \mathbf{I}_{β} et \mathbf{I}_{α} sont tracés et leur largeur à mi-hauteur est mesurée manuellement.

II-C-5) CONCLUSION

Comme nous venons de le voir, mises à part les mesures de largeur à mi-hauteur qui sont faites manuellement, tout le traitement de nos spectres est fait de façon automatique.

L'examen des résultats obtenus et la comparaison d'expériences répétées montrent que l'incertitude sur l'évaluation des fréquences sommet de bandes est moindre que \pm 1cm $^{-1}$ sauf pour les spectres de dilution isotopique (\pm 2cm $^{-1}$) qui sont de moins bonne qualité.

L'incertitude sur la détermination des largeurs à mihauteur doit être de l'ordre de \pm 4 cm $^{-1}$ (larçeur \sim 300 cm $^{-1}$).

Notons pour terminer que sauf cas particuliers signalés, le traitement ci-dessus a été appliqué à tous les spectres.

II-D - METHODE DES MOINDRES CARRES

Nous présentons brièvement ici une méthode dont nous faisons un large usage dans ce travail. Nous l'utilisons pour :

- décomposer le spectre I_{α} en trois bandes (voir III-C)
- déterminer les fréquences sommet (II-C-3)
- déterminer les pentes des courbes $\omega_{\text{OH}}\text{=}$ f (T)

II-D-1- DEFINITION

Soit E $_{n+1},$ un sous-espace de dimension n+1 de C [a,b] engendré par les éléments $_{\varphi_0},$ $_{\varphi_1}$ --- $_{\varphi_n}.$

Soit une fonction f définie sur [a,b] par les valeurs $f(x_i)$ qu'elle prend en N points distincts x_i (i= 1,2,...N) avec N>n+1.

On dit que la fonction ϕ^* appartenant à E_{n+1} réalise l'approximation de la fonction f au sens des moindres carrés si elle est telle que :

$$\sum_{i=1}^{N} p(x_i) (f(x_i) - \phi^*(x_i))^2 = \min_{\phi \in E_{n+1}} \sum_{i=1}^{N} p(x_i) (f(x_i) - \phi(x_i))^2$$
(II-6)

p(x) est une fonction poids, positive et ne pouvant s'annuler pour tous les x_i . Elle symbolise l'importance attachée à chaque point expérimental. Nous appelerons $p(x_i)$ pondération du point expérimental et la définirons plus tard.

Posons:

$$F = \sum_{i=1}^{N} p(x_i) (f(x_i) - \phi(x_i))^2$$
 (II-7)

avec :

$$\phi (x_i) = \sum_{k=0}^{n} a_k \phi_k(x_i) \quad car \quad \phi_{\epsilon} E_{n+1}$$

La condition (II-6) devient donc :

$$\frac{\partial F}{\partial a_r}$$
=0 avec r = 0,1,2...n

Soit:

$$\frac{\partial}{\partial a_r} \left(\sum_{i=1}^{N} p(x_i) \left(f(x_i) - \sum_{k=0}^{n} a_k \phi_k (x_i) \right)^2 \right) = 0 \quad (II-8)$$

On obtient donc le système suivant :

$$\sum_{k=0}^{n} a_{k} \sum_{i=1}^{N} p(x_{i}) \phi_{k}(x_{i}) \phi_{r}(x_{i}) = \sum_{i=1}^{N} p(x_{i}) f(x_{i}) \phi_{r}(x_{i})$$
avec $r = 0, 1, 2....n$ (II-9)

C'est un système de Kramer et sa solution est unique dans $\mathsf{E}_{\mathsf{n}+1}$.

Si E_{n+1} est l'ensemble des polynômes de degré n, on a donc :

$$\phi_k(x_i) = x_i^k$$

Le système (II-9) devient donc :

$$\sum_{k=0}^{n} a_{k} \sum_{i=1}^{N} x^{k+r} = \sum_{i=1}^{N} f(x_{i}) x^{r}$$
(II-10)

Nous choisissons les pondérations $p(x_i)$ égales à 1 dans ce cas. Comme on connaît les x_i et les $f(x_i)$, on peut déterminer les a_k en résolvant le système (II-10).

II-D-2- ADAPTATION DE LA METHODE

La fonction ϕ n'est plus de la forme :

$$\phi = \begin{array}{ccc}
 n \\
 \Sigma \\
 k = 0
\end{array}$$

Elle n'est plus linéaire suivant les a_k , mais peut se mettre sous la forme ϕ $(a_0, a_1, a_2 \dots a_n)$. C'est le cas dans notre décomposition du spectre I_α (voir III-C).

On ne peut donc appliquer la méthode des moindres carrés que si on a recours à un artifice de calcul. Si au lieu de calculer directement les paramètres \mathbf{a}_k , on les met sous la forme :

$$a_k = b_k + \epsilon_k$$
 avec $k = 0,1,2...n$ (II-11)

où les $\boldsymbol{\epsilon}_k$ sont très petits devant les \boldsymbol{b}_k , on peut utiliser un développement de Taylor au premier ordre.

Le problème se ramène donc non plus à calculer directement les paramètres \mathbf{a}_k , mais à obtenir les $\mathbf{\epsilon}_k$ qu'il faut ajouter aux \mathbf{b}_k pour avoir une bonne approximation. Les \mathbf{b}_k seront ici les paramètres de départ obtenus par essais successifs.

On a donc:

$$\phi(a_0, a_1 \dots a_n) = \phi(b_0 + \varepsilon_0, b_1 + \varepsilon_1 \dots b_n + \varepsilon_n)$$

$$= \phi(b_0, b_1, \dots b_n) + \sum_{k=0}^{n} \frac{\partial \phi(b)}{\partial b_k} \varepsilon_k \qquad (II-12)$$

On peut écrire l'expression de F telle que :

$$F = \sum_{i=1}^{N} p(x_i) (f(x_i) - \phi(b) - \sum_{k=0}^{n} \frac{\partial \phi(b)}{\partial b_k} \varepsilon_k)^2$$
 (II-13)

La condition $\frac{\partial F}{\partial b}$ devient en négligeant les dérivées d'ordre 2 par rapport à b_k :

$$\sum_{k=0}^{n} \varepsilon_{k} \sum_{i=1}^{\Sigma} p(x_{i}) \frac{\partial \phi(b)}{\partial b_{k}} \cdot \frac{\partial \phi(b)}{\partial b_{r}} = \sum_{i=1}^{N} p(x_{i}) (f(x_{i}) - \phi(b) \frac{\partial \phi(b)}{\partial b_{r}})$$
(II-14)

avec r = 0,1,2...n.

Nous préciserons le choix des pondérations $p(x_i)$ et des accroissements $\epsilon_{\mathbf{k}}$ dans le paragraphe III.C.2.

Les systèmes (II-10) et (II-14) ont été résolus avec le sous-programme SYLEQ¹ de résolution de systèmes d'équations linéaires par la méthode du pivot. Les calculs ont été menés sur un ordinateur APPLE II et un ordinateur IBM série 1.

¹J.P. PELLETIER, Techniques numériques appliquées au calcul scientifique (1971).

CHAPITRE III

VIBRATIONS DE VALENCE ν_{0H} ET ν_{0D} DU GLYCEROL LIQUIDE ET VITREUX : ETUDE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

III-A- BANDES RAMAN v_{OH} et v_{OD} DU GLYCEROL LIQUIDE ET VITREUX

III-A-1) DESCRIPTION DES SPECTRES RAMAN

BEAUDOIN et col (1973) ont sans doute été les premiers à décrire le spectre Raman polarisé de la région v_{OH} d'un alcool liquide pur (le glycérol). WELLS (1973) décrivait aussi des spectres de mono-alcools similaires et les travaux de PERCHARD et PERCHARD (1975) confirmaient cette analogie de profils. Pour résumer, nous ferons les remarques suivantes :

- le massif v_{OH} s'étend à peu près de 3000 à 3700cm $^{-1}$ (2200 à 2700cm $^{-1}$ pour v_{OD})
- le spectre polarisé I_{VV} (I//) présente une bande intense, sans structure apparente tout au moins à basse et moyenne température, plus étendue du côté haute fréquence; sa largeur est de plusieurs centaines de cm⁻¹ (figures III-1 et III-2)
- le spectre dépolarisé I_{VH} (IL), plus faible, présente aussi une bande sans structure, très large, assez symétrique et dont le maximum se situe à une fréquence plus élevée que celui de I_{VV} (figuresIII-1 et III-2).
- l'aile basse fréquence du massif ν_{OH} est relevée par le pied des ν_{CH} très intenses, alors que c'est l'aile haute fréquence des ν_{OD} qui est parasitée par des bandes beaucoup plus faibles (figures III-1 et III-2); ceci pose tout le problème de la détermination de la ligne de base dont nous avons déjà parlé (II-C);
- un abaissement de température augmente l'écart de fréquence entre les maximums de I_{VV} et I_{VH} qui se déplacent tous les deux vers les basses fréquences (figures III-1 et III-2)

- par isolation isotopique ($_{\sim}$ 10% (OH) $_{3}$ dans (OD) $_{3}$), on modifie sensiblement l'allure des spectres : $I_{\gamma\gamma}$ et $I_{\gamma H}$ ont alors leurs sommets à <u>la même fréquence</u>, intermédiaire entre celles des deux bandes du liquide pur; leurs profils sont bien symétriques et de largeur supérieure à celle du spectre dépolarisé $I_{\gamma H}$ du liquide pur (figure III-3);
- les spectres enregistrés avec le glycérol vitreux présentent le même aspect général que ceux du liquide ou du liquide sous-refroidi.

Les spectres de la région $v_{OH}(v_{OD})$ du glycérol présentent de très grandes similitudes avec ceux des mono ou di-alcools fortement associés. La figure III-4 montre les spectres de la région v_{OH} du méthanol et du glycol empruntés à <code>BEAUDOIN</code> (<code>T1977</code>). 1

Pour expliquer les spectres Raman de divers mono-alcools, PERCHARD et PERCHARD (1975) attribuent l'existence des deux bandes v_{OH} aux couplages intermoléculaires des vibrations v_{OH} . En prenant comme modèle d'association dipolaire la chaîne zig-zag plane, association qui existe dans le méthanol cristallisé, ce couplage produit essentiellement deux bandes :

- l'une de pulsation $\boldsymbol{\omega}_{S}$ due à la vibration en phase de deux OH voisins;
- l'autre de pulsation $\boldsymbol{\omega}_{\text{a}}$ due à la vibration en opposition de phase de deux OH voisins.

¹BEAUDOIN J.L., Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques (1977).

Ils montrent par le calcul que la vibration de pulsation ω_s doit être polarisée (ρ =0) alors que celle de pulsation ω_a doit être dépolarisée (ρ =0,75).

 $\it BEAUDOIN~(T1977)$ constate les insuffisances de cette interprétation en analysant les composantes isotrope $\rm I_\alpha$ et anisotrope $\rm I_B$ du glycérol. En effet :

- a) le fait que I_{β} ait un profil bien symétrique montre que la diffusion anisotrope du mouvement en phase est quasi-nulle; le profil asymétrique de I_{α} qui varie avec la température, peut s'expliquer comme indiquant que le mouvement en opposition de phase donne une bande polarisée ($\rho \neq 0,75$); dans ces conditions, le spectre de diffusion isotrope I_{α} doit comporter au moins deux bandes; nous avons déjà rencontré ce comportement dans le cas des bandes Raman $v_{c=0}$ de l'acétone (voir I.E.3);
- β) l'évolution de la séparation $(ω_β-ω_α)$ en fonction de la température est inexplicable; aux températures élevées $(^{}_2$ 450K), $(ω_β-ω_α)$ s'annule avant de <u>changer</u> de signe; comme le degré d'association est encore important et qu'en admettant l'hypothèse de *PERCHARD* on a :

$$\omega_{\beta} - \omega_{\alpha} = \frac{2f}{\mu \omega_{0}}$$

$$f = -\frac{(\partial \mu)^{2}}{\partial q} \frac{S}{R^{3}} \qquad (\text{voir I.E.3})$$

l'annulation du $(\omega_{\beta}-\omega_{\alpha})$ qui amène l'annulation de f ne pourrait venir que d'un désordre de structure conduisant à une valeur moyenne nulle du terme géométrique S (le terme R⁻³ est à peu près proportionnel à la densité); l'annulation de S se traduirait donc par une coalescence due à l'élargissement progressif des

bandes correspondant aux deux mouvements; ce n'est pas le cas car une élévation de température provoque une translation d'ensemble des spectres vers les hautes fréquences Raman (figure III-1 et III-2).

Nous avons alors tenté d'adapter le modèle de PERCHARD et PERCHARD en décomposant le spectre \mathbf{I}_{α} en trois bandes.

III-A-2) STRUCTURE DES BANDES VOH et VOD DU GLYCEROL LIQUIDE ET VITREUX

Nous avons été amené, après divers essais, à émettre les hypothèses minimales suivantes :

- a) les trois bandes composant le spectre I_α ont un profil symétrique comme le spectre anisotrope et comme les spectres obtenus par isolation isotopique; ces trois bandes seront notées L, M et H dans l'ordre des fréquences croissantes;
- b) la composante médiane M correspond à la diffusion isotrope du mouvement en opposition de phase; elle a la même fréquence de crête que I_{β} et une largeur inférieure ou égale 1 ; le profil de la bande I_{β} est proche d'une gaussienne, mais la figure III-5 montre qu'il est représenté au mieux par :

$$I_{\beta} = I_{0\beta} \left(ch \frac{(\omega - \omega_{\beta})}{2\mu_{\beta}} \right)^{-1}$$
 (III-1)

ce profil étant symétrique, les bandes L et H doivent avoir un degré de dépolarisation très faible :

¹Les réorientations des molécules ou des fragments de molécules (rotations isomériques) n'affectent pas la diffusion anisotrope.

Nous représentons les bandes L et M avec le même profil ch⁻¹ Cependant, pour tenter d'éliminer les problèmes d'ajustement des points de l'aile haute fréquence, nous avons modifié le profil de la bande H en adoptant une gaussienne et non plus un ch⁻¹. C'est ce modèle que nous considérerons dans la suite du texte.

III-B- DECOMPOSITION DES BANDES I $_{\alpha}\,$

Les hypothèses précédentes ayant été émises, à savoir la décomposition du spectre Raman de diffusion isotrope I_{α} en trois bandes L, M et H, il nous a semblé bon de prévoir un ajustement automatique par ordinateur afin de minimiser les erreurs entre la courbe théorique et la courbe obtenue de manière expérimentale d'une part, d'éviter l'influence des facteurs subjectifs d'autre part.

L'expression théorique est :

$$I_{\alpha}(\omega) = I_{L}(ch\frac{(\omega-\omega_{L})}{2\mu_{L}})^{-1} + I_{M}(ch\frac{(\omega-\omega_{M})}{2\mu_{M}})^{-1} + I_{H} \exp(-2,772\frac{(\omega-\omega_{H})^{2}}{\Gamma_{H}^{2}})$$
 (III-2)

Le paramètre $\omega_{\mbox{\scriptsize M}}$ est considéré constant pour tenir compte de l'hypothèse b) faite en III.A.2. On dispose donc ainsi de huit paramètres à trouver :

- . I_L , I_M et I_H sont les intensités respectives des maximums des bandes L, M et H
- . $\omega_L^{}$ et $\omega_H^{}$ sont les fréquences sommet $\;$ des bandes L et H
- . μ_L et μ_M caractérisent les largeurs à mi-hauteur des bandes L et M

$$2\mu_L = 1,192\Gamma_L$$

 $2\mu_M = 1,192\Gamma_M$

- où $\boldsymbol{\Gamma}_L$ et $\boldsymbol{\Gamma}_M$ sont les largeurs à mi-hauteur.
- . $\Gamma_{\rm H}$ est la largeur à mi-hauteur de la bande H.

La recherche des huit paramètres se fait en deux étapes :

- a) recherche des paramètres de départ par essais successifs
- b) ajustement des paramètres de départ par la méthode des moindres carrés dont nous avons exposé le principe en II-D-2.

