



**HAL**  
open science

# Etude par spectrométrie de vibration des interactions moléculaires dans le solvant supercritique universel CO<sub>2</sub>/éthanol

Philippe Lalanne

► **To cite this version:**

Philippe Lalanne. Etude par spectrométrie de vibration des interactions moléculaires dans le solvant supercritique universel CO<sub>2</sub>/éthanol. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2001. Français. NNT: . tel-00010205

**HAL Id: tel-00010205**

**<https://theses.hal.science/tel-00010205>**

Submitted on 19 Sep 2005

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° ORDRE : 2386

**T H E S E**  
**PRÉSENTÉE À**  
**L'UNIVERSITE BORDEAUX 1**

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Philippe Lalanne**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

Spécialité : Chimie Physique

---

**Etude par spectrométrie de vibration des interactions  
moléculaires dans le solvant supercritique universel CO<sub>2</sub>/ éthanol**

---

Soutenue le **14 Septembre 2001**

Après avis de MM. :

I. CABAÇO, Professeur, Université de Lisbonne, Portugal	Rapporteurs
I. KIKIC, Professeur, Université de Trieste, Italie	

Devant la Commission d'examen formée de MM. :

J. ETOURNEAU, Professeur, ICMCB, Bordeaux 1	Président
I. CABAÇO, Professeur, Université de Lisbonne, Portugal	Rapporteurs
I. KIKIC, Professeur, Université de Trieste, Italie	
S. C. TUCKER, Professeur, Université de Californie, USA	Examineurs
J. C. RAYEZ, Professeur, LPCM, Bordeaux 1	
F. CANSELL, Directeur de Recherche, ICMCB, Bordeaux 1	
M. BESNARD, Directeur de Recherche, LPCM, Bordeaux 1	







N° ORDRE : 2386

**T H E S E**  
**PRÉSENTÉE À**  
**L'UNIVERSITE BORDEAUX 1**

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Philippe Lalanne**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

Spécialité : Chimie Physique

---

**Etude par spectrométrie de vibration des interactions  
moléculaires dans le solvant supercritique universel CO<sub>2</sub>/ éthanol**

---

Soutenue le **14 Septembre 2001**

Après avis de MM. :

I. CABAÇO, Professeur, Université de Lisbonne, Portugal	Rapporteurs
I. KIKIC, Professeur, Université de Trieste, Italie	

Devant la Commission d'examen formée de MM. :

J. ETOURNEAU, Professeur, ICMCB, Bordeaux 1	Président
I. CABAÇO, Professeur, Université de Lisbonne, Portugal	Rapporteurs
I. KIKIC, Professeur, Université de Trieste, Italie	
S. C. TUCKER, Professeur, Université de Californie, USA	Examineurs
J. C. RAYEZ, Professeur, LPCM, Bordeaux 1	
F. CANSELL, Directeur de Recherche, ICMCB, Bordeaux 1	
M. BESNARD, Directeur de Recherche, LPCM, Bordeaux 1	







Ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre deux laboratoires de l'université de Bordeaux 1: le Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (LPCM), dirigé par Monsieur le Professeur J.C. Rayez et l'Institut de Chimie de la Matière Condensée (ICMCB), dirigé par Monsieur le Professeur J. Etourneau. Je tiens à les remercier tous deux pour m'avoir intégré dans leurs équipes de recherche, et plus particulièrement Monsieur J. Etourneau pour avoir accepté de présider le jury de ma thèse.

Je tiens à remercier très chaleureusement Madame Isabel Cabaco, Professeur à l'Université de Lisbonne ainsi que Monsieur Ireneo Kikic, Professeur à l'Université de Trieste pour l'intérêt et le temps qu'ils ont consacré à juger ce mémoire.

Je tiens également à remercier Monsieur J.C. Rayez pour sa participation au jury de thèse.

Je souhaite aussi exprimer toute ma reconnaissance à Mademoiselle Susan Tucker, Professeur à l'Université de Californie (Davis), pour avoir accepté de participer à ce jury, ainsi que pour ces quelques mois de collaboration lors de son séjour au LPCM, durant lesquels nos tentatives de discussions américano-françaises ont contribué à une meilleure compréhension des modèles analytiques utilisés au cours de ce travail.

Je ne pourrais continuer ces remerciements sans parler de mes deux Directeurs de thèse, à savoir Monsieur Marcel Besnard (LPCM) et Monsieur François Cansell (LPCM), Directeur de Recherche au CNRS. Ils m'ont non seulement fait bénéficier de leurs expériences et leur connaissances scientifiques, mais aussi et surtout de leur humour et leur bonne humeur quotidienne qui m'ont permis de passer trois années inoubliables.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide et les conseils formateurs de T. Tassaing et Y. Danten, tous deux Chargés de Recherche au LPCM et membres de l'équipe Fluides Supercritiques. Je les remercie de leur amitié ainsi que de leurs précieux conseils qui m'ont servis tout au long de cette thèse.

J'exprime aussi toute ma reconnaissance à Guilhem Gallot, Chargé de Recherche à l'École Polytechnique, pour m'avoir chaleureusement accueilli au sein de son équipe afin d'utiliser l'appareillage expérimental qu'il a développé. Cette collaboration a été rendue possible grâce au soutien du GdR 1880 (Physico-Chimie en Milieu Supercritique).

Je remercie aussi toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'avancement de ce travail telles que Auélien Perera, Chargé de Recherche à l'Université de Paris VI qui m'a permis d'utiliser quelques uns de ses programmes, et aussi Raymond Cavagnat, maintenant joyeux retraité, et Jean Luc Brunel pour leurs précieux conseils sur l'utilisation des spectromètres Raman.

Je ne pourrais terminer ce chapitre de ma vie sans un clin d'oeil à tous mes amis et les joyeux thésards ou stagiaires du LPCM et de l'ICMCB qui ont partagé une partie de cette aventure avec moi. Merci donc à Stéphane D., Éronique J., mais aussi à David D., Sylvain G., Stéphane S.M., Éric C., Pierre V., Guillaume B., Nicolas G., Pascal L., Coralie N., Séverine R., Vincent B., Stéphanie R., Vincent, Philippe, David M., Sophie D., Sébastien C., . . . pardon à ceux que j'oublie.

Enfin, je crie un dernier grand merci à mes parents pour leur soutien et leur patience après ces longues années d'études ainsi qu'à Aurore, celle qui depuis le début de ma thèse, a su embellir mon quotidien et rendre ces trois années de thèse inoubliables.



# Table des matières

<b>Introduction</b> .....	<b>5</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>9</b>
<b>Chapitre 1</b> .....	<b>11</b>
<b>Les fluides supercritiques</b> .....	<b>13</b>
<b>1. Définition</b> .....	<b>13</b>
1.1. Conséquences de l'existence du point critique .....	15
<b>2. Intérêt et propriétés des fluides supercritiques</b> .....	<b>16</b>
2.1. Approche macroscopique : applications .....	17
2.2. Approches microscopiques .....	17
<b>3. Supercritique et spectroscopie</b> .....	<b>19</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>20</b>
<b>Chapitre 2</b> .....	<b>23</b>
<b>Description de l'appareillage</b> .....	<b>25</b>
<b>1. Les cellules</b> .....	<b>25</b>
1.1. Spectrométrie Raman .....	25
1.1.2. Spectrométrie infrarouge .....	26
<b>2. Le banc de pression</b> .....	<b>27</b>
<b>3. Les spectromètres</b> .....	<b>28</b>
3.1. Diffusion Raman .....	28
3.2. Absorption infrarouge .....	28
<b>Bibliographie</b> .....	<b>30</b>
<b>Chapitre 3</b> .....	<b>31</b>
<b>Le Dioxyde de Carbone (CO<sub>2</sub>)</b> .....	<b>33</b>
<b>2. Etude spectroscopique du CO<sub>2</sub></b> .....	<b>33</b>
2.1. Etude par spectrométrie infrarouge .....	33
2.1. Etude du CO <sub>2</sub> par spectroscopie de diffusion Raman .....	35
2.1.1. Attribution des bandes du spectre Raman .....	35
2.1.2 Etude des effets des différents paramètres thermodynamiques (Température, Pression et Densité) sur les spectres Raman du CO <sub>2</sub> .....	38
À Rappel bibliographique .....	38
À Conditions opératoires et appareillage .....	38
À Résultats expérimentaux .....	39
· Forme des profils I <sub>vv</sub> .....	39
· Forme des profils I <sub>vh</sub> .....	39
À Analyse des déplacements en fréquence des centres de bandes .....	41
<b>Conclusion</b> .....	<b>47</b>

<b>Bibliographie .....</b>	<b>48</b>
<b>Chapitre 4 .....</b>	<b>49</b>
<b>L'éthanol .....</b>	<b>51</b>
<b>1. Etude spectroscopique de l'éthanol .....</b>	<b>51</b>
1.1. Rappels Bibliographiques .....	51
1.1.1. L'éthanol liquide.....	51
1.1.2. Structures des agrégats de l'éthanol et du méthanol .....	52
À L'éthanol.....	52
À Le méthanol .....	53
À Résumé .....	53
1.1.3. L'éthanol supercritique .....	54
1.2. Etude par spectrométrie de vibration de l'éthanol supercritique .....	54
1.2.1. Protocole expérimental.....	55
1.2.2. Résultats expérimentaux .....	55
À Contraintes techniques.....	55
À Diffusion Raman.....	57
À Absorption Infrarouge .....	60
1.2.3. Discussion des résultats expérimentaux .....	63
1.2.4. Analyse des résultats expérimentaux .....	63
À Analyse des positions en fréquence .....	65
· Discussion de l'effet de non coïncidence .....	67
À Analyses des intensités intégrées .....	69
· Analyse des spectres Raman .....	69
· Analyse des spectres Infrarouge.....	70
· Critique des résultats obtenus.....	71
À Détermination des moments de transition des agrégats d'éthanol par calculs ab-initio.....	72
· Méthodologie .....	73
· Résultats des calculs ab-initio .....	73
· Les Modèles utilisés pour l'ajustement des profils expérimentaux à partir des calculs ab-initio .....	78
· Discussion critique des ajustements : choix du modèle.....	83
· Conclusion : l'état d'agrégation de l'éthanol supercritique en fonction de la densité .....	85
À Analyses des largeurs de bandes.....	86
<b>2. Résumé .....</b>	<b>88</b>
<b>3. Perspectives de recherche : Etude de la dynamique de la liaison hydrogène dans l'éthanol supercritique par spectroscopie infrarouge résolue dans le temps.....</b>	<b>88</b>
3.1. Principe de l'expérience.....	89
3.2. But de l'expérience .....	89
3.3. Caractéristique de la source .....	90
3.4. Description du montage expérimental .....	90
3.5. Acquisition des données .....	91
3.6. Conditions expérimentales et résultats.....	92
3.7. Conclusion .....	94
<b>Bibliographie .....</b>	<b>95</b>
<b>Chapitre 5 .....</b>	<b>97</b>
<b>Etude du mélange CO<sub>2</sub>/Ethanol.....</b>	<b>99</b>
<b>1. Etude par spectroscopie infrarouge de l'éthanol dilué dans le CO<sub>2</sub> supercritique : caractérisation de l'interaction CO<sub>2</sub>/éthanol .....</b>	<b>99</b>
1.1 Détails expérimentaux .....	99
1.2 Analyse des profils expérimentaux .....	100
1.3 Etude de l'intensité intégrée.....	102
1.4 Etude des déplacements en fréquence.....	102
1.4.1. Analyse de l'excès local de densité.....	105
1.4.2. Analyse des déplacements en fréquence .....	107

<b>2. Etude de l'interaction CO<sub>2</sub>/éthanol par des méthodes de calcul ab-initio .....</b>	<b>109</b>
<b>3. Etude des mélanges CO<sub>2</sub>/éthanol supercritique de composition variable .....</b>	<b>112</b>
3.1. Etude par diffusion Raman des mélanges CO <sub>2</sub> /éthanol supercritique .....	113
3.1.1. Etude de la région spectrale associée aux transitions vibrationnelles de la molécule de CO <sub>2</sub> .....	113
3.1.2. Etude de la région spectrale associée aux transitions vibrationnelles de la molécule d'éthanol .....	117
À Décomposition des spectres Raman.....	121
<b>Bibliographie .....</b>	<b>123</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>125</b>
<b>Annexe 1 .....</b>	<b>131</b>
<b>La Résonance de Fermi .....</b>	<b>131</b>
Théorie <sup>4</sup> .....	132
<b>Bibliographie .....</b>	<b>135</b>
<b>Annexe 2 .....</b>	<b>137</b>
<b>Règles de sélection vibrationnelle1 .....</b>	<b>137</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>138</b>
<b>Annexe 3 .....</b>	<b>139</b>
<b>Calcul des déplacements en fréquence .....</b>	<b>139</b>
Théorie <sup>1,2</sup> .....	139
<b>1. Le déplacement en fréquence répulsif.....</b>	<b>140</b>
1.1. Le modèle du fluide de sphère dure perturbé selon Ben-Amotz et al <sup>3-6</sup> .....	141
1.2. Le modèle de la sphère vibrante par Devendorf .....	142
<b>2. Le déplacement en fréquence attractif.....</b>	<b>144</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>146</b>
<b>Annexe 4.....</b>	<b>147</b>
<b>1. La relaxation vibrationnelle.....</b>	<b>148</b>
1.1. La relaxation de phase .....	150



# *Introduction*



La recherche de matériaux macromoléculaires ayant des propriétés contrôlées en taille, en architecture, en composition et de grande pureté nécessite des procédés d'élaboration de plus en plus performants. Dans ce contexte, les études réalisées avec des fluides en conditions supercritiques<sup>1-4</sup> ont mis en évidence la capacité de ces milieux pour le fractionnement des polymères.

Les procédés mettant en œuvre un milieu fluide supercritique sont prometteurs du point de vue du matériau et offrent de plus l'avantage de s'affranchir de l'utilisation de solvants organiques généralement nocifs pour l'environnement. Des travaux récents ont montré que le mélange dioxyde de carbone/éthanol (CO<sub>2</sub>/EtOH) supercritique constitue un solvant qualifié d'universel<sup>3</sup>. En effet, en ajustant judicieusement la composition de ce mélange, la pression et la température, il est possible de solubiliser et de fractionner des polymères d'architecture différentes (linéaire, étoile, ...) et de nature chimique différente tels que des polymères polaires (polyoxyde d'éthylène) ou des polymères apolaires (polystyrène).

L'originalité de ces milieux peut être soulignée dans le cas du polystyrène pour lequel le CO<sub>2</sub> et l'éthanol sont deux non-solvants à température ambiante. De même, le CO<sub>2</sub> en condition supercritique est un "mauvais" solvant du polystyrène. Par contre, le mélange CO<sub>2</sub>/EtOH dans des conditions supercritiques permet une "bonne" solubilisation du polystyrène et doit donc présenter une organisation microscopique particulière permettant la solvation du polymère. Il est donc capital, pour le développement des procédés mettant en œuvre un milieu fluide supercritique, de comprendre les phénomènes de solvation qui ont lieu dans ce système particulier ainsi que l'évolution de l'interaction soluté-solvant en fonction de la composition du mélange et des paramètres physiques telles que la masse volumique ou la température.

L'objectif de ce travail est donc de comprendre l'interaction entre le CO<sub>2</sub> et l'éthanol sur la base d'une étude microscopique menée par spectrométrie de vibration. La méthodologie que nous avons adoptée a été dans un premier temps de caractériser chacun des éléments du mélange (CO<sub>2</sub> et éthanol). Nous nous sommes ensuite intéressés au mélange CO<sub>2</sub>/éthanol pour préciser les interactions mises en jeu et appréhender l'organisation du milieu dans les conditions optimales de fractionnement du polystyrène.

L'exposé de ces travaux suit cette méthodologie et le manuscrit est divisé en cinq chapitres.

Le premier chapitre concerne une présentation générale des milieux fluides supercritiques en précisant les propriétés particulières de ce type de fluides et leur intérêt et leur pertinence dans le domaine industriel.

Une description de l'appareillage spécifique conçu et développé pour des mesures en spectrométrie de vibration sous des conditions de hautes pressions et de hautes températures sera donné dans le chapitre deux.

Le troisième chapitre concerne l'étude du CO<sub>2</sub> par spectroscopie Raman et infrarouge. Ces travaux nous permettront de dénombrer et de caractériser les bandes pertinentes associées aux modes normaux de vibration de cette molécule. L'influence des paramètres température et masse volumique du fluide sur les spectres de vibration est présentée et discutée afin de préciser la nature des interactions mises en jeu dans le fluide.

Une étude spectroscopique de l'éthanol pur dans le domaine supercritique est ensuite menée dans le chapitre quatre afin de caractériser l'état d'agrégation de ce composé et d'observer l'évolution des interactions de type liaison hydrogène en fonction de la masse volumique du fluide. Pour cela, nous avons comparé les résultats expérimentaux obtenus par diffusion Raman et absorption infrarouge et déterminé sur la base de calculs ab-initio, les différentes proportions de molécules agrégées et 'libres' dans le fluide en fonction de la densité. Ces travaux ont aussi permis de discuter de l'existence de la liaison hydrogène dans l'éthanol supercritique.

Pour finir, une étude microscopique du mélange CO<sub>2</sub>/éthanol est présentée dans le cinquième chapitre. A partir de mesures spectroscopiques sur des solutions d'éthanol très dilués dans le CO<sub>2</sub>, nous avons en effet mené une analyse quantitative de l'interaction CO<sub>2</sub>/éthanol. Suite à la caractérisation de cette interaction et à l'étude des différents solvants purs, il a été ensuite possible d'étudier des mélanges de composition variables utilisés dans les procédés de fractionnement.

## ***Bibliographie***

- (1) McHugh, M.; Krukonis, V. *Supercritical fluid extraction*; 2nd ed., **1993**.
- (2) McHugh, M. A.; Krukonis, V. J. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* **1989**, *16*, 368-397.
- (3) Rey, S. Thèse de Doctorat, Bordeaux I, **1999**.
- (4) Rey, S.; Cansell, F. *Polymer J.* **1998**, *30*, 863-867.



# Chapitre 1

## Table des matières

---

<i>Les fluides supercritiques</i> .....	<b>13</b>
<b>1. Définition</b> .....	<b>13</b>
1.1. <i>Conséquences de l'existence du point critique</i> .....	15
<b>2. Intérêt et propriétés des fluides supercritiques</b> .....	<b>16</b>
2.1. <i>Approche macroscopique : applications</i> .....	17
2.2. <i>Approches microscopiques</i> .....	17
<b>3. Supercritique et spectroscopie</b> .....	<b>19</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>20</b>

---



# Les fluides supercritiques

## 1. Définition

Les différentes phases d'un corps pur peuvent être représentées selon un diagramme d'état ( $P, \psi, T$ ) tel que celui représenté sur la Figure 1.

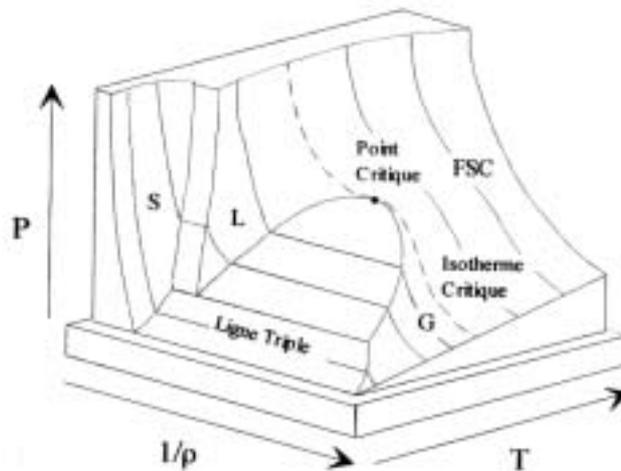


Figure 1 : Diagramme de phase ( $P, \psi, T$ ) d'un corps pur où S représente la phase Solide, L la phase liquide, G la phase gaz et FSC le domaine supercritique

Selon la règle des phases de Gibbs, deux variables suffisent à définir complètement l'état thermodynamique d'équilibre stable d'un corps pur. Les variables les plus naturelles sont par exemple, la pression et la température, ou la température et la densité. Si l'on fait une projection de la Figure 1 selon ces variables, on obtient alors les deux diagrammes ( $P, T$ ) et ( $P, \psi$ ) suivants :

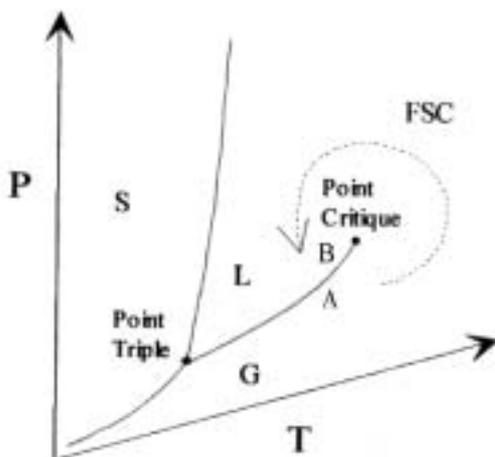


Figure 2 : Diagramme de phase ( $P, T$ ) d'un corps pur

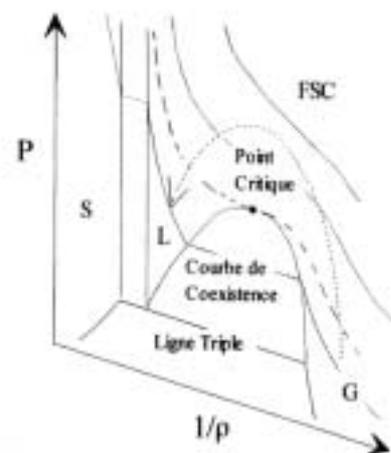


Figure 3 : Diagramme de phase ( $P, \psi$ ) d'un corps pur

On retrouve sur chacun de ces deux diagrammes les trois états usuels de la matière (Liquide, Gaz et Solide) séparés les uns des autres par les courbes d'équilibre de sublimation, de fusion et de vaporisation. La distinction entre l'état gazeux et l'état liquide n'est cependant pas aussi nette que celle entre les autres états de la matière. On peut en effet noter que la courbe de coexistence liquide-gaz se termine par un point singulier : *le point critique*. Il est alors possible de passer du gaz au liquide selon deux chemins thermodynamiques différents. La compression isotherme de la phase gazeuse (point A sur la Figure 2), permet ainsi d'atteindre la phase liquide (point B sur la Figure 2) en traversant la courbe de coexistence liquide-gaz. Cette transformation, qui en pratique est la plus familière, mettra en jeu une transition de phase liquide-gaz du premier ordre à la traversée de la courbe de coexistence. Le deuxième chemin, qui demande à la fois de comprimer et de chauffer la masse gazeuse initiale, contourne le point critique. On passe ainsi du gaz au liquide sans observer de transition de phase. Cela montre bien la continuité entre l'état liquide et l'état gazeux et la distinction entre ces deux phases est d'une certaine manière conventionnelle. De ce fait, il est alors possible de passer *continûment* de l'état liquide à l'état gaz en contournant le point critique, comme l'indique les flèches en pointillés sur les Figure 2 et Figure 3.

La définition du domaine supercritique (en réalité, domaine hypercritique ; néanmoins, cette terminologie a laissé la place à celle d'origine anglo-saxonne) prête cependant à discussion. Le domaine supercritique est en effet défini conventionnellement comme le domaine pour lequel les pressions et les températures sont supérieures à celles du point critique ( $P_c$ ,  $T_c$ ). Néanmoins, cette définition est assez restrictive car elle ne prend pas en compte le domaine des basses pressions qui est celui des gaz denses. La Figure 3 montre en effet que lorsque la température critique est atteinte, la densité est une fonction continue de la pression. Nous définirons donc par la suite un fluide supercritique (FSC) comme un fluide dont seule la température est supérieure à la température du point critique. Dans ces conditions, la distinction entre phase liquide et phase vapeur n'a pas de sens puisqu'il n'existe plus qu'un fluide homogène.

Les coordonnées du point critique varient considérablement d'une substance à l'autre. Ainsi, comme le montre le **Tableau 1**<sup>1</sup>, le méthane, l'hydrogène, l'oxygène ne sont pas condensables à température ambiante. L'éthane et le CO<sub>2</sub> présentent quand à eux une température critique proche de 30°C. Enfin, il existe des substances de haut poids moléculaire dont la température critique, trop élevée, ne peut être atteinte sans une décomposition du produit.

## Coordonnées Critiques de divers composés

	Température (°C)	Pression (MPa)	Densité (kg.m <sup>-3</sup> )
Azote	-146.9	3.39	313.9
Oxygène	-118.6	5.043	1110
Dioxyde de Carbone	31.2	7.38	468
Dioxyde d'Azote	36.4	7.24	457
Ammoniac	132.4	11.29	235
Eau	374.1	22.1	317
Ethylène	9.5	5.06	220
Méthane	-82.6	4.59	162.7
Ethane	32.5	4.91	212
Propane	96.8	4.26	225
n-pentane	196.6	3.37	232
Benzène	289.5	4.92	304
Toluène	320.8	4.05	290
Méthanol	240.0	7.95	275
Ethanol	243.1	6.39	280
Acétone	235.0	4.76	273

Tableau 1 : Coordonnées critiques de fluides purs

## 1.1. Conséquences de l'existence du point critique

D'un point de vue thermodynamique, le point critique est défini comme le point où le fluide devient mécaniquement instable. L'examen de la Figure 3 montre en effet qu'en ce point,

$$1. \left. \begin{matrix} \frac{\partial \rho}{\partial P} \\ \frac{\partial \rho}{\partial T} \end{matrix} \right|_{T, P} (T_C, P_C) = 0 \quad \text{ce qui entraîne une } \mathbf{compressibilité} \quad \mathbf{isotherme}$$

$$K_T(T_C, P_C) = 4 \left. \frac{\partial \rho}{\partial T} \right|_{T, P} \left. \frac{\partial \rho}{\partial P} \right|_{T, P} \quad \mathbf{infinie},$$

$$2. \left. \frac{\partial^2 \rho}{\partial P^2} \right|_{T, P} (T_C, P_C) = 0 \quad \text{l'isotherme critique présente un point d'inflexion.}$$

Puisque la compressibilité isotherme diverge, toutes les grandeurs thermodynamiques qui en découlent, telles que le coefficient d'expansion isobare

$$\zeta_P \left| \frac{\left( \frac{R \in P}{T \in T} \right)}{V} \right| K_T,$$

ou la capacité calorifique

$$C_P \left| C_V + 2TV \zeta_P \left( \frac{R \in P}{T \in T} \right) \right|_V,$$

vont aussi diverger.

La divergence de ces différentes grandeurs a de nombreuses conséquences pour les expériences réalisées dans la région proche du point critique. Ainsi, de faibles variations de pression ou de température entraînent de grandes variations de la densité et de la solubilité<sup>2</sup>. A l'approche du point critique, le poids du fluide ne sera plus négligeable. En présence du champ de gravité, le fluide compressible va alors se stratifier en couches de densités variables, comme le font l'atmosphère ou les océans sur de grandes échelles. Pour s'affranchir de ces problèmes, certaines expériences ont par exemple été développées en microgravité dans des laboratoires spatiaux<sup>2</sup>.

## 2. Intérêt et propriétés des fluides supercritiques

La caractéristique principale et l'intérêt majeur des fluides supercritiques réside dans le fait que l'on peut faire varier continûment la densité du fluide des valeurs caractéristiques proches de celle d'un liquide à celles d'un gaz. Les propriétés du fluide dépendant de la densité, telles que la constante diélectrique ou encore la viscosité, vont donc être fortement influencées par ces variations comme cela apparaît sur le **Tableau 2**.

	Liquide	FSC	Gaz
Masse Volumique (kg.m <sup>-3</sup> )	600 – 1600	100 – 1000	5 – 500
Viscosité (Pas.s)	0.2.10 <sup>-3</sup> – 3.10 <sup>-3</sup>	1.10 <sup>-5</sup> – 9.10 <sup>-5</sup>	1.10 <sup>-5</sup> – 4.10 <sup>-5</sup>
Coefficient de diffusion (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	1.10 <sup>-5</sup> – 3.10 <sup>-5</sup>	1.10 <sup>-8</sup> – 7.10 <sup>-8</sup>	0.2.10 <sup>-9</sup> – 2.10 <sup>-9</sup>

Tableau 2 : Comparaison de propriétés thermodynamiques caractéristiques de liquides et de gaz avec le fluide supercritique<sup>3</sup>

Il est clair que la possibilité offerte par les fluides supercritiques dans l'évolution des propriétés thermodynamiques aussi fondamentales, permet des variations radicales des propriétés de solvation et ouvre la voie à de nombreuses applications<sup>2,4</sup>.

### 2.1. Approche macroscopique : applications

Les propriétés remarquables des fluides supercritiques ont été très largement mises à profit au niveau des applications industrielles pour contrôler les propriétés physiques d'un solvant et permettre par exemple des opérations de solvations sélectives<sup>5</sup>. Ainsi, à l'heure actuelle, les fluides supercritiques sont impliqués dans des domaines tels que le domaine alimentaire, pharmaceutique, chimique et pétrochimique<sup>2,4</sup>. On peut juger de la diversité des applications à partir des exemples suivants :

- ⚡ L'extraction à partir de produits animaux ou végétaux (caféine et arôme de café et de thé, nicotine et arôme du tabac, principes amères du houblon, arômes de fleurs, de poissons, huiles et graisses issues de graines, drogues, alcaloïdes divers de plantes médicinales ...),
- ⚡ Le traitement des hydrocarbures lourds (désasphaltage des résidus pétroliers, régénération des huiles usées)
- ⚡ Le fractionnement de polymères
- ⚡ L'imprégnation (protection du bois par incorporation des polymères, incorporation d'additifs aux polymères, traitement de fibres textiles par des colorants, traitements de livres anciens ...),
- ⚡ Les réactions catalysées, de polymérisation, d'oxydation de polluants en milieux aqueux,
- ⚡ La cristallisation et la mise en forme de matériaux très divers tels que les poudres de produits organiques ou inorganiques, les polymères, les films d'oxydes métalliques ou de métaux, les mousses microporeuses de polymères, les aérogels, les microcapsules ...

Le choix du fluide supercritique utilisé est gouverné par l'application. Ainsi, pour l'extraction ou la synthèse de produits thermosensibles, les solvants qui présentent de trop hautes températures critiques comme les alcools ou l'eau seront exclus. En fait, le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) est devenu le solvant le plus utilisé dans les applications industrielles. Cette utilisation est justifiée par son faible coût, son innocuité pour l'environnement et ses coordonnées critiques aisément mises en œuvre (cf **Tableau 1**, T<sub>c</sub>=31.2°C, P<sub>c</sub>=7.38 MPa) qui en font un composé de choix. Néanmoins, le CO<sub>2</sub> n'est pas un solvant idéal et il est généralement utilisé avec un cosolvant polaire (alcool, acétone, ...) qui permet d'accroître la solubilité des différents solutés<sup>6,7</sup>.

### 2.2. Approches microscopiques

Du point de vue des recherches fondamentales à caractère microphysique, les fluides supercritiques mettent à notre disposition une approche originale qui ouvre le champ des études spectroscopiques, en particulier dans des gammes de densités jusqu'alors inexplorées. Cette propriété permet alors d'établir un pont entre les études en phase condensée et celles en phase gaz. Ceci est illustrée sur la *Figure 4* relative au diagramme (P,ψ) de l'éthanol, qui montre clairement l'évolution continue de la densité en fonction de la pression, pour les températures supérieures à la température critique.

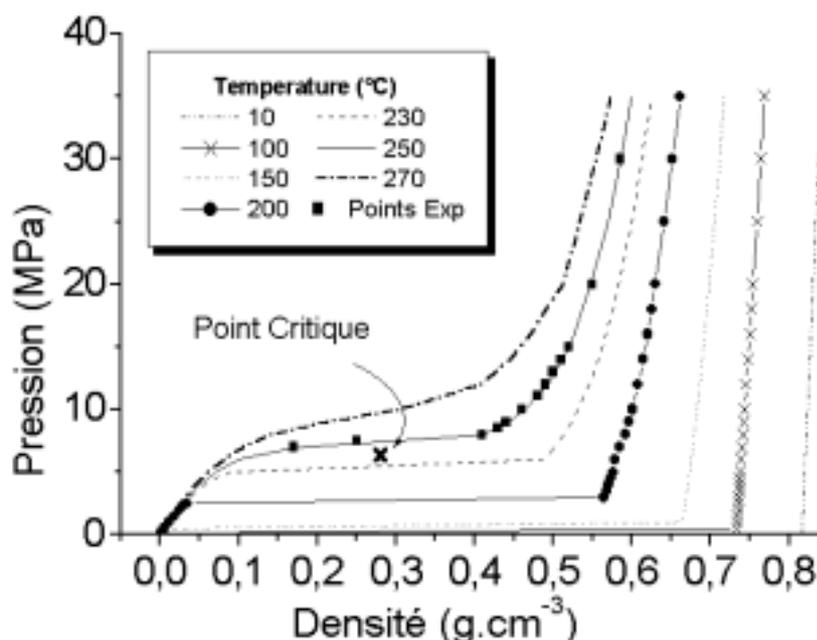


Figure 4 : Evolution de la densité de l'éthanol en fonction de la pression à  $10 < T < 270$

Ainsi, **le premier avantage** considérable des fluides supercritiques est de permettre une compréhension de l'évolution des interactions microscopiques ayant lieu au sein d'un fluide unique en modifiant ses propriétés physiques par variation de la densité. Dans ce contexte, il est important de souligner que l'étude des interactions en phase liquide d'un soluté avec un solvant par exemple, est généralement menée en variant la nature du solvant (polaire, non polaires etc ...). Cette approche bien qu'intéressante, présente l'inconvénient de modifier le potentiel intermoléculaire, ce qui n'est pas le cas avec les fluides supercritiques.

La **seconde propriété** très spécifique des fluides supercritiques est liée à l'existence du point critique qui conduit à définir une région thermodynamique particulière dite du « régime hypercompressible ». Ce domaine est défini comme celui où la compressibilité isotherme  $K_T$  du fluide, est supérieure à celle d'un gaz parfait ( $K_{T_0} | \frac{1}{P}$ ) pris dans les mêmes conditions de pression et de température. En utilisant les coordonnées réduites de température ( $T_r | \frac{T}{T_c}$ ), ce domaine particulier s'étend approximativement entre  $T_r=1$  et  $T_r=1.1$ . La très

grande susceptibilité de la densité dans cette région à de petites variations de pression est le reflet, à l'échelle macroscopique, des fluctuations locales de densité très importantes qui existent au niveau microscopique<sup>8,9</sup>. Le contenu physique de cette propriété s'apprécie facilement à partir de l'expérience classique des tubes de Natterer où la transition par le point critique du  $\text{CO}_2$  contenu dans un tube s'accompagne d'un phénomène d'opalescence. Ce phénomène est dû à la diffusion de la lumière par les fluctuations d'indice du milieu qui résultent des fluctuations de densité au sein du fluide. Ces fluctuations de densité (dont la portée, caractérisée par la longueur de corrélation  $\xi$ , est macroscopique au point critique) conduisent dans le domaine compressible à l'existence de fortes inhomogénéités de densité qui se traduisent par l'existence de domaines de hautes et basses densités locales sur des échelles mésoscopiques. Une représentation instantanée de ces fluctuations de densité est reportée sur la Figure 5 extraite des travaux de Susan Tucker et al<sup>8,9</sup> sur des simulations à

deux dimensions d'un fluide, pour lequel les particules interagissent via un potentiel de Lennard-Jones.

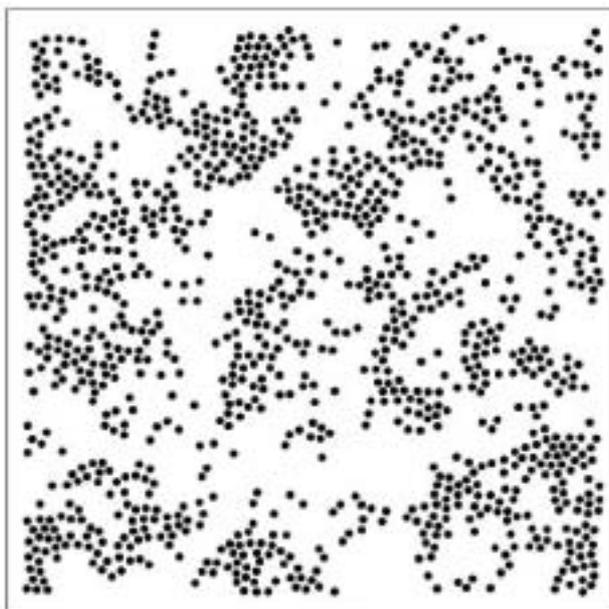


Figure 5 : Représentation instantanée obtenue par simulation sur ordinateur d'un fluide supercritique pur de type Lennard-Jones à deux dimensions à  $T_r=1.17$  et  $\psi_r=0.86$

Il est alors prévisible que l'inhomogénéité locale de densité d'un solvant aura des conséquences importantes sur l'organisation et la dynamique des phénomènes de solvation. La compréhension au niveau microscopique de cette région thermodynamique particulière est un axe de recherche très actuel<sup>10-12</sup>.

### ***3. Supercritique et spectroscopie***

La grande majorité des études spectroscopiques, relatives aux fluides supercritiques (essentiellement UV, chromatographie en phase gazeuse, fluorescence, IR), a porté sur l'utilisation de ces techniques pour des caractérisations in situ ou des déterminations de concentrations, de solubilité. La plupart de ces études concernent des applications bien spécifiques<sup>13-15</sup> telles que des procédés d'extraction ou d'imprégnation, de fractionnement de polymères, de nouvelles voies de synthèse de matériaux etc ... Cependant, depuis quelques années, les recherches théoriques et expérimentales à caractère fondamental connaissent un essor indéniable. Ces études portent sur la compréhension de la dynamique et de la structure des fluides supercritiques purs et sur celles des mécanismes microscopiques liés aux phénomènes de solvation. Les principaux sujets de recherche abordés jusqu'à maintenant concernent l'étude de la liaison hydrogène des composés tels que l'eau<sup>16-21</sup> et les alcools de faibles poids moléculaires<sup>14,22,23</sup>, l'étude de l'interaction soluté-solvant au voisinage du point critique<sup>10-12</sup>, de l'augmentation locale de densité<sup>8,24-32</sup> ou des interactions du CO<sub>2</sub> avec les polymères<sup>33,34</sup> ... Dans le cadre de notre étude, nous rappellerons au début de chaque chapitre les travaux pertinents en rapport avec nos recherches.