III.B.1.) COMMENTAIRES SUR LES METHODES D'AJUSTEMENT

a) Test de la méthode

Compte tenu de notre méthode de calcul (II.D.2), nous voyons que le résultat obtenu ne peut être qu'approché. D'autre part, la solution du problème dépend beaucoup du choix des paramètres de départ étant donné que nous ne calculons que les accroissements $\boldsymbol{\epsilon}_k$ qu'il faut leur ajouter. Il est donc évident qu'un test de la méthode est que ces $\boldsymbol{\epsilon}_k$ soient petits devant les \boldsymbol{b}_k de façon à justifier l'approximation faite pour obtenir l'équation (II-12). Nous tenons compte de ce fait en imposant les conditions suivantes :

- le rapport $\frac{\varepsilon}{b_k}$ ne doit pas excéder 0,2% pour la phase vitreuse et k 0,3% pour le liquide sous-refroidi, ceci en observant la variation de la fréquence sommet de I_{α} en fonction de la température (tableaux III-1 et III-2).
- pour les largeurs à mi-hauteur, le rapport $\frac{\varepsilon}{b_k}$ doit être inférieur à 1,5% et 4% respectivement pour le verre et le liquide sous-refroidi (tableaux III-1 et III-2).

Lorsque ces conditions ne sont pas réalisées, il y a lieu de recalculer les paramètres de départ \mathbf{b}_k .

b) Choix des pondérations $p(x_i)$

En regardant les figures III-6 et III-7, nous constatons qu'il y a quelques difficultés à approcher l'aile haute fréquence du spectre $I_{\alpha}(v_{OH})$ et l'aile basse fréquence du spectre $I_{\alpha}(v_{OD})$. Nous pensons que l'une des causes de cette insuffisance réside dans le choix de la ligne de base qui, comme nous l'avons indiqué II-C a) reste arbitraire. Nous disons cependant que si l'erreur relative due à la ligne de base peut être considérée comme négligeable quand on s'approche du sommet de la bande, il y a lieu d'en tenir compte dès que les points considérés se trouvent sur les ailes de la courbe, notamment sur l'aile haute fréquence $I_{\alpha}(v_{OH})$. Ceci pose tout le problème du choix du profil de la bande H qui est assez faible. On peut penser en effet que les profils des bandes L et M sont identiques car celles-ci correspondent aux diffusions isotropes des mouvements en phase et en opposition de phase. Le profil $6h^{-1}$ a été choisi car c'est celui qui convient le mieux au spectre I_{β} .

Ces considérations faites, la méthode utilisée pour le choix des pondérations $p\left(x_i\right)$ est la suivante :

- compte tenu des causes citées ci-dessus, on introduit une pondération faible (<0,1) pour les points que l'on considère entachés d'une grande erreur;
- les autres points seront pondérés avec des valeurs de $p(x_i)$ voisines de l'unité.

Avec cette méthode, les ailes sont moins bien approchées, mais nous avons déjà dit que l'erreur relative sur ces points ne peut être considérée comme négligeable.

III.B.2) DESCRIPTION DES BANDES L, M et H

Les figures III-6 à III-11 montrent les résultats obtenus sur le spectre isotrope I_α en résolvant le système (II-14). Les tableaux III-1 et III-2 donnent une liste de nos valeurs concernant les fréquences sommet et les largeurs à mi-hauteur des bandes L,M et H.

Dans la plage de température que nous considérons, nous observons que (figures III-6 et III-7) :

- la bande L est la plus intense; sa fréquence sommet est la plus faible et elle est inférieure à celle du spectre isotrope I_{α} ; elle est très fortement polarisée ($\rho \sim 0$);
- l'intensité intégrée de la bande M vaut à peu près la moitié de celle de la bande L à 190K; sa largeur est supérieure à celle des bandes L et H et presque égale à celle de I_{β} tout en lui restant inférieure (tableau ci-dessous)

T= 170K	Ι _β	OH I	Ι _β	νOD	IL
r _{cm} -1	230	220	138		131

les valeurs du tableau précédent confirment que la contribution des réorientations moléculaires est faible en valeur relative; la bande M est polarisée ($\rho \sim 0,4$) (tableau III-3);

- la bande H est la moins intense et la moins large des trois, elle est fortement polarisée ($\rho \sim 0,1$).

Lorsque la température augmente, l'intensité de la bande L diminue alors qu'on constate une augmentation de celles des bandes H et M (figure III- 10).L'augmentation de l'intensité de la bande H est cependant assez faible.

Les fréquences sommet des bandes L et M se rapprochent faiblement dans la région vitreuse lorsque la température augmente. On voit en effet (figures III-8 et III-9) que les pentes de cette région sont respectivement $0.23 \, \text{cm}^{-1} / \text{K}$ et $0.21 \, \text{cm}^{-1} / \text{K}$ ($0.17 \, \text{cm}^{-1} / \text{K}$ et $0.16 \, \text{cm}^{-1} / \text{K}$ pour ν_{0D}). Dans le liquide par contre ces fréquences sommet semblent diverger quelque peu lors du réchauffement $(0,54 \, \mathrm{cm}^{-1}) / \mathrm{K}$ et $0,62 \, \mathrm{cm}^{-1} / \mathrm{K}$ pour v_{OH} ; 0,40cm⁻¹/K et 0,46cm⁻¹/K pour v_{OD}). En admettant que les bandes L et M correspondent aux diffusions isotropes des mouvements en phase et en opposition de phase, ceci se traduirait par une légère augmentation de la constante de force d'interaction f avec-la température. Cette augmentation de f ne vient certainement pas d'une diminution du terme en R^{-3} , donc d'une diminution de volume lorsque la température croît. Il ne faut en effet pas oublier que f dépend aussi du terme géométrique S et de $(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial q})^2$ dont nous n'avons pas trouvé de loi de variation en fonction de la température. D'autre part, nous devons admettre que le modèle très simple adopté ici devient de moins en moins valable lorsque la température augmente. Nous verrons d'ailleurs par la suite que les courbes $\omega = f(T)$ présentent trois domaines de variation linéaire correspondant respectivement au verre, au liquide sous-refroidi et au liquide. On peut penser que le comportement rencontré dans les deux premiers domaines (verre et liquide sousrefroidi) ne correspond pas tout à fait au liquide car les deux premiers états cités sont métastables. Nous pouvons en outre remarquer que nous n'avons pas pu faire de décomposition convenable avec ces mêmes hypothèses au-dessus de 290K (280K pour v_{op}).

III-C- CONSTANTES D'ANHARMONICITE DES VIBRATEURS VOH et VOD DU GLYCEROL LIQUIDE ET VITREUX

Nous avons rassemblé les fréquences harmoniques ω_e et les coefficients d'anharmonicité $\omega_e x_e$ des vibrateurs v_{OH} et v_{OD} du glycérol liquide et vitreux dans le tableau III-4. ω_e et $\omega_e x_e$ ont été calculés à partir des relations (I-13) (cf. I.F.1).

L'anharmonicité croît de la bande de plus haute fréquence H à la bande de plus basse fréquence L. Pour les deux modes normaux de vibrations (vibrations en phase et en opposition de phase) correspondant aux bandes L et M, les coefficients $\omega_e x_e$ sont indépendants de la température dans la plage que nous considérons. PERCHARD et PERCHARD (1975) trouvaient déjà un résultat similaire sur l'isopropanol.

Pour la bande H, le coefficient d'anharmonicité qui est pratiquement constant dans le verre, croît légèrement avec la température dans le liquide.

III-D- ATTRIBUTION DES BANDES L, M et H

III-D-1) BANDES L ET M

Nous avons déjà attribué ces bandes aux mouvements en phase (bande L) et en opposition de phase (bande M) de deux OH ou OD voisins au sein d'une association par liaison hydrogène (cf.III.B). Cette association produirait un édifice assez proche de la chaîne zig-zag dont le nombre de constituants doit être supérieur à 4 dans la plage de température considérée 1 . Les valeurs trouvées pour les coefficients d'anharmonicité $\omega_{e^{\times}e}$ des vibrateurs OH (\sim 153cm $^{-1}$ pour L (ν_{OH}) et \sim 123cm $^{-1}$ pour M (ν_{OH})), n'infirment pas ces hypothèses. Il est en effet communément admis que des valeurs aussi élevées de ces coefficients militent en faveur de l'existence de hauts polymères.

L'existence de cette association proche de la chaîne zig-zag nous permet d'écrire (cf I-E-3) :

$$\omega_{\mathsf{M}} - \omega_{\mathsf{L}} = \frac{2f}{\omega_{\mathsf{O}} \mu} \tag{III-3}$$

avec

$$2\omega_{0}^{2} = \omega_{M}^{2} + \omega_{L}^{2} = \frac{2F}{\mu}$$
 (III-4)

et
$$f = -\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial q}\right)^2 \cdot \frac{S}{R^3}$$
 (III-5)

où $\boldsymbol{\omega}_0$ est la fréquence non perturbée par le couplage intermoléculaire.

¹En nous plaçant dans le modèle du liquide quasi-cristallin, la grande similitude des spectres du méthanol et du glycérol permet d'émettre cette hypothèse.

a) Influence des interactions anharmoniques type cristal sur les fréquences

Le tableau III-8 contient les valeurs de ω_0 calculées à partir de la relation (III-4). La figure III-12 montre que les valeurs de ω_0 sont systématiquement plus faibles que celles de $\omega_{0H/0D}$ ($\omega_{0H/0D}$: fréquence sommet de la bande obtenue par dilution isotopique).

Le fait que ω_0 soit plus faible que $\omega_{OH/OD}$ peut être dû aux interactions anharmoniques des excitations collectives du verre ou du liquide purs semblables aux interactions multiphonons des cristaux. En effet, dans le calcul de ω_0 pour le cas de la chaîne linéaire, on ne tient pas compte de ces interactions. Rappelons d'autre part, que pour le cristal, la fréquence $\omega^H(q,j)$ calculée dans l'approximation harmonique est remplacée par $\omega(q,j)$ dans le formalisme de la théorie quantique du champ ($\nu.p.$ ex. GERVAIS, 1973). La fréquence $\omega(q,j)$ est telle que :

$$(\omega(q,j))^2 = (\omega^H(q,j))^2 + 2\omega^H(q,j)$$
. $D(q,jj',\omega)$ (III-6)

avec

$$D(q,jj',\omega) = \Delta(q,jj',\omega) + i\Gamma(q,jj',\omega)$$
 (III-7)

 $D(q,jj',\omega)$ est la self-énergie complexe du mode (q,j), le terme Δ représente un déplacement de fréquence et le terme Γ représente l'inverse de la durée de vie du mode. Le fait que ω_0 soit inférieur à $\omega_{OH/OD}$ serait dû à une valeur négative de la partie réelle Δ de cette self énergie complexe. Le tableau ci-dessous dont les valeurs empruntées à BEAUDOIN (T1977) concernent la bande A (α_{aa}) du quadruplet de basse fréquence des monocristaux de glycol et de glycérol, montre que cette hypothèse est réaliste.

	vон		۷oD	
	pur (A(_{αaa})	dilution isotopique	pur (Α(α _{aa})	dilution isotopique
glycol	3160	3230	2360	2403
glycérol	3182,5	3248	-	-

D'autre part, l'écart $(\omega_{OH/OD}^{-\omega_O})$ qui est pratiquement constant dans le verre croît dans le liquide ce qui montre les limites du modèle de la chaîne zig-zag.

b) Constantes de forces principales F et d'interaction f

Avec les relations III-3 et III-4, nous avons fait le calcul des constantes de force en utilisant les fréquences corrigées de l'anharmonicité des vibrations OH (tableau III-5) et les fréquences sans correction de cette anharmonicité (tableau III-6). Nous faisons les remarques suivantes :

- les valeurs de la constante de force principale F corrigée de l'anharmonicité sont proches de celles calculées par PERCHARD et PERCHARD (1975) pour l'isopropanol;
- les constantes principales F croissent lorsque la température s'élève; ceci est certainement dû à la diminution de la densité par réchauffement, diminution qui entraîne une augmentation de la distance intermoléculaire R_{O-O} moyenne (tableau III-8, figure III-17), donc un affaiblissement de la liaison hydrogène (nous expliquerons en III-E comment nous avons calculé ces distances R_{O-O});

- dans le verre, on observe une légère augmentation de la constante d'interaction f lorsque la température diminue; cette augmentation peut elle aussi être attribuée à la diminution de la distance R_{0-0} par le terme en R^{-3} de la relation (III-5) au fur et à mesure que la température s'abaisse;
- par contre, les constantes f paraissent augmenter avec la température pour le liquide; nous avons déjà dit (cf III.B.2.) que ce résultat pouvait s'expliquer soit par les évolutions du terme S et de $(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial q})^2$, soit par le fait que le modèle est de moins en moins adapté lorsque la température s'élève;
- l'expression $(f_{OH--OH}/f_{OD--OD})^{1/2}$ vaut en moyenne 1,06; si on néglige l'effet isotopique sur la distance R, on tire donc :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_{OH} = 1,06 \left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_{OD}$$

Les constantes de force f calculées par PERCHARD et PERCHARD sur l'isopropanol conduisent à :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_{OH} = 1,05 \left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_{OD}$$

ce qui constitue un bon accord.

III.D.2.) BANDE H

Si compte tenu du modèle adopté, l'attribution des bandes L et M aux mouvements en phase et en opposition de phase de deux OH ou OD voisins dans des associations d'ordre supérieur à 4 paraît vraisemblable, celle de la bande H est plus délicate.

La fréquence du maximum de la bande H et l'évolution de son coefficient d'anharmonicité indiquent que cette bande ne peut être

liée qu'à l'existence de petits polymères (n<3). Notre valeur est en effet voisine de celle trouvée par BEAUDOIN (1977) pour le dimère et le trimère dans le cas du méthanol. Cette attribution de la bande H à de petits polymères a aussi été proposée par PERCHARD et PERCHARD (1978).

BECKER et TUCKER (1977) ont pensé que la bande vers $3500 \, \mathrm{cm}^{-1}$ rencontrée dans l'étude du 2-4-diméthyl-3-éthyl-3-pentanol en solution dans CCl_4 doit être attribuée au dimère. Ces auteurs ne précisent pas si le dimère est ouvert ou fermé. PERCHARD et PERCHARD (1978), en remarquant que la coïncidence des fréquences Raman et infrarouge de cette bande exclut un centre de symétrie, concluent à l'existence du dimère ouvert.

Nous proposons donc d'attribuer la bande H aux dipôles OH liés situés à l'extrémité d'une chaîne ainsi qu'au dipôle OH lié d'un dimère ouvert. L'augmentation de l'intensité de cette composante avec la température est liée à l'élévation de la proportion des petits polymères dans le liquide.

III-E- LARGEUR DES BANDES ν_{0H} et ν_{0D} DU GLYCEROL LIQUIDE ET VITREUX

Les figures III-11, III-15 et III-16 montrent les évolutions des largeurs à mi-hauteur des bandes Raman ν_{OH} et ν_{OD} en fonction de la température. On trouvera dans les tableaux III-1, III-2 et III-8 les valeurs de ces largeurs.

III.E.1.) CAUSES D'ELARGISSEMENT DES BANDES v_{OH} DU LIQUIDE ET DU VERRE

Si l'anharmonicité est principalement responsable de la largeur des bandes du cristal et de leur variation relative importante en fonction de la température, variation due aux interactions multiphonons mettant en jeu au moins un phonon de basse fréquence (BEAUDOIN T1977), il n'en est pas de même pour le liquide. Le fait que les bandes du liquide et du verre soient en gros dix fois plus larges que celles du cristal, (p.ex.: 224cm^{-1} pour I contre 28cm^{-1} pour $A(\alpha_{aa})$ (cristal) α_{aa} te α_{aa} to α_{aa}

¹Résultats tirés de la thèse de J.L. BEAUDOIN (1977).

conduit en effet à rechercher de nouvelles causes d'élargissement et éventuellement de variation de largeur :

- a) le désordre de structure du liquide qui crée une large distribution des constantes de forces des liaisons hydrogène intermoléculaires, donc des constantes de forces principales F; cette distribution peut être attribuée en première approximation à celles des distances intermoléculaires ΔR₀₋₀ que nous calculerons en III-E-2; le désordre de structure crée aussi une distribution des constantes de force d'interaction f, cause supplémentaire d'élargissement des bandes, mais d'un ordre de grandeur inférieur;
- β) les couplages anharmoniques et les réorientations moléculaires limitent la durée de vie des modes fondamentaux ν_{OH} et contribuent ainsi à élargir les bandes Raman; l'influence des réorientations moléculaires doit cependant être faible car nous avons vu que la diffusion isotrope du mouvement en opposition de phase (bande M) a une largeur peu différente de sa diffusion anisotrope (I_{β}); nous considérerons donc que pratiquement seuls les couplages anharmoniques "multiphonons" interviennent dans la cause d'élargissement β;
- γ) si on considère un cristal harmonique parfait et infini, on observe des bandes de largeur nulle à cause de la régularité absolue du réseau; dans un liquide quasi cristallin où il existe un certain ordre à courte distance, l'effet de "champ cristallin" contribue donc à l'affinement des bandes Raman; cet effet devient plus important à mesure que la température diminue et que le degré d'ordre augmente.