## Bibliographie

- (1) Vargaftik, N. B. *Tables on the thermophysical properties of liquids and gases*; John Wiley, **1975**,
- (2) *Fluides supercritiques et matériaux (Ecole d'été)*, Cansell, F.; Delville, M. H.; Subra, P Ed. Biarritz, **1999**.
- (3) Schmidt, E. *Properties of water and Steam in SI-Unit*; New York, Springer Verlag ed., **1982**,
- (4) *Proceedings of the 7th Meeting on supercritical fluids: Particle design, materials and reactions*; I.S.A.S.F., Ed.: Antibes/Juan -Les-Pins, **2000**.
- (5) Garrabos, Y.; Neindre, B. L.; Subra, P.; Cansell, F.; Pommier, C. *Ann. Chim. Fr.* **1992**, *17*, 55.
- (6) Kurnik, R. T.; Reid, R. C. *Fluid Phase Equilibria* **1982**, *8*, 93-105.
- (7) Dobbs, J. M.; Wong, J. M.; Johnston, K. P. *J. Chem. Eng. Data* **1986**, *31*, 303-308.
- (8) Tucker, S. C.; Maddox, M. W. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 2437-2453.
- (9) Luo, H.; Tucker, S. C. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 1063-1071.
- (10) Fulton, J. L.; Yee, G. G.; Smith, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8327-8334.
- (11) Fulton, J. L.; Yee, G. G.; Smith, R. D. *American Chemical Society* **1993**, 174.
- (12) Yee, G. G.; Fulton, J. L.; Smith, R. D. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6172-6181.
- (13) *Supercritical Fluids, Fundamentals for application*, Kiran, E.; Sengers, J. M. H. L. Ed. Turkey, **1993**.
- (14) *Supercritical fluid engineering science*, Kiran, E.; Brennecke, J. F. Ed., Los Angeles, **1991**.
- (15) *Supercritical fluid extraction*, McHugh, M.; Krukoni, V Ed., 2nd ed., **1993**.
- (16) Carey, D. M.; Korenowski, G. M. *J. Chem. Phys* **1998**, *108*, 2669-2675.
- (17) Franck, E.; Roth, K. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1967**, 43.
- (18) Ikushima, Y.; Hatakeda, K.; Saito, N.; Arai, M. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 5855.
- (19) Ricci, M. A.; Nardone, M.; Fontana, A.; Andreani, C.; Kahn, W. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 450.
- (20) Walrafen, G. E.; Yang, W. H.; Chu, Y. C. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1332.
- (21) Tassaing, T.; Bellissent-Funel, M.-C. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 3332-3337.
- (22) Chalaris, M.; Samios, J. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1161-1166.
- (23) Hoffman, M. M.; Conradi, M. S. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 263-271.
- (24) Goodyear, G.; Tucker, S. C. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 3643.
- (25) Goodyear, G.; Tucker, S. C. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 9673.
- (26) Goodyear, G.; Maddox, M. W.; Tucker, S. C. *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 6240-6247.
- (27) Goodyear, G.; Maddox, M. W.; Tucker, S. C. *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 6258-6265.
- (28) Goodyear, G.; Maddox, M. W.; Tucker, S. C. *Journal of Chemical Physics* **2000**, *112*, 10327-10339.
- (29) Maddox, M. W.; Goodyear, G.; Tucker, S. C. *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 6248-6257.
- (30) Maddox, M. W.; Goodyear, G.; Tucker, S. C. *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 6266-6270.
- (31) Tucker, S. C.; Goodyear, G. *NATO ASI on supercritical Fluids 1998* **1998**.
- (32) Tucker, S. C. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 391-418.

- (33) Kazarian, S. G. *Polymer Science Ser. C* **2000**, *42*, 78-101.
- (34) Poliakoff, M.; Howdle, S. M.; Kazarian, S. G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1275-1295.



# Chapitre 2

## *Table des matières*

---

<i>Chapitre 2</i> .....	<b>23</b>
<b>Description de l'appareillage</b> .....	<b>25</b>
<b>1. Les cellules</b> .....	<b>25</b>
1.1. Spectrométrie Raman.....	25
1.1.2. Spectrométrie infrarouge.....	26
<b>2. Le banc de pression</b> .....	<b>27</b>
<b>3. Les spectromètres</b> .....	<b>28</b>
3.1. Diffusion Raman.....	28
3.2. Absorption infrarouge.....	28
<b>Bibliographie</b> .....	<b>30</b>

---



## *Description de l'appareillage*

Afin de réaliser l'étude spectroscopique du système CO<sub>2</sub>/éthanol dans le domaine supercritique, il a été nécessaire de développer un appareillage spécifique destiné à la mesure des spectres de vibration sous des conditions de hautes pressions et de hautes températures. Cet appareillage se compose essentiellement d'un banc de pression, d'un système de régulation de température et d'une série de cellules de mesures.

### *1. Les cellules*

Plusieurs cellules optiques ont été développées selon la méthode spectroscopique utilisée (Diffusion Raman, absorption infrarouge).

#### *1.1. Spectrométrie Raman*

Cette cellule a été réalisée en acier inoxydable de type 316L et se présente sous la forme d'un cube de 10 cm d'arête comportant une fenêtre sur chacune de ses faces. Les hublots obstruant les fenêtres ont un diamètre de 12 mm et une épaisseur de 5 mm. Les deux premiers situés selon un des axes médian du cube, sont respectivement utilisés pour l'entrée du faisceau laser excitateur et la détection de la lumière diffusée par l'échantillon. Les faces sont en silice fondue, matériau amorphe et optiquement isotrope, qui permet d'utiliser la polarisation du champ électrique du faisceau laser sans rotation du plan de polarisation après leur traversée. Les deux autres fenêtres sont en saphir et sont utilisées respectivement pour la sortie du faisceau laser et pour permettre l'observation visuelle à l'aide d'un ensemble caméra-moniteur vidéo, du fluide contenu dans la cellule. L'étanchéité des fenêtres est assurée par des joints en téflon. Cette cellule permet ainsi d'atteindre des températures de 300°C et des pressions de 40 MPa (Figure 6 et Figure 7). Le chauffage est assuré par 4 cartouches chauffantes (Watlow « Firerod » : diamètre=6.25mm, L=70mm, P=100W, U=48V) directement insérées dans le corps de la cellule. La liaison avec le régulateur P.I.D. (TCSA de type REX C100) se fait par deux thermocouples de type J. Le premier situé à proximité d'une des cartouches chauffantes permet de contrôler la température. La précision est d'environ de  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Le second situé près de l'échantillon est associé au circuit de régulation de chauffage. Avec ce dispositif, nous sommes ainsi capables de couvrir une gamme de températures allant de 20 à 400°C avec une incertitude de  $\pm 2^\circ\text{C}$  et un gradient de température n'excédant pas  $2^\circ\text{C}$  à 400°C. La cellule est ensuite connectée par un long tube capillaire en acier à un banc de pression qui comporte une pompe de pressurisation manuelle permettant d'atteindre des pressions allant jusqu'à 50 MPa contrôlée par un capteur de pression numérique de marque Kulite et de type VMS 0316A 10V avec une incertitude absolue de  $\pm 0.1$  MPa et une erreur relative de  $\pm 0.3\%$ .

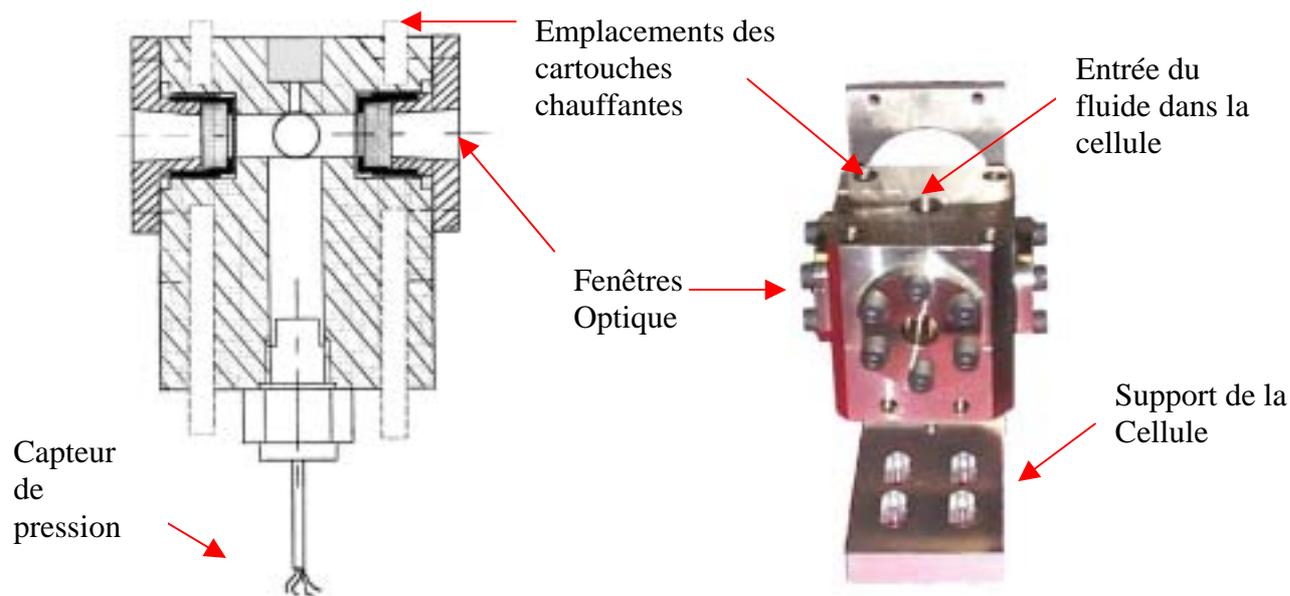


Figure 6 : Coupe de la cellule utilisée en spectroscopie Raman

Figure 7 : Photographie de la cellule utilisée en spectroscopie Raman

### 1.1.2. Spectrométrie infrarouge

La mesure des spectres d'absorption infrarouge d'un échantillon demande de contrôler le trajet optique des cellules pour que la densité optique reste comprise entre 0 (transmission de 100%) et 2 environ (transmission de  $10^{-2}$ ), ce qui correspond en pratique aux conditions optimales de détection des interféromètres modernes. Ainsi, selon la nature des fluides utilisés et en fonction de l'absorbance des échantillons étudiés ( $\text{CO}_2$ , éthanol, mélange  $\text{CO}_2$ /éthanol), nous avons dû développer deux types de cellule de mesures dont le trajet optique peut varier dans des proportions notables.

*La première cellule* est de conception identique à celle utilisée en spectrométrie Raman et autorise une variation du trajet optique de 3 à 25 mm.

*La seconde cellule* présentée sur la Figure 8, est constituée d'un acier à base nickel (alliage « Platinite » : 48% de nickel et 52% de fer). Le principe de cette cellule a été originellement proposé par M. Fishman<sup>1</sup>. Les faces utilisées sont en saphir. L'étanchéité de la cellule est assurée par des joints toriques en téflon disposés autour de la fenêtre. Des bagues en acier empêchent l'extrusion de ces joints sous l'effet de la pression. Une entretoise en cuivre de  $15\mu\text{m}$  d'épaisseur est placée entre les deux faces saphir afin de fixer le trajet optique. Le chauffage de la cellule est réalisé par un collier chauffant enroulé autour de la cellule. Le contrôle de la température est assuré par la régulation P.I.D. décrite précédemment, connectée à un thermocouple situé près du collier chauffant. Un second thermocouple, situé près de l'échantillon, permet de mesurer la température avec une précision de  $\pm 2^\circ\text{C}$ .

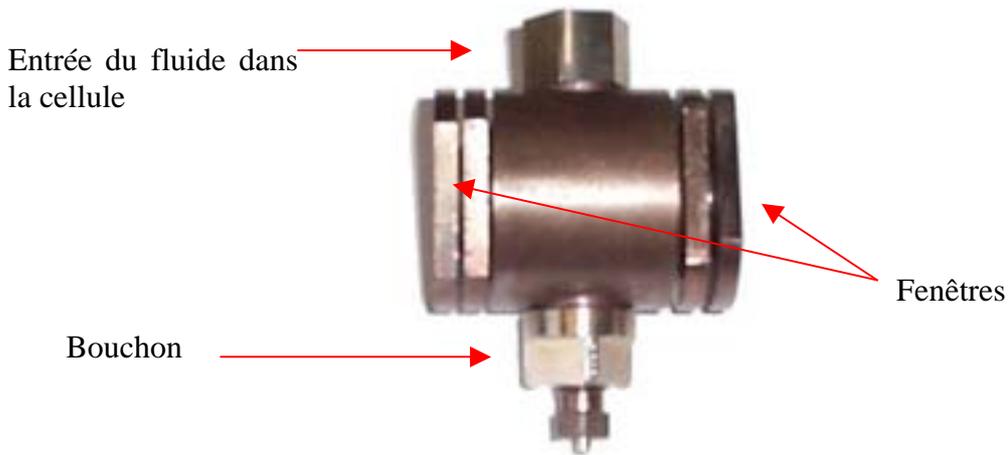


Figure 8 : Photographie de la cellule utilisée en spectroscopie infrarouge

## 2. Le banc de pression

Le schéma de principe du montage du banc de pression est présenté sur la Figure 9. Il se compose essentiellement d'un tube capillaire en acier inoxydable (diamètre intérieur : 1.6 mm, diamètre extérieur : 3.16 mm) comportant à chaque extrémité des vannes d'isolation manuelles (100 MPa). Les premières permettent l'injection des fluides utilisés ( $\text{CO}_2$ , liquides ...). Les secondes donnent accès à la cellule de mesure et permettent une mise sous vide du dispositif. Cette ligne comprend sur son trajet une pompe manuelle que l'on peut isoler par des vannes et qui permet de comprimer les fluides jusqu'à des pressions voisines de 50 MPa. Au delà de ces pressions, un disque de rupture assure la protection du banc.

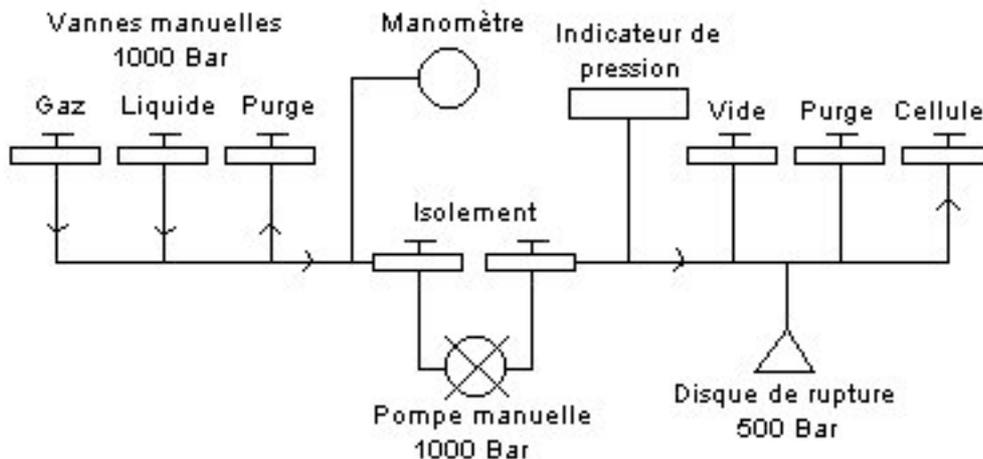


Figure 9 : Schéma de principe représentant le banc de pression

La mesure de la pression dans la ligne est effectuée avec un manomètre mécanique à tube de Bourdon de marque Top Industrie avec une précision de  $\pm 0.1$  MPa. Une mesure plus précise à  $\pm 0.01$  MPa est aussi fournie par un capteur de pression de marque Kulite et de type VMS 0316A 10V. Enfin, cette ligne peut être mise sous vide par l'intermédiaire d'une pompe primaire Alcatel de type 2010 SD, reliée à un piège à azote.

### 3. Les spectromètres

Les mesures spectroscopiques ont été réalisées en utilisant l'équipement du laboratoire.

#### 3.1. Diffusion Raman

Les études en diffusion Raman ont été réalisées à l'aide de deux spectromètres en utilisant dans les deux cas, la géométrie de diffusion conventionnelle.

Le premier spectromètre utilisé est de marque Dilor type Z24 muni d'un triple monochromateur et d'un photomultiplicateur refroidi par effet Pelletier. La source de rayonnement est assurée par un laser à Krypton ionisé émettant dans le rouge à une longueur d'onde de 647.1 nm avec une puissance d'environ 2W. Les spectres ont été enregistrés dans la région spectrale allant de 2800 à 3800  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 0.6  $\text{cm}^{-1}$ . Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit, les spectres  $I_{vv}$  et  $I_{vh}$  ont été respectivement accumulés pendant un temps voisin de 100 min et 420 min.

Le second spectromètre utilisé est de marque Dilor type OMARS 89 équipé d'un double monochromateur. La source utilisée est un laser à Argon ionisé de marque Spectra Physics et de longueur d'onde excitatrice 514.5 nm. La puissance du faisceau laser varie de 2W pour les gaz très dilués à 600mW pour les phases denses. La détection est assurée par une caméra CCD EGG refroidie à l'azote liquide à  $-110^\circ\text{C}$ . La résolution spectrale est de 3.5  $\text{cm}^{-1}$ , le pas spectral de 0.7  $\text{cm}^{-1}$  et le temps d'acquisition varie de 10 à 600s selon la polarisation du spectre enregistré.

Ainsi, pour chaque point thermodynamique étudié, les profils de diffusion  $I_{vv}/\bar{\tau}^0$  et  $I_{vh}/\bar{\tau}^0$  ont été enregistrés. Ils sont obtenus en recueillant respectivement les composantes parallèles et perpendiculaires du champ électrique diffusé à  $90^\circ$  par l'échantillon soumis à un faisceau laser dont le vecteur champ électrique est perpendiculaire au plan défini par le faisceau laser incident et le faisceau diffusé. De ces profils, nous en avons déduit les profils isotropes  $I_{iso}/\bar{\tau}^0$  et anisotropes  $I_{aniso}/\bar{\tau}^0$  définis respectivement par les relations suivantes (Annexe 4) :

$$I_{iso}(\bar{\tau}) | I_{vv}(\bar{\tau}) \quad 4 \frac{4}{3} I_{vh}(\bar{\tau})$$

$$I_{aniso}(\bar{\tau}) | I_{vh}(\bar{\tau})$$

#### 3.2. Absorption infrarouge

Le spectromètre utilisé dans le moyen infrarouge est un interféromètre de type Michelson de marque Bio-Rad (type FTS-60A). Il est constitué d'une lame séparatrice composée d'un film mince de Silicium déposé sur une lame de KBr, d'une source globar et d'un détecteur pyroélectrique de type D.T.G.S. L'ensemble du banc optique est sous vide alors que le compartiment échantillon est balayé par un courant d'air sec permettant ainsi de

s'affranchir de l'absorption due à la vapeur d'eau atmosphérique. La résolution spectrale est de  $2 \text{ cm}^{-1}$  et le nombre de spectres accumulés varie de 15 à 50.

## ***Bibliographie***

- (1) Fishman, E. *J. Phys. Chem.* **1961**, 65, 2204.

# Chapitre 3

## *Table des matières*

---

<i>Chapitre 3</i> .....	<b>31</b>
<b>Le Dioxyde de Carbone (CO<sub>2</sub>)</b> .....	<b>33</b>
<b>1. Généralités<sup>2</sup></b> .....	<b>33</b>
<b>2. Etude spectroscopique du CO<sub>2</sub></b> .....	<b>33</b>
2.1. Etude par spectrométrie infrarouge .....	33
2.1. Etude du CO <sub>2</sub> par spectroscopie de diffusion Raman .....	35
2.1.1. Attribution des bandes du spectre Raman.....	35
2.1.2 Etude des effet des différents paramètres thermodynamiques (Température, Pression et Densité) sur les spectres Raman du CO <sub>2</sub> .....	38
À <i>Conditions opératoires et appareillage</i> .....	38
À <i>Résultats expérimentaux</i> .....	39
· Forme des profils Ivv.....	39
· Forme des profils Ivh.....	39
À <i>Analyse des déplacements en fréquence des centres de bandes</i> .....	41
<b>Bibliographie</b> .....	<b>48</b>

---



## *Le Dioxyde de Carbone (CO<sub>2</sub>)*

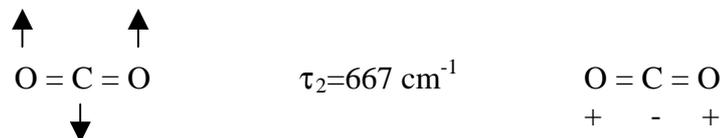
Le dioxyde de carbone est une molécule qui suscite un grand intérêt depuis de nombreuses années. En effet, ses propriétés particulières, telles que sa structure symétrique et linéaire, sa température et sa pression critiques faibles ..., en font un système très intéressant autant du point de vue de la recherche fondamentale que de la recherche appliquée. De plus, son utilisation dans le domaine supercritique par les industriels entraîne un regain d'intérêt pour cette molécule. Néanmoins, bien qu'elle ait été très largement étudiée en phase liquide, gaz et solide<sup>1-6</sup>, il n'existe que peu d'études en spectroscopie vibrationnelle dans le domaine supercritique<sup>7</sup>.

### *1. Généralités<sup>8</sup>*

La molécule de CO<sub>2</sub> est une molécule linéaire composée de trois atomes. Cette géométrie particulière engendre quatre modes normaux de vibrations. Deux d'entre eux sont attribués aux vibrations d'élongation en phase et en opposition de phase des liaisons C=O :



Les deux modes de vibration restants sont associés à la déformation de l'angle O = C = O, vibration dégénérée, qui peut être représentée de la façon suivante :



où le déplacement des atomes de la molécule se fait respectivement dans le plan de la feuille et perpendiculairement à ce plan.

## *2. Etude spectroscopique du CO<sub>2</sub>*

### *2.1. Etude par spectrométrie infrarouge*

D'après le groupe de symétrie du CO<sub>2</sub> ( $D_{\infty h}$ ), seuls les modes  $\tau_2$  et  $\tau_3$  sont actifs en absorption infrarouge. Le spectre du CO<sub>2</sub> gazeux, à pression et température ambiantes est représenté sur la Figure 10.

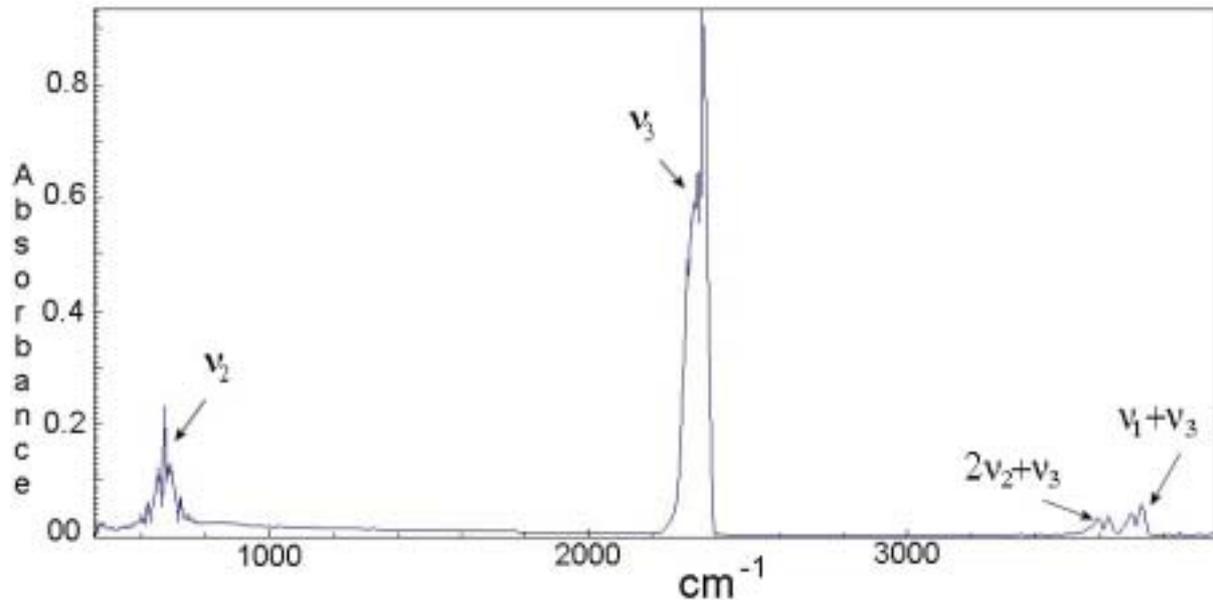


Figure 10 : Spectre gazeux du CO<sub>2</sub> à pression et température ambiante

En plus des deux raies  $\tau_2$  et  $\tau_3$  attendues, il apparaît deux raies supplémentaires observées vers  $3609$  et  $3716 \text{ cm}^{-1}$  qui correspondent respectivement aux modes de combinaison  $2\tau_2 + \tau_3$  et  $\tau_1 + \tau_3$ . Néanmoins, afin de pouvoir comprendre l'organisation microscopique des mélanges CO<sub>2</sub>/Ethanol, il est nécessaire de connaître le comportement de chaque constituant du mélange dans les conditions de l'expérience. Ainsi, sous forte épaisseur (25mm), le spectre infrarouge du CO<sub>2</sub> devient très vite beaucoup plus complexe (Figure 11).

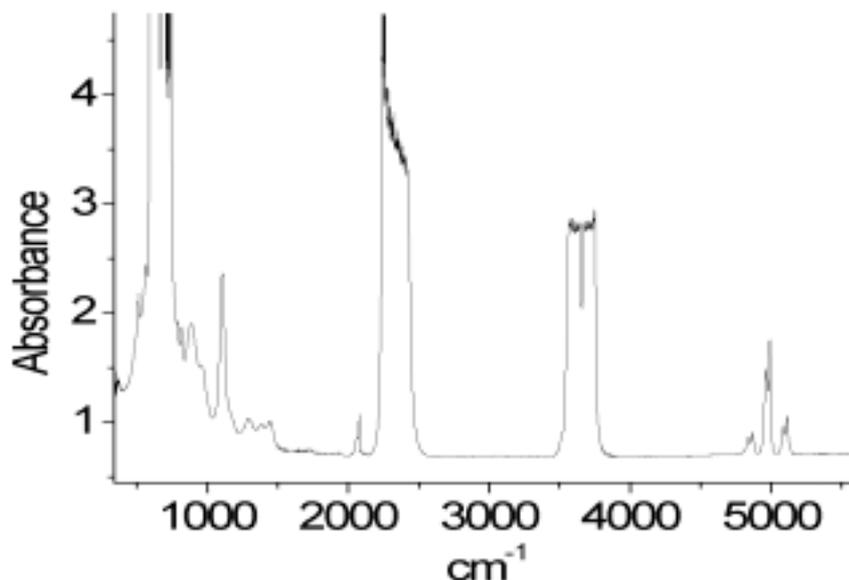


Figure 11 : Spectre infrarouge du CO<sub>2</sub> à T=25°C et P=4 MPa et un trajet optique de 25 mm

Dans ces conditions, de nombreuses bandes interdites théoriquement apparaissent et viennent considérablement compliquer le spectre. De plus, sous cette épaisseur, l'absorbance de certains modes est saturée ce qui empêche une quelconque analyse quantitative dans ces

régions spectrales. Ainsi, la spectroscopie infrarouge n'apparaît pas être la technique la mieux adaptée pour analyser le CO<sub>2</sub> dans notre étude.

### 2.1. Etude du CO<sub>2</sub> par spectroscopie de diffusion Raman

Seul le mode normal  $\tau_1$  est actif en diffusion Raman. Toutefois, expérimentalement, on observe deux bandes situées respectivement à 1388 et 1285 cm<sup>-1</sup> qui résultent d'une résonance de Fermi (Annexe 1) entre la transition fondamentale  $\tau_1$  théoriquement située à 1354 cm<sup>-1</sup> avec l'harmonique du mode  $\tau_2$  située à 667 cm<sup>-1</sup>.

#### 2.1.1. Attribution des bandes du spectre Raman

La Figure 12 représente le spectre Raman du CO<sub>2</sub> mesuré à température et pression ambiante.

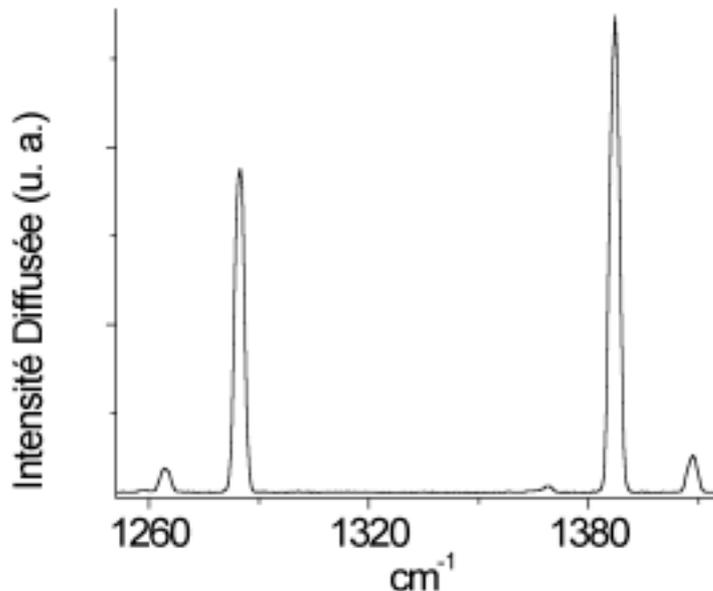


Figure 12 : Spectre Raman Ivv du CO<sub>2</sub> à pression et température ambiante

Outre les deux raies intenses situées à 1285 et 1388 cm<sup>-1</sup>, on observe aussi la présence de quatre raies satellites d'intensité beaucoup plus faibles et situées respectivement à 1248.2, 1265, 1370 et 1409.5 cm<sup>-1</sup>.

Pour attribuer ces différentes bandes, il est donc nécessaire de mener une étude théorique approfondie du champ de force de la molécule de CO<sub>2</sub>. Ainsi, si l'on fait l'hypothèse que le potentiel intramoléculaire est harmonique, les modes de vibration symétrique ( $\tau_1$ ) et antisymétrique ( $\tau_3$ ) sont traités comme des oscillateurs à une dimension et le mode de déformation ( $\tau_2$ ) doublement dégénéré, comme un oscillateur à deux dimensions (ou doublement dégénéré)<sup>9</sup>. La résolution de l'équation de Schrödinger de l'oscillateur harmonique à deux dimensions fait apparaître le nombre quantique  $l_2$  associé au moment angulaire vibrationnel. L'état de vibration le plus général de la molécule de CO<sub>2</sub> est alors défini par quatre nombres quantiques  $v_1, (v_2, l_2)$  et  $v_3$  (noté  $v_1, v_2^{l_2}, v_3$ ) où  $l_2 = \partial v_2, \partial [v_2 - 2], \dots$ ,

$\partial 1$  ou  $0$  suivant que  $\nu$  est impair ou pair. Les vibrations fondamentales  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  et  $\tau_3$  sont alors associées respectivement aux transitions entre l'état fondamental et les états  $10^0 0$ ,  $01^1 0$  et  $00^0 1$ .

Cependant, en plus de la dégénérescence du mode  $\tau_2$ , il existe aussi des dégénérescences accidentelles dues aux valeurs très proches des énergies des niveaux vibrationnels  $10^0 0$  ( $\tau_1=1337 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $02^2 0$  ( $2\tau_2=2*667=1334 \text{ cm}^{-1}$ ) (Résonance de Fermi), mais aussi des niveaux  $03^3 0$  et  $11^1 0$ . L'énergie du mode  $\tau_2$  dépendant des valeurs possibles de  $|l_i|$ , il en résulte une levée de dégénérescence partielle de ces niveaux à la suite de ces couplages. Compte tenu des règles de sélection dans ce cas particulier (Annexe 2), l'attribution des transitions observées en spectrométrie Raman est la suivante :

### <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O :

Pour la molécule de CO<sub>2</sub> où les atomes de carbone et d'oxygène correspondent aux espèces isotopiques en abondance naturelle, on attend les transitions suivantes :

1.  $|000\rangle \Downarrow |2u\rangle$  à  $1388.2 \text{ cm}^{-1}$
2.  $|000\rangle \Downarrow |2l\rangle$  à  $1285.4 \text{ cm}^{-1}$  où  $|2u\rangle$  et  $|2l\rangle$  sont des combinaisons linéaires de  $(|10^0 0\rangle, |02^0 0\rangle)$
3.  $\begin{array}{l} |01^{21} 0\rangle \Downarrow |3u 2\rangle \\ |01^{41} 0\rangle \Downarrow |3u 4\rangle \end{array} \Bigg|$  à  $1409.5 \text{ cm}^{-1}$  où  $|3u 2\rangle$  et  $|3u 4\rangle$  sont respectivement des combinaisons linéaires de  $(|11^{21} 0\rangle, |03^{21} 0\rangle)$  et  $(|11^{41} 0\rangle, |03^{41} 0\rangle)$
4.  $\begin{array}{l} |01^{21} 0\rangle \Downarrow |3l 2\rangle \\ |01^{41} 0\rangle \Downarrow |3l 4\rangle \end{array} \Bigg|$  à  $1265.1 \text{ cm}^{-1}$  où  $|3l 2\rangle$  et  $|3l 4\rangle$  sont respectivement des combinaisons linéaires de  $(|11^{21} 0\rangle, |03^{21} 0\rangle)$  et  $(|11^{41} 0\rangle, |03^{41} 0\rangle)$

### <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O :

Pour la molécule qui met en jeu l'isotope du carbone dont la proportion naturelle est voisine de 1%, les transition attendues sont :

5.  $|000\rangle \Downarrow |2u\rangle$  à  $1370.0 \text{ cm}^{-1}$
6.  $|000\rangle \Downarrow |2l\rangle$  à  $1265.8 \text{ cm}^{-1}$
7.  $\begin{array}{l} |01^{21} 0\rangle \Downarrow |3u 2\rangle \\ |01^{41} 0\rangle \Downarrow |3u 4\rangle \end{array} \Bigg|$
8.  $\begin{array}{l} |01^{21} 0\rangle \Downarrow |3l 2\rangle \\ |01^{41} 0\rangle \Downarrow |3l 4\rangle \end{array} \Bigg|$  à  $1248.2 \text{ cm}^{-1}$

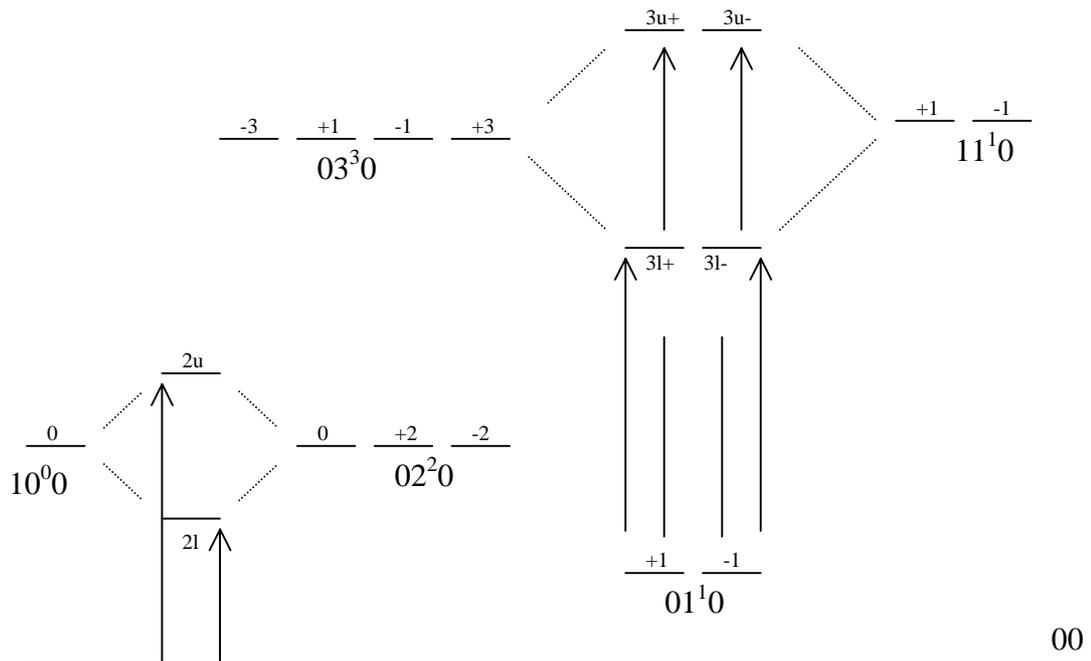


Figure 13 : Représentation schématique des différentes transitions du CO<sub>2</sub>

La correspondance entre les transitions notées 1 à 8 et les bandes observées expérimentalement est donnée sur la Figure 14.

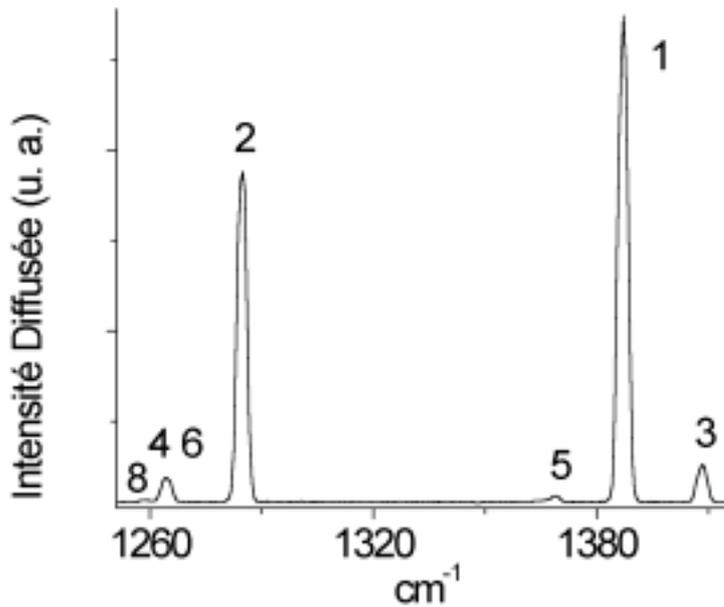


Figure 14 : Attribution du spectre Raman Irv du CO<sub>2</sub> à pression et température ambiante. Les chiffres associées aux transitions correspondent à l'attribution donnée dans le texte. La transition 7 a une intensité trop faible pour être détectée

### 2.1.2 Etude des effets des différents paramètres thermodynamiques (Température, Pression et Densité) sur les spectres Raman du CO<sub>2</sub>

#### Ä *Rappel bibliographique*

Des études<sup>4,5</sup> réalisées en spectroscopie de diffusion Raman ont déjà montré qu'à densité constante, l'effet de la température sur les déplacements en fréquence des bandes associées aux modes de fréquence 1388 cm<sup>-1</sup> ( $\tau_u$ ) et 1285 cm<sup>-1</sup> ( $\tau_l$ ) sont négligeables entre la température du point triple ( $T_{pt}$ ) et celle du point critique ( $T_c$ ). Les déplacements des bandes observés sont alors uniquement dus à l'effet de densité. Cependant, l'effet de température ne peut être négligé sur le profil des bandes lorsque l'on se déplace dans le plan thermodynamique le long de la ligne de coexistence liquide gaz. Il apparaît en effet une augmentation de la largeur des bandes associées aux modes de fréquence  $\tau_u$  et  $\tau_l$  lorsque la densité augmente dans la phase fluide diluée ( $0 < \psi < 0.2$  g.cm<sup>-3</sup>) et une diminution dans la phase dense ( $0.7 < \psi < 1.15$  g.cm<sup>-3</sup>). Le maximum de cette largeur apparaît près de la densité critique.

#### Ä *Conditions opératoires et appareillage*

Le diagramme de phase (P,T) du CO<sub>2</sub> dans le domaine supercritique est reporté sur la Figure 15, ainsi que les courbes d'isodensité lorsque la pression et la température varient. Cette figure montre clairement, comme nous l'avons déjà souligné dans le premier chapitre, la large gamme des valeurs de densité que l'on peut atteindre par des variations modestes de pressions et de températures.

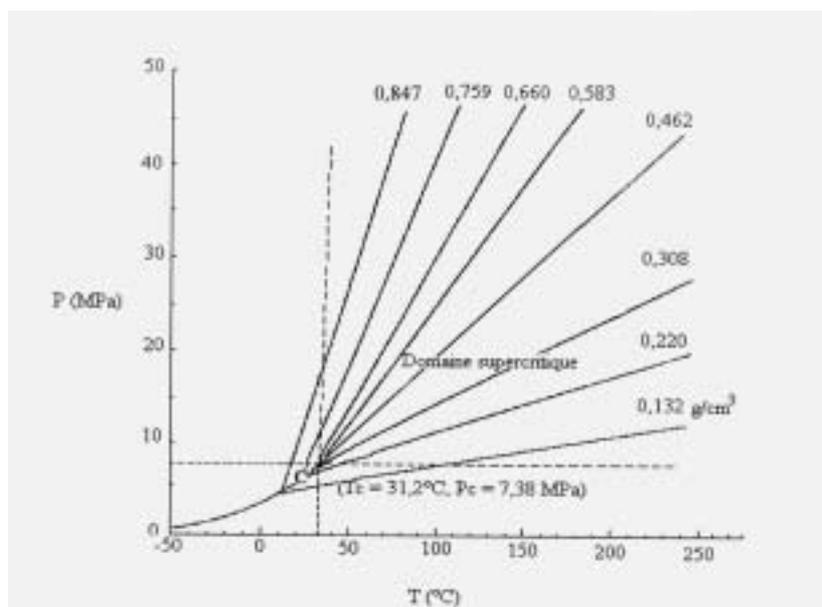


Figure 15 : Diagramme de phase (P,T) du CO<sub>2</sub>

L'évolution continue des grandeurs spectrales (position des bandes, intensité et forme) associées aux transitions Raman et infrarouge du CO<sub>2</sub> en fonction de la densité devrait

permettre une meilleure compréhension des interactions moléculaires dans le fluide. Nous avons donc réalisé des expériences en diffusion Raman dans les conditions décrites dans le tableau suivant :

Température (°C)	Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	Densité Réduite	Phase
28	$0 < \psi < 1$	$0 < \psi_r < 2.17$	Gaz
32	$0 < \psi < 0.95$	$0 < \psi_r < 2.06$	Supercritique
40	$0 < \psi < 0.95$	$0 < \psi_r < 2.06$	Supercritique
60	$0 < \psi < 0.9$	$0 < \psi_r < 1.95$	Supercritique
150	$0 < \psi < 0.6$	$0 < \psi_r < 1.30$	Supercritique

Tableau 3 : Conditions thermodynamiques des expériences Raman réalisées

La température critique du CO<sub>2</sub> étant de 31.6°C, nous avons donc réalisé ces expériences pour des valeurs de la température réduite allant de 0.98 à 1.38. La cellule utilisée pour ces expériences est celle décrite dans le chapitre précédent (Figure 6 et 7). Le spectromètre Raman est de type Omars 89 avec une résolution spectrale de 5 cm<sup>-1</sup>. Les détails de l'appareillage sont décrits dans le chapitre expérimental.

### Ä *Résultats expérimentaux*

#### · Forme des profils Ivv

Les valeurs des largeurs des spectres Raman Ivv que nous avons obtenues sont voisines de 5 cm<sup>-1</sup> et sont comparables à la valeur de la résolution spectrale du spectromètre. Par conséquent, sous ces conditions expérimentales, il n'est pas envisageable de mener une analyse des formes des bandes des spectres Raman Ivv. Cette conclusion est bien confirmée par les études de Nakayama et al<sup>7</sup> qui ont rapporté des largeurs des bandes associées aux modes de fréquence  $\tau_u$  et  $\tau_l$  de l'ordre du cm<sup>-1</sup> sur une large gamme de densité.

#### · Forme des profils Ivh

L'allure générale des spectres Ivv et Ivh du CO<sub>2</sub> que l'on obtient est représentée sur les Figure 12 et Figure 16.

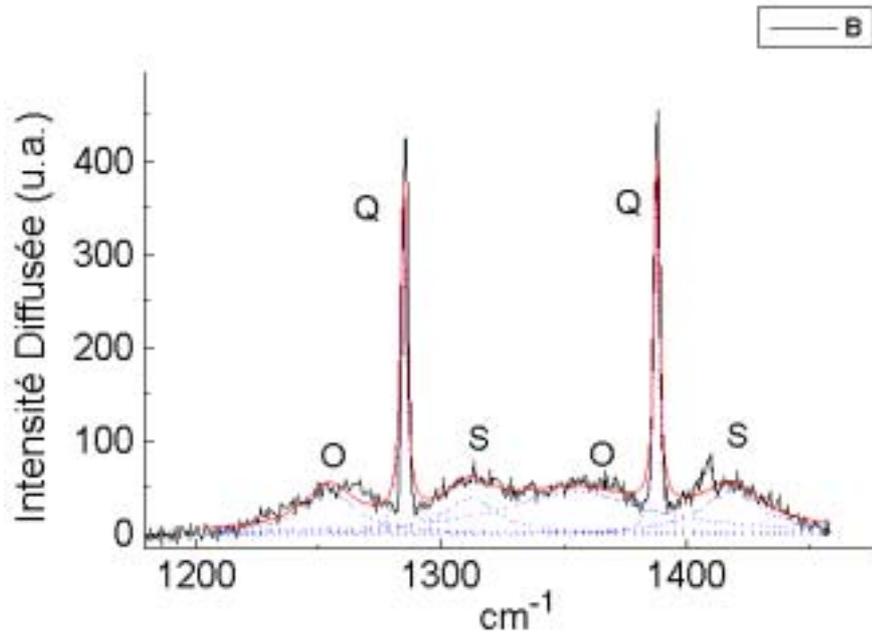


Figure 16 : Spectre Raman Ivh du CO<sub>2</sub> à T=25°C et P=0.4 MPa

L'examen du spectre anisotrope, qui dépend de la réorientation de la molécule, laisse clairement apparaître deux structures de type OQS<sup>10</sup>. La comparaison des enveloppes O et S représentant les ailes de rotation de la structure, avec le spectre Raman de rotation pure du CO<sub>2</sub> (Figure 17), montre que l'écart des sommets des enveloppes par rapport à la branche Q est le même que celui observé sur le spectre de rotation pure. On peut ainsi en déduire que la rotation de la molécule est quasiment libre.

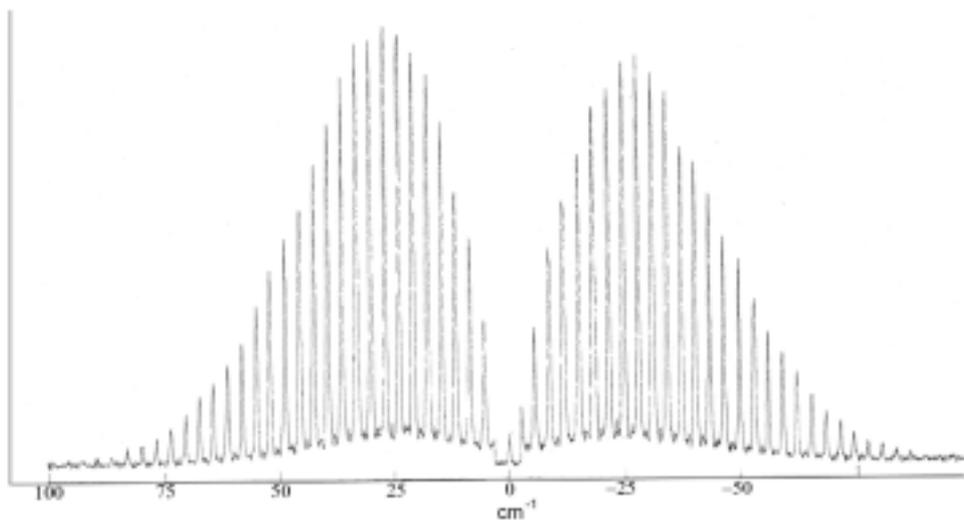


Figure 17 : spectre Raman de rotation pure du CO<sub>2</sub> température ambiante

Lorsque l'on augmente la pression, de 0.4 à 5 MPa, on observe une évolution de la forme des ailes de rotation (Figure 18).

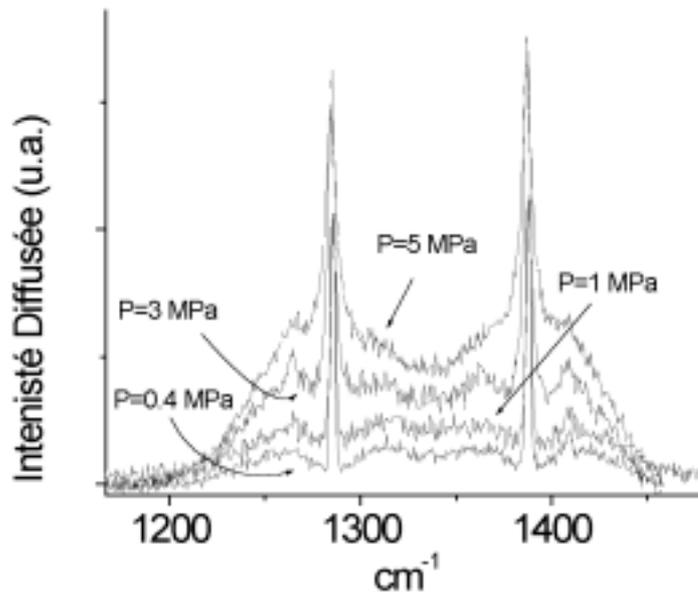


Figure 18 : Spectres Raman Ivh du CO<sub>2</sub> à température ambiante et P=0.4, 1, 3 et 5 MPa

On passe ainsi d'une bande où les ailes rotationnelles OS sont parfaitement bien définies à basse pression à un profil spectral où les ailes collapent cette fois-ci avec la branche Q à une pression de 5 MPa. Ce résultat met en évidence une forte perturbation de l'état rotationnel des molécules de CO<sub>2</sub>. Un accroissement supplémentaire de la pression (non réalisé ici) devrait conclure à un profil unique de type lorentzien aux densités voisines du liquide qui traduirait une rotation diffusionnelle des molécules montrant une rotation des molécules de CO<sub>2</sub> de plus en plus perturbées.

#### Ä *Analyse des déplacements en fréquence des centres de bandes*

Le déplacement en fréquence des centres des bandes du spectre Ivv associé aux modes de fréquences  $\tau_u$  et  $\tau_1$  du CO<sub>2</sub> obtenus pour les différentes températures étudiées (T=28, 32, 40, 60 et 150°C) sont reportés sur les Figure 19 à Figure 28. Soulignons qu'à la température de 28°C, le CO<sub>2</sub> n'étant pas encore dans le domaine supercritique, la densité varie très rapidement (0.2 à 0.6g.cm<sup>-3</sup>) pour une très faible variation de pression (0.3 MPa) dû au passage de la phase vapeur à la phase liquide. Pour cette raison, les courbes reportées à cette température présentent un trou dû à l'absence de mesures.

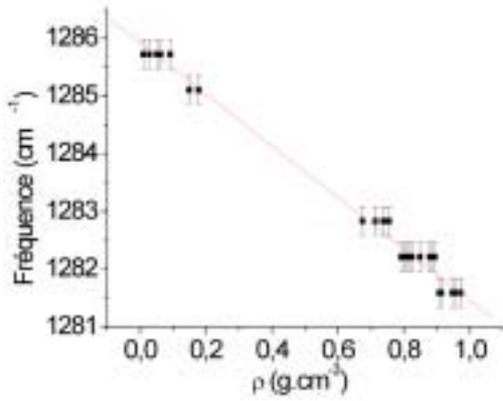


Figure 19 : Position en fréquence du mode  $\tau_1$  à T=28°C en fonction de la densité

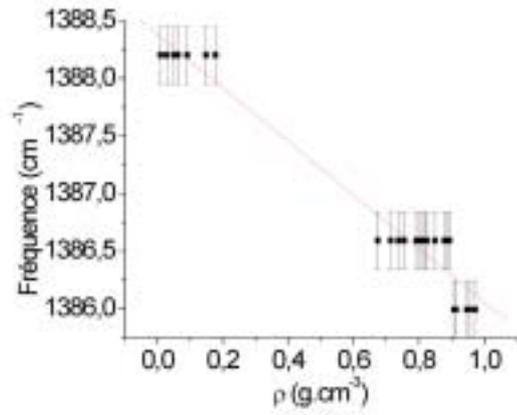


Figure 20 : Position en fréquence du mode  $\tau_u$  à T=28°C en fonction de la densité

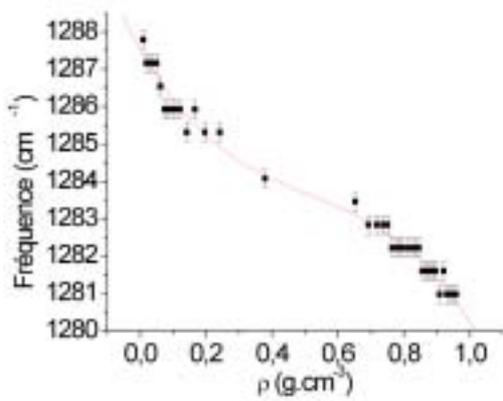


Figure 21 : Position en fréquence du mode  $\tau_1$  à T=32°C en fonction de la densité

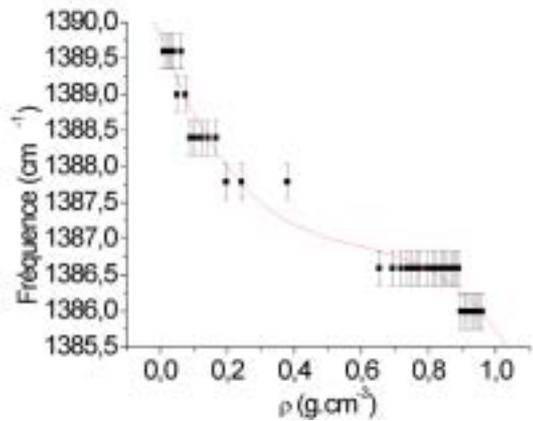


Figure 22 : Position en fréquence du mode  $\tau_u$  à T=32°C en fonction de la densité

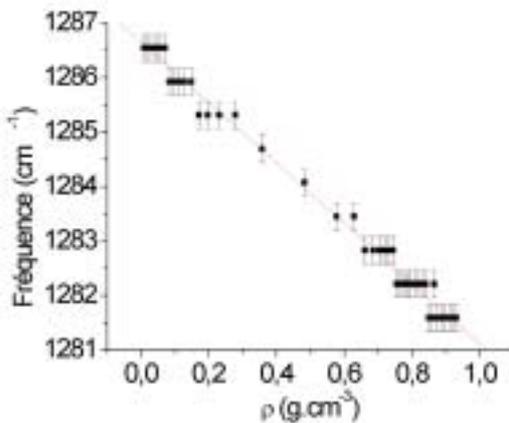


Figure 23 : Position en fréquence du mode  $\tau_1$  à T=40°C en fonction de la densité

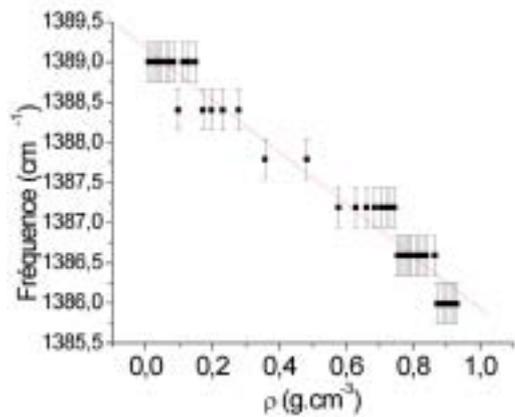


Figure 24 : Position en fréquence du mode  $\tau_u$  à T=40°C en fonction de la densité

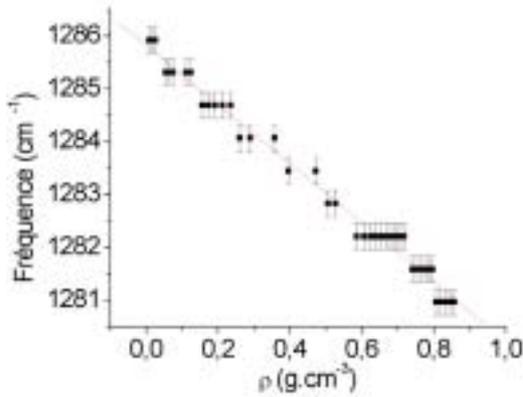


Figure 25 : Position en fréquence du mode  $\tau_1$  à  $T=60^\circ\text{C}$  en fonction de la densité

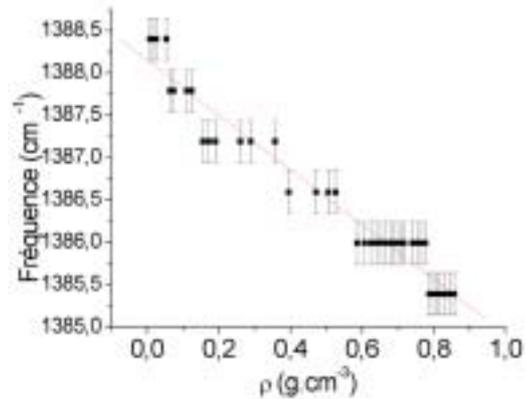


Figure 26 : Position en fréquence du mode  $\tau_u$  à  $T=60^\circ\text{C}$  en fonction de la densité

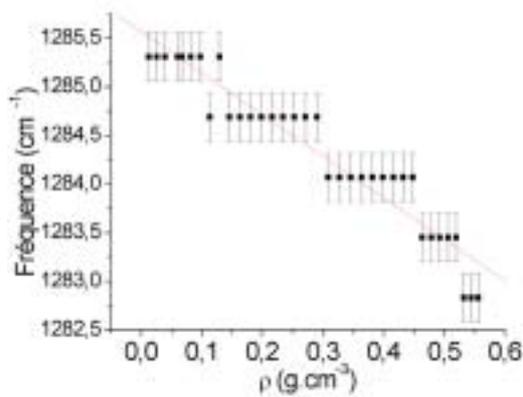


Figure 27 : Position en fréquence du mode  $\tau_1$  à  $T=150^\circ\text{C}$  en fonction de la densité

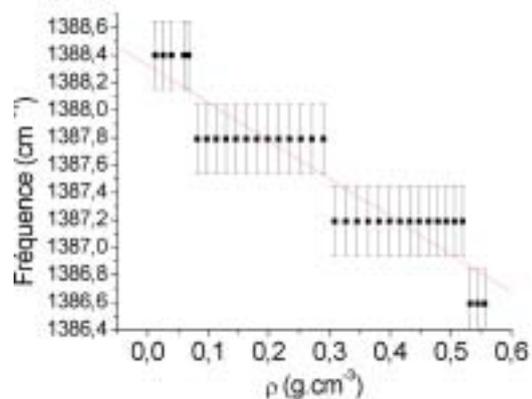


Figure 28 : Position en fréquence du mode  $\tau_u$  à  $T=150^\circ\text{C}$  en fonction de la densité

Les figures montrent que les fréquences des centres des bandes associées aux vibrations de fréquence  $\tau_u$  et  $\tau_l$  diminuent toujours lorsque la densité augmente et ce, quelque soit la température. L'évolution des fréquences  $\tau_u$  et  $\tau_l$  aux températures de 28, 40, 60 et  $150^\circ\text{C}$  est sensiblement linéaire, dans la limite des erreurs expérimentales. En revanche, cette linéarité n'est plus observée à la température de  $32^\circ\text{C}$  qui est proche de la température critique ( $T_c=1.003$ ). Dans ce cas, la décroissance de la position en fréquence se fait suivant trois régimes différents : il apparaît tout d'abord aux faibles densités ( $0 < \psi < 0.2 \text{ g.cm}^{-3}$  ou encore  $0 < \psi_c < 0.43$ ) une rapide décroissance du centre de bande suivi d'une région relativement invariante près de la densité critique ( $\psi_c=0.46 \text{ g.cm}^{-3}$ ) et enfin une dernière région de décroissance ( $0.6 < \psi < 1 \text{ g.cm}^{-3}$  soit  $0 < \psi_c < 2.17$ ). Cette variation est caractéristique des phénomènes critiques et a déjà été observée sur plusieurs systèmes<sup>11</sup> et notamment dans les travaux récents de Nakayama et al<sup>7</sup> qui ont montré un comportement similaire. La non linéarité du déplacement en fréquence au voisinage du point critique a été attribuée aux phénomènes d'augmentation locale de densité dans la région proche du point critique, décrit dans les travaux de S. C. Tucker<sup>11-15</sup>.

L'étude théorique des déplacements en fréquence d'un fluide pur tel que le  $\text{CO}_2$  peut être entreprise en utilisant des théories sur la base de celle de Buckingham<sup>16,17</sup>. Deux modèles existants, développés pour l'étude de l'état liquide, sont susceptibles de rendre compte de ces déplacements et sont décrits dans l'Annexe 3. Dans le cas du  $\text{CO}_2$ , où les

modes de vibration ne peuvent pas être considérés comme de simples vibreurs diatomiques, nous avons utilisé le modèle développé par Devendorf<sup>18</sup> qui consiste à décrire un soluté comme une sphère vibrante diluée dans un fluide de sphères dures pour estimer la partie répulsive du déplacement en fréquence. Nous avons aussi calculé la partie attractive en tenant compte des différentes contributions du potentiel d'interaction soluté-solvant (Annexe 3). Les paramètres utilisés dans ce modèle, pour calculer le déplacement en fréquence du mode symétrique  $\tau_1$ , obtenus à partir de la littérature et par des calculs ab-initio que nous avons effectués, sont reportés dans le Tableau 4.

### *Paramètres utilisés dans le modèle*

<b>M (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	44	<b><math>\tau_0</math> (cm<sup>-1</sup>)</b>	1354.91
<b><math>r_0</math> (Å)</b>	1.1621	<b><math>d\zeta/dr</math> (Å<sup>-2</sup>)</b>	15.78
<b><math>\omega_0=\omega_{\text{soluté}}</math> (Å)</b>	3.7474	<b><math>d\mu/dr</math> (D.Å<sup>-1</sup>)</b>	0
<b>I (cm<sup>-1</sup>)</b>	111000	<b><math>d\chi/dr</math> (D.Å.Å<sup>-1</sup>)</b>	-0.06089
<b><math>\mu</math> (D)</b>	0	<b><math>\div r</math> (cm<sup>-1</sup>)</b>	$5.03 \cdot 10^{-3}$
<b><math>\zeta</math> (Å<sup>3</sup>)</b>	2.6	<b>f (dyn.cm<sup>-1</sup>)</b>	$1.73 \cdot 10^6$
<b><math>\chi</math> (D.Å)</b>	-4.49	<b>g (dyn.cm<sup>-2</sup>)</b>	$-3.79 \cdot 10^{14}$
<b><math>\omega_{\text{Solvant}}</math> (Å)</b>	3.64465	<b>C<sub>1</sub></b>	0.344
<b>T (°C)</b>	28	<b>C<sub>2</sub> (Å<sup>-1</sup>)</b>	$-4.63 \cdot 10^{-2}$

**Tableau 4 : Calcul du déplacement en fréquence du mode symétrique  $\tau_1$**  (M est la masse molaire,  $r_0$  la distance C-O,  $\omega_{\text{soluté}}$  le diamètre de la sphère représentant le soluté, I l'énergie d'ionisation,  $\mu$  le moment dipolaire,  $\zeta$  la polarisabilité,  $\chi$  le moment quadrupolaire,  $\omega_{\text{solvant}}$  le diamètre de la sphère représentant le solvant, T la température de l'expérience,  $\tau_0$  la fréquence de transition du mode considéré,  $d\zeta/dr$ ,  $d\mu/dr$  et  $d\chi/dr$  les dérivées de la polarisabilité, du moment dipolaire et du moment quadrupolaire par rapport à la coordonnée normale de vibration, f et g les constantes de forces harmonique et anharmonique, C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> les paramètres de la sphère vibrante.

Les déplacements en fréquence calculés respectivement pour les contributions répulsives et attractives du potentiel intermoléculaire ainsi que la somme de ces déplacements sont reportés sur la Figure 29.

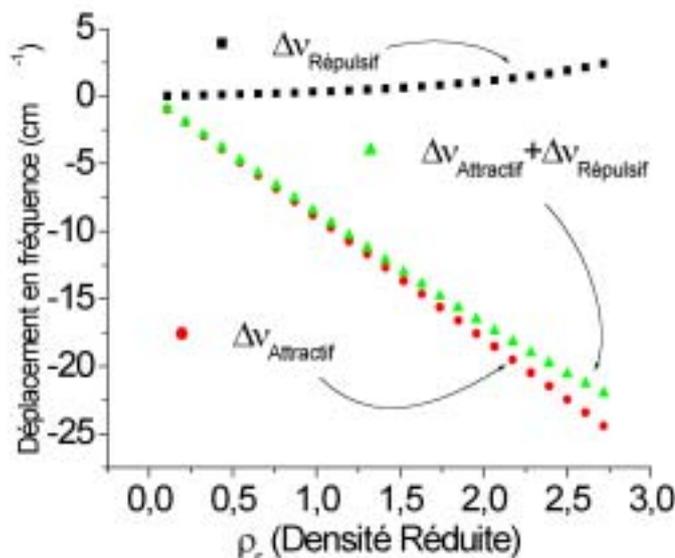


Figure 29 : Contribution répulsive et attractive du déplacement en fréquence à température ambiante

L'examen de la Figure 29 montre une contribution répulsive du déplacement en fréquence positive de l'ordre de  $3 \text{ cm}^{-1}$  aux hautes densités. En revanche, la contribution attractive est négative et supérieure d'un ordre de grandeur à la contribution répulsive à densité équivalente. Le déplacement en fréquence total calculé s'avère être ainsi supérieur à celui observé expérimentalement (Figure 19 et Figure 20) sur les bandes de fréquence  $\tau_u$  et  $\tau_l$  à  $T=28^\circ\text{C}$ . Cependant, en raison de la résonance de Fermi, il est difficile de comparer directement ces déplacements en fréquence. Les résultats calculés sont en effet obtenus à partir de la fréquence théorique du mode de vibration symétrique du  $\text{CO}_2$  et ne tiennent donc pas compte des perturbations provoquées par la résonance de Fermi. De plus, comme nous l'avons décrit dans l'Annexe 3, le modèle présenté par Devendorf traduit la variation des modes de vibration du  $\text{CO}_2$  par une sphère vibrante et ce, par de seules considérations géométriques. Il peut être montré dans le cas de molécules ayant des modes normaux associés à une forte variation de polarisabilité telle que la molécule de  $\text{CO}_2$ , que ce modèle ne peut correctement rendre compte du déplacement en fréquence répulsif<sup>19</sup>.

Néanmoins, bien que ce modèle ait tendance à sur-estimer ici le déplacement en fréquence total, il est utile pour estimer qualitativement l'ordre de grandeur des différentes contributions du potentiel d'interaction soluté-solvant responsables du déplacement en fréquence attractif (Figure 30).

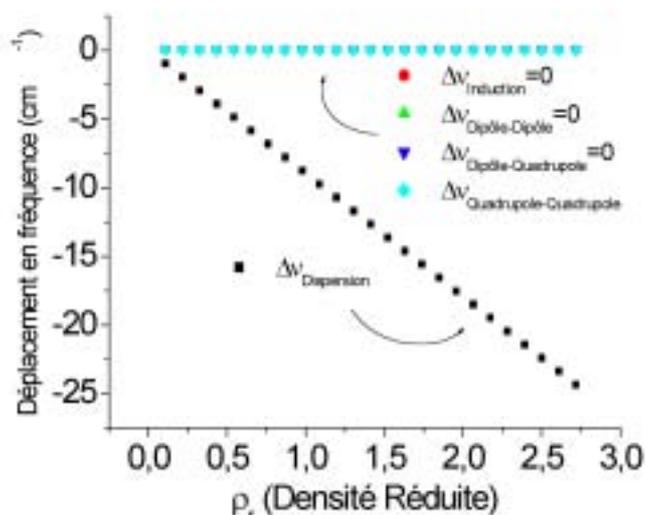


Figure 30 : Contribution des termes du potentiel d'interaction soluté-solvant dans le déplacement en fréquence attractif

La théorie que nous avons rappelée dans l'annexe 3 (équations 8 à 11) montre que pour une molécule non polaire telle que le CO<sub>2</sub>, les termes dipôle-dipôle et dipôle-quadrupôle sont nuls. La Figure 30 montre que le déplacement en fréquence total est principalement dû au terme de dispersion et que la contribution des termes quadrupôle-quadrupôle et d'induction est quasiment nulle. Le déplacement en fréquence du mode symétrique du CO<sub>2</sub> est donc simplement dû à la contribution du terme de dispersion du potentiel attractif soluté-solvant. En revanche, il est intéressant de noter, que la contribution de l'énergie quadrupole-quadrupole représente un tiers de l'énergie totale de l'interaction entre les molécules de CO<sub>2</sub> (Figure 31), déterminée à partir des expressions du potentiel d'interaction attractif soluté-solvant (Annexe 3, équations 3 à 7).

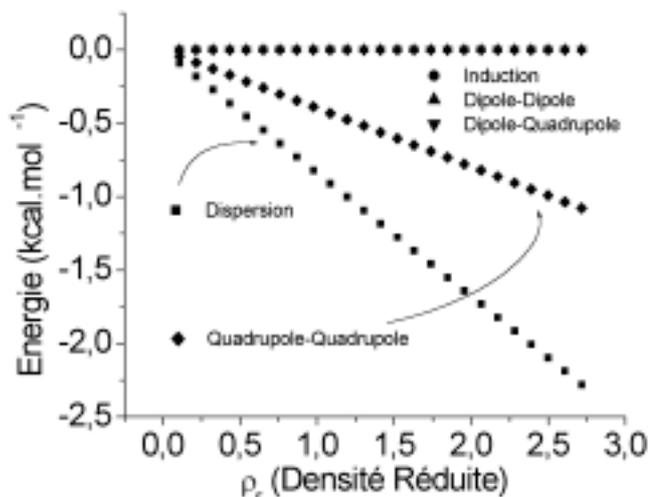


Figure 31 : Contribution de l'énergie calculée à partir des termes du potentiel attractif soluté-solvant

## ***Conclusion***

L'étude par spectrométrie Raman du CO<sub>2</sub> dans le domaine supercritique a été basée sur l'analyse des déplacements en fréquence des centres de bandes associées au mode normal de vibration symétrique  $\tau_1$  en fonction de la pression et de la température ( $28 < T < 150^\circ\text{C}$ ,  $0.1 < P < 400\text{MPa}$ ,  $0 < \rho < 1\text{g.cm}^{-3}$ ). L'interprétation sur la base d'une approche analytique a permis de caractériser les principales interactions responsables des déplacements en fréquence et de la stabilisation de la paire de molécules CO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. Ainsi, nous avons montré que la contribution du terme de dispersion au potentiel d'interaction intermoléculaire est le mécanisme prédominant responsable du déplacement en fréquence. En revanche, la stabilisation de la paire de molécules demande de prendre en compte aussi la contribution du mécanisme d'interaction quadrupole-quadrupole.

## *Bibliographie*

- (1) Montero, S. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 2347.
- (2) Montero, S. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 23.
- (3) Montero, S. *J. Chem. Phys.* **1983**, *19*, 4091.
- (4) Garrabos, Y.; Chandrasekharan, V.; Echargui, M. A.; Marsault-Herail, F. *Chem. Phys. Letters* **1989**, *160*, 250.
- (5) Garrabos, Y.; Echargui, M. A.; Marsault-Herail, F. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 5869.
- (6) Wang, C. H.; Wright, R. B. *Chem. Phys. Letters* **1973**, *23*, 241.
- (7) Nakayama, H.; Saitow, K.; Sakashita, M.; Ishii, K.; Nishikawa, K. *Chemical Physics Letters* **2000**, *320*, 323-327.
- (8) LPCM; U. 5803, *Formation aux spectrométries infrarouge par transformée de Fourier et Raman*; CNRS Formation: Talence, **1998**,
- (9) Barchewitz, P. *Spectroscopie Atomique et Moléculaire*; Masson et Cie, **1971**.
- (10) Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure*: Princeton New Jersey, **1945**.
- (11) Tucker, S. C. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 391-418.
- (12) Tucker, S. C.; Goodyear, G. *NATO ASI on supercritical Fluids*, **1998**.
- (13) Tucker, S. C.; Maddox, M. W. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 2437-2453.
- (14) Maddox, M. W.; Goodyear, G.; Tucker, S. C. *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 6248-6257.
- (15) Luo, H.; Tucker, S. C. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 1063-1071.
- (16) Buckingham, A. D. *Proc. R. Soc. London* **1958**, *248*, 169.
- (17) Buckingham, A. D. *Proc. R. Soc. London* **1960**, *255*, 32.
- (18) Devendorf, G. S. *Journal of Physical Chemistry A*, **2000**, *104*, 11025-11032.
- (19) Tucker, S. C.; Lalanne, P.; Danten, Y.; Tassaing, T.; Besnard, M. **To be published**.

# Chapitre 4

## Table des matières

---

<b>Chapitre 4</b> .....	<b>49</b>
<b>L'éthanol</b> .....	<b>51</b>
<b>1. Etude spectroscopique de l'éthanol</b> .....	<b>51</b>
1.1. Rappels Bibliographiques .....	51
1.1.1. L'éthanol liquide.....	51
1.1.2. Structures des agrégats de l'éthanol et du méthanol .....	52
Ä <b>L'éthanol</b> .....	52
Ä <b>Le méthanol</b> .....	53
Ä <b>Résumé</b> .....	53
1.1.3. L'éthanol supercritique .....	54
1.2. Etude par spectrométrie de vibration de l'éthanol supercritique .....	54
1.2.1. Protocole expérimental .....	55
1.2.2. Résultats expérimentaux .....	55
Ä <b>Contraintes techniques</b> .....	55
Ä <b>Diffusion Raman</b> .....	57
Ä <b>Absorption Infrarouge</b> .....	60
1.2.3. Discussion des résultats expérimentaux .....	63
1.2.4. Analyse des résultats expérimentaux .....	63
Ä <b>Analyse des positions en fréquence</b> .....	65
· Discussion de l'effet de non coïncidence .....	67
Ä <b>Analyses des intensités intégrées</b> .....	69
· Analyse des spectres Raman .....	69
· Analyse des spectres Infrarouge .....	70
· Critique des résultats obtenus.....	71
Ä <b>Détermination des moments de transition des agrégats d'éthanol par calculs ab-initio</b> ..	72
· Méthodologie .....	73
· Résultats des calculs ab-initio .....	73
· Les Modèles utilisés pour l'ajustement des profils expérimentaux à partir des calculs ab-initio .....	78
· Discussion critique des ajustements : choix du modèle.....	83
· Conclusion : l'état d'agrégation de l'éthanol supercritique en fonction de la densité.....	85
Ä <b>Analyses des largeurs de bandes</b> .....	86

---

---

<b>2. Résumé .....</b>	<b>88</b>
<b>3. Perspectives de recherche : Etude de la dynamique de la liaison hydrogène dans l'éthanol supercritique par spectroscopie infrarouge résolue dans le temps.....</b>	<b>88</b>
3.1. Principe de l'expérience.....	89
3.2. But de l'expérience .....	89
3.3. Caractéristique de la source .....	90
3.4. Description du montage expérimental .....	90
3.5. Acquisition des données .....	91
3.6. Conditions expérimentales et résultats.....	92
3.7. Conclusion .....	94
<b>Bibliographie .....</b>	<b>95</b>

---

# L'éthanol

## 1. Etude spectroscopique de l'éthanol

### 1.1. Rappels Bibliographiques

#### 1.1.1. L'éthanol liquide

L'état d'agrégation des alcools tels que le méthanol ou encore l'éthanol, a fait depuis le début des années 50, l'objet de nombreuses études spectroscopiques (IR, Raman, RMN, Neutrons)<sup>1-11</sup>. Ces études, essentiellement effectuées en solution diluée dans des solvants 'inertes' tel que le  $\text{CCl}_4$ <sup>12</sup>, ont permis de caractériser les espèces liées par liaison hydrogène (Figure 32) et d'en attribuer les différents modes normaux de vibration.