Nous allons voir comment ces différentes causes interviennent dans le cas de l'isolation isotopique, du liquide pur et du verre pur.

111-E-2) CAS DES BANDES OBTENUES PAR ISOLATION ISOTOPIQUE

a) Largeur des bandes

Considérant les largeurs des bandes obtenues par isolation isotopique, on constate une dispersion des résultats certainement due à la moins bonne qualité des spectres qui rend les mesures encore plus difficiles et plus imprécises que dans le cas du liquide pur (tableau III-8). Toutefois, cette dispersion se fait autour de la valeur moyenne $300 \, \mathrm{cm}^{-1}$: la droite calculée au sens des moindres carrés pour approcher ces résultats a une pente très faible, de l'ordre de $0,015 \, \mathrm{cm}^{-1}/\mathrm{K}$ et une ordonnée à l'origine de $299 \, \mathrm{cm}^{-1}$. Nous considérons donc que la largeur reste constante lorsque la température varie. SIVAKUMAR et Col (1977) trouvent un résultat similaire pour l'eau solide amorphe en dilution isotopique HDO/D_2O . De plus, la largeur de ces bandes de dilution isotopique du glycérol reste supérieure à celle de la bande anisotrope I_B et à celles des bandes L, M et H du produit pur.

Compte tenu des concentrations utilisées (10% (0H) $_3$ dans (0D) $_3$ glycérol), on peut considérer que les espèces mono-subtituées sont majoritaires et que l'oscillateur 0H est peu couplé avec le réseau. Ceci supprime pratiquement l'effet du "champ cristallin" et des interactions "multiphonons". Dans ce cas, la cause essentielle de la largeur de ces bandes est donc le désordre de structure que nous ramenons en première approximation à une distribution des distances intermoléculaires ΔR_{0-0} .

Comme nous constatons en outre que les deux bandes I_{VV} et I_{VH} de dilution isotopique sont pratiquement symétriques et ont leurs sommets à la même fréquence, on peut légitimement penser obtenir une bonne image des distances R_{0-0} et des distributions de ces distances ΔR_{0-0} en utilisant pour leur calcul les fréquences sommet $\omega_{0H/0D}$ et les largeurs à mi-hauteur $\Gamma_{0H/0D}$ de ces spectres et la courbe ω_{v0H} = f(R_{0-0}) empruntée à NOVAK (1974) (figure III-19). Cette courbe a été approchée dans la partie qui nous intéresse (3010-3500cm⁻¹) par deux polynômes du second degré correspondant respectivement aux intervalles 3010-3271cm⁻¹ et 3271-3500cm⁻¹ (figure III-20).

b) Distances intermoléculaires R_{0-0} moyennes et distribution de distances intermoléculaires ΔR_{0-0}

Nos valeurs de R $_{0-0}$ et ΔR_{0-0} sont rassemblées dans le tableau III-8. Nous trouvons dans le tableau III-9, le produit d x R $_{0-0}^3$ 1. Nous faisons quelques remarques :

- le produit d x R_{0-0}^3 est <u>pratiquement constant</u> lorsque la température varie; si on admet que R_{0-0}^3 est proportionnel au volume, le produit d x R_{0-0}^3 est proportionnel à la masse : le résultat donné par le tableau III-9 (d x R_{0-0}^3 constant) est donc significatif; de plus, la variation de R_{0-0} est moins importante dans le verre que dans le liquide (figure III-17);
- la pente moyenne $\frac{d\omega_{0H}}{dR_{0-0}}$ calculée à partir de nos résultats entre 180K et 150K est de 1667cm⁻¹/Å, ce qui est en bon accord avec la valeur statistique moyenne admise pour le cristal (1500cm⁻¹/Å);
- le rapport $\frac{\Delta R_{0-0}}{R_{0-0}}$ diminue lorsque la température diminue, ce qui correspond bien à une diminution du désordre de structure lorsque T décroît (figure III-18); $\frac{\Delta R_{0-0}}{R_{0-0}}$ varie fortement dans le liquide alors qu'il est $\frac{R_{0-0}}{R_{0-0}}$ pratiquement constant dans le verre; ce résultat était prévisible car dans le verre, le désordre de configuration est pratiquement gelé.

III-E-3) LARGEURS DES BANDES v_{OH} DU LIQUIDE PUR

Dans le cas de l'isolation isotopique où nous avons vu que la largeur à mi-hauteur reste constante lorsque la température varie, nous devions seulement expliquer l'extraordinaire largeur des bandes $\nu_{\mbox{OH}}.$ Il n'en est pas de même dans le liquide pur où on observe :

Les valeurs de la densité d'ont été obtenues à partir de la courbe d = f(T) empruntée à SCHULZ (1954) (figure 111-21).

- une forte diminution de la largeur des bandes lorsque la température diminue (figures III-11 et III-15);
- que I_{β} a une largeur plus faible que celle de $I_{OH/OD}$; la largeur du spectre I_{α} est plus forte que celle de $I_{OH/OD}$; mais il ne faut pas oublier que I_{α} présente la structure complexe dont nous avons déjà parlé.

Si la diminution du désordre de structure ne modifie pas la largeur des bandes $I_{OH/OD}$ dans le cas où l'oscillateur OH est très peu couplé au réseau, il n'en va pas de même dans le liquide où les couplages intermoléculaires deviennent importants. Il faut alors tenir compte des interactions type "multiphonons" et de l'effet dit "de champ cristallin".

a) Influence des interactions type "multiphonons"

En comparant nos résultats à ceux obtenus avec le cristal, nous trouvons une variation de largeur de 17cm^{-1} pour le liquide (I_β) et 16cm^{-1} pour la bande $A_{\left(\alpha_{aa}\right)}$ du monocristal, ceci sur l'intervalle de température 270-200K. Comme on sait que la diminution des largeurs des bandes du cristal est essentiellement due aux interactions multiphonons qui provoquent une diminution du terme imaginaire $\Gamma(q,jj',\omega)$ de la self énergie complexe (cf III-D.1a), il est permis de conclure que ces interactions sont responsables pour la plus grande part de la variation des largeurs des bandes ν_{OH} du liquide.

La coïncidence presque parfaite des valeurs numériques obtenues pour le liquide et le cristal doit tout de même être considérée avec circonspection.

b) Influence de l'effet dit "de champ cristallin"

Compte tenu de ce qui précède, on peut penser que la <u>variation</u> de largeur due à l'effet coopératif du "champ cristallin" ne doit pas être importante. Cet effet doit contribuer à <u>affiner</u> <u>d'une quantité à peu près constant</u>e les bandes du liquide pur par rapport à celles obtenues dans le cas de l'isolation isotopique.

III-E-4) LARGEURS DES BANDES VOH DU VERRE PUR

Dans le verre, la <u>variation</u> des largeurs des bandes ν_{OH} doit être essentiellement due aux interactions anharmoniques "multiphonons" car :

- la courbe R_{0-0} = f(T) montre que la distance intermoléculaire moyenne reste pratiquement constante (figure III-17);
- la courbe $\frac{\Delta R_{0-0}}{R_{0-0}}$ = f(T) montre que la distribution des distances intermoléculaires varie très faiblement (figure III-18).

On peut donc conclure que les <u>variations</u> dues à la distribution des distances R_{0-0} et à l'effet de champ cristallin" sont faibles. En outre, la comparaison de nos résultats avec ceux du cristal donne des écarts de 13cm^{-1} pour I_{β} et de 11cm^{-1} pour $A_{\left(\alpha_{aa}\right)}$ dans l'intervalle 180-120 K.

		Isolation isotopique	liquide pur	verre pur
ت د				
ibu	cause de largeur	essentielle	essentielle	essentielle
moléculaires ∆R _{O-0}	cause de variation de largeur	négligeable	faible par rapport à la cause -ß-	négligeable
- β - Interactions type "multiphonons" dues à la partie	cause de largeur	négligeable	faible par rapport à la cause - α -	faible par rapport à la cause -α-
imaginaire de la Self énergie complexe	cause de variation de largeur	négligeable	essentielle	essentielle
1				
-γ- Effet dit "de champ cristallin"	cause de largeur	négligeable	affine les bandes par rapport à celles de l'isolation isotopique	affine les bandes par rapport à celles de l'isolation isotopique
905)	cause de variation de largeur	négligeable	négligeable	négligeable
11-E-5 TABLEAU RECAPITIUATIE DES	DITHIATTE DES CAHOLES OF			

III-E-5, TABLEAU RECAPITULATIF DES CAUSES DE LARGEURS ET DE VARIATION DE LARGEUR DES BANDES VOH

III-F- EVOLUTION DES FREQUENCES SOMMET DES BANDES $\nu_{\mbox{OH}}$ et $\nu_{\mbox{OD}}$

Les figures III-8, III-9, III-13,III-14 représentent les évolutions des fréquences sommet des bandes Raman v_{OH} et v_{OD} du glycérol pur liquide et vitreux. Par souci de comparaison, nous avons ajouté celles des bandes du monocristal.

Nous ne pouvons pas définir une loi de variation simple entre la température et les fréquences sommet des bandes dans le domaine de température que nous considérons. Toutefois, nous observons en première approximation trois domaines de variation linéaire pour les spectres I_{α} et I_{β} et deux domaines pour les bandes I_{L} , I_{M} et I_{H} :

- le premier domaine est compris entre 110K et 190K (130K et 190K pour v_{0D}); il correspond à l'état vitreux; nous le nommerons domaine 1 et sa pente sera ω_1 ;
- le deuxième domaine (domaine 2, pente ω_2^{\prime}), compris entre 200K et 290K correspond au liquide sous-refroidi;
- le troisième domaine (domaine 3, pente ω_3') qui ne concerne que les composantes I $_\alpha$ et I $_\beta$ est compris entre 300K et 350K.

Les pentes de ces régions, déterminées par la méthode des moindres carrés, sont reportées dans le tableau III-7. PERCHARD et PERCHARD (1975) dans le cas du méthanol, proposent deux domaines de variation linéaires qui sont comparables à nos domaines 2 et 3. L'absence de domaine 1 dans les résultats de ces auteurs est certainement dû au fait que le méthanol ne présente pas le phénomène de surfusion. D'autre part, les pentes de notre domaine 1 sont voisines de celles des bandes du cristal (figures III-13 et III-14).

Nous pouvons déjà constater une bonne cohérence dans nos résultats. Nous avons déjà dit d'une part, que nous n'avons pas pu effectuer de décomposition du spectre I_{α} en trois bandes au-dessus de 290K. D'autre part, nous venons de voir ci-dessus que la pente des courbes ω = f(T) change aux environs de 290K pour I_{α} et I_{β} et la température de fusion du glycérol est d'environ 291K. Cela semble

suggérer que le comportement du glycérol n'est pas tout à fait le même dans sa région métastable (liquide sous-refroidi et verre) que dans le liquide au-dessus du point de fusion.

SCHULZ (1954) a étudié le comportement dilatométrique de la glycérine vers les basses températures. Ses résultats rassemblés sous la forme d'une courbe d= f(T) (figure III-21) montrent deux domaines de variation linéaire comparables à nos domaines 1 et 2. Les coefficients de dilatation thermique trouvés par cet auteur sont :

verre : $\alpha = 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ K}^{-1}$ cristal : $\alpha = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ K}^{-1}$ liquide : $\alpha = 4,6 \cdot 10^{-4} \text{ à } 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ K}^{-1}$

En reprenant les résultats de GROUBERT (1959), nous trouvons $\alpha(\text{liquide}) \sim 4,1 \cdot 10^{-4} \text{cm}^3 \text{K}^{-1}$.

Si nous admettons que α (verre) \sim α (cristal), ce qui est usuellement vérifié, nous voyons que le rapport α (liquide)/ α (verre) varie entre 2,73 et 3,6. En considérant nos résultats concernant $\omega_2^{\prime}/\omega_1^{\prime}$ (tableau III-7), nous constatons un bon accord entre le rapport α (liquide)/ α (verre) et les valeurs de $\omega_2^{\prime}/\omega_1^{\prime}$.

CHAMPENEY et WOODHAMS (1968) grâce à des mesures par spectroscopie Mossbauer sur le glycérol, ont montré que les amplitudes des mouvements moléculaires étaient du même ordre de grandeur pour le verre et le cristal. On peut donc prendre pour le verre la moyenne statistique admise pour le cristal à savoir :

$$\frac{\mathrm{d}\omega_{\mathrm{OH}}}{\mathrm{dR}_{\mathrm{O-O}}} = 1500\,\mathrm{cm}^{-1}/\mathrm{\mathring{A}}$$

Cette approximation nous paraît d'autant plus valable qu'à partir des valeurs de $\omega_{OH/OD}$, nous avons trouvé $\frac{d\omega_{OH}}{dR_{O-O}}$ = 1667cm $^{-1}$ /Å

pour le verre (voir III.E.2b). En supposant que $\frac{\Delta R_{0-0}}{R_{0-0}} \sim \frac{1}{3} = \frac{\Delta V}{V}$ et en prenant α = 1,5 10⁻⁴cm³K⁻¹, on trouve une variation de fréquence de 17cm⁻¹ sur un écart de température de 80K (110-190K). Prenant nos

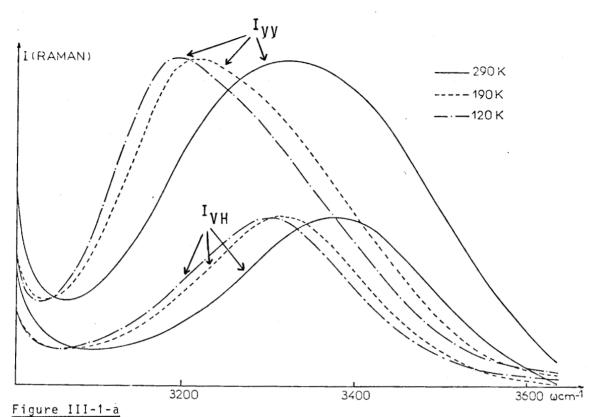
résultats concernant les fréquences sommet des bandes v_{OH} (tableau III-1), nous observons les écarts de fréquence ($\omega_{190 K}^{-\omega}$ 110K) suivants :

bande	Iα	Ι _β	IL	^I M	I H
(ω190K ^{-ω} 110K ⁾ cm ⁻¹	22	17	18	17	14

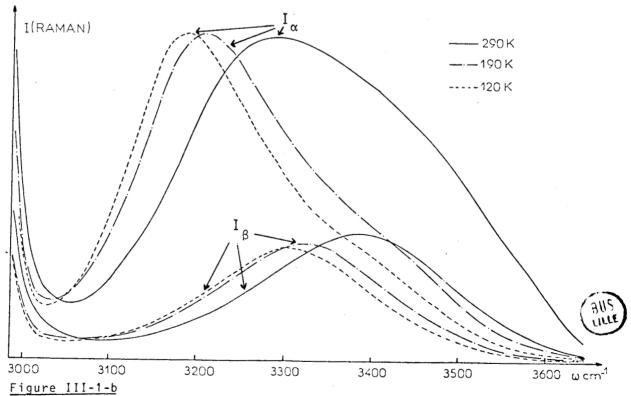
L'accord avec le résultat prévu $(17cm^{-1})$ est bon.

Toutes ces constatations nous amènent à penser que la cause essentielle de <u>l'évolution</u> des fréquences sommet des bandes v_{OH} du glycérol liquide et vitreux est la variation de volume, donc des distances R_{O-O} et par suite de la force des liaisons H intermoléculaires. Le fait que le produit d x R_{O-O}^3 soit constant avec la température (Cf III.E.2) et la similitude des courbes ω =f (T) et V= f (T) (figure III-13) renforcent cette hypothèse. Nous confirmons d'autre part, l'un des résultats concernant à l'étude du monocristal de glycérol et mis en évidence par BEAUDOIN (1977) et BEAUDOIN et col (1979).

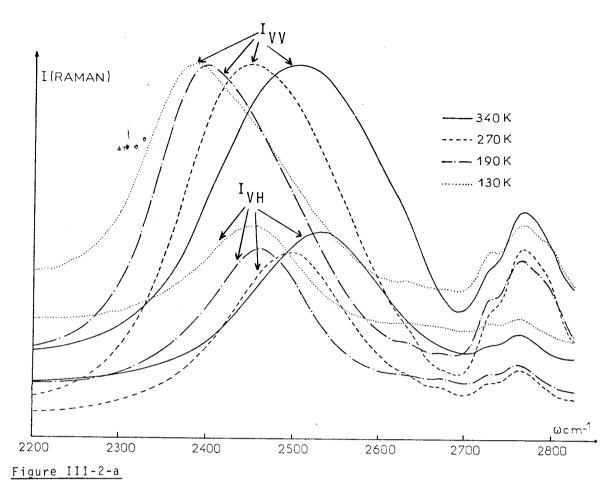
Notons enfin que SIVAKUMAR et col (1977), SIVAKUMAR et RICE (1978) aboutissent aux mêmes conclusions en étudiant l'eau sous sa forme polycristalline et glace amorphe. Il faut cependant remarquer que la similitude entre les spectres de ces deux formes de glace ne se retrouve pas du tout dans le cas du glycérol, même si on compare le spectre du verre à celui du polycristal (figure III-22).



Bandes Raman I_{VV} et I_{VH} de la région v_{OH} du glycérol liquide et vitreux les spectres I_{VH} ont été multipliés par 2.



Bandes Raman I $_\alpha$ et I $_\beta$ de la région ν_{OH} du glycérol liquide et vitreux. Les spectres I $_\beta$ ont été multipliés par 2.



Bandes Raman I_{VV} et I_{VH} de la région v_{OD} du glycérol liquide et vitreux Les spectres I_{VH} ont été multipliés par 2.

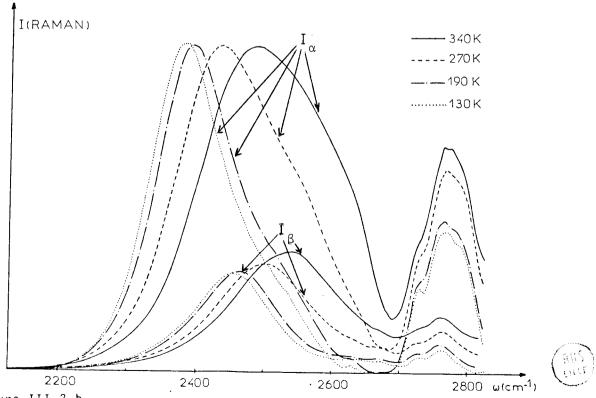
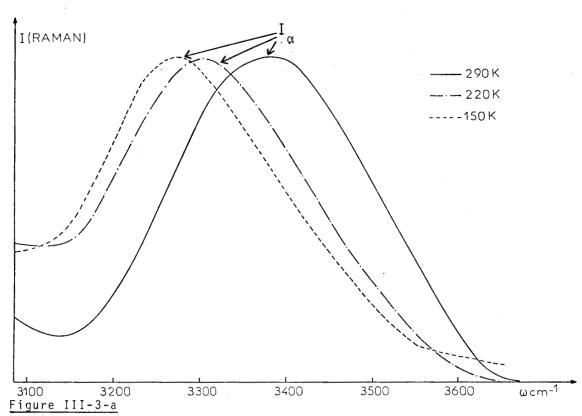


Figure III-2-b Bandes Raman I $_{\alpha}$ et I $_{\beta}$ de la région v_{OD} du glycérol liquide et vitreux



Bandes v_{OH} obtenue par dilution isotopique du glycérol normal dans le glycérol deutérié (\sim 10% (OH) $_3$ dans (OD) $_3$)

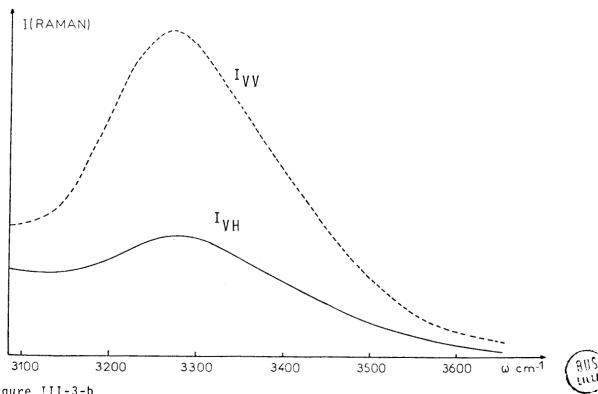
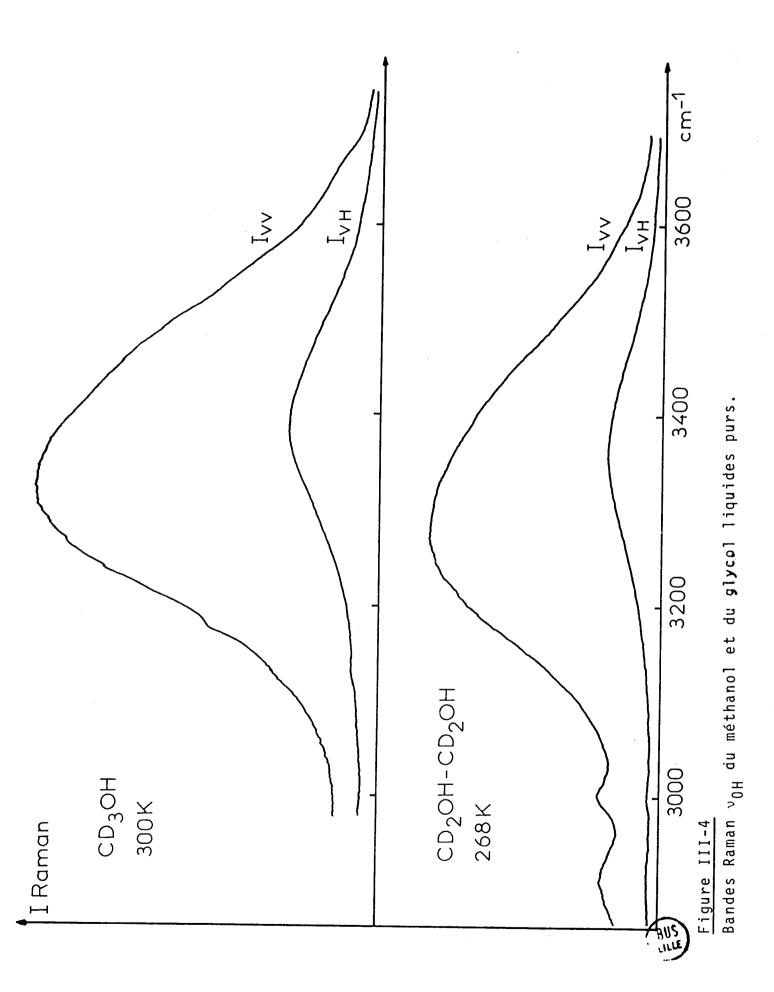
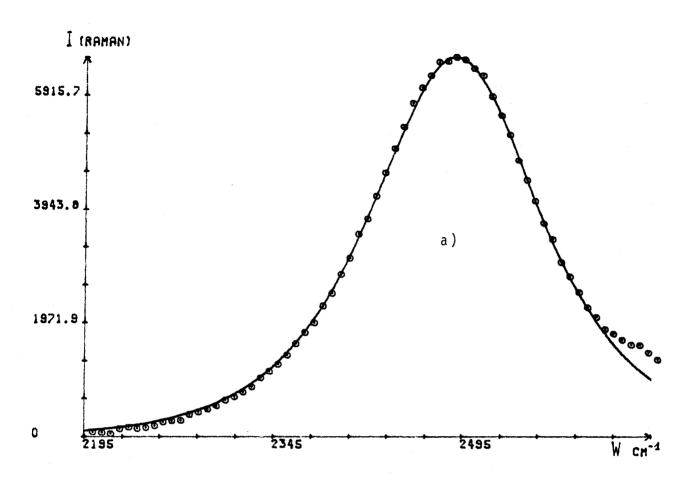


Figure III-3-b Bandes Raman I_{VV} et I_{VH} de la région v_{OH} du glycérol en dilution isotopique (\sim 10% (OH) $_3$ dans (OD) $_3$)





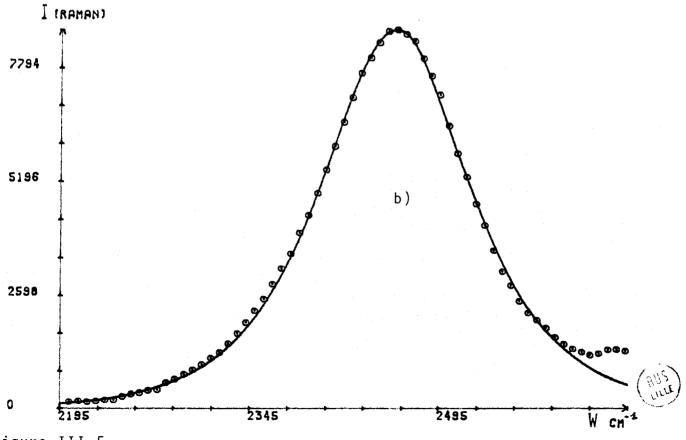
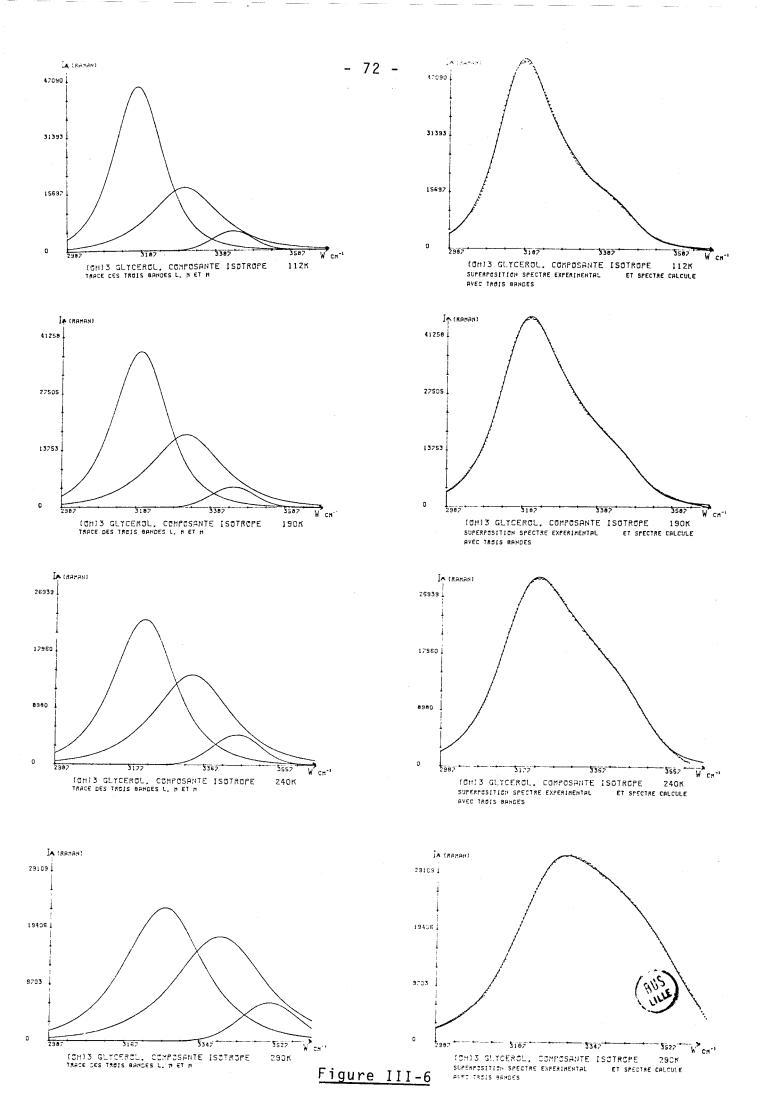
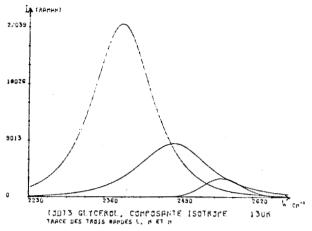
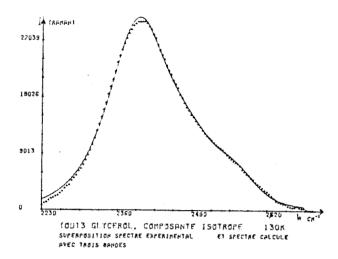
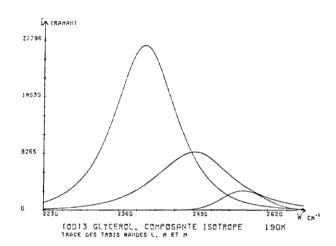


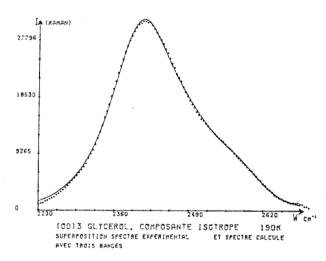
Figure III-5 Ajustement du spectre $\rm I_{\beta} de$ la région $\rm v_{OD}$ du glycérol par un profil en Ch $^{-1}$ a) 240K $\,$ b)160K