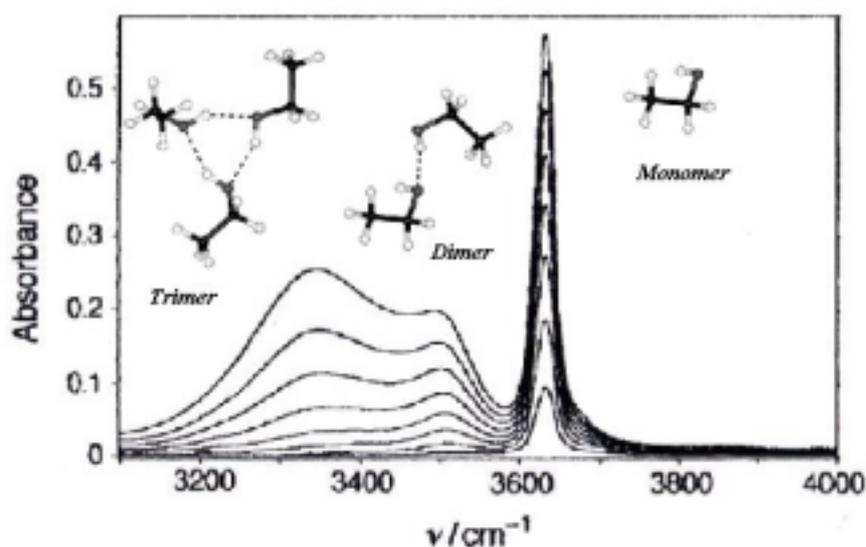


Figure 32: Spectres infrarouge de l'éthanol dilué dans le  $\text{CCl}_4$  ( $0.01 < C < 0.2 \text{ mol.l}^{-1}$ )

Un exemple caractéristique des études menées par spectroscopie de vibration est présenté sur la Figure 32, sur laquelle est reporté le spectre infrarouge de l'éthanol dilué dans le  $\text{CCl}_4$  dans la région spectrale associée aux mouvements d'élongation de la liaison OH. La bande étroite située à  $3630 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée au mode normal de vibration associée à la liaison OH de la molécule d'éthanol à l'état de monomère, c'est-à-dire non perturbée par la liaison hydrogène. L'augmentation de la concentration d'éthanol dans le mélange permet de mettre en évidence des bandes plus larges situées à plus basses fréquences et que l'on attribue aux modes normaux de vibration associés aux élongations de la liaison OH perturbées par la liaison hydrogène des dimères ( $3500 \text{ cm}^{-1}$ ) et trimères ( $3350 \text{ cm}^{-1}$ ) de l'éthanol.

Par ailleurs, d'autres études spectroscopiques, notamment de solutions d'éthanol très diluées dans le Xenon<sup>7</sup>, ont porté sur l'analyse fine de la bande associée au mode de vibration symétrique de la liaison OH de la molécule d'éthanol à l'état de monomères. Ces travaux ont

mis en évidence la présence des conformations gauche (Figure 33) et trans (Figure 34) de la molécule d'éthanol qui donnent lieu à deux bandes situées respectivement aux alentours de 3658 et de 3675  $\text{cm}^{-1}$  à température ambiante.



Figure 33 : Conformation gauche de l'éthanol    Figure 34 : Conformation trans de l'éthanol

### 1.1.2. Structures des agrégats de l'éthanol et du méthanol

La structure des différentes espèces (monomères, dimères, trimères ...) présentes dans les solutions d'éthanol dilué dans un solvant inerte continue toujours de faire l'objet de discussions. Au cours de ces dernières décennies, de nombreuses expériences ont été entreprises et ont parfois conduit à des interprétations différentes.

#### À L'éthanol

Ainsi, Liddel et Becker<sup>13</sup>, ont conclu à partir d'études en dilution dans le  $\text{CCl}_4$  ( $0.005 < [\text{R-OH}] < 1.0 \text{ M}$  et  $-15 < T < 60^\circ\text{C}$ ) que le dimère avait une structure cyclique, mais n'ont en revanche rien proposé quant à la structure du polymère. Cependant, ce même genre d'étude a mené George et al<sup>12</sup> à des conclusions différentes. En effet, leurs expériences concluent à l'existence d'un dimère ouvert d'éthanol, favorisé dans une solution diluée dans le  $\text{CCl}_4$ , alors que les trimères et tétramères cycliques seraient favorisés dans les solutions plus concentrées ( $0.01 < [\text{R-OH}] < 0.2 \text{ M}$ ).

Des études en matrice d'azote, à basse température, ont aussi permis de proposer différentes structures d'agrégats. Ainsi, Van Thiel et al<sup>14</sup> ont conclu que les dimères et les trimères de méthanol étaient cycliques alors que les polymères d'ordre supérieur étaient linéaires. Bellamy et Pace<sup>15,16</sup> ont émis un doute sur les attributions précédentes en soulignant que les matrices constituent un environnement particulier et que les valeurs des enthalpies obtenues n'étaient pas assez précises. Ils affirment que les dimères ont une structure linéaire, alors que les polymères seraient cycliques. Barnes et al<sup>17</sup> ont entrepris plusieurs études en matrices d'Argon sur l'éthanol et ont attribué les bandes observées vers 3530  $\text{cm}^{-1}$  aux chaînes ouvertes des dimères, la bande à 3506  $\text{cm}^{-1}$  à la chaîne ouverte des trimères, les bandes à 3453 et 3437  $\text{cm}^{-1}$  aux chaînes ouvertes des tétramères, la bande à 3368  $\text{cm}^{-1}$  aux tétramères cycliques et la bande à 3270  $\text{cm}^{-1}$  aux polymères d'ordre supérieur.

Enfin, Ehbrecht et Huisken<sup>18</sup> ont appliqué une nouvelle variante des mesures infrarouge en jet moléculaire (MBDS) aux monomères, dimères et trimères de l'éthanol inclus dans des clusters d'Argon et ont conclu qu'il existait dans la phase vapeur des dimères linéaires et des

trimères cycliques qu'ils ont aussi attribué à l'état liquide par comparaison à leurs précédents travaux.

Du point de vue théorique, des calculs *ab initio* et des simulations numériques ont aussi été réalisés afin de préciser les différentes structures des agrégats de l'éthanol. Ainsi, Huelsekopf et Ludwig<sup>19</sup> ont mené une étude à partir de la théorie QCE ("Quantum Cluster Equilibrium") sur différentes molécules (éthanol, alcool benzylique et 2,2-diméthyle-3-éthyle-3-pentanol). La validité des résultats du modèle QCE a été testée par comparaison à des expériences de RMN sur des alcools et a montré que le tétramère et le pentamère cycliques sont les principales composantes de l'éthanol liquide. Ces larges structures cycliques sont en accord avec des expériences de diffraction récentes<sup>20-22</sup> mais différent pourtant des résultats récents obtenus à partir d'études basées sur les méthodes de Monte Carlo<sup>23</sup> et de Dynamique moléculaire<sup>24</sup>.

### Ä *Le méthanol*

Le méthanol a fait aussi l'objet de plusieurs études. Ainsi, Huisken et Stemmeler<sup>25</sup> ont utilisé un jet supersonique de petits clusters de méthanol entrecroisé avec un laser CO<sub>2</sub> pulsé. Ces expériences ont montré l'existence de dimères linéaires et de trimères et tétramères cycliques. Récemment, Buck et al<sup>26</sup> ont réalisé des calculs *ab initio* de chimie quantique sur les petits clusters de méthanol en utilisant un potentiel intermoléculaire basé essentiellement sur les fonctions d'onde Self Consistent Field (SCF) du monomère. Leurs résultats ont montré que la configuration de plus basse énergie correspondait au dimère linéaire alors que les structures de clusters plus stables, allant du trimère au décamère, étaient constituées par des chaînes cycliques. Plus récemment, les calculs basés sur les méthodes de fonctionnelle densité de Hagemester et al<sup>27</sup> ont porté sur les clusters de méthanol allant jusqu'au pentamère. Ils ont ainsi trouvé que les configurations de plus faible énergie étaient linéaires pour les dimères et cycliques du trimère jusqu'au pentamère.

Des études menées par IR-CLAS<sup>28</sup> (Infrared cavity ringdown laser absorption spectroscopy), entreprises pour la première fois par Scherer et al, ont montré que cette technique était très utile pour l'étude des structures et des réarrangements dynamiques de la liaison hydrogène dans les systèmes comportant des liaisons hydrogène<sup>29-32</sup>. Les résultats obtenus sur les trimères du méthanol par Provencal et al<sup>33</sup> sont en accord avec les mesures expérimentales réalisées par Huisken<sup>34</sup> et Buck<sup>35</sup> mais suggèrent aussi la possibilité de la présence dans le jet moléculaire de plus d'un isomère du trimère du méthanol. Leurs résultats sur les clusters en phase gazeuse ont permis d'attribuer les modes de vibration des différents clusters allant jusqu'au tétramère. Les bandes à 3574.4 et 3683 cm<sup>-1</sup> ont été attribuées aux vibrations d'élongation de la liaison OH du vibrateur liée et libre du dimère du méthanol linéaire. Cette interprétation est en accord avec les calculs théoriques. Les bandes à 3473.2 et 3432.1 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux liaisons OH liées du trimère cyclique du méthanol. Par ailleurs, l'absence de bande associée à la liaison OH 'libre' indique que le conformère est cyclique.

### Ä *Résumé*

Finalement, de nombreuses études s'accordent sur une **structure linéaire du dimère** de l'éthanol (et du méthanol). Par contre, la structure des agrégats de plus haut poids moléculaire reste encore indéfinie.

## 1.1.3. L'éthanol supercritique

Contrairement aux études en solution, très peu d'études spectroscopiques ont été réalisées sur les alcools dans le domaine supercritique. A notre connaissance, il n'existe que les travaux de RMN de Hoffman et Conradi<sup>9</sup> et de Bai et Yonker<sup>36</sup> qui ont porté respectivement sur le méthanol et l'éthanol supercritique. Ces analyses ont permis de déterminer le degré de liaison hydrogène dans le domaine supercritique des alcools étudiés en fonction de la température et de la pression. Les auteurs ont pu ainsi montrer que l'interaction par liaisons hydrogène continuaient à jouer un rôle important et ce, même à hautes températures dans le domaine supercritique. Sur la base de ces travaux, Chalaris et Samios<sup>37</sup> ont mené une étude par simulation de Dynamique Moléculaire du méthanol supercritique. Leurs résultats sont en bon accord avec les expériences précédentes et confirment ainsi les conclusions expérimentales. Une étude du méthanol supercritique par diffraction des rayons X menée par Yamaguchi<sup>1</sup> a montré que le nombre de liaisons hydrogène diminuait lorsque la température et la pression augmentaient. Dans les conditions expérimentales choisies par l'auteur (densité constante  $\rho=0.786\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $T=240, 253^\circ\text{C}$  et  $14 < P < 245\text{MPa}$ ) le méthanol existe alors sous forme de clusters distordus comportant cinq ou six liaisons hydrogène. Enfin, une étude du méthanol supercritique en diffusion Raman<sup>38</sup> a aussi conclu à l'existence de liaisons hydrogène dans ces conditions. Ces quelques rares études à caractère microscopique sur l'éthanol ou le méthanol purs sont à notre connaissance les seules entreprises pour le moment dans le domaine supercritique.

## 1.2. Etude par spectrométrie de vibration de l'éthanol supercritique

La Figure 35 illustre clairement l'avantage de travailler dans le domaine supercritique. Comme nous l'avons déjà souligné dans le chapitre 1, l'utilisation de faibles variations de pression et de température permettent de réaliser des mesures de façon continue dans une large gamme de densité sur un fluide en l'absence de transition de phase.

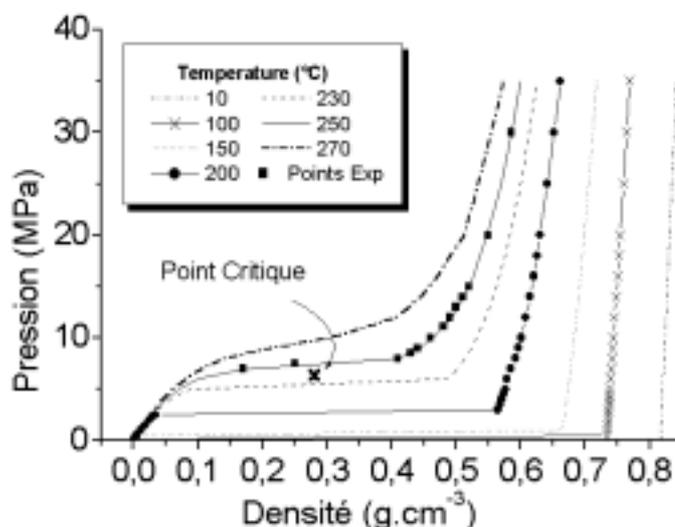


Figure 35: Evolution isotherme de la densité de l'éthanol en fonction de la pression

Afin de caractériser l'état d'agrégation de l'éthanol dans le domaine supercritique ( $P_c=6.4$  MPa,  $T_c=243.1^\circ\text{C}$ ,  $\rho_c=0.28\text{ g.cm}^{-3}$ ), nous avons réalisé des expériences en diffusion Raman et en absorption infrarouge. Pour cela, nous avons entrepris une étude dans une gamme de pression allant de 7 à 30 MPa à  $T=250^\circ\text{C}$  (soit  $T_r=1.013$ ) ce qui correspond à une gamme de densité allant de 0.1 à 0.6  $\text{g.cm}^{-3}$  (Figure 35). Les points expérimentaux étudiés à  $T=250^\circ\text{C}$  sont représentés sur le diagramme de phase (Figure 35) obtenu à partir de données thermodynamiques extraites de la littérature<sup>39</sup>.

### 1.2.1. Protocole expérimental

L'alcool utilisé pour cette étude est de l'éthanol absolu provenant de Prolabo dont la pureté est de 99%. Pour réaliser les différentes expériences, nous avons utilisé les conditions expérimentales et les cellules infrarouge et Raman décrites dans le chapitre 2 de ce mémoire (Figure 7 et Figure 8).

### 1.2.2. Résultats expérimentaux

#### Ä *Contraintes techniques*

L'obtention des spectres isotropes dans le domaine supercritique, c'est-à-dire à  $250^\circ\text{C}$  et pour des pressions allant de 7 à 30 MPa, s'est avérée être délicate. En effet, pour des pressions supérieures à 10 MPa, les joints en téflon utilisés sur les supports de faces, atteignent leur limite de fiabilité. Pour remédier à ce problème, il est alors nécessaire d'utiliser des joints en cuivre recuits mieux adaptés à ces hautes pressions et températures. Néanmoins, ce type de joints demande un contact quasiment parfait avec la surface de la cellule et il devient par conséquent très difficile de maintenir l'étanchéité de la cellule pendant des temps très longs. Ces derniers sont en effet voisins de 100 min pour les spectres  $I_{vv}$  et de 420 min pour les spectres  $I_{vh}$ . Pour cette raison, les mesures des spectres  $I_{vh}$  ont été limitées à des pressions inférieures ou égales à 10 MPa (Figure 36, Figure 37).

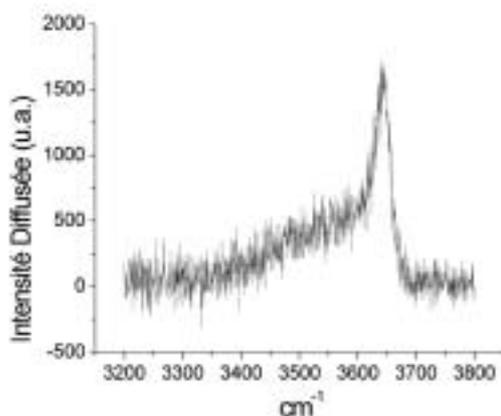


Figure 36 : Spectre Raman isotrope de l'éthanol à  $T=250^\circ\text{C}$  et  $P=7.5$  MPa

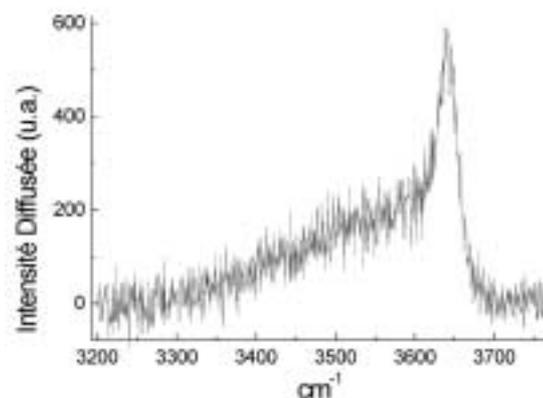


Figure 37 : Spectre Raman isotrope de l'éthanol à  $T=250^\circ\text{C}$  et  $P=10$  MPa

Une difficulté expérimentale supplémentaire à laquelle nous avons été confrontée a concerné l'apparition d'une biréfringence des faces de la cellule sous l'effet des hautes pressions appliquées. Nous avons en effet observé que les faces en silice fondue, matériau désordonné et donc optiquement isotrope à pression ordinaire, deviennent biréfringentes sous l'effet de la pression et que ce phénomène persiste par la suite en l'absence de contrainte. Pour juger de son influence sur les spectres  $I_{vv}$  et  $I_{vh}$ , nous avons réalisé des mesures à pression ambiante sur une cellule munie de faces en silice ayant subi des cycles de pression et contenant du  $\text{CCl}_4$  utilisé ici comme composé de référence pour lequel des facteurs de dépolarisation des différentes bandes sont parfaitement connus (Figure 38).

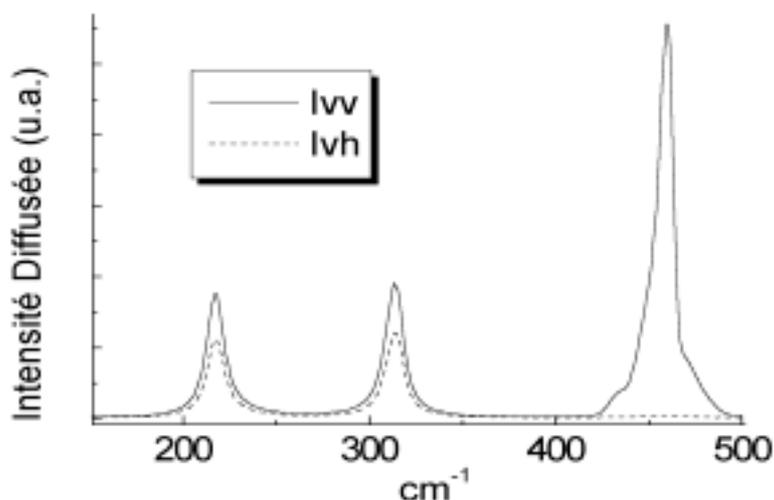


Figure 38 : Spectre  $I_{vv}$  et  $I_{vh}$  du  $\text{CCl}_4$  à pression et température ambiante dans la cellule munie de faces en silice fondue ayant subi des cycles de pression

Les facteurs de dépolarisation mesurés et théoriques des bandes du  $\text{CCl}_4$  situées à 217, 313 et 459  $\text{cm}^{-1}$  sont reportés dans le tableau suivant :

Fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ )	Facteur de dépolarisation	
	Expérimental	Théorique
217	0.64	0.75
313	0.64	0.75
459	$2.6 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$

Les résultats obtenus montrent clairement que les faces sont devenues partiellement biréfringentes. Les bandes dépolarisées présentent en effet un facteur de dépolarisation apparent inférieur d'environ 15% à celui attendu théoriquement. Par ailleurs, la valeur du facteur de dépolarisation apparent des bandes totalement polarisées est au contraire très supérieur, d'environ un ordre de grandeur, à celui attendu théoriquement. Par conséquent, la mesure des spectres  $I_{vh}$  est entachée d'une erreur.

En revanche, si on compare les spectres isotropes et  $I_{vv}$ , on remarque qu'il n'y a pas d'évolution de la forme de bande ce qui était prévisible étant donné la forte polarisation

du mode de vibration. Les spectres sont à un facteur d'échelle près, directement superposables (Figure 39).

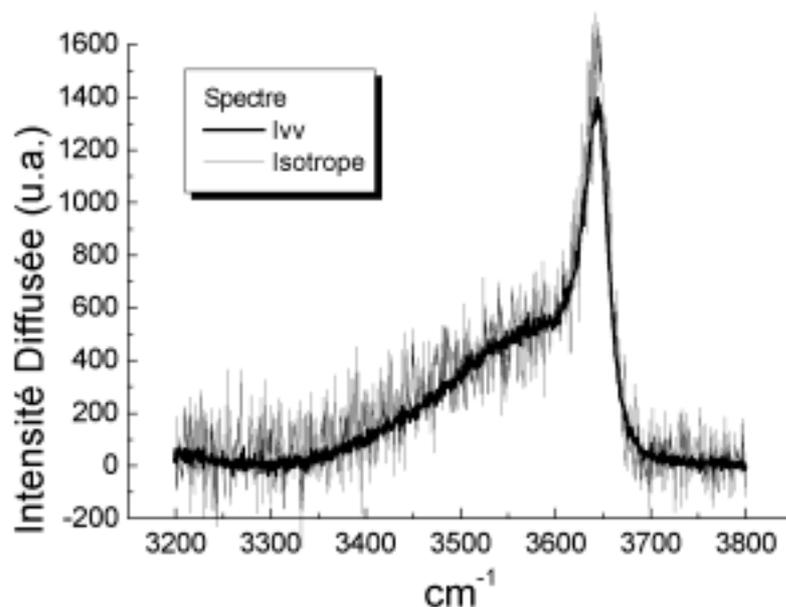


Figure 39 : Comparaison du spectre isotrope et Ivv de l'éthanol à T=250°C et P=7.5 MPa

Nous concluons que les spectres isotropes sont en première approximation équivalents aux spectres Ivv. Par conséquent, la contribution du profil Ivh peut être considérée comme négligeable expérimentalement dans le calcul du spectre isotrope.

### Ä Diffusion Raman

La Figure 40 représente le spectre Raman  $I_{VV}$  de l'éthanol pur dans la phase liquide à 25°C et 5.5 MPa enregistré dans la région associée aux vibrations de la liaison OH. On observe une large bande entre 3100 et 3600  $\text{cm}^{-1}$  attribuée au réseau de liaisons hydrogène de l'éthanol. Aux plus hautes fréquences, il apparaît une très faible bande vers 3640  $\text{cm}^{-1}$  que l'on attribue à la vibration de la liaison OH libre de la molécule d'éthanol. A partir de ces spectres, nous pouvons conclure que l'alcool se trouve essentiellement sous forme agrégée avec très peu de molécules sous forme de monomères.

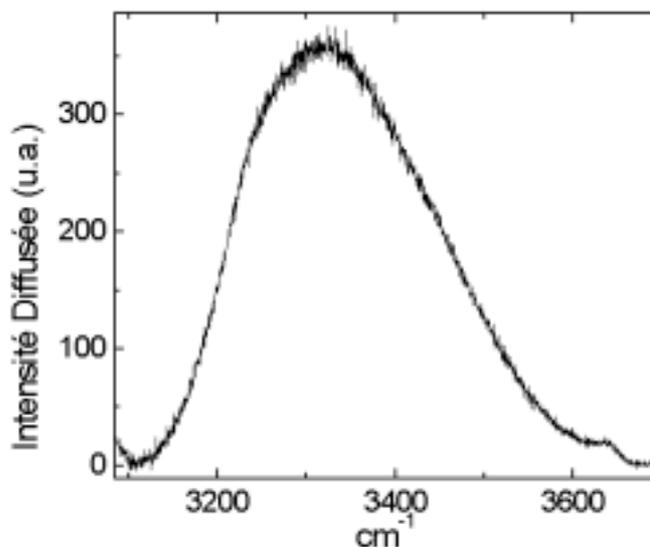


Figure 40: Spectre Raman Ivv de l'éthanol liquide à T=25°C et P=5.5 MPa

Dans le domaine supercritique, l'allure de l'ensemble des spectres Ivv dans la région des vibrations de la liaison OH, est totalement différente de celle des spectres de l'éthanol liquide. Pour en juger et par souci de clarté, seuls les spectres enregistrés pour les pressions extrêmes (7 et 30 MPa) sont représentés sur la Figure 41. La bande de l'éthanol liquide, qui était associée au réseau de liaisons hydrogène, a disparu à 7 MPa ( $0.1 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Le spectre est maintenant composé d'une large bande centrée vers  $3550 \text{ cm}^{-1}$  et d'un profil intense et étroit situé vers  $3630 \text{ cm}^{-1}$ . La première bande est attribuée aux petits oligomères d'éthanol alors que la seconde est associée au mode de vibration de la liaison OH non perturbée par la formation d'une liaison hydrogène. Ce résultat montre clairement qu'une très forte redistribution de l'état d'agrégation de l'éthanol a lieu lors du passage de la phase liquide au fluide supercritique. Lorsque l'on augmente la pression à 30 MPa ( $0.6 \text{ g.cm}^{-3}$ ), l'allure générale du spectre reste la même. Cependant, on peut noter que la bande associée à la liaison OH non perturbée par la liaison hydrogène s'élargit et se déplace vers les basses fréquences (Figure 41). La même tendance semble se manifester sur la bande associée aux oligomères. Clairement, le long de cet isotherme (T=250°C), la forte augmentation de densité (de  $0.1$  à  $0.6 \text{ g.cm}^{-3}$ ) n'a comparativement que très peu d'effets sur l'état d'agrégation de l'éthanol. Les résultats précédents suggèrent seulement que l'augmentation de densité favorise les formes oligomères dans l'équilibre petits agrégats – liaison OH non perturbée.

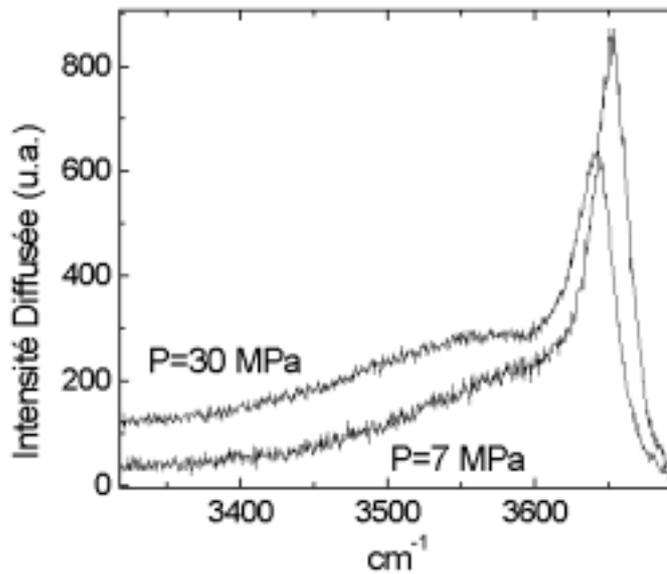


Figure 41: Spectres Raman Ivv de l'éthanol supercritique ( $T=250^{\circ}\text{C}$ ,  $7 < P < 30$  MPa)

Afin de mieux mettre en évidence l'évolution des spectres Raman de l'éthanol supercritique, nous les avons comparés sur la même figure (Figure 42).

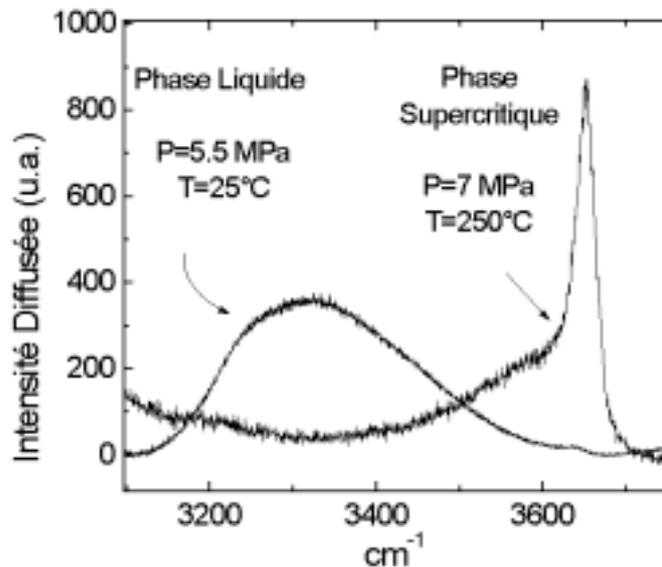


Figure 42: Spectres Raman Ivv de l'éthanol liquide et supercritique

Cette figure nous permet d'observer un déplacement vers les hautes fréquences du massif large associé à la liaison OH perturbée par la liaison hydrogène et de juger de l'importante augmentation relative de l'intensité de la bande associée à la liaison OH non perturbée. *L'évolution de ces spectres est significative et montre bien que le passage dans le domaine supercritique a permis de casser le réseau de liaisons hydrogène en faveur des petits agrégats et des monomères d'éthanol.*

### Ä Absorption Infrarouge

Afin de mener une étude quantitative de ce système, nous avons entrepris des mesures en spectrométrie infrarouge dans les mêmes conditions de pression et température que celles utilisées en spectroscopie Raman. Le spectre de l'éthanol liquide pur à 25°C et 3 MPa est reporté sur la Figure 43.

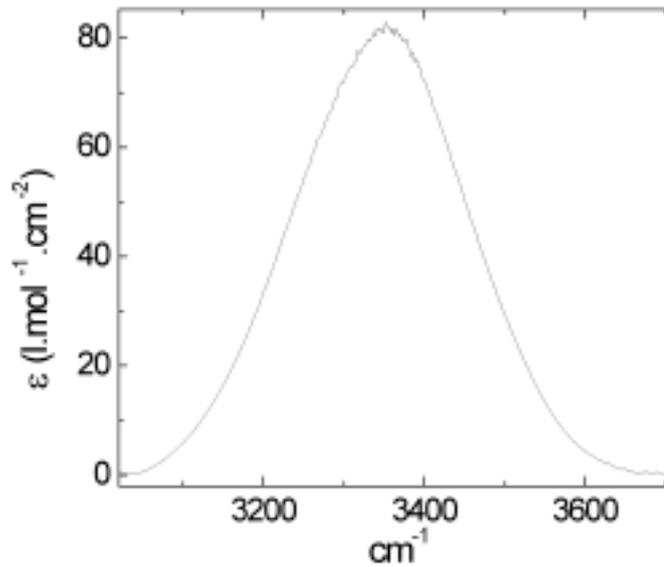


Figure 43: Spectre IR de l'éthanol liquide à T=25°C et P=3 Mpa

Comme en diffusion Raman, on retrouve bien en phase liquide la bande très large associée au réseau de liaisons hydrogène entre 3100 et 3600  $\text{cm}^{-1}$ . En revanche, on constate cette fois-ci que la bande associée au mode de vibration de liaison OH non perturbée n'est plus apparente.

L'ensemble des spectres que nous avons mesuré dans le domaine supercritique ( $T=250^\circ\text{C}$ ,  $6.4 < P < 15 \text{ MPa}$ ,  $0.1 < \psi < 0.5 \text{ g.cm}^{-3}$ ) est reporté sur la Figure 44.

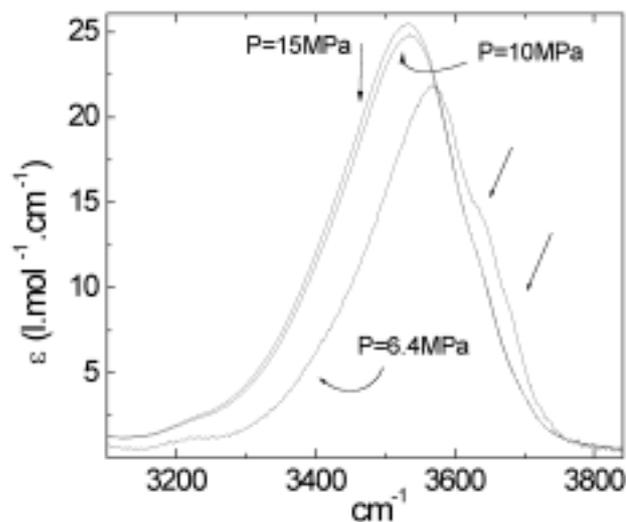


Figure 44: Spectres IR de l'éthanol supercritique à T=250°C et  $6.4 < P < 15 \text{ MPa}$ . Les flèches indiquent la présence d'épaulements (voir texte)

Dans le domaine supercritique, on observe là encore une bande large située entre 3300 et 3800  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux modes normaux de vibration des liaisons OH des agrégats de l'éthanol. De plus, l'intensité intégrée et la position en fréquence de cette bande dépendent de la densité du milieu comme le montre l'augmentation de l'intensité de la bande et le déplacement de son centre vers les basses fréquences lorsque la pression augmente de 6.4 à 15 MPa.

Il est important de remarquer sur le spectre enregistré au voisinage du point critique à faible densité ( $\psi = 0.1 \text{ g.cm}^{-3}$ ,  $P = 6.4 \text{ MPa}$ ), l'existence de deux épaulements situés vers 3675 et 3648  $\text{cm}^{-1}$  dans la région des modes normaux de vibration associés aux liaisons OH non perturbées par la liaison hydrogène. Afin de pouvoir attribuer ces épaulements, nous avons effectué des mesures en abaissant la densité, par diminution de la pression à température constante. Dans ces conditions, les spectres mesurés sont obtenus à des densités voisines de celle de la phase gazeuse (Figure 45).

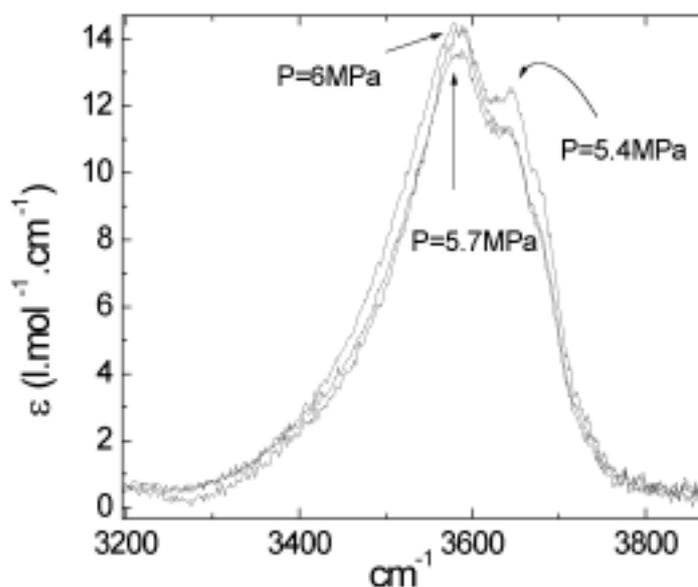


Figure 45: Spectres IR de l'éthanol gazeux à  $T = 250^\circ\text{C}$  et  $P = 5.4, 5.7$  et  $6.0 \text{ MPa}$

Les spectres confirment bien les observations faites sur le spectre de l'éthanol obtenu à 6.4 MPa concernant les trois bandes situées respectivement à 3585, 3648 et 3675  $\text{cm}^{-1}$ . Afin d'attribuer de façon quantitative les épaulements observés sur les spectres de l'éthanol gazeux à  $T = 250^\circ\text{C}$ , nous avons mesuré le spectre infrarouge de l'éthanol à l'état de monomère à  $T = 250^\circ\text{C}$  et  $P = 0.2 \text{ MPa}$  (Figure 46).

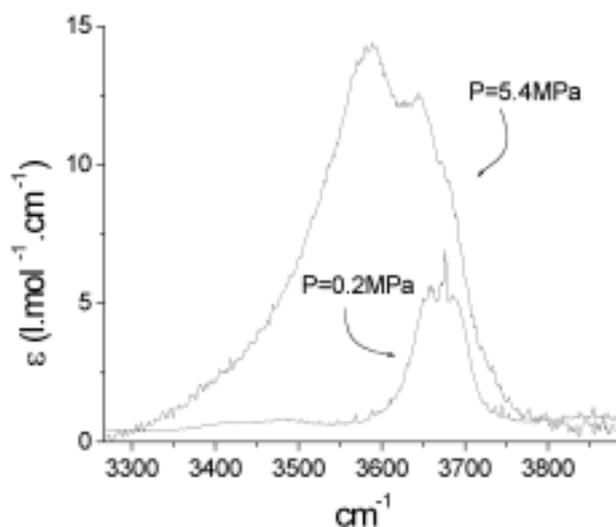


Figure 46: Comparaison des spectres de l'éthanol gazeux IR à  $T=250^{\circ}\text{C}$  et  $P=5.4$  et  $0.2$  MPa)

Le spectre de l'éthanol gazeux présente une forme de bande de type PQR dont les centres de bandes correspondent bien aux épaulements observés aux plus hautes pressions ( $P=5.4$ ,  $5.7$  et  $6.0$  MPa). Ces observations nous permettent donc d'attribuer les deux bandes à  $3648$  et  $3675$   $\text{cm}^{-1}$  aux modes normaux de vibration associés à liaison OH de l'éthanol monomère.

Finalement, nous avons comparé sur la Figure 47, les spectres infrarouge obtenus en phase liquide avec ceux du fluide supercritique. Il convient de noter que le spectre du liquide est présenté à température ambiante et à une pression de  $10$  MPa, comparables avec celles du fluide supercritique.

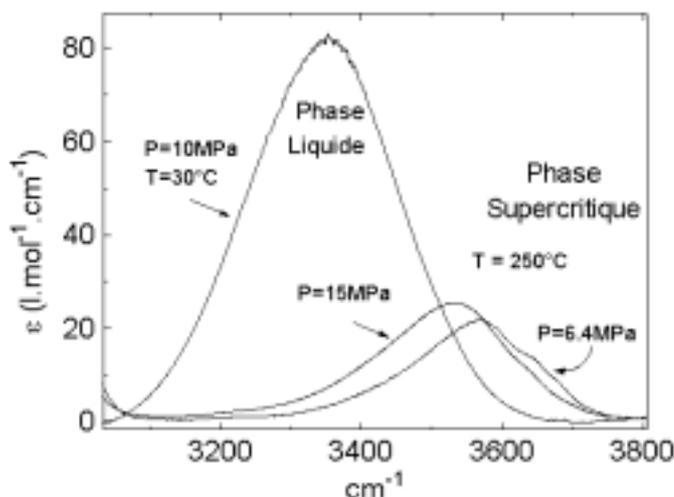


Figure 47 : Spectres Infrarouge de l'éthanol liquide et supercritique

Il est clair que la bande associée aux modes normaux de vibration de la liaison OH perturbée par la liaison hydrogène est fortement déplacée vers les hautes fréquences et présente une intensité beaucoup plus faible quand on passe du liquide au fluide supercritique. *Ces deux modifications notables montrent ainsi que dans le fluide supercritique, l'éthanol est essentiellement sous forme de petits agrégats tels que des dimères ou des trimères.*

### 1.2.3. Discussion des résultats expérimentaux

La comparaison des résultats que nous avons obtenus en spectrométrie infrarouge et Raman permet de conclure sans aucun doute au fait que dans le domaine supercritique ( $T=250^{\circ}\text{C}$  et  $7 < P < 30 \text{ MPa}$ ) l'éthanol existe essentiellement sous la forme de petits agrégats. Toutefois, il est aussi clairement apparu que les conclusions concernant l'état d'agrégation semblent dépendre de la technique spectroscopique utilisée. En effet, la comparaison de la Figure 42, relative à la diffusion Raman, et de la Figure 47, relative à l'absorption infrarouge, amènerait à des conclusions différentes concernant l'état d'agrégation de l'éthanol. Ainsi, la diffusion Raman nous amène à penser que le fluide supercritique est essentiellement composé de monomères et de petits agrégats. En revanche, la spectroscopie infrarouge conduit à la conclusion que l'éthanol existe uniquement sous la forme de petits agrégats à l'exclusion de monomères.