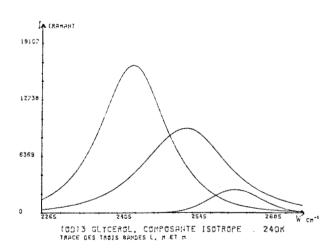


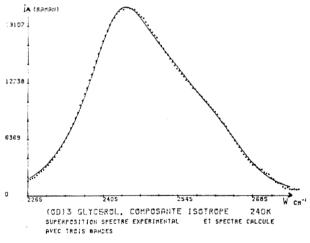


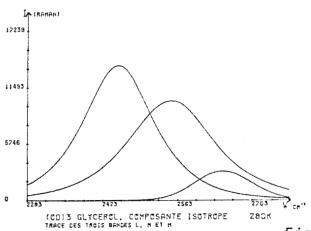












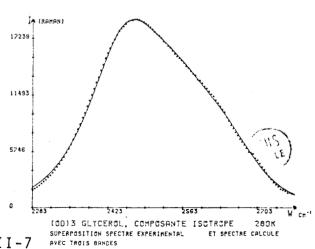
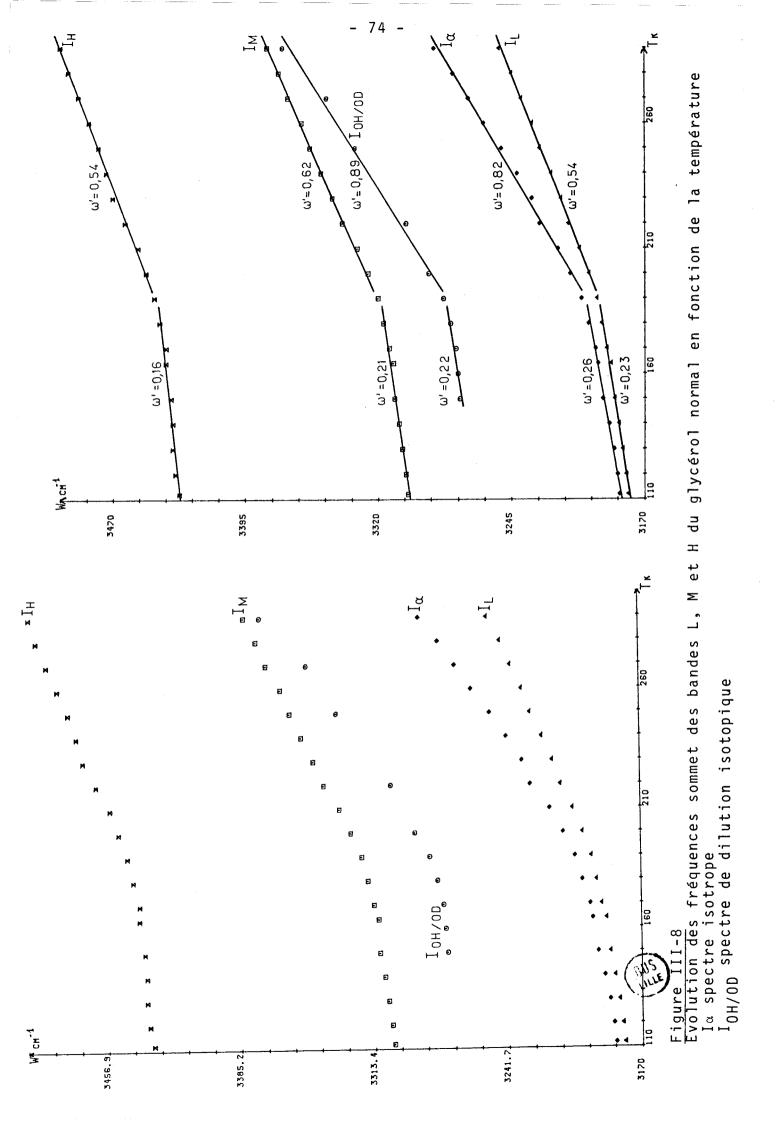
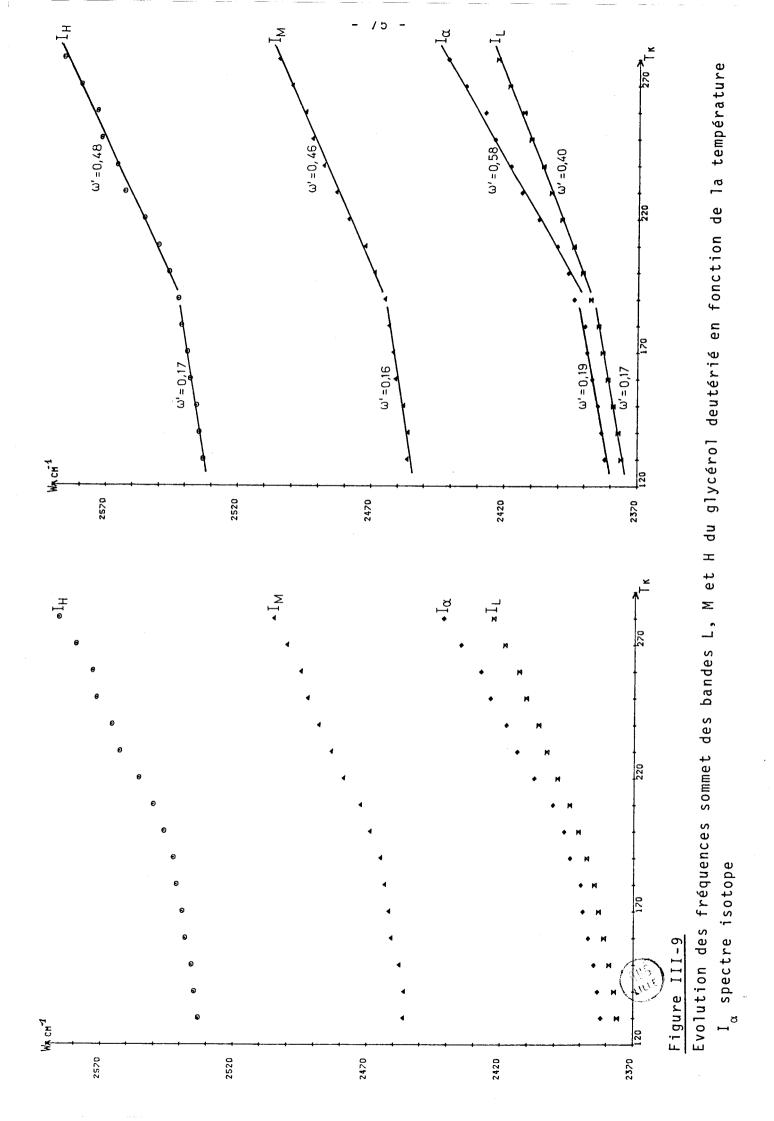
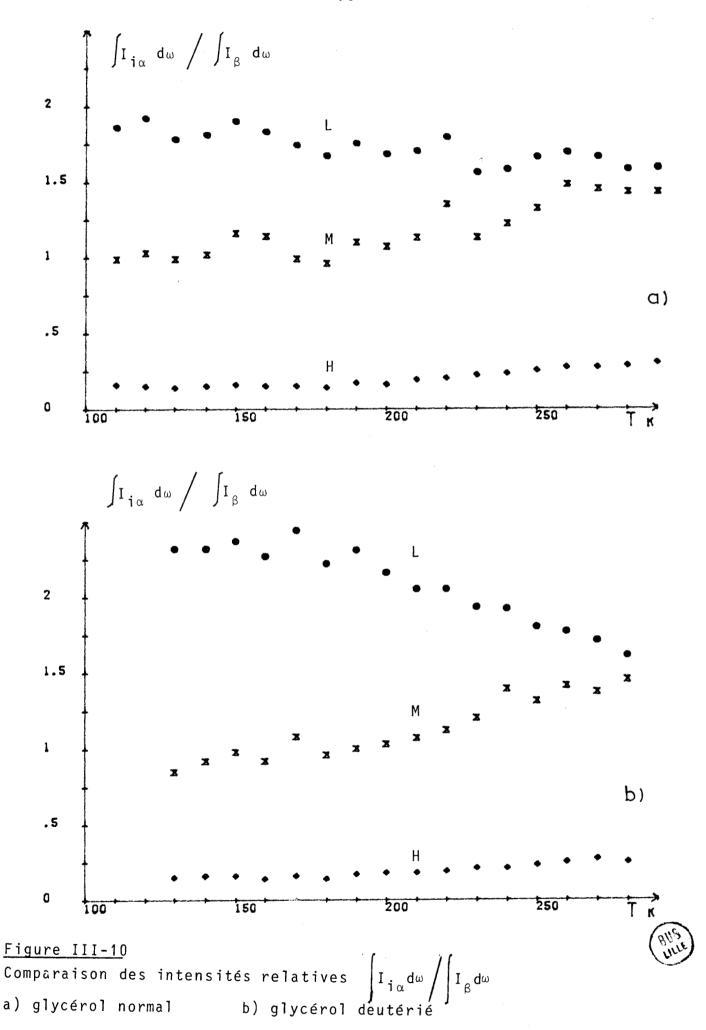
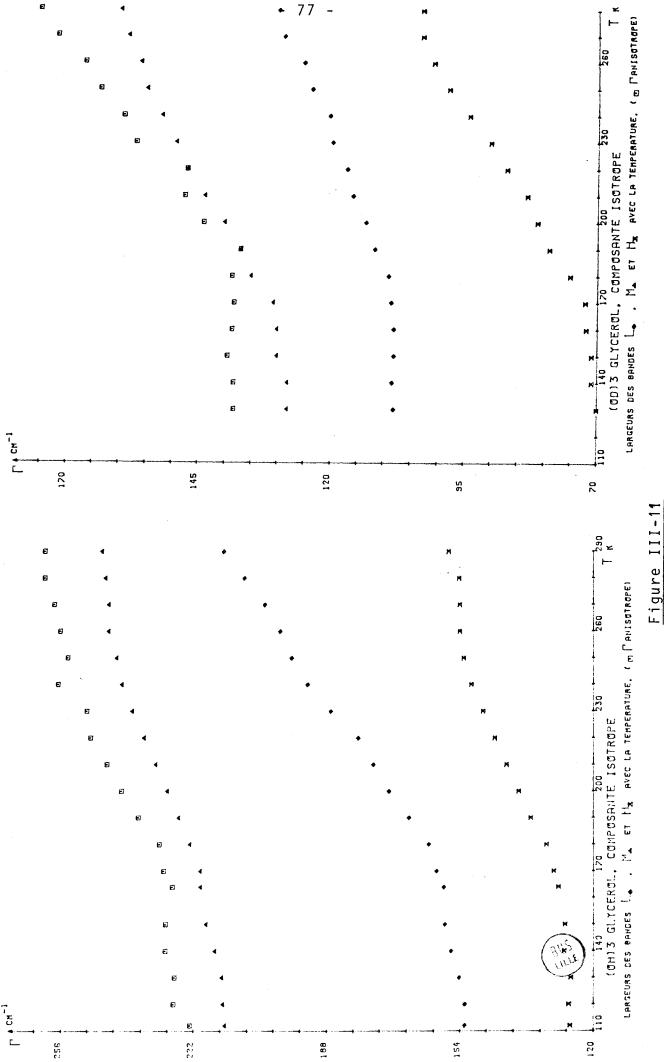


Figure III-7









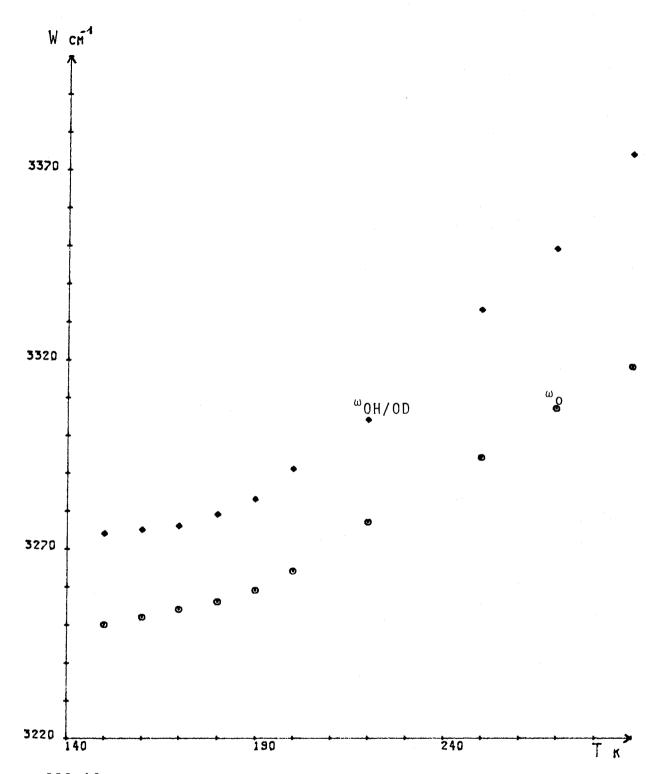
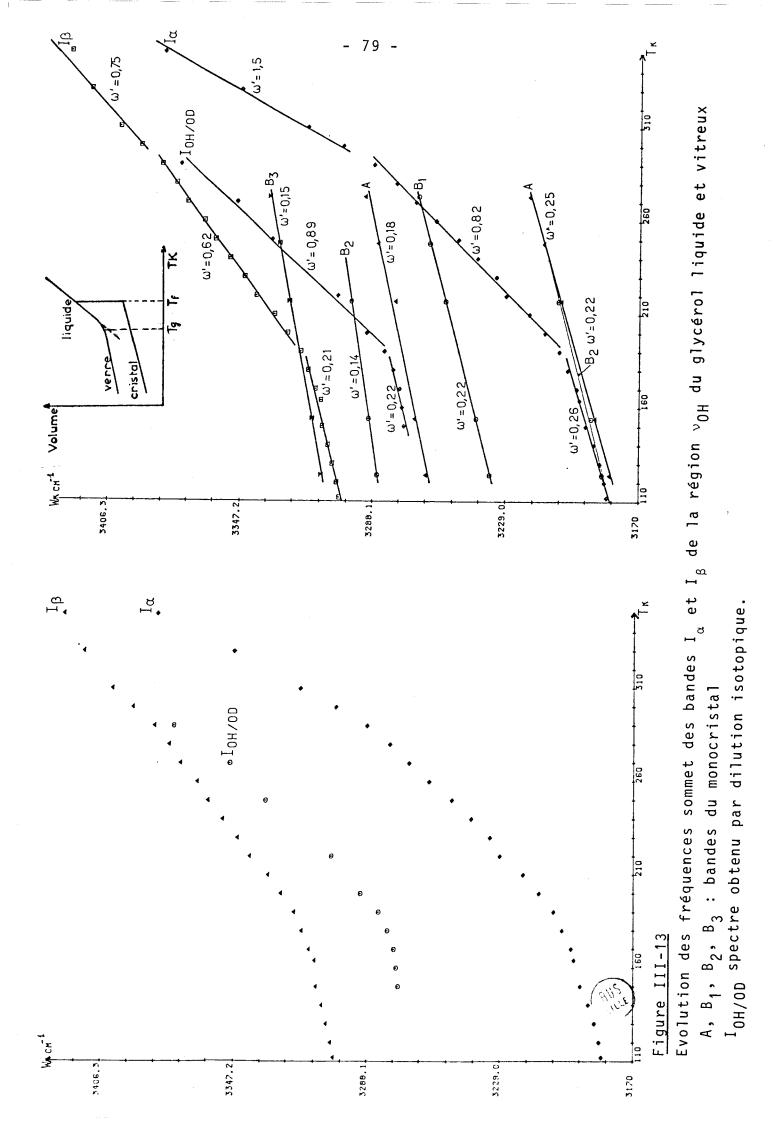


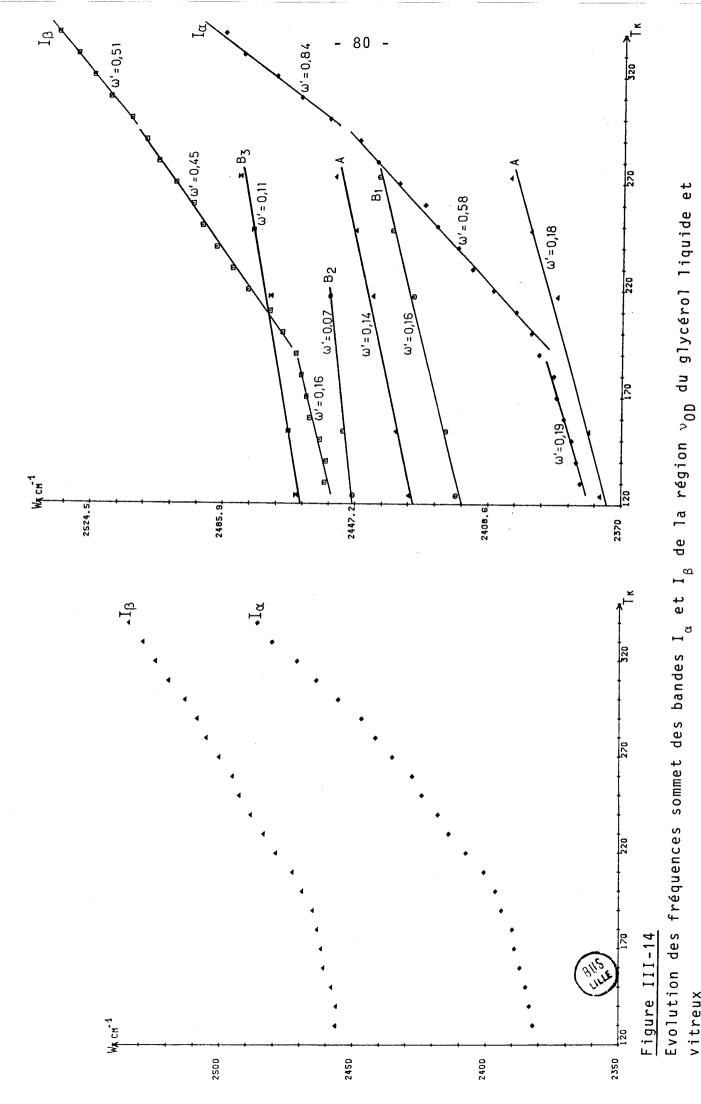
Figure III-12

Comparaison des fréquences ω_0 et $\omega_{OH/OD}$ ω_0 fréquence non perturbée par le couplage intermoléculaire obtenue dans le cas de la chaîne zig-zag

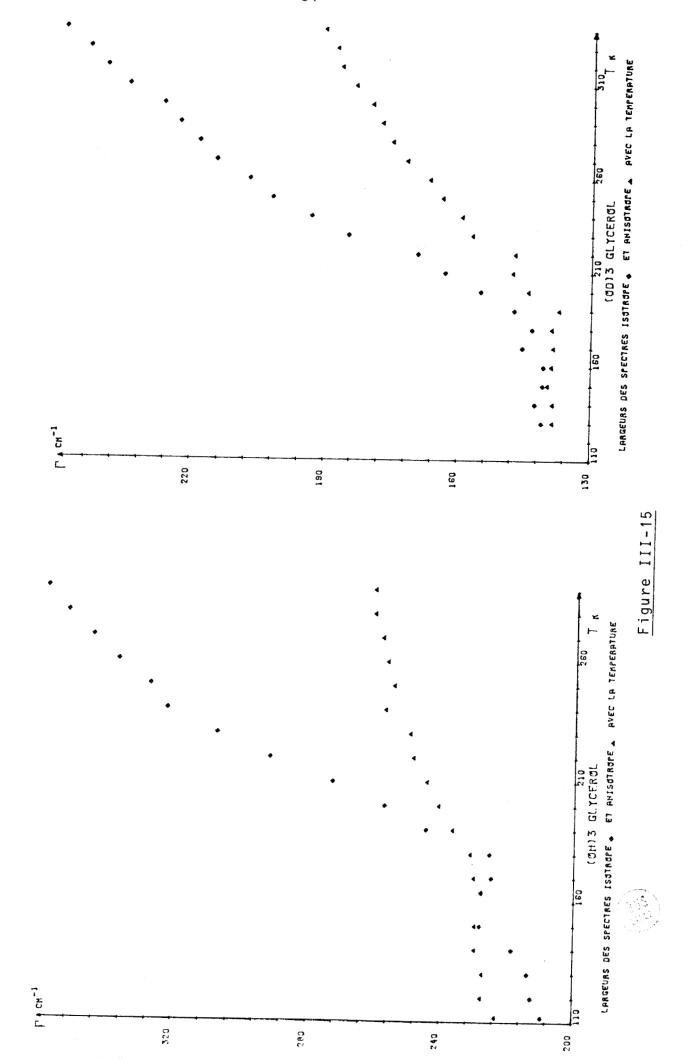
$$\omega_{o} = \sqrt{\frac{\omega_{L}^{2} + \omega_{M}^{2}}{2}}$$