Cette contradiction apparente montre bien qu'il est essentiel de comprendre l'origine des processus qui gouvernent les spectres infrarouge et Raman sous peine d'aboutir à des conclusions erronées. Ce résultat illustre bien l'intérêt d'utiliser une approche multitechnique et fait bien apparaître la complémentarité des spectroscopies infrarouge et Raman. Il est donc impératif de mener une étude quantitative des profils expérimentaux obtenus dans chacune des spectroscopies pour comprendre l'origine des différences observées. Cette analyse va faire l'objet des paragraphes suivants.

### 1.2.4. Analyse des résultats expérimentaux

L'analyse quantitative des profils expérimentaux a été menée sur la base d'une comparaison avec des profils calculés résultant de la somme pondérée de profils Gaussiens et de profils Lorentziens. Dans ces ajustements, le centre du profil situé aux plus hautes fréquences est fixé. La valeur utilisée pour ce calcul est la fréquence expérimentale obtenue par diffusion Raman pour chacun des points thermodynamiques étudiés correspondant à la bande associée à la liaison OH non perturbée. Nous avons toujours obtenu le meilleur ajustement en utilisant trois profils Gaussien (Figure 48 et Figure 49) que ce soit pour les spectres obtenus en diffusion Raman ou en absorption infrarouge.

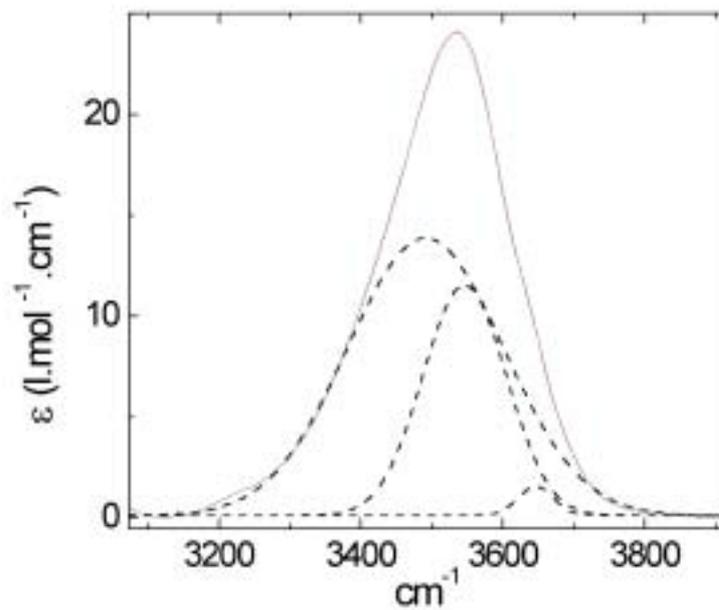


Figure 48 : Comparaison du profil infrarouge expérimental (trait continu) pour l'éthanol à  $T=250^{\circ}\text{C}$  et  $P=10\text{MPa}$ , avec le profil calculé (traits pointillés) résultant d'une somme pondérée des profils Gaussiens. Les différentes composantes calculées sont aussi reportées (tirets)

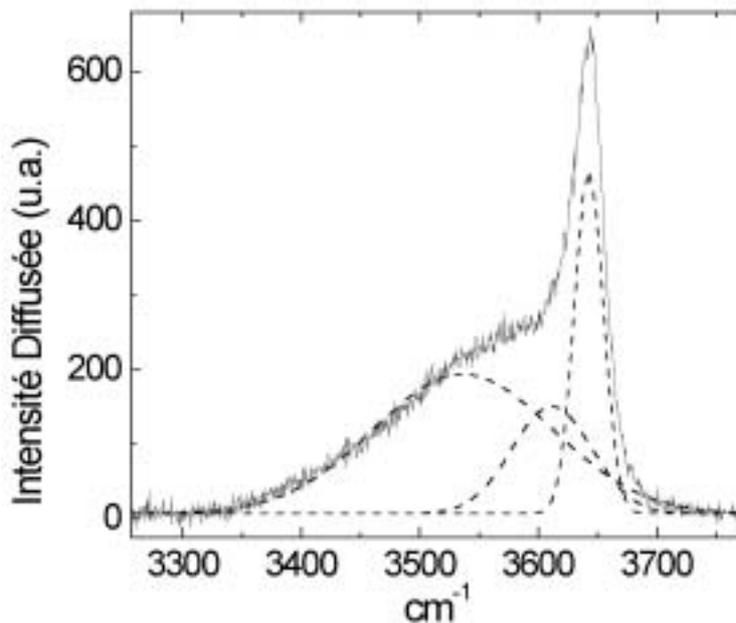


Figure 49 : Comparaison du profil Raman expérimental (trait continu) pour l'éthanol à  $T=250^{\circ}\text{C}$  et  $P=10\text{MPa}$ , avec le profil calculé (traits pointillés) résultant d'une somme pondérée des profils Gaussiens. Les différentes composantes calculées sont aussi reportées (tirets)

Les paramètres déduits de ces ajustements sont reportés dans le Tableau 5.

		Gaussienne 1			Gaussienne 2			Gaussienne 1		
		Raman								
P (MPa)	$\psi_f$	I	$\div\tau$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\tau$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	I	$\div\tau$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\tau$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	I	$\div\tau$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\tau$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
7	0.63	16887	22.21	3651.7	12689	60.57	3630.2	28715	143.72	3561.6
7.5	0.92	16278	23.78	3647.5	11327	60.53	3618.9	33106	148.67	3553.6
8.5	1.58	13402	23.51	3645.3	10467	58.65	3618.9	32649	143.36	3544.8
10	1.71	14105	24.42	3643.6	12202	67.64	3611.7	35478	151.37	3536.6
15	1.92	14614	26.01	3640.2	12587	73.58	3602.4	38178	161.68	3529.6
20	2.02	13644	26.28	3638.5	12946	75.78	3605.2	38729	162.61	3525.5
30	2.16	14206	26.68	3637.4	14565	79.90	3597.4	38341	161.97	3516.9
		Infrarouge								
P (MPa)	$\psi_f$	I	$\div\tau$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\tau$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	I	$\div\tau$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\tau$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	I	$\div\tau$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\tau$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
7	0.63	2.17	71.73	3651.7	7.34	93.94	3562.6	21.14	198.98	3514.3
7.5	0.92	2.96	80.50	3647.5	7.71	92.63	3560.1	21.20	194.63	3507.4
8	1.51	2.67	78.04	3646	10.73	100.26	3555.2	30.73	206.77	3502.6
8.5	1.58	3.43	84.77	3645.3	16.79	110.63	3551.3	34.25	207.69	3488.1
9	1.64	2.31	69.70	3644	19.71	109.97	3548.0	50.61	214.40	3494.6
10	1.71	1.92	60.84	3643.6	23.26	112.44	3545.8	58.80	216.26	3492.7
11	1.77	1.82	59.96	3642.7	25.42	115.14	3544.6	60.45	218.16	3490.5
12	1.82	1.36	51.02	3642.2	27.33	118.22	3543.8	62.29	221.05	3489.7
13	1.86	1.16	44.86	3642	28.70	119.93	3543.5	63.73	220.90	3488.7
14	1.89	0.77	35.42	3641.5	33.47	126.52	3542.0	63.03	226.89	3484.6
15	1.92	0.63	31.54	3640.2	34.68	128.37	3541.9	62.7	225.76	3483.7

Tableau 5 : Paramètres déduits des ajustements des spectres infrarouge et Raman. I représente l'intensité,  $\div\tau$ , la largeur totale à demi-hauteur,  $\psi_f$  la densité réduite et  $\tau$ , la fréquence du centre de bande

Sur la base des discussions précédentes, nous avons respectivement attribué chaque profil Gaussien aux bandes associées à l'éthanol sous forme de monomères, dimères et trimères par fréquence décroissante du centre de bande.

### Ä Analyse des positions en fréquence

Les positions en fréquence de chaque profil Gaussien associé aux différentes espèces sont reportées en fonction de la densité réduite  $\psi_r \mid \frac{\psi}{\psi_c}$  sur les Figure 50, Figure 51 et Figure 52.

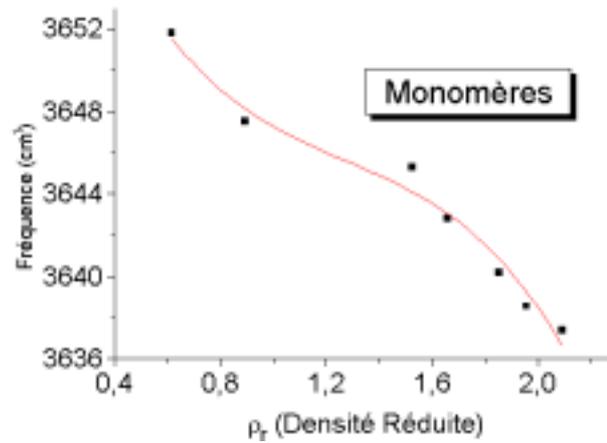


Figure 50

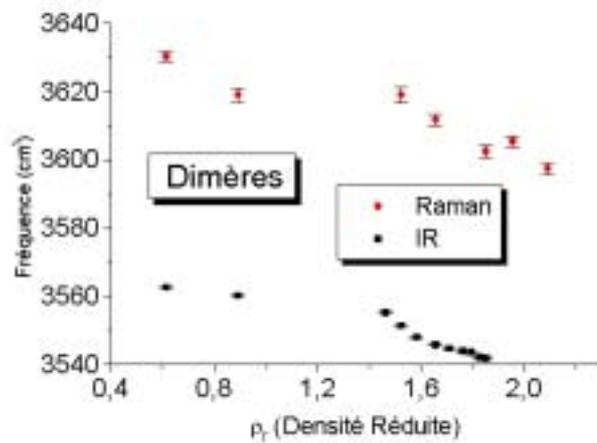


Figure 51

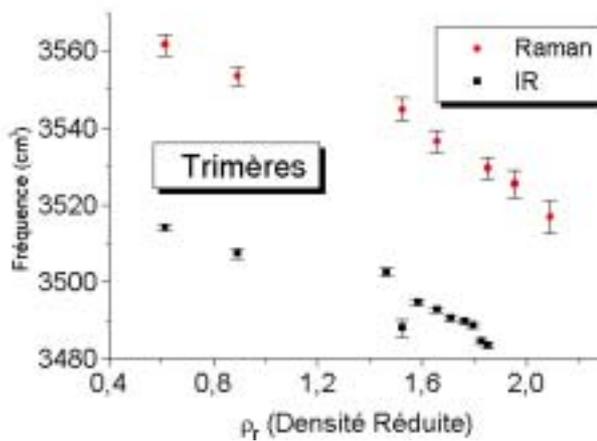


Figure 52

Fréquence des centres de bandes des profils Gaussien ajustés sur les profils Raman et IR

L'examen de ces courbes permet de dégager deux conclusions principales. Tout d'abord, pour chaque espèce considérée, que ce soit en spectroscopie infrarouge ou en spectroscopie Raman, les centres des profils sont toujours déplacés vers les basses fréquences lorsque la densité augmente. Ensuite, les fréquences des centres de bandes mesurés en spectroscopie

infrarouge se situent systématiquement à plus basses fréquences que celles observées en diffusion Raman.

· Discussion de l'effet de non coïncidence

La non-coïncidence des positions en fréquence des maxima des bandes infrarouge et Raman associées aux différents agrégats (dimères et trimères) de l'éthanol, montre clairement que la distribution des fréquences des vibreurs  $\tau_{(OH)}$  perturbés par la liaison hydrogène dépend de la technique spectroscopique utilisée.

Ce résultat a déjà été rapporté au cours d'études expérimentales menées en phase liquide sur des systèmes mettant en jeu des liaisons hydrogène faibles (méthanol, pyrrole) par Perchard<sup>40-43</sup> dans les années 70 et a conduit Maréchal et Bratos<sup>44</sup> à en donner l'interprétation théorique la plus générale. Cette théorie stochastique prend en compte les effets de *l'anharmonicité électrique* du vibreur sur les profils infrarouge et Raman des bandes de vibration de valence de systèmes associés par liaison hydrogène à l'état liquide. Rappelons que pour un vibreur OH perturbé par une liaison hydrogène (Figure 53),

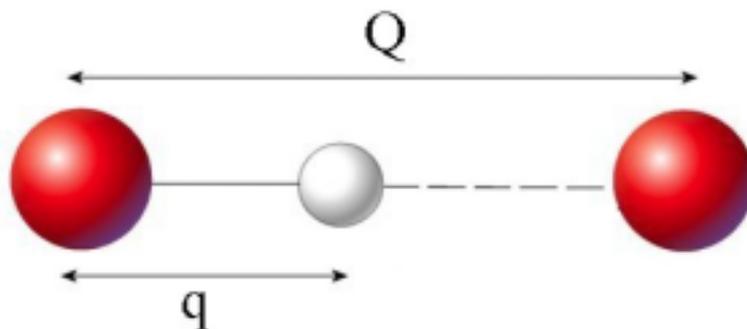


Figure 53 : Représentation schématique d'un vibreur OH (liaison OH = q) perturbée par une liaison hydrogène (de longueur Q) représentée en traits pointillés

la prise en compte de l'anharmonicité électrique conduit à écrire le développement du moment dipolaire  $\mu$ , du complexe linéaire en fonction des coordonnées normales de vibration q du vibreur OH et Q du vibreur O...O comme :

$$\sigma \left| \sigma_0 \left. \begin{matrix} \text{Re} \sigma \\ \text{Im} \sigma \end{matrix} \right|_{q_0} \right. \left. \left. \begin{matrix} \text{Re} \sigma \\ \text{Im} \sigma \end{matrix} \right|_{q_0, Q_0} \right. \left. \right|_{q_0, Q_0} q Q$$

Il est bien établi que le terme  $\left. \begin{matrix} \text{Re} \sigma \\ \text{Im} \sigma \end{matrix} \right|_{q_0, Q_0}$  est responsable du fort accroissement de l'intensité intégrée de la bande OH qui a été attribué depuis longtemps à une forte contribution des effets de l'anharmonicité électrique<sup>45</sup>. La théorie précédente montre encore que cette contribution à pour effet de déplacer en fréquence et de distordre le profil gaussien du mode de vibration OH observé par spectroscopie infrarouge alors qu'elle n'a, en première approximation, que peu d'effet sur les profils Raman. Ce résultat avait déjà été obtenu dans des études théoriques antérieures<sup>46,47</sup>, moins élaborées, qui ne prennent pas en compte la dynamique de la liaison hydrogène et qui avaient conduit à une interprétation des effets de non-coïncidence. Nous les

présenterons plus en détails car elles permettent de mettre plus aisément le contenu physique des conséquences du phénomène d'anharmonicité électrique. Dans ces approches, les formes de bandes à l'état liquide sont traitées sur la base d'une distribution statique des fréquences des vibreurs existants dans différents environnements locaux et dont la fréquence est, par conséquent, perturbée différemment par la liaison hydrogène. Ces théories prévoient que le profil infrarouge ou Raman  $I(\omega)$  peut s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions selon l'expression :

$$I(\omega) \propto P(\omega) \cdot K(\omega)$$

où  $P(\omega)$  caractérise la distribution des oscillateurs perturbés par la liaison hydrogène (densité de probabilité de la configuration locale des molécules autour d'une molécule donnée). Cette fonction est caractéristique de l'échantillon étudié. La fonction  $K(\omega)$ , dite d'absorbivité locale, dépend de la spectroscopie utilisée. Il est ainsi clair que le profil  $I(\omega)$  observé ne donnera une image fidèle de la distribution des fréquences des vibreurs que dans la mesure où  $K(\omega)$  ne distord pas  $P(\omega)$ . Pour un vibreur OH, il est bien établi que l'intensité infrarouge croît fortement avec le degré (l'intensité) de liaison hydrogène. Par ailleurs, l'intensité de la liaison hydrogène est elle-même corrélée avec le déplacement vers les basses fréquences de la fréquence du vibreur. Il en résulte ainsi une pondération plus marquée vers les basses fréquences de la fonction  $P(\omega)$  par la fonction  $K(\omega)$ , ce qui conduit à un profil  $I(\omega)$  présentant l'allure d'une gaussienne distordue.

En revanche, en spectrométrie Raman, l'intensité spectrale, associée à un vibreur OH, dépend peu de la fréquence du vibreur. La fonction  $K(\omega)$  est alors elle aussi pratiquement indépendante de la fréquence et par conséquent le spectre Raman  $I(\omega)$  reflète assez fidèlement la distribution des fréquences de vibration au sein de l'échantillon.

Il apparaît ainsi que les maxima des spectres infrarouge et Raman ne coïncident pas et que le spectre infrarouge apparaît centré à plus basses fréquences que le spectre Raman comme l'illustre les schémas de principe des Figure 54 et Figure 55.

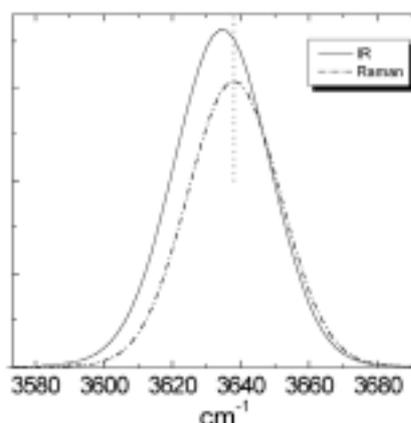
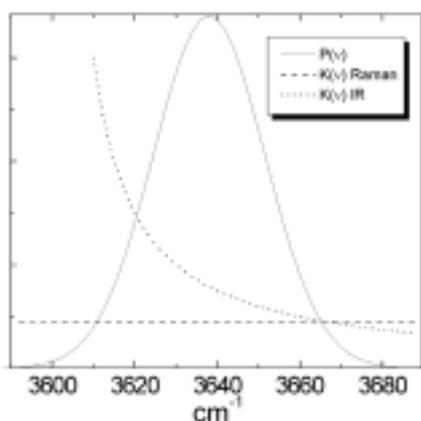


Figure 54 : Représentation des fonctions  $P(\tau)$  et  $K(\tau)$  Figure 55 : Représentation de la fonction  $I(\tau)$

Ces conclusions physiques peuvent se résumer de façon un peu lapidaire en disant que les moments de transition sont beaucoup plus affectés par la liaison hydrogène que les polarisabilités de transition. En outre, plus l'intensité de la liaison hydrogène est forte, plus le moment de transition est accru.

Toutes ces considérations nous permettent d'aboutir aux deux conclusions suivantes :

- ⚡ L'importance relative des espèces monomères par rapport aux espèces agrégées dans le fluide est mieux appréciée à partir des résultats obtenus en spectrométrie Raman. Cela tient d'une part au fait que les spectres Raman reflètent plus directement que les spectres IR la distribution des espèces moléculaires et d'autre part au fait que la bande des monomères y est particulièrement intense.
- ⚡ En revanche, la spectrométrie infrarouge est mieux adaptée à la caractérisation des espèces agrégées.

Toutefois, une discussion de la distribution relative de ces espèces sera a priori délicate car il faudra caractériser la contribution de la fonction  $K(\bar{\omega})$  qui donne l'absorbance locale. Il est donc indispensable pour discuter de cette répartition (et donc de la fonction  $P(\bar{\omega})$ ) de disposer des moments de transition associés à la vibration  $\tau_{OH}$  d'un vibrateur engagé dans un agrégat.

Sur la base des considérations théoriques précédentes, nous pouvons aussi inférer qu'une décomposition des profils en termes d'agrégats doit conduire en spectrométrie IR à des fréquences caractéristiques des centres des profils associés aux différentes espèces qui devraient être toujours inférieures (typiquement de  $40 \text{ cm}^{-1}$ ) à celles correspondant aux profils déduits de la spectrométrie Raman.

### À Analyses des intensités intégrées

L'analyse des intensités intégrées des bandes associées aux monomères, dimères et trimères permet d'avoir accès à des informations sur les contributions de ces différentes espèces en solution (concentration, degré de liaison hydrogène). Cependant, en spectroscopie Raman, l'intensité diffusée n'est pas mesurée sur une échelle absolue. Par conséquent, il nous sera impossible d'obtenir directement les concentrations des espèces considérées et seule la spectroscopie infrarouge sera capable de fournir de telles informations. En effet, connaissant les valeurs des moments de transition de chaque espèce, la loi de Beer-Lambert

$$A(\bar{\tau}) = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right) = \kappa(\bar{\tau}) \cdot l \cdot C$$

(ou  $A$  est l'absorbance ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $l$  la longueur du trajet optique (cm),  $\kappa$  le coefficient d'extinction molaire ( $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) et  $C$  la concentration ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )),

permet alors de calculer les concentrations des différents agrégats dans le fluide.

#### · Analyse des spectres Raman

Rappelons qu'en spectrométrie Raman, l'intensité du profil associé à l'espèce étudiée est proportionnelle à la population de cette espèce et à la polarisabilité de transition selon la relation:

$$I_{Raman} \propto N \cdot \left( \frac{\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}}{3} \right)^2$$

Dans l'hypothèse où la valeur de la polarisabilité de transition ( $\epsilon\zeta/\epsilon q$ ) associée à la vibration  $\tau_{OH}$  d'un vibreur est constante pour chaque espèce, le pourcentage de chaque type d'agrégats d'éthanol peut être estimé. Il est simplement donné par le rapport des intensités des profils Gaussiens par rapport à la somme des intensités des bandes associées aux modes normaux de vibration des liaisons OH. Nous obtenons ainsi le résultat présenté sur la Figure 56.

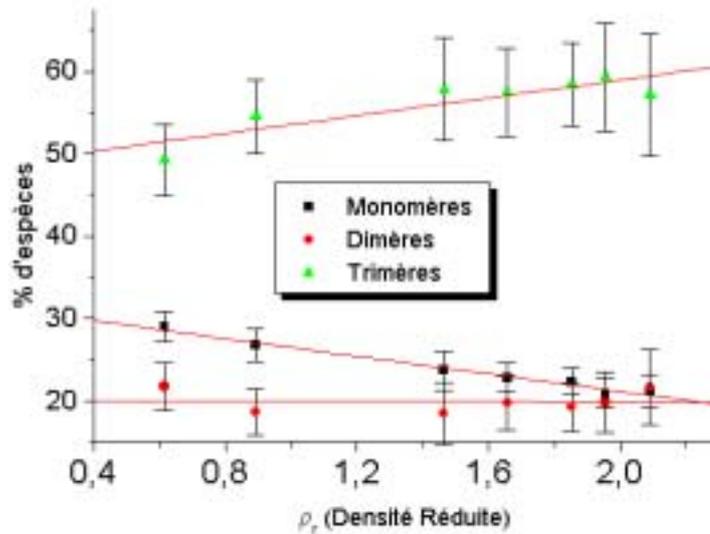


Figure 56 : Pourcentage des différentes espèces (Monomères, Dimères, Trimères) calculé à partir des spectres Raman à  $T=250^\circ\text{C}$

L'examen de ce graphique nous montre qu'il existe au sein de l'éthanol supercritique, une grande proportion de monomères allant de 30 à 20% ainsi qu'une prédominance de trimères dans tout le domaine de densité considéré. Lorsque la densité augmente, on observe alors une diminution du pourcentage de monomères en faveur des dimères et des trimères.

#### · Analyse des spectres Infrarouge

En faisant l'hypothèse de travail précédente qui sera bien sur à priori incorrecte ici et qui consiste à supposer que le moment de transition  $\epsilon\sigma/\epsilon q$  ne dépend pas de la nature de l'espèce considérée, les spectres infrarouge conduisent à estimer les proportions présentées sur la Figure 57.

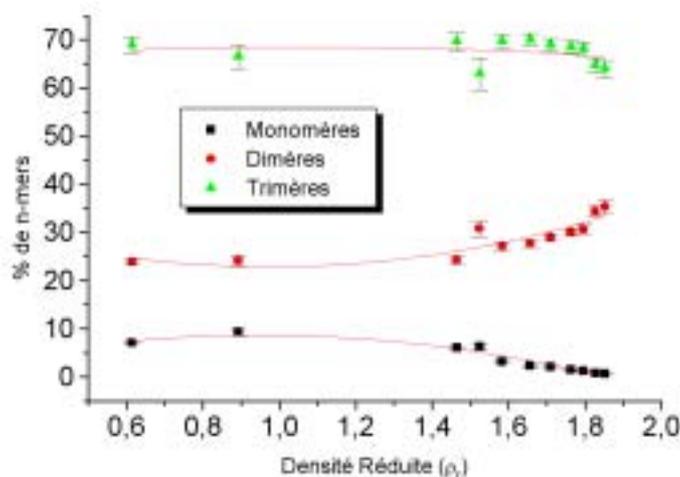


Figure 57 : Pourcentage des différentes espèces (Monomères, Dimères, Trimères) calculé à partir des spectres Infrarouge à  $T=250^{\circ}\text{C}$

Très qualitativement, les résultats obtenus s'accordent selon les deux spectroscopies puisqu'ils concluraient à l'existence d'un très large excès de trimères (~70%) et d'une minorité de monomères et de dimères. Toutefois, d'un point de vue quantitatif, on trouve aussi que les pourcentages des différentes espèces sont à l'évidence très différents et que l'évolution relative des proportions des dimères et des trimères en fonction de la densité est différente.

#### · Critique des résultats obtenus

Les conclusions précédentes semblent une fois de plus dépendre de la technique spectroscopique utilisée. La raison de ce désaccord pourrait être contenue, comme nous l'avons déjà souligné lors de la discussion sur l'effet de non coïncidence, dans le fait que l'hypothèse de travail qui consiste à admettre que les moments de transition associés aux profils infrarouge sont indépendants de l'espèce considérée (dimère, trimère), est certainement trop simpliste. Toutefois, si cet argument ne nous paraît pas discutable, il existe aussi dans cette première présentation de nos résultats une hypothèse implicite qu'il convient de critiquer. Elle repose sur une considération fondamentale qui concerne l'attribution de la bande associée aux monomères, c'est-à-dire celle associée au mode normal de vibration de la liaison OH non perturbée par la liaison hydrogène. L'attribution du mode de plus haute fréquence aux monomères paraît naturelle si l'on admet, comme nous l'avons observé, que le réseau de liaisons hydrogène existant en phase liquide est détruit et que seuls de petits agrégats subsistent dans le fluide supercritique. Dans ces conditions, par analogie avec les travaux portant sur les solutions d'éthanol très dilué dans un solvant inerte, la bande des monomères est bien observée aux plus hautes fréquences. A notre connaissance, cette attribution est généralement admise et n'a pas fait l'objet de discussions dans les travaux les plus anciens concernant les études par spectroscopie infrarouge des alcools dilués dans des solvants inertes. Toutefois, au cours de travaux très récents, Woutersen et al<sup>48</sup>, ont été amenés à distinguer plusieurs types de vibrations entrant dans la composition de la bande des monomères. Si l'on admet que la structure des agrégats est linéaire, cette bande serait composite et résulterait du recouvrement de deux profils respectivement attribués à :

- ⊘ La composante  $\tau_\zeta$ , due à l'absorption du groupe hydroxyle de la molécule isolée,
- ⊘ La composante  $\tau_\eta$ , due à l'absorption du groupe hydroxyle accepteur des molécules d'éthanol liées par liaison hydrogène dans les agrégats linéaires,

comme le montre la Figure 58 tirée de ces travaux.

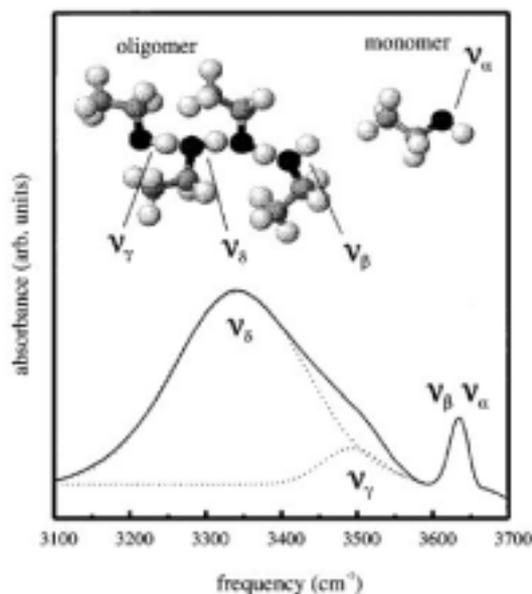


Figure 58 : Spectre Infrarouge de l'éthanol dilué dans le  $\text{CCl}_4$  ( $1.5 \text{ mol.l}^{-1}$ ) à température ambiante

Ainsi, la bande que nous avons attribuée aux seuls monomères ne correspondrait pas, par conséquent, uniquement aux molécules d'éthanol isolées à l'état de monomères, mais aussi aux vibrateurs OH terminaux des différents agrégats ayant une structure linéaire. Selon cette interprétation, les pourcentages que nous avons obtenus seraient par conséquent surestimés.

La détermination des différents moments de transition pourrait nous permettre de lever toutes ces incertitudes et de remonter directement aux concentrations des espèces présentes dans le fluide. Cependant, bien qu'il soit relativement facile d'estimer expérimentalement cette valeur pour la molécule d'éthanol isolée<sup>49</sup>, il reste difficile de mettre en œuvre des expériences permettant l'observation directe d'agrégats isolés dans un solvant. Ainsi, afin d'estimer ces valeurs et leur évolution en fonction de la taille des agrégats étudiés, nous avons dû avoir recours à des calculs basés sur les méthodes *ab-initio* de chimie quantique.

#### Ä Détermination des moments de transition des agrégats d'éthanol par calculs *ab-initio*

Le but de ces calculs est donc d'obtenir les intensités et les fréquences des différents modes de vibrations des espèces agrégées en déterminant les moments de transition de chaque mode de vibration des espèces présentes dans le fluide supercritique. La connaissance de ces facteurs de pondération utilisés dans la décomposition des spectres expérimentaux nous permettra ainsi d'estimer de façon quantitative les concentrations relatives de chaque espèce.

## · Méthodologie

Au niveau électronique fondamental, l'éthanol présente deux types de conformation : le conformère trans (groupe de symétrie  $C_s$  : Figure 34) et le conformère gauche (groupe de symétrie  $C_1$  : Figure 33). Une étude *ab-initio*<sup>50</sup> récente a montré que la différence d'énergie entre ces deux conformères est de  $18.8 \text{ cm}^{-1}$  et que la barrière d'énergie entre ces deux formes est de l'ordre de  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Ces valeurs sont en excellent accord avec les études spectroscopiques<sup>51,52</sup>. Ces résultats montrent donc qu'il n'y a pas de conformères prédominants et que nous devrions systématiquement explorer toutes les combinaisons de conformères pour les molécules impliquées dans le dimère et le trimère. Cependant, étant donné que la différence entre les fréquences et les intensités du mode de vibration OH des conformères est relativement faible, nous avons choisi de ne pas explorer toutes les possibilités. Ainsi, les calculs *ab-initio* relatifs aux agrégats ne seront envisagés qu'à partir d'un seul conformère de l'éthanol monomère (trans par exemple). Les différents calculs *ab-initio* réalisés jusqu'à présent sur le monomère et les agrégats<sup>19,53</sup> mettent principalement l'accent sur des propriétés structurales et énergétiques. Ainsi, afin d'analyser le spectre infrarouge de l'éthanol dilué dans le  $\text{CCl}_4$ , George et al<sup>12</sup> ont par exemple calculé les fréquences et les intensités infrarouge pour les agrégats d'éthanol comportant plus de quatre molécules. En ce qui concerne le choix de la méthode *ab-initio*, il a été récemment suggéré dans une étude sur différents complexes mettant en jeu des liaisons hydrogènes, qu'un haut niveau de calcul (au moins MP2/cc-pV5Z) était nécessaire pour décrire convenablement les énergies d'interaction intermoléculaires dans ces systèmes. Un tel niveau de calcul demande cependant trop de ressources informatiques pour les molécules et agrégats considérés ici. En outre, nous sommes beaucoup moins intéressés par les valeurs absolues des intensités des modes de vibration OH des différentes structures considérées que par leurs valeurs relatives. Par conséquent, nous avons réalisé des calculs complets sur les monomères, dimères, trimères linéaires et cycliques en utilisant le programme Gaussian 98<sup>54</sup> au niveau HF/6-31G\*. Par ailleurs, nous avons entrepris les mêmes calculs au second ordre de la théorie de perturbation Moller-Plesset (MP2) avec les mêmes bases pour traiter les monomères et les dimères, ceci afin d'estimer la validité des résultats obtenus au niveau Hartree Fock.

## · Résultats des calculs *ab-initio*

Les Figure 59, Figure 60, Figure 61 et Figure 62 montrent les structures optimisées du monomère trans, du dimère et des trimères linéaires et cycliques de l'éthanol. Les liaisons hydrogène entre les molécules donneur de proton (d) et accepteur de proton (a) dans le dimère et le trimère linéaire ou entre deux molécules donneur-accepteur (da) dans le trimère cyclique, sont représentées par des traits en pointillés.



Figure 59 : Structure optimisée de l'éthanol monomère dans la base RHF/6-31G\*

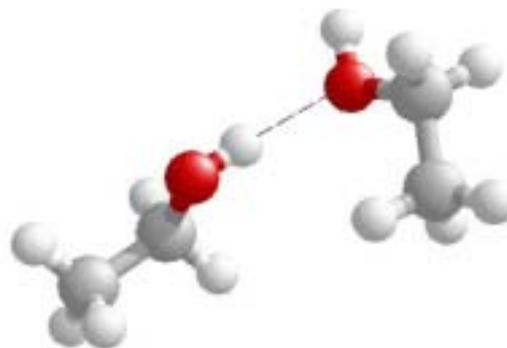


Figure 60 : Structure optimisée de l'éthanol dimère dans la base RHF/6-31G\*

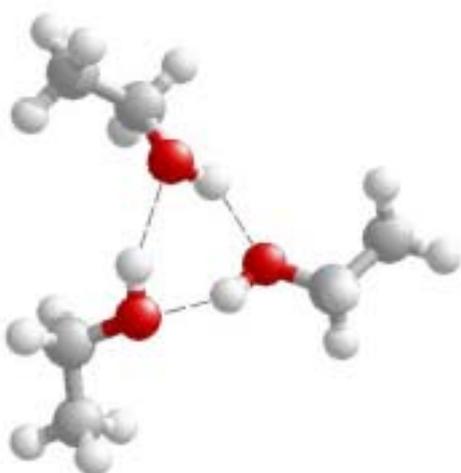


Figure 61 : Structure optimisée de l'éthanol trimère cyclique dans la base RHF/6-31G\*



Figure 62 : Structure optimisée de l'éthanol trimère linéaire dans la base RHF/6-31G\*

Les énergies des structures représentées sur les figures précédentes, calculées au niveau HF/6-31G\* pour chaque structure et au niveau MP2/6-31G\* pour le dimère et les deux conformères du monomère, sont reportées dans le Tableau 6. L'examen de ce tableau montre que l'énergie de la structure optimisée, calculée au niveau HF/6-31G\*, augmente avec le nombre de molécules mises en jeu. Ainsi, le trimère apparaît plus stable que le dimère qui lui-même est plus stable que le monomère. Par contre, il n'y a que très peu de différences entre l'énergie du trimère linéaire et celle du trimère cyclique. Si l'on compare maintenant ces résultats avec ceux obtenus en utilisant une base plus élaborée (MP2/6-31G\*), il apparaît alors clairement que les différences obtenues sont minimales et ne justifient donc pas ce niveau de calcul.

		HF / 6 - 31G*			MP2 / 6 - 31G*		
		E (a.u.)	# ‡E <sub>CP</sub> * (kJ/mol)	# ‡E <sub>CP</sub> /N <sub>H-bond</sub> (kJ/mol)	E (a.u.)	# ‡E <sub>CP</sub> * (kJ/mol)	# ‡E <sub>CP</sub> /N <sub>H-bond</sub> (kJ/mol)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	trans	-154.075744			-154.516970		
	gauche	-154.075576			-154.517122		
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) <sub>2</sub>	d	-308.160633	-17.4	-17.4	-309.048390	-21.3	-21.3
	a	-154.077076			-154.520331		
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) <sub>3</sub>		-154.076926			-154.519926		
	cyclique	-462.253598	-53.9	-18.0			
	da	-154.077704					
	da	-154.077728					
	da	-154.077646					
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) <sub>3</sub>	linéaire	-462.248341	-42.3	-21.1			
	a	-154.076982					
	da	-154.077625					
	d	-154.077629					

**Tableau 6** : Energies totales (E), énergies de liaison (‡E<sub>CP</sub>) et énergies moyenne par liaison hydrogène (‡E<sub>CP</sub>/N<sub>H-bond</sub>)

Les fréquences, les moments de transition infrarouge et Raman ainsi que les facteurs de dépolarisation des modes de vibration OH des molécules représentées sur les figures précédentes sont reportés dans le Tableau 7 en fonction des bases HF/6-31G\* et MP2/6-31G\*. Les fréquences reportées sont corrigées du facteur empirique déterminé par les différences observées habituellement entre les fréquences expérimentales et les fréquences ab-initio calculées dans les différentes bases<sup>55,56</sup>. Les modes des vibrateurs OH non perturbés par la liaison hydrogène des monomères, dimères et trimères linéaires sont respectivement notés 11, 21 et 3L1. Les modes des vibrateurs impliqués dans une liaison hydrogène sont notés 22 pour le dimère, 3C1, 3C2 et 3C3 pour le trimère cyclique et enfin 3L2 et 3L3 pour le trimère linéaire. Les déplacements en fréquence ainsi que les rapports d'intensité obtenus à la fois au niveau Hartree Fock (HF) et MP2 sont en assez bon accord. C'est pourquoi, nous pouvons faire l'hypothèse que les propriétés calculées pour les trimères cycliques et linéaires au niveau HF sont fiables et peuvent donc être directement comparées aux résultats obtenus pour le monomère et le dimère au même niveau de calcul HF. De plus, comme le prévoit des études spectroscopiques antérieures sur les agrégats d'éthanol en phase gaz<sup>57</sup> et liquide<sup>58</sup>, nous observons un déplacement vers les basses fréquences du mode de vibration calculé associé à la liaison OH de la molécule d'éthanol lorsque l'on augmente la taille de l'agrégat (du monomère aux trimères). On peut aussi noter que les propriétés (fréquence et intensités) du mode de vibration associé à la liaison OH 'libre' sont équivalentes pour toutes les espèces considérées ici. En outre, ces résultats sont en accord avec la tendance prévue par l'effet d'anharmonicité électrique présenté précédemment (Figure 54). On observe en effet une forte croissance du moment de transition infrarouge lorsque la fréquence diminue, alors que la valeur obtenue en Raman reste dans les mêmes ordres de grandeur.

HF/6-31G*										MP2/6-31G*									
Mode	freq. <sup>i</sup>	j	IR	k	Raman	#	$\Psi_{\text{depo}}$	freq. <sup>j</sup>	l	IR	k	Raman	#	$\Psi_{\text{depo}}$					
Label	(cm <sup>-1</sup> )		(km/mol)		(A <sup>4</sup> /amu)	l	l	(cm <sup>-1</sup> )		(km/mol)		(A <sup>4</sup> /amu)	l	l					
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) trans gauche	3672 3664	(0)	41.29 33.28	(1.0)	95.09 62.55	0.31 0.30	0.31 0.30	3563 3554	(0)	21.89 18.21	(1.0)	96.62 60.93	0.30 0.28	0.30 0.28					
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) <sub>2</sub> d a	3617 3671	(-55) (-1)	362.24 55.54	(8.8) (1.3)	132.34 83.32	0.29 0.34	0.29 0.34	3444 3555	(-119) (-8)	422.56 35.01	(19.3) (1.6)	155.49 88.44	(1.6) (0.9)	0.29 0.31					
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) <sub>3</sub> Cyclique	3579 3575 3543	(-93) (-97) (-129)	581.57 629.97 8.23	(14.0) (15.3) (0.2)	63.49 71.23 216.37	0.75 0.74 0.11	0.75 0.74 0.11												
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) <sub>3</sub> linéaire	3669 3583 3560	(-3) (-89) (-112)	57.80 443.82 468.09	(1.4) (10.7) (11.3)	81.54 93.71 131.27	0.32 0.72 0.11	0.32 0.72 0.11												

i) HF/6-31G\* normalisé par le facteur extrait de la littérature<sup>55</sup>

j) Déplacement en fréquence des modes du dimère et des trimères par rapport au mode trans du monomère

k) Intensité relative des moments de transition par rapport au mode trans du monomère

l) MP2/6-31G\* normalisé par le facteur extrait de la littérature<sup>56</sup>

**Tableau 7 :** Fréquence harmoniques corrigées, intensités IR, Raman et rapport de dépolarisation  $\Psi_{\text{depo}}$  pour le mode de vibration OH obtenu à partir des calcul ab-initio sur les agrégats d'éthanol en utilisant différents niveaux de calcul. Les valeurs entre parenthèses sont des déplacements en fréquence et les intensités relatives par rapport au mode de vibration OH 'libre' obtenu pour le monomère au même niveau de calcul.

Les intensités calculées des transitions infrarouge et Raman ainsi que les fréquences des centres de bande associés aux modes de vibration de la liaison OH des monomères, dimères et trimères (cyclique et linéaire) de l'éthanol sont reportés sur la Figure 63 et comparées à celles des spectres expérimentaux de l'éthanol à P=7.5 MPa et T=250°C. Dans cette représentation, les hauteurs des barres verticales sont proportionnelles aux valeurs des moments de transition des bandes associées aux différentes espèces.

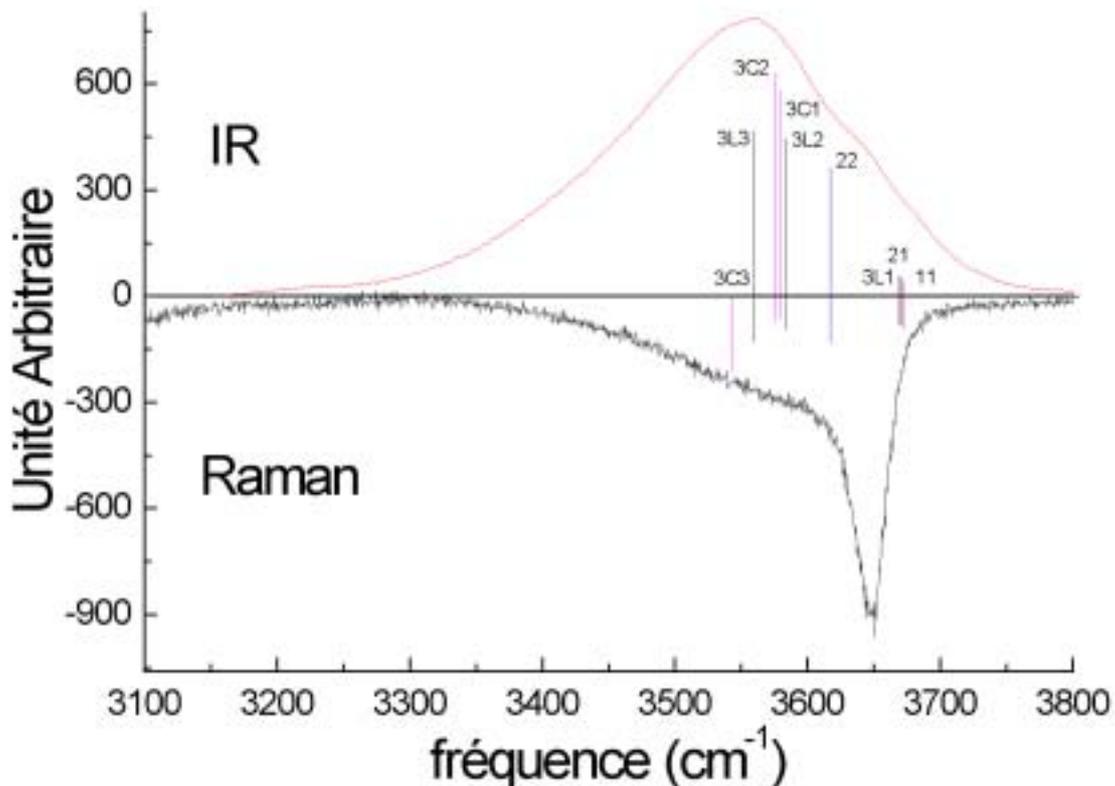


Figure 63 : Moments de transition et fréquences de transition corrigées IR et Raman déterminés par calcul ab-initio (6-31G\*)

Cette figure nous permet de mieux comprendre les différences observées au préalable entre les spectres Raman et infrarouge. On remarque en effet que la bande, très nettement observée en diffusion Raman, associée au mode de vibration de la liaison OH non perturbée par la liaison hydrogène se retrouve masquée dans le spectre infrarouge à cause de sa faible activité comparée à celle des modes des agrégats liés par liaison hydrogène.

· Les Modèles utilisés pour l'ajustement des profils expérimentaux à partir des calculs ab-initio

Ayant une estimation des valeurs des moments de transition infrarouge et des polarisabilités de transition Raman, il devient possible de déterminer les proportions des différentes espèces en solution. Néanmoins, la structure des agrégats présents dans le fluide n'étant pas connue, il est alors nécessaire d'envisager plusieurs types de modèles. Ainsi, en suivant une

méthodologie similaire à celle décrite dans la section précédente, nous traiterons les spectres expérimentaux comme une somme pondérée de plusieurs profils Gaussiens. La spécificité de ces modèles sera de considérer un ensemble de  $p_1$  monomères,  $p_2$  dimères et  $p_3$  trimères et d'associer une Gaussienne à chaque oscillateur OH. De plus, chaque Gaussienne sera pondérée en infrarouge par le moment de transition correspondant (ou la polarisabilité de transition en Raman) déterminée par les calculs *ab-initio* pour chaque mode de vibration OH.

Nous avons donc considéré trois modèles pour ajuster les spectres expérimentaux :

- ⚡ Le premier modèle (M1) inclut des monomères, des dimères et des trimères cycliques
- ⚡ Le second (M2) inclut des monomères, des dimères, des trimères cycliques et linéaires
- ⚡ Et enfin, le troisième (M3) prend en compte les monomères, les dimères et les seuls trimères linéaires.

Comme cela apparaît clairement sur la Figure 63 qu'il existe des classes de vibrateurs OH qui ont des propriétés spectroscopiques (intensité, fréquence) très proches, ce qui nous a permis de réduire le nombre de paramètres dans la procédure d'ajustement. Nous avons considéré cinq classes d'oscillateurs : (11, 21, 3L1); (22), (3C1, 3C2, 3L2); (3L3); (3C3) où tous les modes de vibration associés à la vibration de la liaison OH non perturbée par la liaison hydrogène sont regroupés dans la première classe. De plus, tous les oscillateurs appartenant à la même classe seront décrits par une seule Gaussienne pondérée avec la population et l'activité propre à chaque mode. Ainsi, le modèle M2 sera par exemple écrit de la façon suivante :

$$S(\bar{\tau}) = \left[ p_1 \cdot a_{11} \cdot 2 \quad p_2 \cdot a_{21} \quad 2 \quad p_{3L} \cdot a_{3L1} \right] g_{Classe 1}(\bar{\tau}) \\ + \left[ p_2 \cdot a_{22} \right] g_{Classe 2}(\bar{\tau}) \\ + \left[ p_{3C} \cdot a_{3C1} \cdot 2 \quad p_{3C} \cdot a_{3C2} \quad 2 \quad p_{3L} \cdot a_{3L2} \right] g_{Classe 3}(\bar{\tau}) \\ + \left[ p_{3L} \cdot a_{3L3} \right] g_{Classe 4}(\bar{\tau}) \\ + \left[ p_{3C} \cdot a_{3C3} \right] g_{Classe 5}(\bar{\tau})$$

où dans cette expression,

- ⚡  $p_i$  représente la population de l'agrégat de taille  $i$ ,
- ⚡  $a_{ij}$  le moment de transitions (IR) ou la polarisation de transition (Raman) du mode de vibration OH noté  $ij$
- ⚡ et  $g_{Classe i}(\bar{\tau})$  les Gaussiennes de formules :

$$g_{Classe i}(\bar{\tau}) = \frac{1}{\omega_i \sqrt{\phi} / 2} \exp \left\{ - \frac{4 \left( \frac{\bar{\tau} - \bar{\tau}_i}{\omega_i} \right)^2}{\phi} \right\}$$

avec  $\omega_i \sqrt{2 \ln 2}$ , la largeur à mi-hauteur et  $\bar{\tau}_i$  la fréquence du centre de bande.

Dans une même classe, les paramètres ajustables sont donc la fréquence du vibreur, la largeur à mi-hauteur et la population des espèces. Seuls les moments et les polarisabilités de transition extraits des calculs *ab-initio* sont imposés.

Ces trois modèles ont été testés sur les spectres expérimentaux pour deux points thermodynamiques différents :  $T=250^{\circ}\text{C}$  et  $P=7$  et  $10$  MPa. L'ensemble des paramètres déduits de ces ajustements est présenté dans les Tableau 8 et Tableau 9 pour les spectres infrarouge et Raman.

IR	Modèle 1		Modèle 2		Modèle 3	
	7.0	10	7.0	10	7.0	10
Pression (MPa)						
$p_1$	0.0	0.0	0.0056	0.0	0.0	0.0
$p_2$	0.0256	0.0730	0.0203	0.0409	0.0203	0.0400
$p_{3C}$	0.0169	0.0446	0.0177	0.0518	-	-
$p_{3L}$	-	-	0.0014	0.0052	0.0237	0.0705
$\omega_1$	59.5	86.7	58.8	64.4	68.2	83.5
$\bar{\tau}_1$	3661.5	3644.1	3659.8	3646.2	3656.7	3638.7
$\omega_2$	105.7	113.8	97.6	95.7	90.9	88.7
$\bar{\tau}_2$	3566.0	3544.1	3567.4	3550.8	3570.5	3552.7
$\omega_3$	206.2	213.6	198.5	197.8	147.7	150.8
$\bar{\tau}_3$	3510.0	3482.7	3517.2	3501.5	3513.1	3502.4
$\omega_4$	-	-	129.9	133.1	252.6	248.4
$\bar{\tau}_4$	-	-	3245.1	3271.6	3495.5	3468.0
$\omega_5$	*	*	*	*	-	-
$\bar{\tau}_5$	*	*	*	*	-	-

\* La Gaussienne 5 n'a pas été prise en compte dans la procédure d'ajustement à cause de sa très faible intensité infrarouge (voir Tableau 7).

**Tableau 8** : Résultats des ajustements spectres infrarouges à  $T=250^{\circ}\text{C}$  et  $P=7$  et  $10$  Mpa en utilisant les modèles 1,2 et 3

RAMAN	Modèle 1		Modèle 2		Modèle 3	
	7.0	10	7.0	10	7.0	10
Pression (MPa)						
p <sub>1</sub>	62.4	15.8	14.4	0.0	5.4	0.0
p <sub>2</sub>	83.0	78.6	90.7	82.3	29.5	18.0
p <sub>3C</sub>	110.8	132.2	95.9	123.6	-	-
p <sub>3L</sub>	-	-	28.0	13.7	182.0	197.3
$\omega_1$	19.5	19.2	18.7	19.1	21.6	26.5
$\bar{\tau}_1$	3652.3	3644.8	3652.4	3644.7	3652.2	3642.4
$\omega_2$	41.1	38.4	38.0	39.2	28.7	21.9
$\bar{\tau}_2$	3643.0	3634.1	3645.9	3634.3	3629.3	3609.2
$\omega_3$	95.5	99.6	82.6	97.6	100.0	98.9
$\bar{\tau}_3$	3596.9	3587.3	3602.3	3585.9	3606.4	3578.9
$\omega_4$	-	-	74.9	321.0 *	175.9	168.6
$\bar{\tau}_4$	-	-	3523.3	3664.1 *	3542.6	3511.3
$\omega_5$	182.1	167.0	205.7	161.5	-	-
$\bar{\tau}_5$	3544.0	3516.5	3542.9	3512.2	-	-

\* En raison de sa très faible contribution, les propriétés de cette Gaussienne sont définies avec une faible précision.

**Tableau 9** : Résultats des ajustements des spectres Raman à T=250°C et P=7 et 10 Mpa en utilisant les modèles 1, 2 et 3

Un bon accord entre les trois modèles et les profils expérimentaux est obtenu. De plus, les fréquences des centres de bandes des Gaussiennes associées aux cinq classes d'oscillateurs OH sont du même ordre que celles calculées par *ab-initio*, c'est-à-dire  $\bar{\tau}_1 > \bar{\tau}_2 > \bar{\tau}_3 > \bar{\tau}_4 > \bar{\tau}_5$ . En outre, les fréquences des centres de bandes des deux premières classes de Gaussiennes sont indépendantes du modèle utilisé ce qui montre une bonne cohérence entre tous les ajustements. Cela ne peut cependant être le cas pour les trois dernières classes puisque la redistribution des positions des différentes gaussiennes dépend du modèle utilisé. Un exemple typique de décomposition des spectres Raman et infrarouge à T=250°C et P=7 MPa suivant le modèle 2 est représenté sur les Figure 64 et Figure 65.

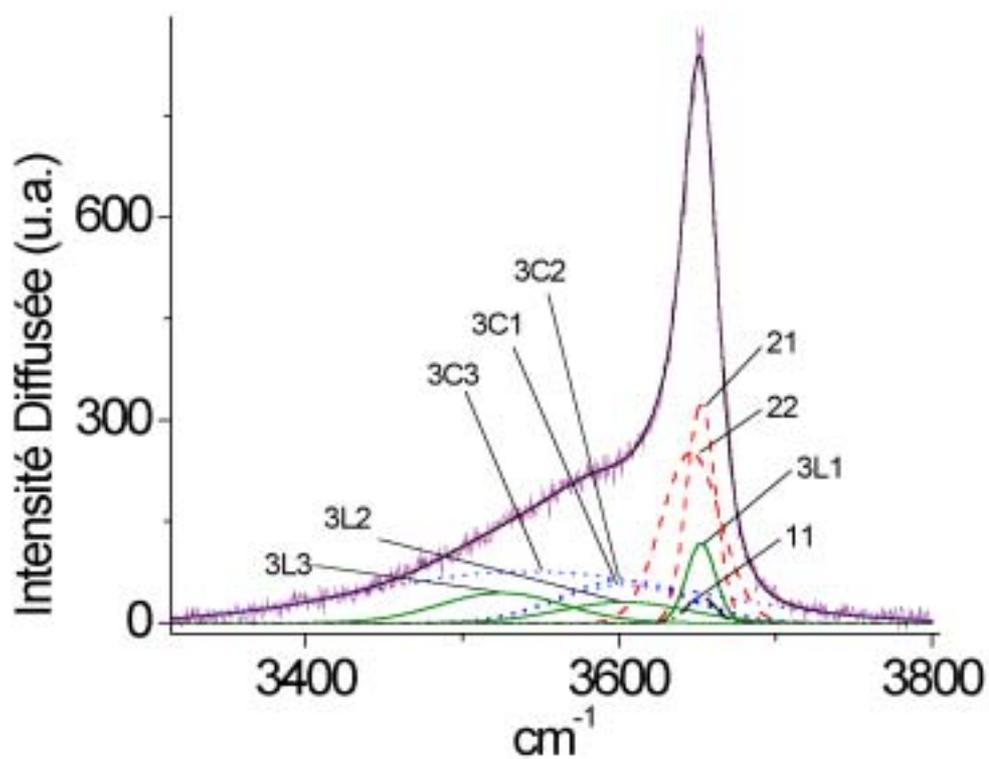


Figure 64 : exemple d'ajustements des spectres Raman

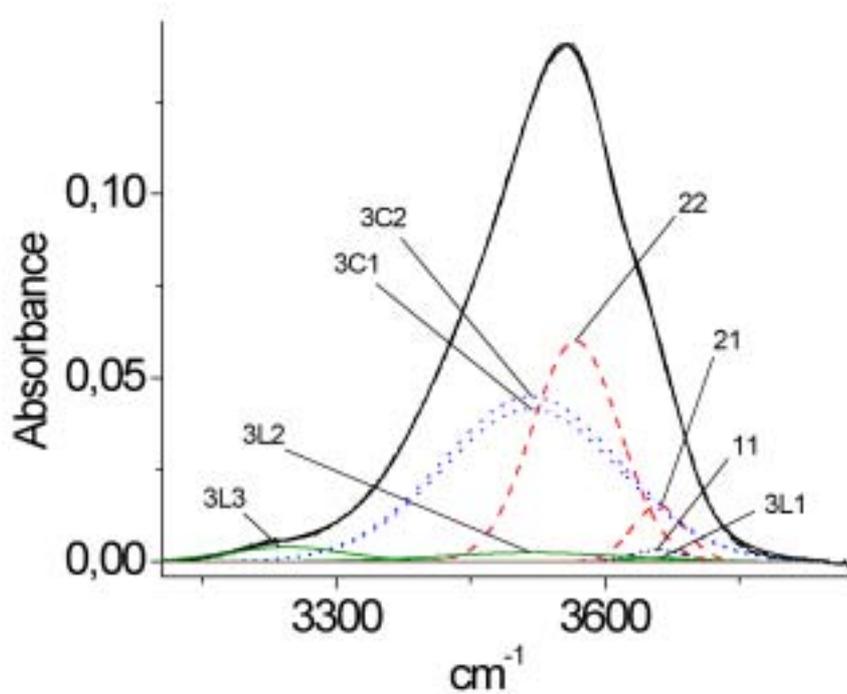


Figure 65 : exemple d'ajustements des spectres infrarouge

## · Discussion critique des ajustements : choix du modèle

Les trois modèles que nous avons utilisés conduisent à de bons ajustements des profils spectraux expérimentaux. Toutefois, ce critère n'est pas suffisant pour valider le choix d'un modèle particulier. Ce dernier doit en effet conduire à des valeurs des populations des espèces libres et agrégées qui soient effectivement identiques (ou tout au moins très voisines dans la pratique) en spectrométrie infrarouge et Raman. Nous utiliserons donc ce critère pour sélectionner le modèle qui doit conduire à des résultats physiques. Pour mener à bien cette discussion, nous avons donc calculé les deux quantités suivantes, qui sont respectivement :

⊘ Le pourcentage de molécules d'éthanol engagées dans les monomères, dimères et trimères noté respectivement  $P_1$ ,  $P_2$  et  $P_3$  tel que :

$$P_i = \frac{i \cdot p_i}{\sum_{i|1} i \cdot p_i}$$

ou  $i$  représente le nombre de molécules engagées dans la structure considérée et est respectivement égal à 1 pour le monomère, 2 pour le dimère et 3 pour le trimère.

⊘ Le pourcentage de liaisons OH 'libres' et liées défini par :

$$P_{Libres} = \frac{p_1 + 2 p_2 + 2 p_3^{Linéaire}}{\sum_{i|1} i \cdot p_i}$$

$$P_{Liées} = \frac{2 p_2 + 3 p_3^{Cyclique} + 2 p_3^{Linéaire}}{\sum_{i|1} i \cdot p_i}$$

Ces grandeurs calculées à partir des populations  $p_i$  tirées des Tableau 8 et Tableau 9 sont reportées dans le Tableau 10.

Pression (MPa)	Modèle 1				Modèle 2				Modèle 3			
	7.0		10		7.0		10		7.0		10	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
% OH 'libre'	25	26	26	17	26	23	18	17	39	36	38	34
% OH lié	75	74	74	83	74	77	82	83	61	64	62	66
% monomères	0	11	0	3	5	3	0	0	0	1	0	0
% dimères	50	30	52	27	39	32	32	29	36	10	27	6
% trimères	50	59	48	70	56	65	68	71	64	89	73	94
					(4)	(15)	(6)	(7)				

**Tableau 10 :** Pourcentage des distributions de liaison OH 'libres' et liées, de monomères, dimères et trimères dans l'éthanol à T=250°C aux pressions de P=7 et 10 MPa calculé à partir des modèles 1, 2 et 3

L'examen de ce tableau fait apparaître des différences notables d'un modèle à l'autre en ce qui concerne les valeurs des pourcentages des espèces, selon la technique spectroscopique choisie. Cela se vérifie en particulier sur les modèles 1 et 3 pour lesquels les  $P_i$  calculés sont toujours différents en Raman et en infrarouge. En revanche, le modèle 2 satisfait bien le critère de validité précédent. De plus, ce modèle fait aussi apparaître une augmentation du pourcentage des liaisons OH 'libres' par rapport aux liaisons OH liées, lorsque la pression diminue, ce qui est bien en accord avec la tendance attendue. Soulignons aussi que ce résultat n'est pas obtenu à partir des modèles 1 et 3. Nous pouvons donc conclure que le modèle 2 est apte à rendre compte des spectres expérimentaux et nous l'utiliserons donc par la suite pour analyser les spectres infrarouge et Raman dans tout le domaine thermodynamique étudié expérimentalement.

Afin de tester encore la validité du modèle 2, nous avons aussi calculé les spectres Raman  $I_{VH}(\bar{\tau})$  en utilisant les paramètres ajustés obtenus lors des décompositions en composantes Gaussiennes du spectre  $I_{VV}(\bar{\tau})$  associé et les facteurs de dépolarisation calculés par les méthodes *ab-initio*. Pour cela, nous avons multiplié les valeurs des coefficients  $a_{ij}$ , qui entrent dans la pondération des cinq gaussiennes du modèle 2 (Tableau 7), par les valeurs des facteurs de dépolarisation reportés dans le Tableau 7. La comparaison des spectres  $I_{VH}(\bar{\tau})$  calculés et expérimentaux à T=250°C et P=10 MPa est reportée sur la Figure 66.

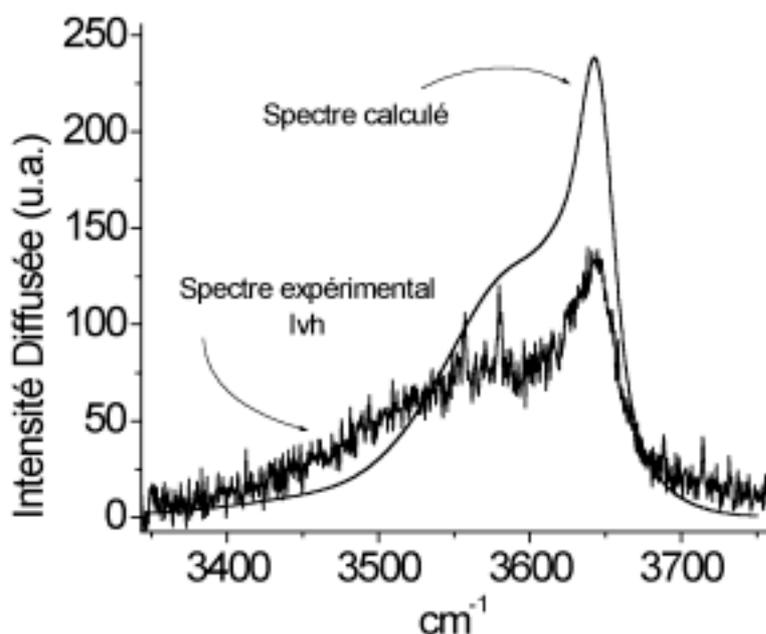


Figure 66 : comparaison des spectres  $I_{VV}(\bar{\tau})$  et  $I_{VH}(\bar{\tau})$  calculés et expérimentaux à  $T=250^{\circ}\text{C}$  et  $P=10\text{ Mpa}$

La comparaison de la forme des profils  $I_{VH}(\bar{\tau})$  calculé et expérimental permet de constater que l'accord obtenu est satisfaisant. La Figure 66 montre clairement que la bande associée au mode de vibration OH 'libre' est toujours observée sur le profil  $I_{VH}(\bar{\tau})$  calculé et que le rapport des intensités de la 'partie libre et liée' du spectre est bien reproduit par ces calculs. Le désaccord qui existe sur les intensités des deux profils peut avoir plusieurs sources. Du point de vue expérimental, comme nous l'avons déjà expliqué dans la section 1.2.2., la faible intensité du spectre  $I_{VH}$ , alliée à des temps d'acquisition longs auxquels s'ajoute le phénomène de biréfringence partielle des faces, entraîne une incertitude non quantifiable sur le spectre  $I_{VH}(\bar{\tau})$ . Par ailleurs, du point de vue théorique, les limitations de principe des calculs de chimie quantique, qui consistent à ne prendre en compte que des espèces agrégées (dimères, trimères) isolées, est certainement discutable. Toutes ces considérations suggèrent que l'accord obtenu peut être considéré en fait comme tout à fait remarquable et renforce ainsi la validité de la méthodologie entreprise et le choix du modèle 2.

· Conclusion : l'état d'agrégation de l'éthanol supercritique en fonction de la densité

L'évolution en fonction de la densité du pourcentage de liaisons OH 'libres' et liées ainsi que le pourcentage de molécules d'éthanol impliquées dans les monomères, dimères et trimères sont reportés sur les Figure 67 et Figure 68.

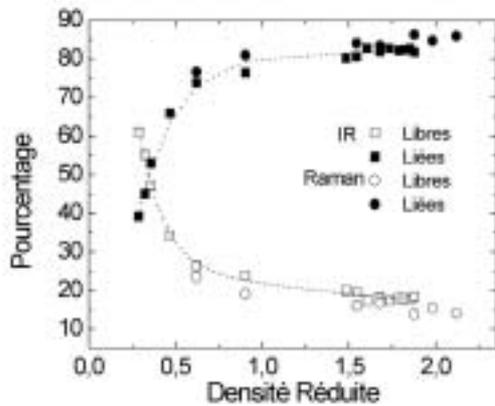


Figure 67 : Evolution du pourcentage de liaisons OH libres et liées en fonction de la densité réduite à  $T=250^{\circ}\text{C}$

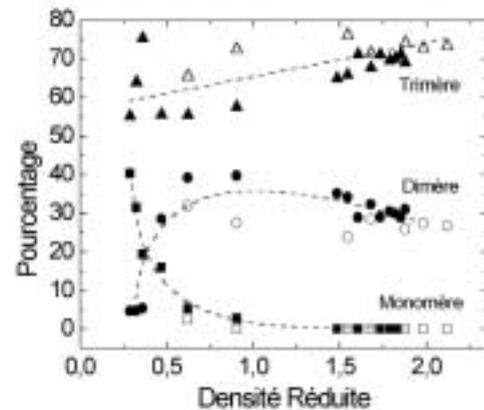


Figure 68 : Evolution du pourcentage des différentes espèces présentes dans le fluide en fonction de la densité réduite à  $T=250^{\circ}\text{C}$

Les deux figures ci-dessus nous montrent une cohérence remarquable des résultats obtenus en spectrométrie infrarouge et Raman sur une large gamme de densité. Cette cohérence prouve bien que l'utilisation du modèle 2 dans la décomposition des profils spectraux expérimentaux en terme de pourcentage de liaisons 'libres' et liées, pondérée par les activités calculées pour chacun des modes est tout à fait adaptée à l'étude de nos données. L'analyse de la Figure 67 montre qu'à haute densité ( $\psi_r > 1.5$ ), le pourcentage de liaisons OH 'libres' dans l'éthanol supercritique est faible ( $< 20\%$ ) et que 80% environ des groupements OH sont engagés dans une liaison hydrogène. On constate que ces pourcentages sont quasiment indépendants de la densité quand celle-ci est supérieure à la densité critique. En revanche, le pourcentage de liaisons OH 'libres' croît lorsque la densité réduite devient inférieure à 0.7 et atteint des valeurs notables (voisin de 60%) aux plus basses densités ( $\psi_r = 0.3$ ). Nous pouvons donc déjà conclure que le degré de liaisons hydrogène décroît fortement aux faibles densités. Si l'on considère maintenant l'évolution du pourcentage des différentes espèces présentes dans le fluide, l'examen de la Figure 68 vient conforter les conclusions précédentes en apportant aussi une image plus détaillée des distributions. On remarque en effet que lorsque la densité réduite diminue et varie de 2.1 à 0.3, la croissance très forte du pourcentage de monomères se fait au détriment des dimères alors que le pourcentage de trimères reste quasiment constant. De manière plus quantitative, le pourcentage de monomères qui est pratiquement négligeable aux hautes densités réduites ( $\psi_r = 2.1$ ), s'accroît jusqu'à atteindre environ 40% aux faibles densités réduites ( $\psi_r = 0.3$ ) alors que le pourcentage de dimères voisin de 30% aux hautes densités, décroît pour pratiquement s'annuler aux basses densités. Le pourcentage de trimères garde quand à lui une valeur comprise entre 60 et 70% qui est sensiblement indépendante de la densité.

#### À Analyses des largeurs de bandes

Les théories stochastiques de mécanique statistique appliquées à la spectroscopie de vibration des fluides denses, prévoient que le profil Raman isotrope apporte des informations sur les fluctuations vibrationnelles du mode normal de vibration associé à la transition vibrationnelle considérée et que le profil Raman anisotrope résulte de la convolution du profil vibrationnel précédent par un profil dont la forme relève des fluctuations orientationnelles de la molécule (Annexe 4). Ces mêmes théories conduisent à décrire la forme des profils

infrarouge comme résultant de la convolution d'un profil vibrationnel par un profil rotationnel. Toutefois, ces théories, valables pour des molécules en solution et fluides purs, sont basées sur des conditions assez restrictives que nous ne détaillerons pas et qui ne sont certainement pas satisfaisantes ici pour des système aussi complexes qui mettent en jeu des liaisons hydrogène. Nous nous limiterons, par conséquent, à n'émettre que des remarques très qualitatives sur les largeurs des profils observés. Si l'on considère par exemple le vibrateur OH 'libre' (Figure 69), on constate que la largeur du profil infrarouge est très supérieure à celle du profil isotrope Raman.

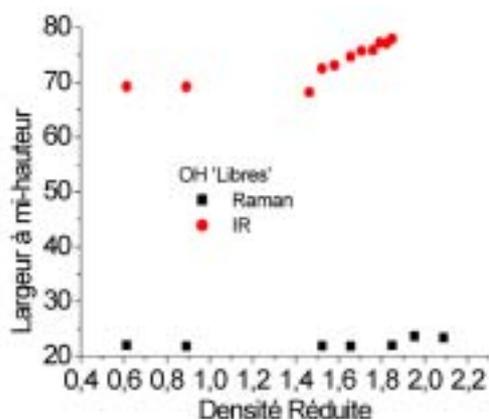


Figure 69 : Largeurs à mi-hauteur des profils Gaussien obtenus pour les bandes associées aux liaisons OH 'Libres'

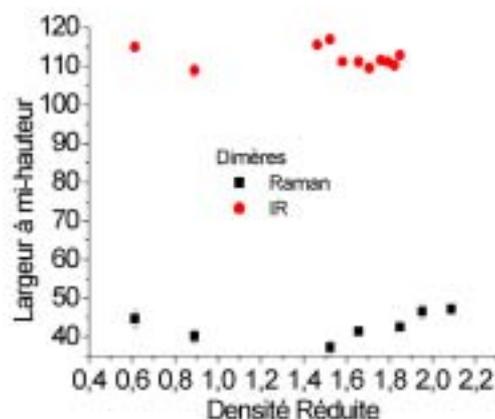


Figure 70 : Largeurs à mi-hauteur des profils Gaussien obtenus pour les bandes associées aux liaisons OH des dimères

En supposant que la contribution de la relaxation vibrationnelle est la même dans ces deux profils, on pourrait interpréter la différence entre les largeurs infrarouge et Raman observées comme résultant de la relaxation rotationnelle du vibrateur OH. Ainsi, on conclurait que le temps caractéristique de rotation  $\vartheta$  du vibrateur OH 'libre' serait comprise entre 210 fs ( $50\text{cm}^{-1}$ ) et 180 fs ( $60\text{cm}^{-1}$ ) où  $\vartheta$  est défini selon la relation suivante :

$$\vartheta_{ir} \approx \frac{1}{\phi c / \tau_{IR} - 4 \tau_{Raman}^{Isotrope}} \quad \text{ou } c \text{ est la vitesse de la lumière}$$

Soulignons que l'ordre de grandeur des temps caractéristiques mesurés ici à 250 °C, n'est pas très éloigné de celui reporté dans les études de spectroscopies infrarouge résolue dans le temps sur les alcools en solution pour lesquels  $\vartheta$  est trouvé de l'ordre de 1.5 ps aux températures voisines de 60°C<sup>59</sup>. Ce temps caractéristique doit décroître avec l'augmentation de la température ce qui est bien le résultat trouvé ici.

Si l'on considère maintenant les dimères (Figure 70), on constate là encore que les largeurs des profils infrarouge sont toujours supérieures à celle des profils isotropes Raman correspondants. L'écart observé est, dans ce cas aussi, sensiblement indépendant de la densité. Un raisonnement identique à celui que nous avons effectué sur le vibrateur OH 'libre' conduirait ici à des temps caractéristiques de rotation voisin de  $\vartheta_{\text{dimère}} \approx 140 \text{ fs}$  ( $75 \text{ cm}^{-1}$ ). Toutefois, il nous paraît difficilement compréhensible d'admettre que le vibrateur OH 'libre' puisse avoir une rotation plus lente que les vibreurs OH engagés dans un dimère. Il nous paraît certainement plus acceptable physiquement de conclure que dans ce cas, les différences observées sur les largeurs des profils infrarouge et Raman des dimères ne résultent pas d'aspects rotationnels mais relèvent certainement des phénomènes de relaxation vibrationnels

complexes qui ont lieu au sein des agrégats, comme en témoignent les études de spectroscopie infrarouge résolue dans le temps sur les alcools liquides<sup>3,59</sup>. En outre, la superposition des profils dans chacune des classes que nous avons utilisées dans nos méthodes d'ajustements, alliées au fait que les profils sont de forme gaussiens et reflètent certainement le caractère inhomogène des distributions des oscillateurs, rend toutes les considérations précédentes concernant les agrégats, très spéculatives. Nous pensons que seules les conclusions concernant les vibreurs OH 'libres' seraient susceptibles d'être physiquement acceptables. Dans ce contexte, des études théoriques alliées à des simulations sur ordinateur nous paraissent capitales pour tenter d'élucider l'origine des mécanismes de relaxation conduisant aux largeurs de bandes et aux différences observées entre les spectrométries infrarouge et Raman.

## 2. Résumé

L'étude expérimentale et théorique de l'éthanol supercritique ( $T=250^{\circ}\text{C}$ ,  $7 < P < 35$  MPa) a permis de caractériser l'état d'agrégation de ce système.

Les études par spectroscopie infrarouge et Raman nous ont permis de mettre en évidence la complémentarité de ces deux techniques et de souligner les avantages et les limitations de ces méthodes quand à l'étude des composés susceptibles de former des agrégats dus aux liaisons hydrogène. La diffusion Raman s'est en effet révélée être plus apte à rendre compte de la distribution en fréquence des oscillateurs OH perturbés par la liaison hydrogène et mieux adaptée pour détecter les vibreurs OH 'libres'. Parallèlement, en raison d'une forte anharmonicité électrique due à la liaison hydrogène, la spectroscopie infrarouge permet de mieux mettre en évidence les espèces agrégées.

Les calculs des moments (IR) et des polarisabilités (Raman) de transition à partir des méthodes *ab-initio* nous ont par la suite aidé à la détermination d'un modèle susceptible d'interpréter et de traiter quantitativement les spectres expérimentaux infrarouge et Raman. Les différents ajustements obtenus à partir d'un modèle qui prend en compte les monomères, dimères linéaires et trimères linéaires et cycliques, ont ainsi permis de caractériser l'état d'agrégation de l'éthanol dans le domaine supercritique en fonction de la densité.

## 3. Perspectives de recherche : Etude de la dynamique de la liaison hydrogène dans l'éthanol supercritique par spectroscopie infrarouge résolue dans le temps

L'étude que nous venons de présenter est à caractère statique dans la mesure où elle n'a concerné que la caractérisation de l'état d'agrégation de l'éthanol supercritique à partir de la décomposition des profils spectraux et de l'attribution des différentes composantes obtenues en terme de leurs positions en fréquence et de leurs intensités relatives. Les informations à caractère dynamique concernant la relaxation orientationnelle des espèces et la relaxation vibrationnelle du mode OH dans le fluide, sont contenues dans les formes des profils. Toutefois, comme nous l'avons souligné, l'étude de ces processus s'avère très difficile. La relaxation rotationnelle ne joue certainement pas un rôle pertinent dans les élargissements observés à l'exception, peut être, des groupements OH 'libres'. En revanche, l'observation de composantes spectrales de forme gaussienne associées aux différents agrégats, semble suggérer que les élargissements résultent d'une distribution statique des fréquences de vibration OH des espèces dans leurs sites (distribution inhomogène des

fréquences de vibration). Dans ce contexte, le processus de relaxation vibrationnelle de phase ( $T_2$ ), dans la limite de modulation lente, serait un mécanisme de relaxation pertinent (Annexe 4). Toutefois, il sera difficile de pousser plus avant de telles analyses. Une voie nouvelle pour l'étude en temps réel des processus de relaxation s'est imposée au cours des dernières années à travers la spectroscopie infrarouge résolue dans le temps. Ainsi, très récemment, des travaux ont porté sur l'étude de la dynamique de la liaison hydrogène sur des systèmes tels que l'eau liquide<sup>60</sup> et les alcools (méthanol, éthanol purs et en solution à température ambiante dans un solvant inerte)<sup>3,48,58,59,61-63</sup>. Il est ainsi possible d'obtenir directement des informations sur les temps de vie des liaisons hydrogène. Il faut cependant souligner que la mise en œuvre de ces techniques repose sur une bonne connaissance des données spectrales obtenues en spectrométrie conventionnelle, dite 'linéaire'. De tels travaux n'ont jamais été réalisés à notre connaissance sur les alcools dans le domaine supercritique. Cette perspective de recherche, tout à fait nouvelle, nous a donc amené à entreprendre une première étude. Il faut souligner que les moyens à venir pour mener à bien ces travaux, demandent à la fois un grand investissement sur les plans des techniques spectroscopiques et de l'interprétation des résultats. L'étude que nous allons présenter constitue cependant une première approche de faisabilité.