 $\omega_{\mbox{OH/OD}}$ fréquence sommet de la bande en dilution isotopique





A, B_1 , B_2 , B_3 : bandes du monocristal vitreux



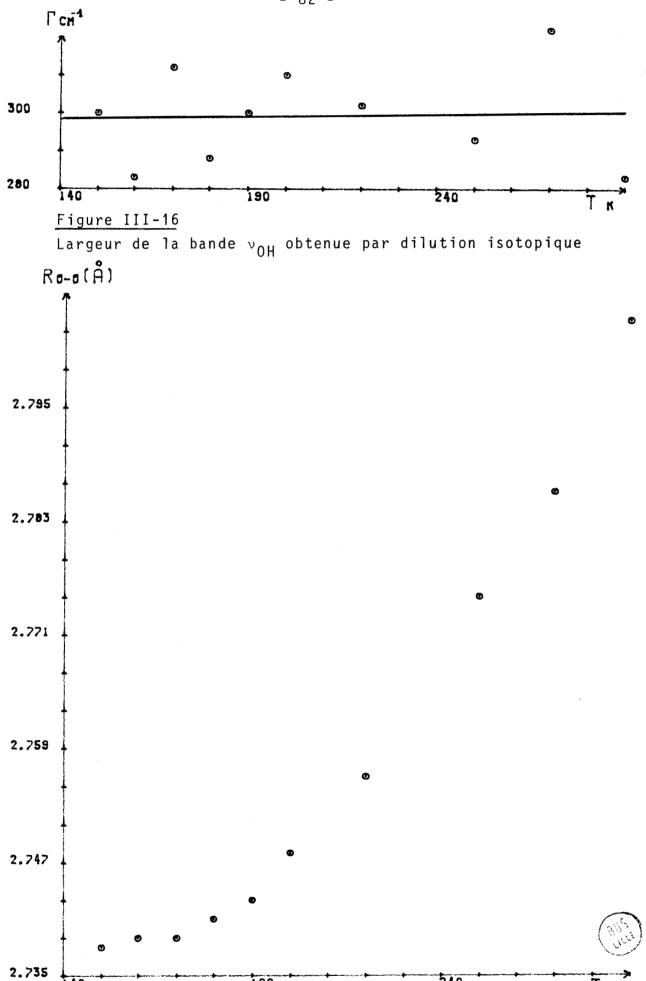


Figure III-17 Evolution des distances R_{0-0} intermoléculaires avec la température pour le glycérol liquide et vitreux.

240

190

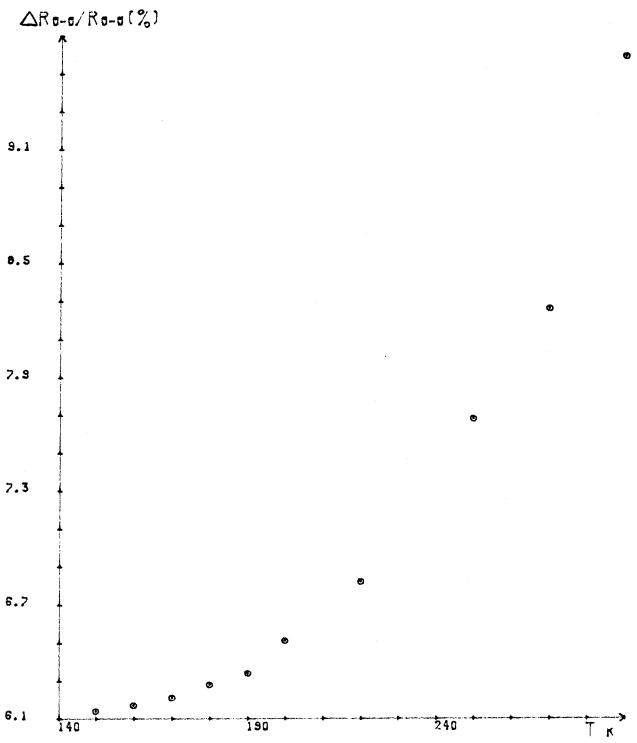
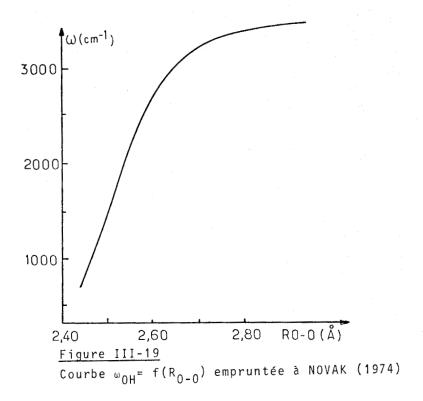


Figure III-18 Evolution de la distribution relative $\frac{\Delta R_{0-0}}{R_{0-0}}$ des distances R_{0-0} avec

la_température.

$$\frac{\Delta R_{0-0}}{R_{0-0}}$$
 a été multipliée par 100





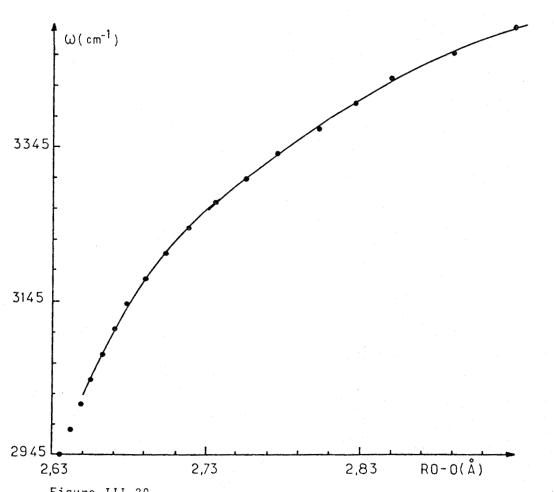


Figure III-20 Ajustement de la courbe $\omega_{0H}=f$ (R_{0-0}) dans la région 3010-3500cm⁻¹ avec deux polynomes.

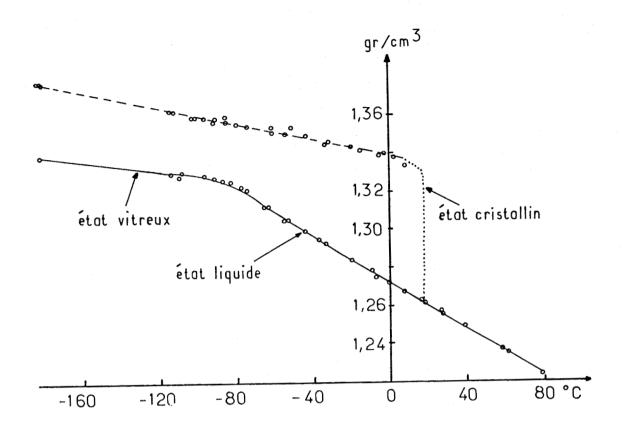
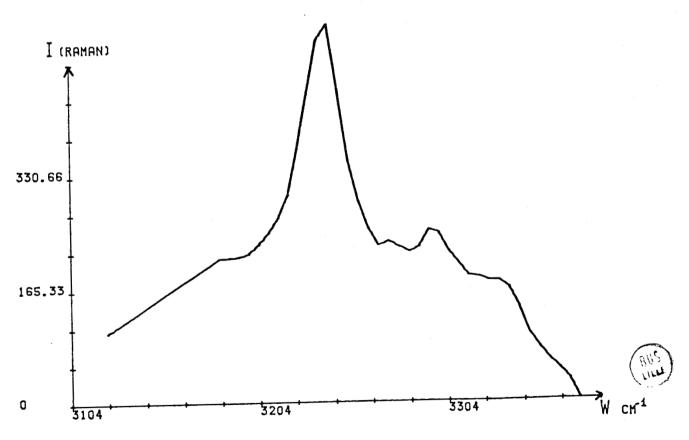


Figure III-21 courbe d = f(T) empruntée à SCHULZ (1954) d = densité du glycérol.



<u>Figure III-22</u> Spectre du polycristal à 166K

T K	I	β	I		IL		I	M	IH	
	ω	Γ	ω	Γ	ω	Γ	ω	Γ	ω	Γ
112	3303	221	31 8 4	209	3179	153	3303	214	3432	126
120	3304	220	3185	212	3180	153	3305	215	3434	126
130	3307	223	3187	214	318 2	154	3307	215	3436	126
140	3309	219	3190	218	3184	156	3309	217	34 3 6	127
150	3311	224	3193	221	3187	158	3311	219	3437	127
164	3313	226	3196	225	3189	158	3313	220	3440	129
170	3314	230	3198	228	3191	160	3315	220	3440	130
180	3317	233	3202	229	3194	162	3317	223	3443	132
190	3320	237	3206	244	3197	167	3320	226	3446	136
200	3326	241	3212	257	3201	172	3326	229	3446	139
210	3332	244	3219	273	3207	176	3332	232	3456	142
220	3340	249	3229	292	3213	180	3340	235	3463	145
230	3346	250	3234	308	3217	187	3346	238	3470	148
240	3352	257	3242	3 23	3223	193	3352	241	3474	151
250	3358	255	3251	328	322 9	197	3358	242	3478	153
260	3363	257	3260	337	3233	200	3363	244	3483	154
270	3371	258	3269	345	3 239	204	3371	244	3489	154
280	3376	260	3278	352	3245	209	3376	245	3295	154
290	3383	261	3288	359	3252	215	3383	246	3500	157
300										
310	3401	269	3317	361						
320				,						
330	3414	271	3347	372						}
340			•							
350	3423	273	3382	378						

 $\frac{\text{Tableau III-1}}{\nu_{OH}} : \text{ fréquences sommet et largeurs à mi-hauteur des bandes}$

```
I_{\beta} spectre anisotrope
```



 I_{α} spectre isotrope

 I_L composante basse fréquence du spectre I_{α}

 I_{M} composante moyenne fréquence du spectre I_{α}

 I_{H} composante haute fréquence du spectre I_{α}

ω fréquence sommet (cm⁻¹)

 $[\]Gamma$ largeur à mi-hauteur (cm $^{-1}$)

T température (K)

T K	Ι _β	3 Г	Ι _ο	ı T	IL	Г	I,	М Г	IH	Γ
	ω		ω	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	ω		ω		ω	<u> </u>
130	2456	138	2382	141	2376	108	2456	128	2533	70
140	2456	138	2383	142	2377	108	2456	128	2535	71
150	24 58	139	2385	141	2379	108	2458	130	2536	71
160	2 461	139	2387	141	2381	108	2461	130	2538	72
170	2462	138	2389	145	2383	108	2462	131	2539	72
180	2463	139	2390	143	2385	109	2463	135	2541	75
190	2465	137	2394	147	2388	112	2465	137	2543	79
200	2469	144	2396	155	2391	113	2469	140	2546	81
210	2473	148	2401	163	2394	116	2473	144	2550	83
220	2479	147	2408	169	2399	117	2479	147	2556	87
230	2483	157	2414	185	2403	120	2483	149	2563	9 0
240	2488	159	2418	193	2406	120	2488	152	2566	94
250	2493	164	2424	202	2411	124	2493	155	2572	98
260	2495	167	2428	207	2413	125	2495	156	2574	101
270	2500	172	2435	215	2419	130	2500	158	2580	103
280	2505	175	2442	219	2423	130	2505	160	2587	103
290	2509	177	2448	223			:			
300	2513	180	2456	227						
310	2520	183	2464	235						
320	2524	187	2471	240						
330	2529	188	2481	244						
340	2535	191	2486	249						
350					·					

I₈ spectre anisotrope

 I_{α} spectre isotrope

 ${\rm I}_{\,L}$ composante basse fréquence du spectre ${\rm I}_{\,\alpha}$

 $\mathbf{I}_{\mathbf{M}}$ composante moyenne fréquence du spectre \mathbf{I}_{α}

 $I_{\,H}$ composante haute fréquence du spectre $I_{\,\alpha}$

 ω fréquence sommet (cm $^{-1}$)

 Γ largeur à mi-hauteur (cm $^{-1}$)

T température (K)

1		
T K	Рон	^Р 0 D
290	0,36	
280	0,36	0,36
270	0,36	0,37
260	0,36	0,37
250	0,38	0,38
240	0,39	0,37
230	0,41	0,40
220	0,37	0,40
210	0,41	0,42
200	0,42	0,42
190	0,41	0,43
180	0,44	0,44
170	0,43	0,41
160	0,40	0,44
150	0,40	0,43
140	0,42	0,44
130	0,43	0,46
120	0,42	·
110	0,43	
	·	

<u>Tableau III-3</u>: Facteur de dépolarisation de la bande M obtenue à partir des intensités intégrées.



T K	Band	ie L	Ban	de M	Band	е Н
	^ω e	^ω e ^X e	^ω e	^ω e ^X e	^ω e	^ω e ^x e
130	3486	152	3559	126	3599	82
140	3486	151	3552	122	3606	85
150	3489	151	3554	122	3608	85
160	3493	152	3568	128	3614	87
170	3496	153	3566	126	3620	90
180	3497	152	3566	124	3622	89
190	3505	154	3566	123	3620	87
200	3509	154	3570	122	3626	88
210	3506	150	3573	121	3635	90
220	3519	153	3583	121	3643	90
230	3527	155	3590	123	3659	94
240	3529	153	3598	122	3665	96
250	3535	153	3602	122	3684	103
260	3536	151	3603	120	3679	98
270	3547	154	3609	119	3694	102
280	3555	154	3619	122	3711	108

Tableau III-4 : Fréquences harmoniques $\omega_e(cm^{-1})$ et constantes d'anharmonicité ω_e . x_e des vibrateurs OH du glycérol liquide pur et verre pur.

L, M, H décomposition de I_{α} $\omega_{e}x_{e}$ exprimée en cm $^{-1}$



T K	F ^a	F b	f ^b
130		6,89	0,071
140		6,87	0,065
150		6,88	0,064
160		6,92	0,073
170		6,92	0,068
175	6,96		
180		6,92	0,067
190	6,98	6,94	0,059
199	6,99		
200		6,955	0,060
210		6,97	0,060
220		7	0,063
230		7,03	0,062
240	7,08	7,05	0,069
250		7,07	0,067
259	7,11		
260		7,07	0,066
270		7,11	0,061
280		7,14	0,065
295	7,21		

<u>Tableau III-5</u> : constantes de forces du glycérol liquide.

F : constante de force principale (mdyne/Å)

f : constante de force d'interaction ($mdyne/\tilde{A}$)

F et f ont été corrigés de l'anharmonicité des vibrateurs OH.

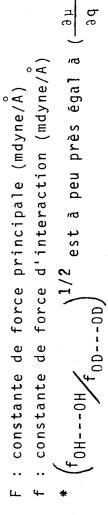
- a) Isopropanol (PERCHARD et PERCHARD, 1975).
- b) Glycérol.



*(fOHOH/fODOD)	1,05 1,06 1,06 1,00 1,00 1,06 1,06 1,06
f0H0H/f0D0D	11111111111111111111111111111111111111
fopop	0,102 0,1 0,1 0,1 0,1 0,1 0,102 0,105 0,106 0,106 0,106
Fob	6,12 6,12 6,12 6,13 6,21 6,24 6,32 6,32 6,32 6,32
fонон	0,112 0,112 0,112 0,112 0,111 0,111 0,113 0,113 0,118 0,118 0,119 0,121
Fон	ი ი ი ი ი ი ი ი ი ი ი ი ი ი ი ი ი ი ი
∀	112 120 130 150 150 150 220 220 230 250 250 280

Tableau III-6 : constantes de forces calculées sans correction de l'anharmonicité pour le glycérol.





		Ι _α	Ι _β	IL	I _M	IH	I _{OH} */OD
	ω ₁ 1	0,19	0,16	0,17	0,16	0,17	
	ω ' 2	0,58	0,45	0,40	0,45	0,48	
VOD	ω <mark>2</mark> ω1	3,05	2,81	2,35	2,81	2,82	
	ω3	0,84	0,51				
	ω 1	0,26	0,21	0,23	0,25	0,16	0,22
	ω 2	0,82	0,62	0,54	0,62	0,54	0,89
νон	<u>ω2</u> ω1	3,15	2,95	2,35	2,95	3,38	4,05
	ω ΄ 3	1,5	0,75				

$$\frac{\text{Tableau III-7}}{\text{dT}}: \text{ pentes } \omega' = \frac{d\omega_{0H}}{\text{dT}} \text{ (cm}^{-1}/\text{K) des bandes } \nu_{0H}$$
 glycérol liquide.

 ω_1 domaine 1 (110 K \rightarrow 190 K)

 ω_2^{\dagger} domaine 2 (200 K \rightarrow 300 K)

 ω_3 domaine 3 (310 K \rightarrow 350 K)



 $^{^*}I_{OH/OD}$ spectre de dilution isotopique \simeq 10 % (OH) $_3$ dans (OD) $_3$.

T K	^ω OH/OD	ω * 0	ΔωX	L OH\OD	R ₀ -0	⁺ ^Δ R 0 - 0	$\frac{{}^{\Delta R}_{0-0}}{{}^{R}_{0-0}} \times 10^{2}$
290	3374	3318	56	283	2,804	0,269	9,59
270	3349	3307	42	322	2,786	0,230	8,26
250	3333	3294	39	293	2,775	0,213	7,68
220	3304	3277	27	302	2,756	0,188	6,82
200	3291	3264	27	310	2,748	0,179	6,51
190	3283	3259	24	300	2,743	0,174	6,34
180	3279	3256	23	288	2,741	0,172	6,28
170	3276	3254	22	312	2,739	0,170	6,21
160	3275	3252	23	283	2,739	0,169	6,17
150	3274	3250	24	300	2,738	0,168	6,14

<u>Tableau III-8</u>: spectre de dilution isotopique (\simeq 10 % (OH)₃ glycérol dans (OD)₃ glycérol).

*
$$\omega_0 = \frac{\omega_M^2 + \omega_L^2}{2} (cm^{-1})$$

 (\mathring{A}) : distribution des distances R_{0-0} (\mathring{A}) calculée avec la courbe $\omega = f(R_{0-0})$ empruntée à NOVAK (1974). (R_{0-0}) a été calculée a ét**é** calculée en prenant la même courbe) (Figure III-19).

 $x \Delta \omega = \omega_{OH/OD} - \omega_{O}(cm^{-1})$

T _K	ď*	R ₀₋₀ (Å)	dx R ³ 0-0
290	1,261	2,804	27,5
270	1,274	2,786	27,2
250	1,286	2,775	27,1
220	1,305	2,756	27,0
200	1,319	2,748	27,0
190	1,325	2,743	27,0
180	1,328	2,741	27,0
170	1,330	2,739	27,0
160	1,331	2,739	27,0
150	1,332	2,738	27,0

Tableau III-9 : Spectre du glycérol en dilution isotopique. Comparaison de la densité d avec la distance R_{0-0} (Å) en fonction de la température



 $^{^*}d(g/cm^3)$: densité obtenue à partir de la courbe d=f(T) empruntée à SCHULTZ (1954)(figure III-20).

T K	1	I _B FOH/FOD	I OOm/HOm	α ^Γ OH/ ^Γ OD	αο _ო /нο _π	roн/ ^r od	$^{M}\mathrm{I}^{GO_{m}/HO_{m}}$	TOH/ ^T OD	I _H OO _W /HO ω	^г он/ ^г ор
130	1,35	1,61	1,34	1,49	1,34	1,43	1,35	1,68	1,36	1,79
140	1,35	1,64	1,34	1,49	1,34					
150	1,35	1,63	1,34	1,52	1,34	•	· ω	, 6		
160	1,35	1,66	1,34	1,55	1,34	1,47	1,35	1,69	1,36	1,79
170	1,35	1,66	1,34	1,57	1,34	1,48	1,35	1,69	1,35	1,80
180	1,35	1,64	1,34	1,59	1,34	1,49	1,35	1,65	1,35	1,76
190	1,35	1,67	1,34	1,52	1,34	1,50	1,35	1,65	1,36	1,72
200	1,35	1,60	1,34	1,45	1,34	1,52	1,35	1,64	1,36	1,71
210	1,35	1,60	1,34	1,50	1,34	1,52	1,35	1,61	1,35	1,71
220	1,35	1,64	1,33	1,52	1,34	1,54	1,35	1,60	1,35	1,67
230	1,35	1,56	1,33	1,48	1,34	1,56	1,35	1,59	1,35	1,64
240	1,35	1,56	1,34	1,51	1,34	1,60	1,35	1,58	1,35	1,61
250	1,35	1,53	1,33	1,52	1,34	1,59	1,35	1,56	1,35	1,56
260	1,35	1,54	1,34	1,56	1,34	1,60	1,35	1,56	1,35	1,53
270	1,35	1,48	1,33	1,53	1,34	1,58	1,35	1,54	1,35	1,50
280	1,35	1,47	1,34	1,54	1,34	1,61	1,35	1,54	1,35	1,50
290	1,35	1,45	1,34	1,55						-
310	1,35	1,47	1,35	1,54						
330	1,35	1,45	1,35	1,53						
	ille ill									

Tableau III-10

et deutérié.

Comparaison des fréquences sommet $\omega(exttt{cm}^{-1})$ et des largeurs à mi-hauteur $\Gamma(exttt{cm}^{-1})$ du glycérol normal

CHAPITRE IV

EXPERIENCES SUPPLEMENTAIRES : ETUDE DE L'EVOLUTION DU VERRE AU COURS DU TEMPS

Comme nous l'avons déjà indiqué (I-C), le verre est dans un état métastable, donc hors d'équilibre. Sa viscosité étant très élevée, les constantes de temps des mouvements moléculaires deviennent très élevées et le liquide est alors incapable de modifier de façon appréciable sa structure pendant le temps de mesure de certaines propriétés. Il nous a donc semblé intéressant de savoir si la spectroscopie Raman permettait de mettre en évidence une évolution du verre au cours du temps. En effet, nous avons déjà montré (chapitre III) que le comportement des fréquences sommet des bandes Raman était lié à la variation de volume, donc de densité, alors que la largeur des bandes v_{OH} est dûe essentiellement à la distribution de la constante de force principale F, donc au désordre de structure.

Nous avons tenté plusieurs expériences.

IV-A- ETUDE A TEMPERATURE CONSTANTE

Le verre a été maintenu à la température 150K pendant 81 heures. Les spectres I_{VV} et I_{VH} sont enregistrés à différents moments au cours de ce palier de température. La température 150K a été choisie car au vu de la courbe V = f (T) (figure I-1), le verre est déjà très éloigné de sa position d'équilibre stable. Nous avons appliqué aux spectres le traitement dont nous avons déjà exposé le principe (voir II-C).

Nous pensions ainsi pouvoir observer non seulement un abaissement de la fréquence sommet des bandes, abaissement dû à une diminution de volume, donc une augmentation de la densité, mais aussi une diminution de la largeur à mi-hauteur des bandes correspondant à une diminution du désordre de configuration si le verre évoluait quelque peu vers sa configuration d'équilibre stable.

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau IV-1. L'incertitude sur nos mesures $(\pm 1\,\mathrm{cm}^{-1})$ sur les fréquences sommet et $\pm 4\,\mathrm{cm}^{-1}$ sur les largeurs à mi-hauteur) ne nous permet pas d'observer d'évolution dans ces résultats. Il semble donc que le fait de maintenir

le verre à une température T donnée (T<Tg) ne provoque pas de modification dans sa structure, tout au moins de telle façon que celle-ci puisse être observée en spectroscopie Raman. Ce résultat est surprenant car on sait que le verre est dans un état métastable. Nous tenterons d'en donner une explication dans la conclusion de ce chapitre.

Les valeurs trouvées lors de cette manipulation sont en outre très proches de celles obtenues lors de l'étude en fonction de la température et à température constamment décroissante. Nous confirmons ainsi les résultats déjà obtenus (tableau III-1) compte tenu du fait que nous avons utilisé la même vitesse de refroidissement (0,5K par minute) dans les deux cas.

IV-B- METHODE DITE DU SAUT DE TEMPERATURE

IV.B.1.) DESCRIPTION DE LA METHODE

Cette méthode est inspirée de celle utilisée par CALEMCZUK (1977) pour les mesures de relaxation isotherme de l'enthalpie du glycérol au voisinage de la transition vitreuse.

Un échantillon de glycérol est refroidi lentement à partir d'une température T à laquelle il est encore liquide (T>Tg). A la température Ts (Ts<Tg) dite température de stabilisation, on arrête le refroidissement et on laisse évoluer le système de façon isotherme pendant un temps de stabilisation ts. Ensuite, on réchauffe rapidement le système jusqu'à une température Tm (Tm<Tg) qui sera la température de mesure.

Nous pensons que l'intérêt de cette méthode réside dans le fait que le verre subit un traitement thermique différent de ceux que nous avons déjà utilisés. Les résultats obtenus au paragraphe précédent (IV.A) semblent en effet montrer que les valeurs trouvées pour les fréquences sommet et les largeurs à mi-hauteur sont les mêmes lorsque l'histoire thermique est identique. Le traitement thermique utilisé n'étant plus le même, il est permis de penser que les valeurs trouvées par cette méthode seront différentes de celles trouvées lors

de l'étude en fonction de la température et à température constamment décroissante (on sait en effet que les verres obtenus avec des vitesses de refroidissement différentes ont des énergies, des entropies et des densités différentes).

On peut en outre s'attendre à ce que les résultats obtenus dépendent de t_s et T_s .

IV.B.2. RESULTATS

Nous avons pu enregistrer les spectres I_{VV} et I_{VH} de la région ν_{OH} du glycérol vitreux à la température Tm= 180K, les températures Ts étant 170K ou 150K. Nous choisissons la température Tm= 180K afin d'être sûrs que le glycérol est encore vitreux. Nos résultats concernant les composantes I_{α} et I_{β} sont rassemblés dans les tableaux IV-2 et IV-3. Nous faisons les remarques suivantes :

- a) les fréquences sommet obtenues lors de ces manipulations sont systématiquement plus faibles que celles trouvées lors de l'étude effectuée à température constamment décroissante, ceci pour les deux composantes I $_{\alpha}$ et I $_{\beta}$ (respectivement $_{\gamma}$ 3199cm $^{-1}$ contre 3202cm $^{-1}$ et $_{\gamma}$ 3313cm $^{-1}$ contre 3317cm $^{-1}$). La précision sur la détermination de ces valeurs ($_{\gamma}$ 1cm $^{-1}$) nous permet de dire que l'écart observé est statisquement significatif. Le volume et l'énergie du verre obtenu sont donc plus faiblescar comme nous l'avons déjà montré (III.F.1), la variation de la fréquence sommet des bandes est essentiellement liée à la variation de volume du verre. Il semble donc que lors de ces manipulations, le verre ait une densité plus forte que celle du verre obtenu lors de l'étude effectuée à température constamment décroissante. Notons que CALEMCZUK (1977) observait une évolution endothermique lors du retour à l'équilibre (métastable) à Tm, ce qui est cohérent avec nos observations.
- b) la composante I_{β} se rétrécit (220cm⁻¹ contre 233cm⁻¹) alors que la largeur à mi-hauteur de I_{α} est pratiquement la même. On pourrait attribuer cette égalité de largeurs à mi-hauteur au fait que le spectre isotrope I_{α} présente une structure plus complexe comportant trois bandes (voir III.B.2.), que le spectre I_{β} . Cette complexité pourrait rendre la composante I_{α} moins sensible à l'histoire

thermique. Il est cependant difficile de conclure à une diminution du désordre de configuration même si le rétrécissement de I_{β} conduit à émettre cette hypothèse. Nous pensons en effet que si tel était le cas, on devrait aussi observer un rétrécissement de I_{α} malgré sa complexité. D'autre part, la largeur à mi-hauteur trouvée pour I_{β} correspond à celle obtenue à 150K lors de l'étude effectuée à température constamment décroissante (Tableau III-1), ce qui est très difficile à expliquer même si on admet que lors du réchauffement rapide, le verre doit garder quelque chose de son état de configuration à Ts. On peut quand même penser que l'état d'équilibre (métastable) à Ts dépend au moins en partie de l'histoire thermique du verre. Nous reviendrons sur ce point dans la suite de l'exposé.

c) les valeurs trouvées ne semblent pas dépendre des température de stabilisation Ts et restent les mêmes pour les différents temps de stabilisation ts. Si le fait que les résultats restent constants en fonction de ts semble plausible car nous n'avons pas observé d'évolution lors de l'étude à température constante (tableau IV-1), nous pensons que la non-dépendance en fonction de Ts n'est qu'un artéfact dû à la précision de nos résultats. Il paraît en effet peu probable que l'état du verre à la température de mesure Tm ne dépende pas de Ts.

III-C- EFFETS DE L'HISTOIRE THERMIQUE

Compte tenu des observations faites, il apparaît donc que l'état d'équilibre (métastable) du verre à la température de mesure dépend non seulement de Tm et de la pression P^1 , mais aussi du chemin suivi pour atteindre cette température (effet de l'histoire thermique). Il y a donc un effet de mémoire dans le verre.

Il nous est très difficile d'évaluer la contribution de ces deux phénomènes (effet de mémoire et effet de température) sur les paramètres que nous étudions compte tenu des éléments dont nous disposons. Il faut remarquer toutefois que CALEMCZUK, grâce à l'observation de ses courbes 1_n $\tau_{eff}=f$ (ΔH) conclut que l'effet de mémoire est rela-

Nous pouvons négliger l'influence de la pression car comme nous l'avons déjà indiqué (II.A.2.), nous réalisons un vide aussi poussé que possible $(<10^{-4} torr)$ dans le cryostat.

tivement faible comparé à l'influence de la température qui modifie considérablement l'ordonnée à l'origine pour ces courbes¹.

Pour tenter de se faire une idée du poids de ces deux contributions (effet de mémoire et effet de température), nous avons enregistré l'évolution en fonction de la température de l'intensité d'un point de forte pente du spectre $I_{\gamma\gamma}$. Nous avons choisi le point (ω = 3150cm⁻¹). Trois procédures ont été utilisées :

- α) Le thermocouple de mesure est placé directement en contact avec l'échantillon à travers un trou aménagé au sommet du tube pyrex contenant le liquide (voir II.A.2). Nous enregistrons simultanément l'établissement de l'équilibre thermique et l'évolution de l'intensité Raman $I(ω=3150cm^{-1})$. On peut remarquer sur les figures IV-1 que $I(ω=3150cm^{-1})$ ne varie plus dès que l'équilibre thermique est atteint. Ceci confirme le comportement déjà observé en IV-A.
- β) Le thermocouple est maintenant placé sur la pièce de fixation I (figure II-1). Nous enregistrons l'évolution de $I(ω=3150cm^{-1})$ lors du refroidissement jusqu'à une température Tm et lors de l'expérience dite du saut de température jusqu'à Tm. La figure IV-2 montre que $I(ω=3150cm^{-1})$ est plus faible lors du refroidissement que lors du réchauffement, ce qui était prévisible car les fréquences sommet trouvées lors de l'étude dite du

$$\tau_{eff}^{-1} = \dot{H}(t)/\Delta H(t)$$

où $\dot{H}(t)$ est la puissance associée à l'effet de relaxation et $\Delta H(t)$ est l'écart enthalpique à l'équilibre

$$\Delta H(t) = \int_{\infty}^{t} \dot{H}(\theta) d\theta$$

Rappelons que malgré le fait que la cinétique de retour à l'équilibre (métastable) ne présente pas un caractère exponentiel à cause d'une distribution des temps de relaxations $\tau_{\tilde{L}}$ correspondant aux paramètres de configuration Hi (Hc= Σ Hi, Hc enthalpie de configuration), cet auteur définit un temps de relaxation effectif, τ_{eff} tel que :

saut de température sont plus faibles que celles obtenues à température constamment décroissantes. Nous appelerons cette procédure cas 1.