### 3.1. Principe de l'expérience

Une expérience pompe-sonde consiste à soumettre un échantillon à deux impulsions successives provenant d'une source laser. La première impulsion, dite de pompe, est employée pour porter les molécules étudiées dans un état électronique ou vibrationnel excité. Cette impulsion doit être suffisamment intense pour saturer la transition du mode étudié. Placé dans cet état instable, le système relaxe ensuite spontanément vers son état d'équilibre thermodynamique. Ce retour à l'équilibre est alors étudié par le biais d'une seconde impulsion, dite de sonde, émise après un retard  $\vartheta$  et dont l'intensité est beaucoup plus faible que celle de la pompe. Dans le cas de l'étude de la dynamique de la liaison hydrogène de l'éthanol, l'impulsion pompe émise dans le domaine spectral de l'infrarouge moyen, sera utilisée pour porter le mode de vibration de valence  $\tau_{OH}$  des molécules de l'état fondamental  $v=0$  au premier état vibrationnel excité  $v=1$ .

### 3.2. But de l'expérience

La but de cette expérience est de confirmer les décompositions en monomères, dimères, trimères cycliques et linéaires de l'état d'agrégation de l'éthanol supercritique proposés précédemment. Pour cela, il serait intéressant de pouvoir casser, par le biais de l'impulsion pompe, les agrégats tels que les trimères linéaires ou cycliques, et de sonder dans les régions spectrales associées aux vibrations des liaisons des dimères et des groupements hydroxyles non perturbés par la liaison hydrogène pour suivre temporellement la formation des nouvelles espèces créées.

L'éthanol pur et dilué dans un solvant inerte tel que le  $CCl_4$  a déjà fait l'objet de quelques études par spectroscopie infrarouge résolue dans le temps à pression et température ambiante<sup>3,48,58,59,61-64</sup>. Les travaux de Bakker et al<sup>48</sup> ont permis de montrer que le temps de prédissociation de la liaison OH de l'éthanol dilué dans le  $CCl_4$  ( $[CH_3CH_2OH]=1.5 \text{ mol.l}^{-1}$ ) est dépendant de la fréquence d'excitation du faisceau pompe (de 250 fs à  $3330 \text{ cm}^{-1}$  à 900 fs

à  $3450\text{ cm}^{-1}$ ) montrant ainsi que ce temps dépend fortement de la force de la liaison hydrogène. Le temps de réassociation des agrégats après rupture de la liaison hydrogène a lui été estimé à 15 ps. Dans les solutions d'éthanol très dilués<sup>65</sup>, le temps de vie vibrationnel du mode d'élongation de la liaison OH non perturbée par la liaison hydrogène a été évalué à 70 ps ce qui montre que la rupture des liaisons hydrogène est un moyen de relaxation très efficace pour les agrégats excités.

### 3.3. Caractéristique de la source

La génération de impulsions n'est cependant pas une chose commune. En effet, les valeurs des temps de relaxation caractéristiques mis en jeu dans le cadre des études de la dynamique de la liaison hydrogène sur des systèmes tels que l'eau par exemple, demandent d'utiliser des impulsions très brèves dont la durée est voisine de quelques centaines de femtosecondes. Un dispositif expérimental capable de générer de telles impulsions dans le domaine de l'infrarouge moyen, n'est pas disponible commercialement. Pour cette raison, nous avons développé une collaboration avec le laboratoire d'optique quantique de l'Ecole Polytechnique de Palaiseau et utilisé le spectromètre conçu et réalisé à cet effet<sup>66</sup>. La source laser utilisée permet de délivrer, à la cadence de 1kHz, des impulsions à des fréquences accordables entre  $2300$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$  dont la durée moyenne est de 200fs et dont l'énergie est supérieure à  $10\mu\text{J}$  pour le faisceau pompe (entre  $2700$  et  $3800\text{ cm}^{-1}$ ) et d'environ  $1\mu\text{J}$  pour le faisceau sonde. La largeur spectrale correspondante à ces impulsions est comprise entre  $50$  et  $80\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.4. Description du montage expérimental

Une représentation schématique de l'expérience est reportée sur la Figure 71. Les faisceaux pompe et sonde forment un angle de  $15^\circ$  et sont focalisés sur l'échantillon par des lentilles en  $\text{CaF}_2$  de focale 50mm. Après le passage à travers l'échantillon, ils sont respectivement collectés par les détecteurs  $D_3$  et  $D_2$ . Une ligne à retard motorisée notée L sur la figure ci-dessous, est placée sur la voie sonde et permet le décalage temporelle de l'impulsion sonde par rapport à l'impulsion pompe.

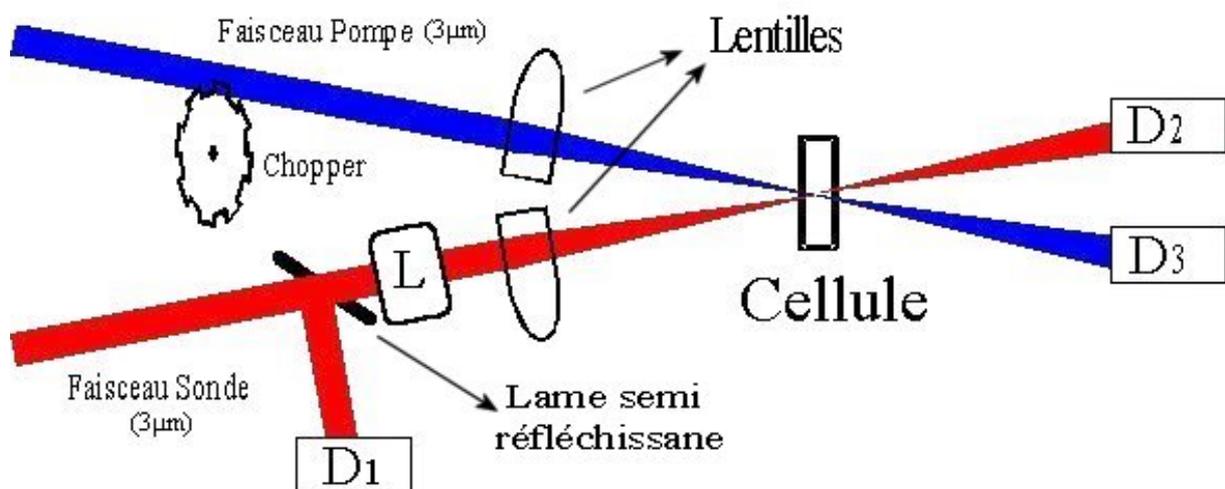


Figure 71 : Dispositif expérimental

Le détecteur D1 et le chopper sont utilisés afin de minimiser le bruit de mesure venant principalement des fluctuations temporelles de ces faisceaux. Il existe en effet des fluctuations rapides à 1 kHz (taux de répétition du laser) et des fluctuations lentes qui interviennent sur des temps de l'ordre de la seconde. Pour s'affranchir du bruit rapide, le signal provenant de la voie sonde est normalisé en prélevant une partie du faisceau sonde avant l'échantillon par le biais d'une lame semi-réfléchissante en CaF<sub>2</sub>. Ce procédé permet ainsi de mesurer le rapport  $\frac{S_2}{S_1}$  où S<sub>2</sub> représente le signal enregistré par le détecteur 2 (D<sub>2</sub>) et S<sub>1</sub> celui enregistré par le détecteur 1 (D<sub>1</sub>). Les fluctuations du faisceau pompe responsables du bruit lent sont atténuées en utilisant un « chopper » à 500 Hz, synchronisé avec le laser. On mesure alors le rapport du signal sonde avec ou sans la pompe de deux impulsions consécutives. Le rapport signal sur bruit obtenu est alors de l'ordre de 10<sup>3</sup>.

Une des principales difficultés de cette expérience est d'obtenir une parfaite superposition spatiale et temporelle des deux faisceaux. En effet, la source émettant dans l'infrarouge moyen, il est impossible de parfaire cette superposition visuellement. L'alignement spatial du système est donc obtenu en utilisant une fente orientable horizontalement et verticalement et un détecteur à surface étendue. La position des lentilles est ajustée de façon à amener le plan de focalisation en coïncidence avec la position de la fente. La superposition temporelle est ensuite réalisée en remplaçant la fente par un cristal de BBO (métaborate de barium) doubleur de fréquence : ainsi, si les deux faisceaux émettant dans le domaine de l'infrarouge moyen à une longueur d'onde de 3 μm sont parfaitement superposés spatialement et temporellement, le cristal permettra de faire la somme des fréquences des deux ondes et engendrera un signal à la longueur d'onde de 1.5 μm. La superposition spatiale et temporelle est réalisée quand le signal obtenu est maximum.

Enfin, une lame demi-onde peut être ajoutée sur le trajet du faisceau sonde afin de fixer l'angle entre les polarisations des champs électriques des faisceaux pompe et sonde. Cet angle peut en outre être ajusté à 54.7° (dit « angle magique ») afin de s'affranchir des effets de réorientation des molécules ce qui permet ainsi d'étudier uniquement la dynamique vibrationnelle des niveaux excités des molécules<sup>66</sup>.

### 3.5. Acquisition des données

La mesure consiste à enregistrer respectivement le signal sonde transmis à travers l'échantillon à la fréquence  $\tau$  en présence et en absence du faisceau laser pompe et retardé d'un temps  $\vartheta$  par rapport à l'impulsion pompe. Les signaux permettent d'en déduire l'absorbance transitoire de l'échantillon défini par la relation suivante :

$$\text{Abs} = \ln \left( \frac{BT}{CT - M_0} \right) / \tau, \vartheta 0$$

Un autre paramètre expérimental important est la quantité de variation de transmission attendue. Elle est d'autant plus grande que le produit  $\omega \lambda$  est élevé, où  $\omega$  est la section efficace du mode excité et  $\lambda$  la fluence de pompe dans l'échantillon, c'est-à-dire l'énergie par unité de surface. On a donc intérêt à utiliser des impulsions très énergétiques et fortement focalisées, dans les limites expérimentales évidemment.

### 3.6. Conditions expérimentales et résultats

La première étape importante dans ces expériences a consisté à optimiser les conditions opératoires au niveau de la cellule de mesure (focalisation des impulsions, trajet optique de la cellule) et de l'échantillon (pression, température) pour assurer la saturation du premier niveau vibrationnel excité du mode de vibration. En outre, pour avoir un signal maximum, nous avons sondé le système à la même fréquence que celle de l'impulsion de pompe. Nous avons aussi choisi d'étudier l'éthanol liquide à 242°C, au voisinage de la température critique. On peut en effet supposer que la dynamique du milieu n'est pas très différente de celle de nos expériences en spectroscopie conventionnelle menée à 250°C. De plus, comme le montre la Figure 35, le fait de travailler à une température sous critique et dans une gamme de pressions allant de 7 à 10 MPa, permet d'avoir un bon contrôle de la densité. Dans ces conditions, de faibles variations de pression ou de température pouvant avoir lieu au cours du long temps d'acquisition (de l'ordre de 120 min) n'entraîneront en effet pas de fortes variations de densité pouvant perturber la mesure.

La cellule utilisée est la seconde cellule infrarouge décrite dans la partie expérimentale de ce mémoire munie de faces isotropes en silice fondue. Le trajet optique de la cellule a été ajusté pour que l'absorbance de l'échantillon soit comprise entre 1 et 2 ce qui a imposé une valeur du trajet optique d'environ 50µm.

La fréquence du faisceau pompe a été fixée à 3510  $\text{cm}^{-1}$ , c'est à dire à la fréquence correspondant au maximum de la gaussienne associée aux trimères cycliques. Les différents points thermodynamiques étudiés à  $T=242^\circ\text{C}$  ainsi que les densités associées sont reportés dans le Tableau 11.

<b>Pressions (MPa)</b>	10	8.5	8	7.75	7.5	7.25	7	6.5
<b>Densités (<math>\text{g.cm}^{-3}</math>)</b>	0.48	0.47	0.46	0.45	0.44	0.43	0.42	0.26

**Tableau 11 : Points thermodynamiques étudiés**

La Figure 72 présente un exemple d'évolution temporelle de résultats expérimentaux caractéristiques de l'absorbance transitoire de l'échantillon soumis à une pression de 7 Mpa et une température de 242°C.

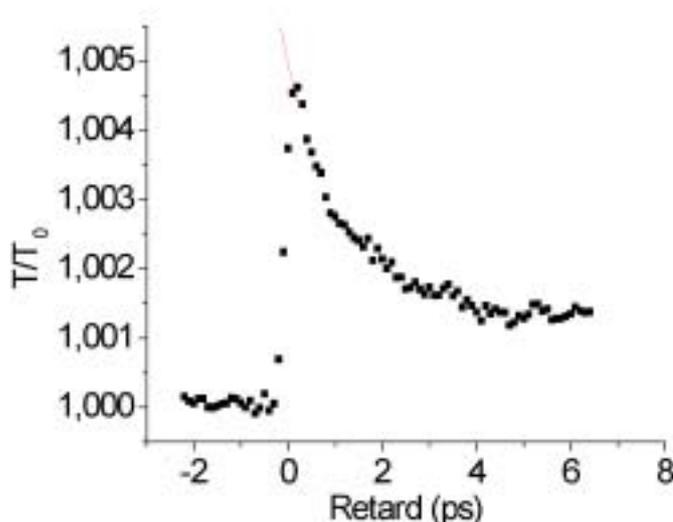


Figure 72 : Absorbance transitoire pour une excitation et une sonde à  $3510\text{ cm}^{-1}$  à  $P=7\text{ MPa}$  et  $T=242^\circ\text{C}$ . Les carrés représentent les points expérimentaux et le trait en pointillés, un ajustement de la partie décroissante du signal

L'examen de cette figure montre une augmentation faible d'environ 4 pour 1000 de la transmission relative au temps  $t=0$ , c'est-à-dire au temps où le faisceau pompe arrive sur l'échantillon. Aux temps supérieurs à  $t=0$ , la transmission relative décroît pour atteindre un plateau après un retard de 6 ps. Ce plateau provient du fait que l'échantillon, après quelques picosecondes d'excitation, n'a pas encore retrouvé son équilibre thermique. Le retour à l'équilibre thermique s'effectue en quelques dizaines de picosecondes typiquement. Cette décroissance peut être ajustée par une fonction de type exponentielle avec une constante de temps de l'ordre de 1.2 ps. Les différents temps obtenus pour les points thermodynamiques étudiés (Tableau 11) sont reportés dans le Tableau 12.

<b>Pressions (MPa)</b>	10	8.5	8	7.75	7.5	7.25	7	6.5
<b>Densités (<math>\text{g.cm}^{-3}</math>)</b>	0.48	0.47	0.46	0.45	0.44	0.43	0.42	0.26
<b>Temps (ps)</b>	1.35	1.25	1	1.2	1.35	1.1	1.08	1.34

Tableau 12 : Temps de relaxation vibrationnel déterminé pour une fréquence du faisceau pompe et sonde de  $3510\text{ cm}^{-1}$

Les temps de relaxation vibrationnel obtenus sont dispersés autour de la valeur moyenne de 1.2 ps avec un écart de  $\pm 0.2$  ps. La dispersion des points sur le domaine étroit de densité (0.4 et  $0.5\text{ g.cm}^{-3}$ ) nous permet de conclure que l'incertitude sur les mesures est due essentiellement aux instabilités et aux fluctuations d'énergie dans le temps de la source laser. Les impulsions laser pompe et sonde étant à la même fréquence, on peut raisonnablement associer ces temps au temps de relaxation de population ( $T_1$ ) de la liaison OH de l'éthanol. Les valeurs de l'ordre de la picoseconde correspondent à des largeurs spectrales voisines de  $10\text{ cm}^{-1}$ . Il est intéressant de remarquer que cet élargissement dû à la relaxation de l'énergie du mode OH, est très inférieur aux largeurs des gaussiennes associées aux trimères que nous avons obtenues en spectrométrie conventionnelle. Ce résultat confirme donc bien l'hypothèse d'une relaxation de phase dominante. Néanmoins, il est bien évident qu'une seule mesure ne permet pas de tirer des conclusions définitives quand à l'origine des processus de relaxation vibrationnelle.

### 3.7. Conclusion

Ces expériences préliminaires ont déjà permis de montrer qu'il est possible de réaliser des études par spectroscopie infrarouge résolue dans le temps de l'éthanol pur dans le domaine supercritique. Cette première approche nous a de plus donné l'occasion de connaître toutes les contraintes liées à cette expérience et de développer de nouvelles stratégies pour optimiser le mode opératoire. Ainsi, pour envisager de changer la fréquence du faisceau sonde afin d'aller explorer la région des vibreurs OH 'libres', il faut être en mesure d'obtenir une transmission relative de l'ordre de 10 à 12 pour 1000. Une des méthodes facilement réalisable qui permettrait d'augmenter la détectivité serait de diminuer la focale des lentilles en  $\text{CaF}_2$  (Figure 71) de 50 à 25 mm. Cette simple substitution permettrait en effet une augmentation théorique du signal d'un facteur 4. Pour cela, nous sommes donc en train de développer une nouvelle cellule sur la base de la précédente, avec un encombrement spatiale minimum et optimisé pour ces mesures. La connaissance des contraintes expérimentales et le développement de ce nouvel appareillage devraient donc nous permettre de mener à bien cette expérience en ouvrant ainsi un nouveau champ de recherche.

**Bibliographie**

- (1) Yamaguchi, T.; Benmore, C. J.; Soper, A. K. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 8976-8987.
- (2) Ludwig, R.; Zeidler, M. D. *Mol. Phys.* **1994**, *82*, 313-323.
- (3) Laenen, R.; Gale, G. M.; Lascoux, N. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 10708-10712.
- (4) Kato, T.; Hyodo, S.; Fujiyama, T. *J. Chem. Phys.* **1978**, *82*, 1010.
- (5) Bai, S.; Taylor, C. M. V.; Liu, F.; Mayne, C. L.; Pugmire, R. J.; Grant, D. M. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2923-2928.
- (6) Fulton, J. L.; Yee, G. G.; Smith, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8327-8334.
- (7) Edwards, H. G. M.; Farwell, D. W.; Jones, A. *Spectro. Acta* **1989**, *45A*, 1165-1171.
- (8) Weng, S. X.; Decker, J.; Torrie, B. H.; Anderson, A. *Indian J. of Pure & Appl. Phys.* **1988**, *26*, 76-80.
- (9) Hoffman, M. M.; Conradi, M. S. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 263-271.
- (10) Benmore, C. J.; Loh, Y. L. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 5877.
- (11) Asahi, N.; Nakamura, Y. *Chem. Phys. Letters* **1998**, *290*, 63-67.
- (12) George, W. O.; Has, T.; Hossain, M. F.; Jones, B. J.; Lewis, R. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2701-2708.
- (13) Liddel, U.; Becker, E. D. *Spectrochimica Acta* **1957**, *10*, 70.
- (14) Thiel, M. V.; Becker, E. D.; Pimentel, G. C. *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 95.
- (15) Bellamy, L. J.; Pace, R. J. *Spectrochim. Acta A* **1966**, *22*, 525.
- (16) Bellamy, L. J.; Morgan, K. J.; Pace, R. J. *Spectrochim. Acta A* **1966**, *22*, 535.
- (17) Barnes, J. A.; Gough, T. E. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 6012.
- (18) Ehbrecht, M.; Huisken, F. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 7768-7777.
- (19) Huelsekopf, M.; Ludwig, R. *J. Mol. Liquids* **2000**, *85*, 105-125.
- (20) Sarkar, S.; Loader, R. N. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 2032.
- (21) Karmaker, A.; Sarkar, S.; Loader, R. N. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 501.
- (22) Sarkar, S.; Loader, R. N. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5118.
- (23) Jorgensen, W. L. *J. Chem. Phys.* **1986**, *90*, 1276.
- (24) Saiz, L.; Padro, J. A.; Guardia, E. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 78-86.
- (25) Huisken, F.; Stemmler, M. *Chem. Phys. Letter* **1988**, *144*, 391.
- (26) Buck, U.; Siebers, J. G.; Wheatley, R. J. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 20.
- (27) Hagemester, F. C.; Gruenloh, C. J.; Zwier, T. S. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 82.
- (28) Scherer, J. J.; Voelker, D.; Rakestraw, D. J.; Paul, J. B.; Collier, C. P.; Saykally, R. J.; O'Keefe, A. *Chem. Phys. Letters* **1995**, *245*, 273-280.
- (29) Paul, J. B.; Provencal, R. A.; Chapo, C.; Roth, K.; Casaes, R. N.; Saykally, R. J. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 2972-2974.
- (30) Paul, J. B.; Collier, C. P.; Saykally, R. J.; Scherer, J. J.; O'Keefe, A. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5211.
- (31) Paul, J. B.; Provencal, R. A.; Saykally, R. J. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3279-3283.
- (32) Paul, J. B.; Provencal, R. A.; Chapo, C.; Petterson, A.; Saykally, R. J. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 10201-10206.
- (33) Provencal, R. A.; Paul, J. B.; Roth, K.; Chapo, C.; Casaes, R. N.; Saykally, R. J. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 4258.
- (34) Huisken, F.; Kaloudis, M.; Koch, M.; Werhahn, O. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 8965.
- (35) Buck, U.; Ettischer, I. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 33-38.
- (36) Bai, S.; Yonker, C. R. *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 8641-8647.
- (37) Chalaris, M.; Samios, J. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1161-1166.

- (38) Ebukoro, T.; Takami, A.; Oshima, Y.; Koda, S. *J. Supercritical Fluids* **1999**, *15*, 73-78.
- (39) Vargaftik, N. B. *Tables on the thermophysical properties of liquids and gases*; John Wiley, **1975**.
- (40) Perchard, C.; Perchard, J. P. *J. Raman Spec.* **1975**, *3*, 277-302.
- (41) Limouzi, J.; Burneau, A.; Perchard, J. P. *Chem. Phys. Letters* **1977**, *47*, 346.
- (42) Perchard, C.; Perchard, J. P. *J. Raman Spect.* **1978**, *7*, 173.
- (43) Perchard, J. P.; Perchard, C.; Burneau, A. *J. Mol. Struct.* **1978**, *47*, 285-290.
- (44) Marechal, E.; Bratos, S. *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 1825.
- (45) Lassegues, J. C.; Lascombe, J. In *Vibrational spectra and structure*; Durig, J. R., Ed.; Elsevier scientific publishing company, **1982**; Vol. 11.
- (46) Wyss, H. R.; Falk, M. *Canadian J. of Chem.* **1970**, *48*, 607.
- (47) Efimov, Y. Y.; Naberukhin, Y. I. *Mol. Phys.* **1975**, *30*, 1621.
- (48) Woutersen, S.; Emmerichs, U.; Bakker, H. J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 1483.
- (49) Fulton, J. L.; Yee, G. G.; Smith, R. D. *American Chemical Society* **1993**, 174.
- (50) Senent, M. L.; Smeyers, Y. G.; Dominguez-Gomez, R.; Villa, M. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 5809.
- (51) Pearson, J. C.; Sastry, K.; Herbst, E.; De Lucia, F. C. *J. Mol. Spectrosc.* **1996**, *175*, 246-261.
- (52) Durig, J. R.; Larsen, R. A. *Journal-of-Molecular-Structure* **1990**, *238*, 195-222.
- (53) Sum, A. K.; Sandler, S. I. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1121-1129.
- (54) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T.; Peterson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Ciolowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. U.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Replogle, E. S.; Comperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; DeFrees, D. J.; Baker, J.; Steward, J. J. P.; Head-Gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian, Inc., Pittsburgh PA* **1994**.
- (55) Foresman, J. B.; Frisch, A. E. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*; Second ed.: Pittsburgh, **1996**,
- (56) Wong, M. W. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 391-399.
- (57) Haber, T.; Schmitt, U.; Suhm, M. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 5573-5582.
- (58) Laenen, R.; Rauscher, C. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 9759.
- (59) Laenen, R.; Rauscher, C. *Chem. Phys. letters* **1997**, *274*, 63-70.
- (60) Bakker, H. J.; Woutersen, S.; Nienhuys, H. K. *Chem. Phys.* **2000**, *258*, 233-245.
- (61) Laenen, R.; Rauscher, C.; Laubereau, A. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 3201-3206.
- (62) Laenen, R.; Simeonidis, K. *Chem. Phys. Letters* **1998**, *292*, 631-637.
- (63) Laenen, R.; Rausher, C.; Simeonidis, K. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5814.
- (64) Laenen, R.; Simeonidis, K. *Chem. Phys. Letters* **1998**, *290*, 94-98.
- (65) Heilweil, E. J.; Casassa, M. P.; Cavanagh, R. R.; Stephenson, J. C. *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 5004.
- (66) Gallot, G., Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique, **1998**.

# Chapitre 5

## Table des matières

---

<b>Chapitre 5 .....</b>	<b>97</b>
<b>Etude du mélange CO<sub>2</sub>/Ethanol.....</b>	<b>99</b>
<b>1. Etude par spectroscopie infrarouge de l'éthanol dilué dans le CO<sub>2</sub> supercritique : caractérisation de l'interaction CO<sub>2</sub>/éthanol .....</b>	<b>99</b>
1.1 Détails expérimentaux .....	99
1.2 Analyse des profils expérimentaux .....	100
1.3 Etude de l'intensité intégrée.....	102
1.4 Etude des déplacements en fréquence.....	102
<b>2. Etude de l'interaction CO<sub>2</sub>/éthanol par des méthodes de calcul ab-initio .....</b>	<b>109</b>
<b>3. Etude des mélanges CO<sub>2</sub>/éthanol supercritique de composition variable .....</b>	<b>112</b>
3.1. Etude par diffusion Raman des mélanges CO <sub>2</sub> /éthanol supercritique .....	113
3.1.1. Etude de la région spectrale associée aux transitions vibrationnelles de la molécule de CO <sub>2</sub> .....	113
3.1.2. Etude de la région spectrale associée aux transitions vibrationnelles de la molécule d'éthanol .....	117
À Décomposition des spectres Raman .....	121
<b>Bibliographie .....</b>	<b>123</b>

---



## *Etude du mélange CO<sub>2</sub>/Ethanol*

L'existence d'une interaction 'spécifique' entre la molécule de CO<sub>2</sub> et les alcools tels que le méthanol, l'éthanol, le propanol ou encore le butanol<sup>1-3</sup> a été mise en évidence expérimentalement lors d'études spectroscopiques des modes de vibrations du CO<sub>2</sub> sur des solutions d'alcools dilués dans le CO<sub>2</sub>. Cette interaction est supposée être du type acide base de Lewis entre l'atome d'oxygène O du groupement hydroxyle (centre basique) et l'atome de carbone C du CO<sub>2</sub> (centre électrophile acide) mais n'a cependant jamais été caractérisée de façon quantitative.

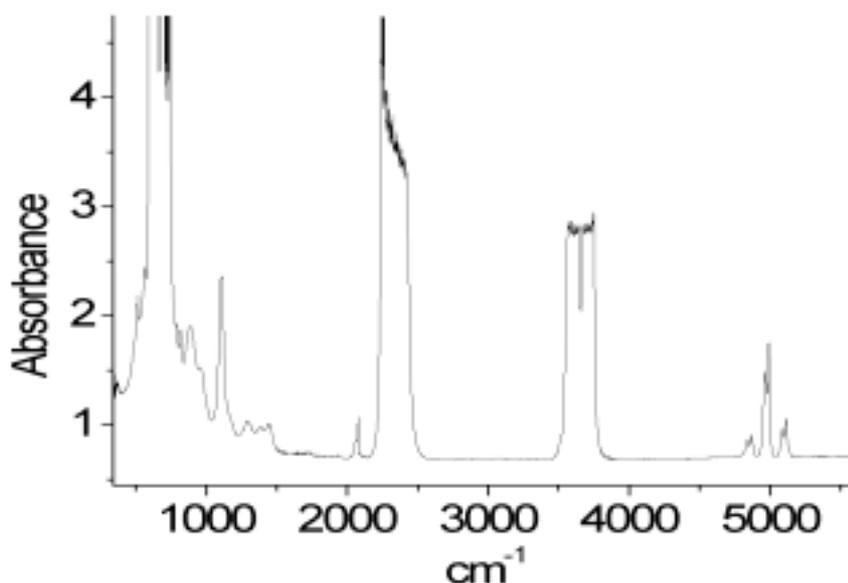
Pour parvenir à une bonne compréhension du système CO<sub>2</sub>/éthanol, il est donc nécessaire de non seulement mettre en évidence cette interaction mais aussi de la caractériser quantitativement en déterminant les différentes contributions mises en jeu dans le potentiel intermoléculaire. Pour cela, nous avons étudié par spectroscopie d'absorption infrarouge, l'évolution du mode de vibration associé à la liaison OH de l'éthanol en fonction de la densité de CO<sub>2</sub> dans une solution d'éthanol très dilué dans le CO<sub>2</sub> supercritique. Cette caractérisation est un préalable indispensable à l'étude que nous mènerons par la suite sur les mélanges CO<sub>2</sub>/éthanol de composition variable qui ont été utilisés lors des études de fractionnement de polymères<sup>4</sup>.

### *1. Etude par spectroscopie infrarouge de l'éthanol dilué dans le CO<sub>2</sub> supercritique : caractérisation de l'interaction CO<sub>2</sub>/éthanol*

#### *1.1 Détails expérimentaux*

La cellule utilisée pour cette expérience est une cellule en inconel du même type que la cellule Raman représentée sur la Figure 7. Les faces sont en silicium et le trajet optique est de 25 mm.

La forte absorption du CO<sub>2</sub> dans le région spectrale des vibrations de valence de la liaison OH des alcools (vers 3600 cm<sup>-1</sup>) ne permet pas une étude de ce domaine spectral (Figure 73). Nous avons donc utilisé l'éthanol deutéré (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OD) et étudié le mode de vibration associé à l'élongation de la liaison OD dans la région de 2600 à 2800 cm<sup>-1</sup>.

Figure 73 : Spectre infrarouge du CO<sub>2</sub> à T=40°C et P=4MPa

La cellule est tout d'abord remplie avec de l'éthanol deutéré (produit Prolabo ; pureté de 99.9 %) de façon à obtenir une concentration de  $6.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ . Dans ces conditions, l'éthanol devrait alors être uniquement sous forme de monomères. De plus, cette concentration a été ajustée en fonction de la longueur du trajet optique utilisé de façon à optimiser l'absorbance du mode de vibration OD associé à la liaison OD de l'éthanol. La cellule est ensuite chauffée jusqu'à la température de l'expérience puis le CO<sub>2</sub> (d'origine "Air Liquide", Pureté de 99.995%) est ajouté jusqu'à l'obtention de la pression (ou la densité de mélange) souhaitée. L'homogénéité du mélange est assurée par un agitateur magnétique.

Afin de mener une étude exhaustive de ce système, nous avons effectué des mesures selon trois isothermes (respectivement T=40, 80 et 120°C soit des températures réduites de  $Tr=1.03, 1.16$  et  $1.3$ ) et en faisant varier la densité de  $0.02$  à  $0.8 \text{ g.cm}^{-3}$  (soit en densité réduite de  $0.04$  à  $1.73$ ).

### 1.2 Analyse des profils expérimentaux

Les spectres infrarouges que nous avons mesurés sont reportés sur les Figure 74, Figure 75 et Figure 76. Ils ont été normalisés par le produit l.C du trajet optique et la concentration pour présenter l'évolution du coefficient d'extinction molaire en fonction du nombre d'onde. Ces spectres font apparaître deux bandes. La première, située aux alentours de  $2700 \text{ cm}^{-1}$ , est attribuée au mode de vibration associé à la liaison OD de l'éthanol monomère. La seconde, située vers  $2760 \text{ cm}^{-1}$ , est vraisemblablement attribuée à un mode de combinaison de l'éthanol. Soulignons que l'absence de bande large vers les basses fréquences qui serait due aux molécules liées par liaison hydrogène tels que des dimères ou des trimères d'éthanol, montre clairement que l'éthanol se trouve uniquement sous forme de monomères.

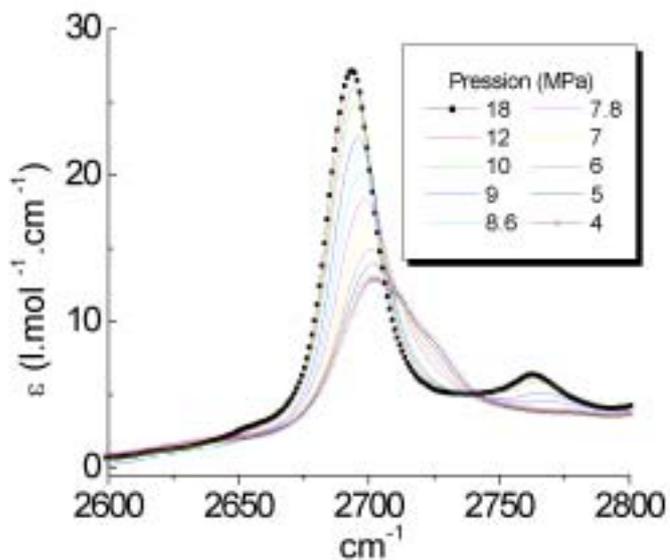


Figure 74 : Spectres infrarouges de l'éthanol deutéré ( $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OD}] = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ) dilué dans le CO<sub>2</sub> à T=40°C (Tr=1.03) à différentes pressions

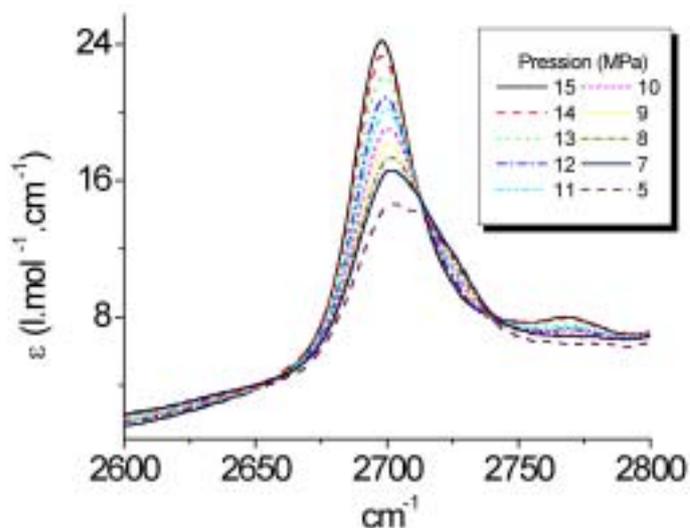


Figure 75 : Spectres infrarouges de l'éthanol deutéré ( $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OD}] = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ) dilué dans le CO<sub>2</sub> à T=80°C (Tr=1.16) à différentes pressions

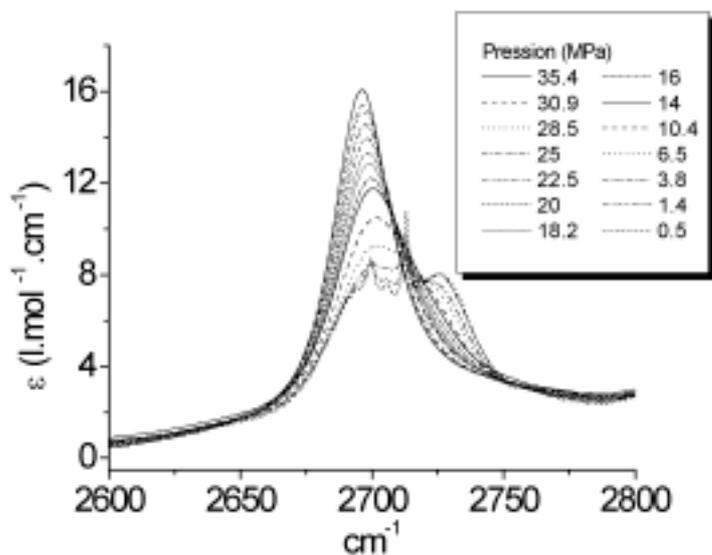


Figure 76 : Spectres infrarouges de l'éthanol deutéré ( $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OD}] = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ) dilué dans le CO<sub>2</sub> à T=120°C (Tr=1.3) à différentes pressions

Nous avons reporté respectivement pour chaque étude isotherme l'évolution du coefficient d'extinction molaire intégré  $\int_{\text{bande}} \kappa/\tau Q d\tau$  et des positions en fréquence de la bande OD en fonction de la densité (Figure 77 et Figure 78).

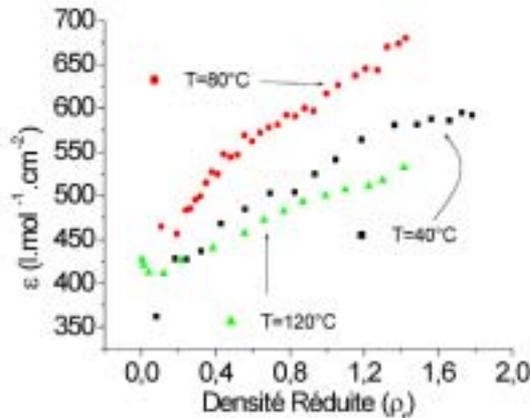


Figure 77 : Evolution de l'intensité intégrée de la bande associée au mode OD en fonction de la densité à T=40, 80 et 120°C

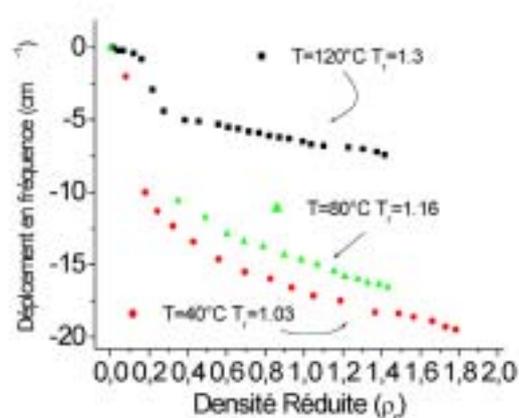


Figure 78 : Evolution du déplacement en fréquence de la bande associée au mode OD en fonction de la densité à T=40, 80 et 120°C

Les figures ci-dessus montrent clairement que l'intensité intégrée et le déplacement en fréquence du mode de vibration associé à la liaison OD dépendent de la densité du CO<sub>2</sub> à température constante.