γ) Le thermocouple étant toujours placé sur la pièce de fixation, le système est refroidi jusqu'à Tm, stabilisé, refroidi jusqu'à Ts, stabilisé et enfin réchauffé jusqu'à Tm. L'intensité I(ω=3150cm⁻¹) est enregistré simultanément. La procédure γ est différente de la procédure β car le refroidissement jusqu'à Ts ne se fait plus à partir d'une température où le glycérol est encore liquide, mais à partir de la température de mesure Tm (Tm<Tg). Nous avons observé deux cas :

cas	^V F1	v _{F2}	v _c	$I(\omega) = 3150 \text{cm}^{-1}$)
2	1,8	1,8	10	^I F ^{∿I} c
3	3,5	2,5	10	I _F >I _c

 $v_{F1}(\text{K/mn})$: vitesse de refroidissement de 200K à 190K $v_{F2}(\text{K/mn})$: vitesse de refroidissement de 190K à 173K v_{c} (K/mn): vitesse de chauffe de 173K à 190K I_{F} : $I(\omega=3150\text{cm}^{-1})$ mesurée lors du refroidissement I_{c} : $I(\omega=3150\text{cm}^{-1})$ mesurée lors du réchauffement

Il est probable que le cas 1 corresponde au comportement endothermique observé lors de l'étude dite saut de température, le cas 2 à une évolution sans perte ou gain d'énergie, alors que le cas 3 serait plutôt dû à un comportement exothermique. Seules des expériences systématiques que nous n'avons pas réalisées, permettraient de préciser la nature de ces différents comportements. Nous pouvons

quand même remarquer que I_F est peu différent de I_C et que l'existence de ces différents cas laisse penser que l'effet de mémoire existe et qu'il est négligeable par rapport à l'influence de la température. On observe en outre que même si les valeurs de I_R et de I_C sont différentes, $I(\omega=3150\text{cm}^{-1})$ ne varie plus dès que l'équilibre thermique est atteint.

III-D) DISCUSSION

Dans les expériences que nous venons de décrire, le point commun est le manque d'évolution observé dès que l'équilibre thermique est atteint. Deux questions se posent donc. Il s'agit de savoir pourquoi :

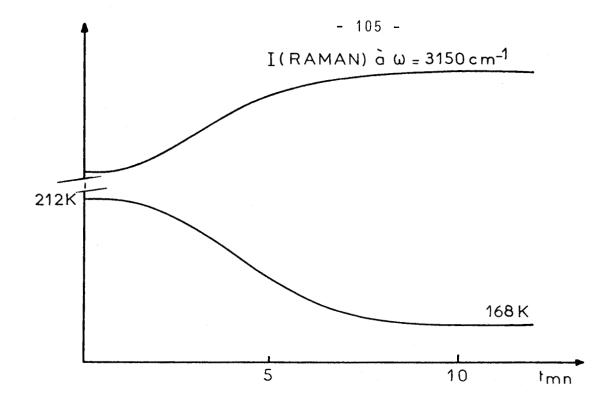
- les paramètres mesurés varient avec la température dans le verre;
- il n'y a plus de variation lorsque la température est maintenue constante alors que le verre est dans un état métastable.

On peut répondre à ces deux questions en considérant que certains degrès de liberté du verre sont gelés. En effet, si on admet la superposition de deux types de mouvements (modes de phonons et modes de configuration dans le verre) (cf.I.E.2.), on peut émettre les hypothèses suivantes :

- l'évolution en fonction de la température est liée aux modes de phonons dont l'amplitude ne dépend que de la température considérée. Rappelons d'une part, que les pentes des courbes $\omega_{OH}=f(T)$ sont voisines pour le verre et le cristal (figure III-13), d'autre part que CHAMPENEY et WOODHAMS (1968) trouvent que les amplitudes de ces mouvements sont du même ordre de grandeur pour le verre et le cristal;
- le manque d'évolution observé lorsque l'équilibre thermique est atteint alors que le système est hors d'équilibre est lié aux modes de configuration qui restent pratiquement

gelés dans le verre. Nous avons déjà vu que les barrières d'énergie libre (responsables de l'état métastable) empêchent les changements de position des molécules qui ne contribuent plus à augmenter la chaleur spécifique et le coefficient de dilatation thermique.

Nous avons en outre montré par le calcul (voir III.E.2.), que la distribution relative $\frac{\Delta R}{R_{O-O}}$ variait très faiblement avec la température dans le verre.



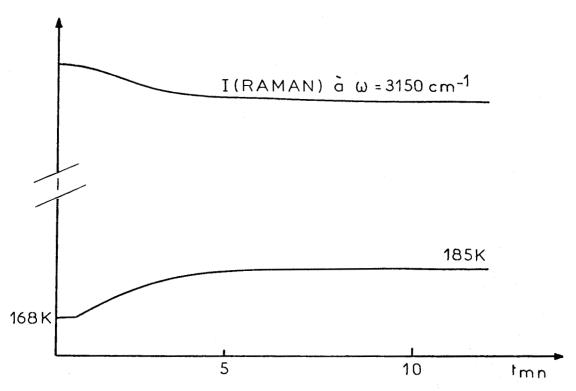
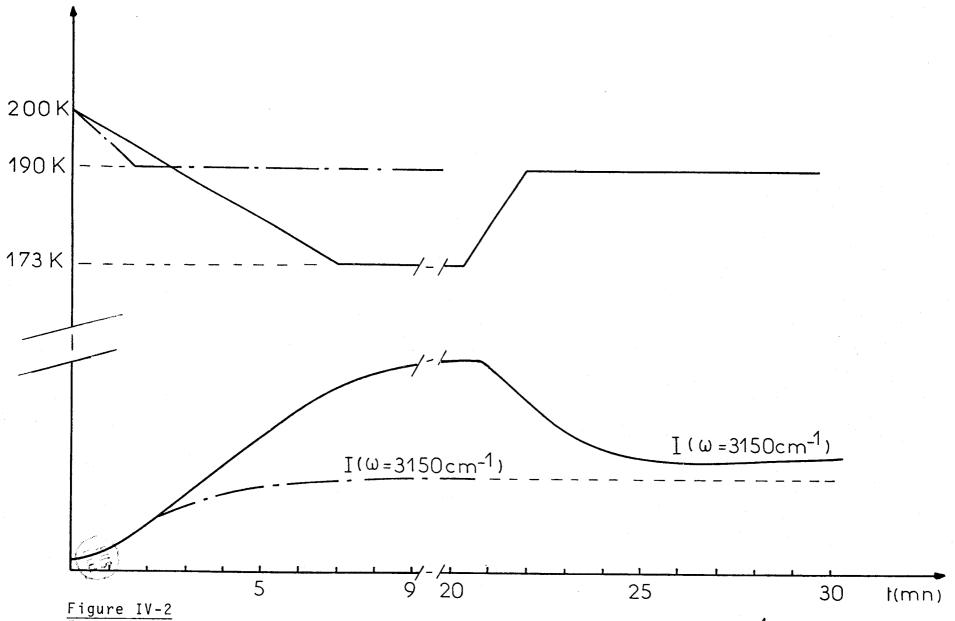


Figure IV-1

Enregistrement simultané de la température "vraie" de l'échantillon et de l'intensité I(ω =3150cm $^{-1}$).





Enregistrement simultané de la température et de l'intensité $I(\omega=3150\text{cm}^{-1})$ * Procédure β expliquée en III-C.

Temps	Ι _α		Ι _β	
Temps	ω	Γ	ω	Γ
	^a 3193	^a 221	a 3311	^a 224
3 ^h 45	3194	222	3313	227
7 ^h 50	3195	222	3312	226
27 ^h 30	3193	221	3312	227
35 ^h 10	3194	220	3312	225
49 ^h 20	3193	222	3311	227
52 ^h 25	3194	220	3312	226
56 ^h 30	3193	220	3312	226
80 ^h 25	3193	224	3311	225

Tableau IV-1: fréquences sommet et largeur à mi-hauteur obtenues lors de l'étude de l'évolution du verre au cours du temps et à température constante. (T = 150 K)

 $\omega (\text{cm}^{-1})$: fréquence sommet

 $\Gamma(\text{cm}^{-1})$: largeur à mi-hauteur



^aValeurs obtenues lors de l'étude en fonction de la température et à température constamment décroissante. (T = 150 K)

	Ι _α		Ι _β	
t s	ω	Γ	ω	Γ
	a	a	a	a
	3202	229	3317	233
1 ^h	3198	230	3314	220
1 ^h 30	3200	232	3313	220
3 ^h	3199	230	3313	220
5 h	3200	231	3313	218
10 ^h 35	3199	232	3313	222

Tableau IV-2 : fréquences sommet et largeurs à mi-hauteur obtenues lors de l'étude dite du saut de température T_s = 170 K, T_m = 180 K

 $\omega(cm^{-1})$: fréquences sommet

 $\Gamma(cm^{-1})$: largeurs à mi-hauteur

 t_s : temps de stabilisation



^a Valeurs obtenues lors d**e l'**étude en fonction de la température et à température constamment décroissante.

t _s	υ	Г	I B	Γ.
	a 3202	a 229	a 3317	a 233
5 h	3198	230	3313	222
7 ^h 20	3199	232	3313	219
h 14 10	3199	233	3313	220
h 23 40	3199	232	3313	221
h 43 40	3200	231	3314	219

Tableau IV-3 : fréquences sommet et largeurs à mi-hauteur obtenues lors de l'étude dite du saut de température $T_s = 150 \text{ K}$, $T_m = 180 \text{ K}$

 $\omega(\text{cm}^{-1})$: fréquences sommet

 $\Gamma(\text{cm}^{-1})$: largeurs à mi-hauteur

 \boldsymbol{t}_{s} : temps de stabilisation

a

Valeurs obtenues lors de l'étude en fonction de la température et à température constamment décroissante.



CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons montré comment on pouvait analyser les spectres des vibrations de valence ν_{0H} et ν_{0D} des alcools liquides. En effet, la décomposition de la composante isotrope I_α , en trois bandes L, M et H, permet de lever les contradictions auxquelles se heurtait l'interprétation des spectres ν_{0H} des alcools en termes de couplages intermoléculaires. Nous devons cependant constater que notre modèle, qui paraît bien s'adapter aux basses températures, devient de moins en moins valable lorsque la température s'élève, ce qui semble indiquer que la structure du liquide sous-refroidi n'est pas tout à fait la même que celle du liquide pur. D'autre part, l'attribution de la bande H pose certaines difficultés que nous n'avons su surmonter que partiellement.

La comparaison de nos résultats avec ceux déjà obtenus lors de l'étude du cristal s'est révélée très fructueuse. Nous avons pu ainsi établir que la très grande largeur des bandes du liquide pur, du verre pur et du composé en dilution isotopique était due, pour la plus grande part, au désordre de structure, donc à la distribution des distances intermoléculaires ΔR_{0-0} alors que la variation de ces largeurs est liée essentiellement aux interactions type "multiphonons" dues à la partie imaginaire de la self énergie-complexe. Nous avons en outre montré les limites du modèle de la chaîne zig-zag car le calcul de ω_0 , fréquence de l'oscillateur non couplé, ne tient pas compte de ces interactions (partie réelle de la self-énergie complexe).

Il est bien sûr souhaitable que des expériences supplémentaires viennent étayer nos hypothèses : nous regrettons notamment de n'avoir pu enregistrer des spectres sous pression. Nous pensons en effet que les résultats qui seraient obtenus dans ce cas pourraient apporter des renseignements inédits sur la structure des vibrations de valence v_{OH} et v_{OD} des alcools liquides en permettant d'isoler la contribution des interactions type phonon-phonon de celle des interactions d'ordre supérieur.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

BASTIANSEN O., Acta. Chem. Scand., 3, 415 (1949).

BEAUDOIN J.L., MANISSE A., VADORIN J., HARRAND M., Opt. Comm., 7, 184 (1973).

BEAUDOIN J.L., J. Chimie Physique, 74, 268 (1977).

BEAUDOIN J.L., Colloque "Problèmes actuels de la liaison hydrogène" de la Société Française de Chimie Physique, Montpellier (1977).

BEAUDOIN J.L., Thèse Doct. ès. Sc. Phys., REIMS (1977).

BEAUDOIN J.L., ELOUNDOU J.P., J. Chem. Phys., 71, 47 (1979).

BECKER E.D., TUCKER E.E., J.C.S., Faraday Trans. II, 73, 438 (1977).

BEN REDJEB SADOK, PASCAL Y.L., Bull. Soc. Chim. de France, 7-8, 2217 (1973).

BRATOS S., J. Chem. Phys., <u>63</u>, 3499 (1975).

CALEMCZUK R., Thèse, Doct. 3e cycle, Grenoble (1977).

CHAMPENEY D.C., WOODHAMS F.W.D., J. Phys. B, 2, 620 (1968).

FINI G., MIRONE P., FORTUNATO B., J.C.S., Faraday Trans. II, 69, 1243 (1973).

FINI G., MIRONE P., FORTUNATO B., J.C.S., Faraday Trans. II, <u>70</u>, 1776 (1974).

GERVAIS F., Thèse Doct. ès Sc. Phys., Orléans (1973).

GROUBERT E., Thèse Doct. ès Sc. Phys., Paris (1959).

HERZBERG G., "Spectra of diatomic molecules", Van Nostrand, New York, (1950).

HEXTER R.M., J. Chem. Phys., 33, 1833 (1960).

HORNIG D.F., HIEBERT G.L., J. Chem. Phys., 27, 752 (1957).

KAUZMANN W., Chem. Rev., 43, 219 (1948).

Van KONINGSVELD H., Rec. Trav. Chim., Pays-Bas, 89, 801 (1970).

LATIMER W.M., RODEBUSH J., J. Am. Chem. Soc. 42, 1419 (1920).

MACEDO P.B., LITOVITZ T.A., J. Chem. Phys., 42, 245 (1965).

MANFAIT M., BEAUDOIN J.L., VALET R., BERNARD L., Ann. Univ. et A.R.E.R.S., 8, 99 (1970).

MASSON M., ROYER H., DUPEYRAT R., C.R. Acad. Sc. Paris, 274b, 62 (1972).

MORIAMEZ C., Thèse Doct. ès Sc. Phys., Lille (1960).

NOVAK A., 1st European Cryst. Meet., Bordeaux (1973) dans "Structure and bonding", 18, 177 (1974).

NOVAK A., J. Chim. Phys. 72, 981 (1975).

PERCHARD C., PERCHARD J.P., Chem. Phys. Lett., 27, 445 (1974).

PERCHARD C., PERCHARD J.P., J. Raman Spec., 3, 277 (1975).

PERCHARD C., PERCHARD J.P., J. Raman Spec., 7, 173 (1978).

PERCHARD J.P., Chem. Phys. Lett., 44, 169 (1976).

PELLETIER J.P., "Techniques numériques appliquées au calcul scientifique ", Masson et Cie, Paris (1971).

PIMENTEL G.C., Mac CLELLAN A.L., "The Hydrogen Bond", Freeman, San Francisco (1960).

REID C., J. Chem. Phys. 30, 182 (1959).

SCHULZ A.K., J. Chim. Phys. 51, 31 (1954).

SCHUSTER P., "The Hydrogen bond", North Holland (1976).

SECHKAREV A.V., TROSTENTSOVA G.E., Opt. Spectrosc., 34, 407 (1973).

SIVAKUMAR T.C., SCHUH D., SCEATS M.G., RICE S.A., Chem. Phys. Let., 48, 212 (1977).

SIVAKUMAR T.C., RICE S.A., SCEATS M.G., J. Chem. Phys., <u>69</u>, 3468 (1978).

STEVELS J.M., "Encyclopedia of Physics, Thermodynamics of liquids and Solids", S. Flugge, XIII (1962).

Von TAMMANN G., JENCKEL E., Z. für anorg. chemie, 193, 76 (1930).

TIMMERMANS J., "Physico-chemical constants of pure organic compounds" Elsever Publishing Company, New York (1950).

VINCENT-GEISSE J., Spectrochimica Acta, 24a, 1 (1967).

VINCEN-GEISSE J., LAFAIX M., Spectrochimica Acta, 29a, 117 (1973).

WELLS H.A., Nature Phys. Sc., <u>244</u>, 95 (1973).