### 1.3 Etude de l'intensité intégrée

Le coefficient d'extinction molaire intégré, qui est une propriété intrinsèque de la molécule d'éthanol isolée, varie ici avec la densité. Ce résultat est une preuve directe de l'existence d'une interaction entre la molécule d'éthanol et de son environnement<sup>1</sup>. Il apparaît ainsi que l'augmentation par accroissement de la densité du nombre de molécules de CO<sub>2</sub> autour des molécules d'éthanol à l'état monomère entraîne une variation du moment de transition  $\left. \frac{\langle \mu \rangle}{\epsilon q} \right\}$  du mode de vibration intégré selon la relation :

$$\int_{\text{bande}} \kappa/\tau Q d\tau = \frac{\phi N}{3c^2 \sigma} \left. \frac{\langle \mu \rangle^2}{\epsilon q} \right\}_{q=0}^7$$

où c est la vitesse de la lumière, N le nombre d'Avogadro, μ la masse réduite du vibrateur.

### 1.4 Etude des déplacements en fréquence

Comme nous l'avons montré au cours de l'étude du CO<sub>2</sub> dans le chapitre 3, les déplacements en fréquence d'une transition vibrationnelle en fonction de la pression, de la température ou de la densité, sont liés aux interactions intermoléculaires. Afin d'interpréter les déplacements en fréquence observés expérimentalement (Figure 78), nous avons utilisé le

modèle analytique développé par Ben-Amotz et al<sup>5</sup> (Annexe 3). Ce modèle consiste à décrire le soluté comme une molécule diatomique diluée dans un fluide de sphères dures pour estimer la partie répulsive du déplacement en fréquence. La partie attractive est quand à elle calculée en tenant compte des contributions de plusieurs mécanismes intervenant dans le potentiel d'interaction soluté-solvant (Annexe 3). Les paramètres utilisés dans ce modèle pour calculer le déplacement en fréquence du mode de vibration OD de l'éthanol ont été tirés d'une part, de la littérature<sup>5,6</sup> et d'autre part des calculs ab-initio que nous avons effectués. Ces paramètres sont reportés dans le Tableau 13.

### *Paramètres utilisés*

<i>Soluté CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OD</i>			
<b>M (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	47	<b>f (dyn.cm<sup>-1</sup>)</b>	9.35 .10 <sup>5</sup>
<b>r<sub>0</sub> (Å)</b>	0.967	<b>g (dyn.cm<sup>-2</sup>)</b>	-1.16 .10 <sup>14</sup>
<b>r<sub>eff</sub> (Å)</b>	1.98	<b>I<sub>Soluté</sub> (cm<sup>-1</sup>)</b>	89107
<b>ω<sub>Soluté</sub> (Å)</b>	4.63	<b>÷r (cm<sup>-1</sup>)</b>	0.00965
<b>ω<sub>1</sub> (Å)</b>	4.41	<i>Solvant CO<sub>2</sub></i>	
<b>ω<sub>2</sub> (Å)</b>	2.4	<b>T (°C)</b>	28
<b>μ<sub>Soluté</sub> (D)</b>	1.68	<b>μ<sub>Solvant</sub> (D)</b>	0
<b>ζ<sub>Soluté</sub> (Å<sup>3</sup>)</b>	5.11	<b>ω<sub>Solvant</sub> (Å)</b>	3.64465
<b>χ<sub>Soluté</sub> (D.Å)</b>	5.7	<b>I<sub>Solvant</sub> (cm<sup>-1</sup>)</b>	111000
<b>τ<sub>0</sub> (cm<sup>-1</sup>)</b>	2713	<b>ζ<sub>Solvant</sub> (Å<sup>3</sup>)</b>	2.6
<b>dζ/dr (Å<sup>2</sup>)</b>	15.5		
<b>dμ/dr (D.Å<sup>-1</sup>)</b>	0.304		

**Tableau 13: Calcul du déplacement en fréquence du mode symétrique  $\tau_1$**  (M est la masse molaire,  $r_0$  la distance O-H,  $r_{eff}$  la distance entre les centres de masse de chacune des deux sphères,  $\omega_{Soluté}$ ,  $\omega_{Solvant}$ ,  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ <sup>6</sup> sont respectivement les diamètres des sphères représentant le soluté, le solvant, la première et la deuxième sphère de la diatomique, I l'énergie d'ionisation,  $\mu$  le moment dipolaire,  $\zeta$  la polarisabilité,  $\chi$  le moment quadrupolaire des molécules, T la température de l'expérience,  $\tau_0$  la fréquence de transition du mode considéré,  $d\zeta/dr$ ,  $d\mu/dr$  et  $d\chi/dr$  les dérivées de la polarisabilité, du moment dipolaire et du moment quadrupolaire par rapport à la coordonnée normale de vibration, f et g les constantes de forces harmonique et anharmonique.

Le déplacement en fréquence calculé à 40°C pour le mode de vibration  $\tau_{OD}$  est reporté en fonction de la densité réduite sur la Figure 79

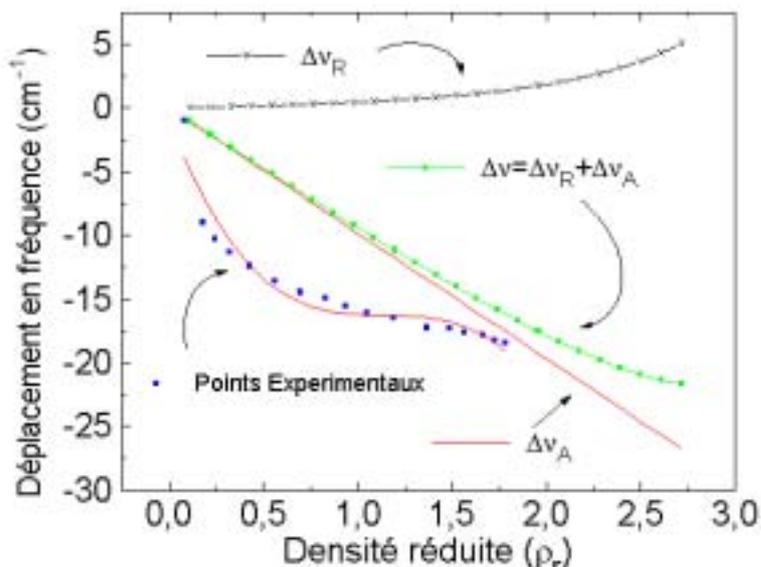


Figure 79 : Contribution répulsive et attractive du déplacement en fréquence à  $T=40^{\circ}\text{C}$

L'examen de cette figure montre que le déplacement en fréquence  $\div\tau_R$  dû aux forces répulsives, est positif comme on l'attend (ce qui traduit un déplacement spectral du centre de bande vers les hautes fréquences) et croissant quand la densité augmente. Toutefois, les valeurs obtenues sont voisines de  $1\text{ cm}^{-1}$  environ jusqu'à des densités réduites  $\psi_f$  de 2. La croissance est plus rapide à plus haute densité mais atteint des valeurs encore modestes n'excédant pas  $5\text{ cm}^{-1}$  aux densités caractéristiques du liquide ( $\psi_f = 3$ ). En revanche, le déplacement en fréquence  $\div\tau_A$  dû aux forces attractives qui est négatif et linéaire (comme on l'attend d'après l'annexe 3), varie fortement avec la densité et les valeurs obtenues à chaque densité sont toujours très supérieures (en module) à celles du déplacement répulsif. Il en résulte ainsi que le déplacement du centre de bande prévu par cette théorie et qui est donné par la somme des déplacements répulsifs et attractifs, est toujours caractérisé par un fort déplacement vers les basses fréquences du centre du profil spectral. Cette prévision théorique est bien conforme avec les résultats expérimentaux (Figure 79).

Il apparaît toutefois un désaccord quantitatif non négligeable avec l'expérience dans le domaine de densités réduites allant de 0,04 à 1,5. L'origine de cette différence pourrait être attribuée à la simplicité du modèle qui consiste à modéliser le soluté comme une molécule diatomique vibrant dans un fluide de sphères dures. Toutefois, il est important de remarquer que la déviation observée entre les déplacements en fréquence calculés et expérimentaux se situe à des densités relativement proche de la densité critique, c'est-à-dire dans le domaine hypercompressible du fluide définie dans le chapitre 1. C'est dans cette région que des fluctuations de densité importantes sont attendues. On peut donc émettre l'hypothèse que l'on observe ici expérimentalement une dépendance anormale du déplacement en fréquence de la transition vibrationnelle en fonction de la densité quand celle-ci atteint les valeurs proches de celles de du point critique<sup>7,8</sup>. Il est important de souligner que de nombreuses études menées en spectrométrie UV-visible<sup>9,10</sup> ont fait aussi état de déplacements spectraux associés aux transitions électriques d'un chromophore du soluté, présentant un écart marqué avec la linéarité prévue par des théories de continuum diélectrique, quand la densité réduite varie dans le domaine  $0,2 < \psi_f < 1$ . Les désaccords ont été interprétés sur la base d'un phénomène d'inhomogénéité locale du milieu, qui conduit à admettre que la densité locale du fluide supercritique excède celle qu'aurait le fluide s'il était homogène sous les mêmes conditions

de température et de pression. De telles observations dans le domaine de la spectrométrie de vibration n'ont fait l'objet, à notre connaissance, que d'un seul travail en spectrométrie infrarouge reporté dans la littérature<sup>11</sup>. Toutefois, les travaux en cours, menés dans notre laboratoire, sur plusieurs solutés dissous dans le CO<sub>2</sub> supercritique corroborent le phénomène que nous reportons. De telles observations ont toujours été reportées à des températures réduites  $T_r$  voisines de 1.02 à 1.1 c'est-à-dire n'excédant que de quelques pour cents la température critique. Les théories de mécanique statistique sur les fluides supercritiques prévoient que ce phénomène disparaît à plus haute température ( $T_r > 1.3$ ) en accord avec les observations de la spectrométrie UV-visible. Par conséquent, une augmentation de la température du fluide supercritique devrait amener à un déplacement en fréquence du mode OD qui serait de plus en plus proche de celui prédit par le modèle. Cet écart devrait devenir négligeable lorsque l'on s'éloigne de la température critique. L'examen de la Figure 78 montre en effet qu'il en est bien ainsi expérimentalement et fait apparaître non seulement une diminution de l'amplitude du déplacement en fréquence lorsque la température augmente, mais aussi une évolution beaucoup plus linéaire en fonction de la densité. Cette prévision est renforcée lorsque que l'on compare les déplacements en fréquence calculés et expérimentaux (Figure 81 et Figure 84). Il apparaît sur ces figures que la tendance observée est bien celle prévue. En outre, l'écart entre les points expérimentaux et les points calculés s'amenuise quand la température augmente.

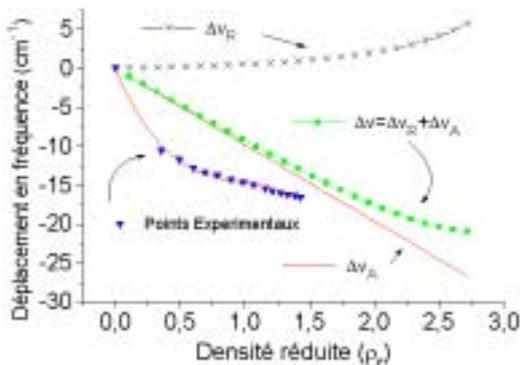


Figure 80 : Contribution répulsive et attractive du déplacements en fréquence à  $T=80^{\circ}\text{C}$

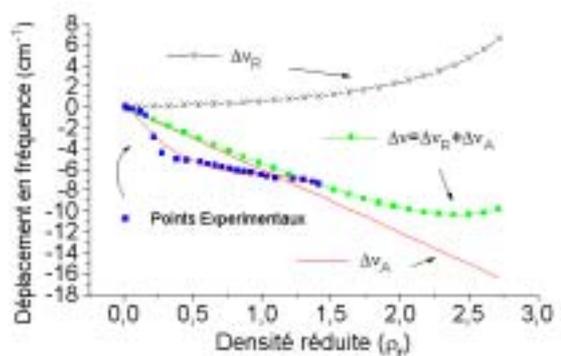


Figure 81 : Contribution répulsive et attractive du déplacements en fréquence à  $T=120^{\circ}\text{C}$

Ces résultats montrent que les phénomènes observés sont certainement liés à l'accroissement local de densité et disparaissent lorsque l'on s'éloigne de la température critique.

#### 1.4.1. Analyse de l'excès local de densité

Il est possible à partir de l'évolution des déplacements en fréquence en fonction de la densité de déterminer une densité locale d'excès  $\psi$  qui traduit l'écart de la densité locale  $\psi_{loc}$  du solvant dans la sphère de solvation de l'éthanol par rapport à celle qu'aurait ce solvant  $\psi_{bulk}$  s'il était homogène dans les mêmes conditions thermodynamiques. Toutefois, il n'existe pas de méthodes théoriques pour déterminer  $\psi$  et nous avons eu recours à l'approche empirique utilisée dans les travaux spectroscopiques de la littérature<sup>12</sup>. Dans cette approche, on admet que le déplacement en fréquence de la transition évolue linéairement

avec la densité quand celle-ci varie entre les limites du gaz sous sa tension de vapeur (la limite  $\psi=0$  si  $\psi_{\text{bulk}}=0$ ) et les densités caractéristiques du liquide pour lesquelles  $\psi=0$  en milieu homogène. La méthode utilisée pour évaluer  $\psi$  est illustrée sur la Figure 82 en prenant comme exemple le déplacement en fréquence  $\tau$  de la transition OD du système  $\text{CO}_2/\text{éthanol}$  en fonction de la densité à  $T_f=1.03$  ( $40^\circ\text{C}$ ).

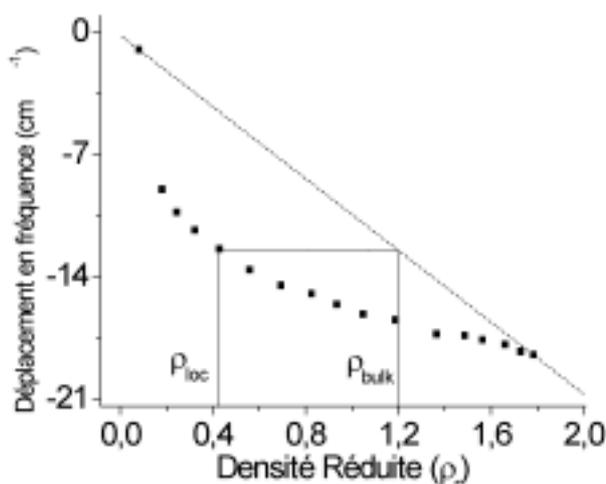


Figure 82 : Représentation de l'estimation de l'excès locale de densité autour d'une molécule d'éthanol dans le  $\text{CO}_2$  à  $T=40^\circ\text{C}$ .

Cette figure montre que le déplacement en fréquence  $\tau$  mesuré à une densité  $\psi$  peut être relié à une densité  $\psi_{\text{bulk}}$  lorsque l'on admet que la variation de  $\tau$  doit être linéaire. En utilisant cette méthode, nous en avons déduit l'évolution de  $\psi$  en fonction de la densité pour les trois isothermes étudiées (Figure 83).

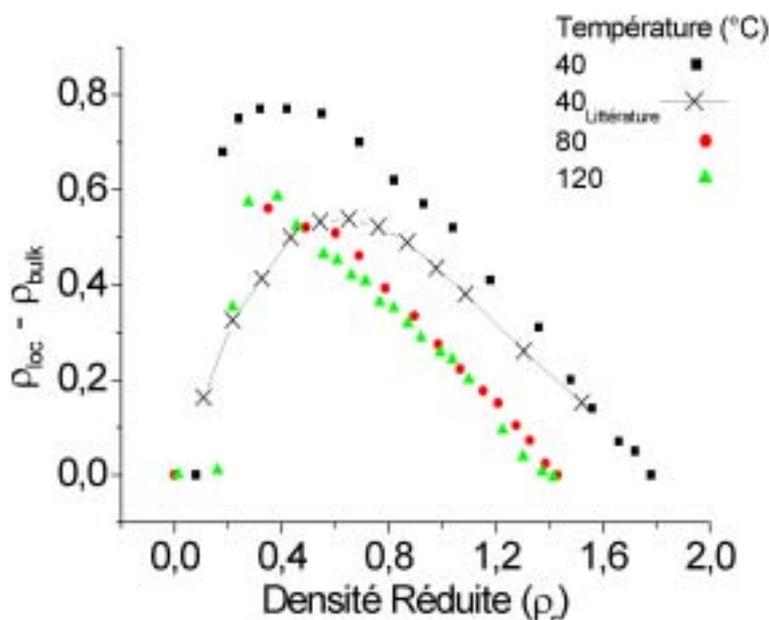


Figure 83 : Excès local de densité  $\rho_{\text{loc}} - \rho_{\text{bulk}}$  mesuré à partir du déplacement en fréquence mesuré par spectrométrie infrarouge de la bande OD de l'éthanol dilué dans le  $\text{CO}_2$  en fonction de la densité à  $T=40, 80$  et  $120^\circ\text{C}$ . La courbe représentée par les croix est mesurée à partir du déplacement chimique du proton du groupement hydroxyle de l'éthanol dilué dans le  $\text{CO}_2$  à  $T=40^\circ\text{C}$  extrait de la littérature<sup>12</sup>

La variation de la densité d'excès  $\rho^E$  se présente sous la forme d'une courbe large présentant un maximum pour une densité  $\rho_1$  voisine de 0.4. Soulignons que cette courbe a bien l'allure de celles reportées dans la littérature<sup>9,10</sup> à partir des mesures UV-Visible. En outre, la valeur de la densité du maximum se situe bien dans le domaine  $0.35 < \rho_1 < 0.5$  comme cela a été reporté à partir d'une compilation de résultats de la littérature<sup>13</sup>. Nous avons aussi reporté sur la figure les valeurs de la densité locale d'excès obtenues à partir des mesures de déplacements chimiques du proton du groupement hydroxyle sur le système CO<sub>2</sub>/éthanol à  $T_r=1.03$  (40°C)<sup>12</sup>. Cette comparaison fait apparaître une similarité frappante avec nos résultats même si l'accord obtenu n'est pas vraiment quantitatif. Etant donné les différences profondes existant entre les techniques infrarouge et de RMN, cette similarité ne peut être fortuite. Ce résultat suggère fortement que les phénomènes observés sont certainement liés au phénomène d'agrégation qui n'est pas pris en compte dans les théories traitant des déplacements en fréquence des transitions infrarouge et Raman. Cette conclusion est renforcée par le fait que le phénomène de densité locale d'excès se retrouve à plus haute température ( $T_r=1.16$  et  $1.3$ ) mais est cependant moins marqué ( $\psi_{\max}^{40^\circ\text{C}} \} \psi_{\max}^{80^\circ\text{C}} - 0.6$ ) comme on l'attend pour un fluide dont la température s'éloigne de celle du point critique et qui deviendrait donc homogène.

#### 1.4.2. Analyse des déplacements en fréquence

Malgré la simplicité du modèle utilisé, les résultats encourageants obtenus nous ont amené comme pour l'étude du CO<sub>2</sub> pur, à préciser l'origine physique des mécanismes d'interaction intervenant dans la contribution attractive, en essayant d'estimer qualitativement l'ordre de grandeur des différentes contributions dans le potentiel d'interaction soluté-solvant responsables du déplacement en fréquence attractif (Figure 84).

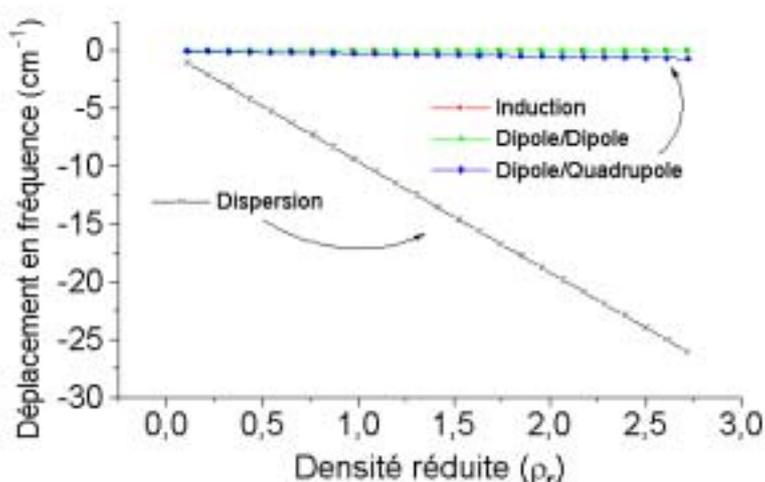


Figure 84 : Contribution des termes du potentiel d'interaction soluté-solvant dans le déplacement en fréquence attractif à  $T=40^\circ\text{C}$ . N'ayant pu estimer la valeur de la dérivée du moment quadrupolaire en fonction de la coordonnée normale, la contribution du terme quadrupole-quadrupole n'a pu être calculée.

Il apparaît clairement sur la Figure 84 que, comme dans le cas du  $\text{CO}_2$ , la contribution du terme de dispersion est de loin dominante dans le déplacement en fréquence observé expérimentalement.

Toutefois, il faut bien insister sur le fait que ce résultat concerne une observation spectroscopique et ne doit pas être extrapolé pour interpréter en terme de ce seul mécanisme l'origine des contributions attractives stabilisant la paire  $\text{CO}_2$ /éthanol (Figure 85). Pour en juger, nous avons reporté l'énergie de stabilisation du dimère calculée à partir des différents termes qui contribuent au potentiel attractif soluté-solvant à  $T=40^\circ\text{C}$  en fonction de la densité réduite. Il apparaît aussi que la contribution des termes dipôle-quadrupole et quadrupole-quadrupole joue un rôle non négligeable bien qu'elle soit très inférieure à celle de la dispersion.

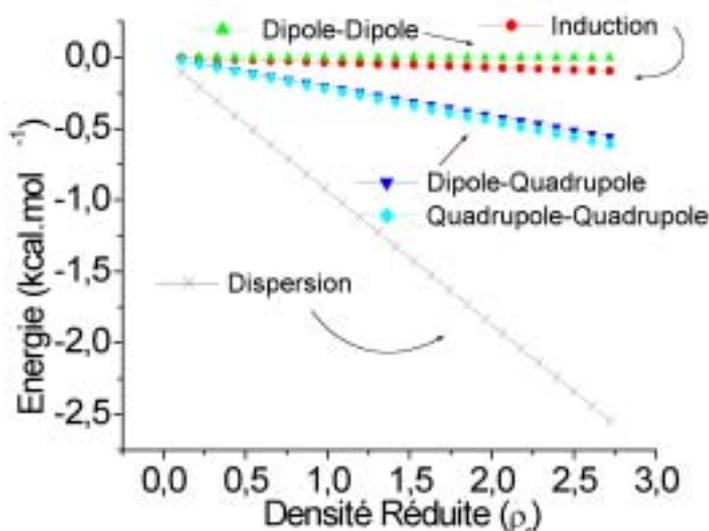


Figure 85 : Contribution à l'énergie de stabilisation de la paire  $\text{CO}_2$ /éthanol calculée à partir des différentes contributions aux termes du potentiel attractif soluté-solvant à  $T=40^\circ\text{C}$

Il faut aussi souligner que l'énergie associée aux mécanismes d'interaction dipôle-quadrupole et quadrupole-quadrupole est inversement proportionnelle à la température et que cette contribution tendra à disparaître par élévation de la température comme le montre les Figure 86 et Figure 87

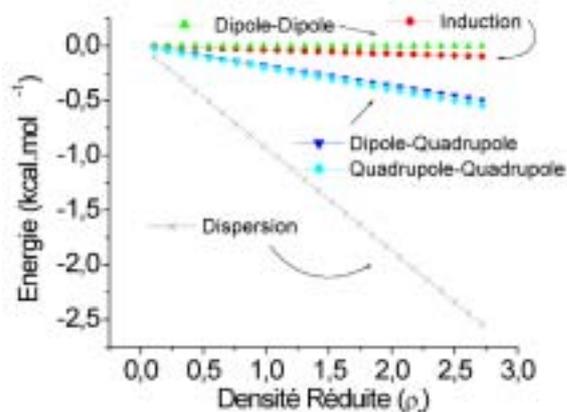


Figure 86 : Contribution de l'énergie calculée à partir des termes du potentiel attractif soluté-solvant à  $T=80^\circ$

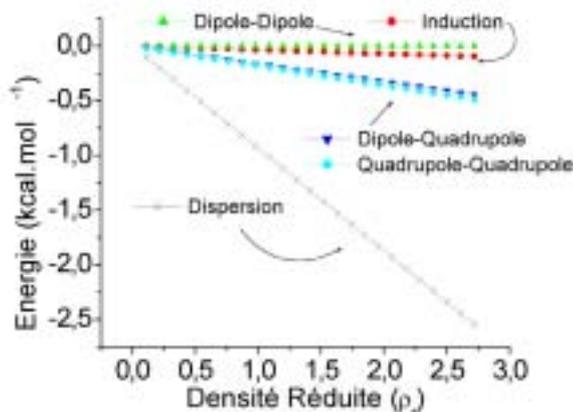


Figure 87 : Contribution de l'énergie calculée à partir des termes du potentiel attractif soluté-solvant à  $T=120^\circ$

## 2. Etude de l'interaction CO<sub>2</sub>/éthanol par des méthodes de calcul *ab-initio*

Afin d'avoir une meilleure compréhension de l'origine de l'interaction entre l'éthanol et le CO<sub>2</sub> et d'évaluer les différentes contributions à l'énergie d'interaction entre ces deux partenaires, nous avons réalisé une étude *ab-initio* du complexe CO<sub>2</sub>/éthanol dont nous rappelons les principaux résultats. La géométrie du complexe a été optimisée en utilisant la théorie de perturbation de Moller Plesset au second ordre (MP2) et avec une base de Dunning de type aug-cc-pVDZ bien adaptée pour prédire les propriétés de complexes faibles. La structure d'équilibre du complexe CO<sub>2</sub>/éthanol est complètement déterminée par la nature donneur accepteur d'électrons (DAE) dans laquelle l'atome de carbone C de la molécule de CO<sub>2</sub> joue le rôle de centre accepteur d'électrons et l'atome d'oxygène de la molécule d'éthanol, celui de donneur d'électrons. Dans cette conformation géométrique optimisée (Figure 88), la molécule de CO<sub>2</sub> est située dans le plan de symétrie de l'éthanol et est caractérisée par une distance intermoléculaire R<sub>C...O</sub> calculée de 2.754 Å.

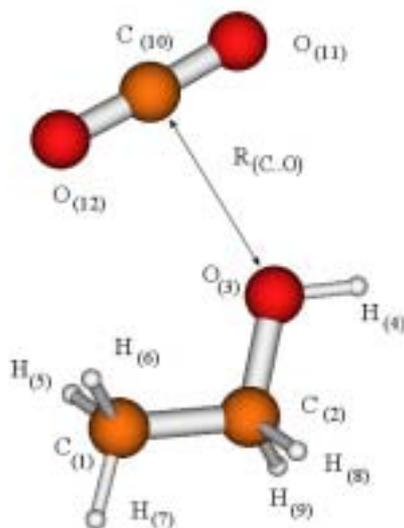


Figure 88 : Géométrie optimisée du complexe CO<sub>2</sub>/éthanol

Toutes les valeurs des autres paramètres géométriques du complexe CO<sub>2</sub>/éthanol sont reportées dans le Tableau 14

Distances (Å)	Angles (°)	Angles Dièdre (°)
R(C <sub>1</sub> ,C <sub>2</sub> ) = 1.51932	ζ (C <sub>1</sub> ,C <sub>2</sub> ,O <sub>3</sub> )=107.343	τ (H <sub>4</sub> ,O <sub>3</sub> ,C <sub>2</sub> ,C <sub>1</sub> ) =180.
R(C <sub>2</sub> ,O <sub>3</sub> ) = 1.44246	ζ (H <sub>4</sub> ,O <sub>3</sub> ,C <sub>2</sub> )=108.548	τ (H <sub>5</sub> ,C <sub>1</sub> ,C <sub>2</sub> ,O <sub>3</sub> ) =+59.919
R(H <sub>4</sub> ,O <sub>3</sub> ) = 0.96672	ζ (H <sub>5</sub> ,C <sub>1</sub> ,C <sub>2</sub> )=110.427	τ (H <sub>6</sub> ,C <sub>1</sub> ,C <sub>2</sub> ,O <sub>3</sub> ) =-59.919
R(H <sub>5</sub> ,C <sub>1</sub> ) = 1.09986	ζ (H <sub>6</sub> ,C <sub>1</sub> ,C <sub>2</sub> )=110.427	τ (H <sub>7</sub> ,C <sub>1</sub> ,O <sub>3</sub> ,H <sub>4</sub> ) =0.
R(H <sub>6</sub> ,C <sub>1</sub> ) = 1.09986	ζ (H <sub>7</sub> ,C <sub>1</sub> ,O <sub>3</sub> )=145.217	τ (H <sub>8</sub> ,C <sub>2</sub> ,O <sub>3</sub> ,H <sub>4</sub> ) =+59.662
R(H <sub>7</sub> ,C <sub>1</sub> ) = 1.10126	ζ (H <sub>8</sub> ,C <sub>2</sub> ,O <sub>3</sub> )=110.090	τ (H <sub>9</sub> ,C <sub>2</sub> ,O <sub>3</sub> ,H <sub>4</sub> ) =-59.662
R(H <sub>8</sub> ,C <sub>2</sub> ) = 1.10459	ζ (H <sub>9</sub> ,C <sub>2</sub> ,O <sub>3</sub> )=110.090	τ (C <sub>10</sub> ,O <sub>3</sub> ,H <sub>4</sub> ,C <sub>2</sub> ) =180.
R(H <sub>9</sub> ,C <sub>2</sub> ) = 1.10459	ζ (C <sub>10</sub> ,O <sub>3</sub> ,H <sub>4</sub> )=114.702	τ (O <sub>11</sub> ,C <sub>10</sub> ,O <sub>3</sub> ,C <sub>2</sub> ) =180.
R(C <sub>10</sub> ,O <sub>3</sub> ) =2.75450	ζ (O <sub>11</sub> ,C <sub>10</sub> ,O <sub>3</sub> )=88.967	τ (O <sub>12</sub> ,C <sub>10</sub> ,O <sub>3</sub> ,H <sub>4</sub> ) =180.
R(O <sub>11</sub> ,C <sub>10</sub> )=1.18012	ζ (O <sub>12</sub> ,C <sub>10</sub> ,O <sub>3</sub> )=92.919	
R(O <sub>12</sub> ,C <sub>10</sub> )=1.17969		

**Tableau 14 : Distances, angles et angles dièdres de la structure optimisée du complexe CO<sub>2</sub>/éthanol dans la base (MP2/aug-cc-pVDZ)**

L'énergie de stabilisation du complexe corrigée de l'énergie BSSE (Basis Set Superposition Error)<sup>14</sup>, est évaluée autour de  $-2.956 \text{ kcal.mol}^{-1}$  (l'énergie de correction BSSE étant calculée autour de  $+1.003 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ). On évalue dans cette structure que la contribution à l'énergie d'interaction due à la corrélation électronique (que l'on assimile ici à l'énergie d'interaction dispersive de la paire) autour de  $-1.3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ .

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'analyse vibrationnelle des modes internes du complexe CO<sub>2</sub>/éthanol, et plus particulièrement aux perturbations induites par l'interaction donneur-accepteur d'électrons sur les positions en fréquence (analyse harmonique), les intensités infrarouge et Raman. Les valeurs calculées pour les principaux modes sont reportées dans le tableau 3 pour le complexe CO<sub>2</sub>/éthanol ainsi que pour les deux monomères isolés.

Freq (cm <sup>-1</sup> )	μ (amu)	k (mDyne.Å)	IR (km.mol <sup>-1</sup> )	I <sub>Ram</sub> (Å <sup>4</sup> .amu <sup>-1</sup> )	ψ	Attribution
<b>Monomère CO<sub>2</sub></b>						
655.49	12.87	3.26	21.46	Inactif		τ <sub>2</sub>
1305.39	15.99	16.05	Inactif	33.37	0.13	τ <sub>1</sub>
2379.23	12.87	42.94	567.59	Inactif		τ <sub>3</sub>
<b>Monomère CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH</b>						
3831.33	1.06	9.22	31.92	100.08	0.18	τ <sub>3</sub>
<b>Dimère CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH</b>						
640.39	12.88	3.11	42.82	0.37	0.51	τ <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> )
657.49	12.84	3.27	19.52	0.009	0.75	
1308.33	15.93	16.07	0.45	30.29	0.10	τ <sub>1</sub> (CO <sub>2</sub> )
2381.86	12.84	42.92	523.46	0.28	0.74	τ <sub>3</sub> (CO <sub>2</sub> )
3826.34	1.06	9.20	37.07	80.51	0.16	τ <sub>3</sub> (Eth)

**Tableau 15 : Fréquences, moment dipolaire, constante de force, intensités infrarouge et Raman, facteur de dépolarisation des modes de vibration des monomères du CO<sub>2</sub> et de l'éthanol et du complexe CO<sub>2</sub>/éthanol. Les cases grisées correspondent aux modes non actifs en infrarouge et Raman.**

L'analyse des données reportées dans le tableau montre que la formation du complexe CO<sub>2</sub>/éthanol (DAE) fait apparaître les faits suivants sur les spectres du CO<sub>2</sub>. En spectrométrie infrarouge, on observe une levée de dégénérescence du mode de déformation τ<sub>2</sub> du mode du CO<sub>2</sub> qui s'accompagne d'un éclatement en fréquence d'environ 17 cm<sup>-1</sup>. Soulignons que des études *ab-initio* portant sur des polymères contenant un groupement carbonyle (centre basique) en interaction avec le carbone (acide de Lewis) du CO<sub>2</sub> font apparaître cette même levée de dégénérescence<sup>2,3</sup>. La valeur de l'éclatement en fréquence reporté dans ces études est voisine de celle que nous avons trouvé. L'intensité du mode situé à plus basses fréquences (τ<sub>2</sub><sup>(1)</sup> – 640.4 cm<sup>-1</sup>) s'élève d'un facteur deux alors que celle du mode situé à plus hautes fréquences (τ<sub>2</sub><sup>(2)</sup> – 657.5 cm<sup>-1</sup>) décroît légèrement (-0.910) par rapport à celle de monomère.

En spectrométrie Raman, cette interaction se traduit aussi par l'apparition d'un doublet qui témoigne de l'activité du mode τ<sub>2</sub> normalement inactif pour la molécule isolée. On observe de plus que l'intensité de la composante du doublet apparaissant à basse fréquence, a une intensité d'environ quatre fois supérieure à celle de la composante de haute fréquence. Le mode τ<sub>1</sub> dont la fréquence est peu perturbée et légèrement accrue par l'interaction avec l'éthanol, devient faiblement actif en spectrométrie infrarouge alors que son intensité en spectrométrie Raman n'est que très légèrement abaissée par le phénomène de complexation. Enfin, le mode τ<sub>3</sub> dont la fréquence est légèrement accrue par l'interaction avec l'éthanol devient faiblement actif en spectrométrie Raman alors que son intensité infrarouge n'est que très peu affaiblie par le phénomène de complexation.

Si l'on considère maintenant le mode d'élongation symétrique τ<sub>3</sub> de l'éthanol en interaction avec la molécule de CO<sub>2</sub>, on le trouve déplacé vers les basses fréquences d'une valeur d'environ 5 cm<sup>-1</sup> par rapport à la fréquence de ce même mode pour la molécule isolée. Enfin, on constate que l'intensité infrarouge associée à ce mode augmente d'un facteur 1.6 par rapport à celle du monomère isolé alors que celle du mode Raman est légèrement affaiblie.

*L'ensemble des résultats spectroscopiques issus des calculs ab-initio, sont cohérents avec nos observations expérimentales de l'éthanol très dilué dans le CO<sub>2</sub> supercritique et*

renforce l'interprétation concernant l'existence du complexe CO<sub>2</sub>/éthanol de type donneur-accepteur dans ce domaine thermodynamique.

### 3. Etude des mélanges CO<sub>2</sub>/éthanol supercritique de composition variable

L'interaction entre les molécules d'éthanol et de CO<sub>2</sub> ayant été caractérisée pour l'éthanol sous forme de monomère, il est maintenant possible d'étudier des mélanges CO<sub>2</sub>/éthanol supercritiques dont la composition en éthanol sera progressivement accrue afin de mieux comprendre le phénomène d'agrégation de l'alcool. Pour cela, des solutions dont les fractions molaires ont été fixées à  $x_{\text{éthanol}} = 0.08, 0.29$  et  $0.40$  (soit en pourcentage massique  $w_{\text{éthanol}} = 9, 30, 42\%$ ) ont été étudiées. Toutefois, lorsque la proportion d'éthanol dans le mélange n'est plus négligeable dans le CO<sub>2</sub>, les phénomènes de démixtion peuvent se produire et il est nécessaire de disposer du diagramme de phase du système pour bien préciser les conditions expérimentales. Des études antérieures<sup>15</sup> ont montrées que la solubilité était fortement dépendante de la température, de la pression et de la composition. Nous avons reporté sur la Figure 89 le diagramme tiré de ces travaux qui donne l'évolution de la température et de la pression critique en fonction du pourcentage massique de CO<sub>2</sub> dans le mélange.

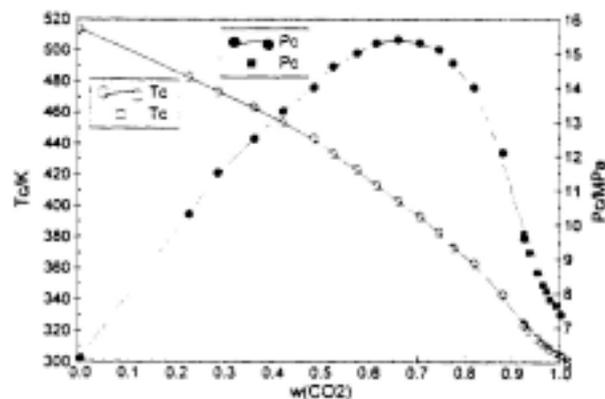


Figure 89 : Pression et température critique du mélange binaire CO<sub>2</sub>/éthanol

Ainsi, pour chaque composition, les conditions expérimentales ont été choisies en s'assurant de la miscibilité totale des composants du milieu binaire. En se basant sur les études antérieures de fractionnement du polystyrène<sup>4</sup>, nous avons sélectionné les mélanges suivants :

- ⊕ Mélanges en pourcentage massique 91/9 ( $x_{\text{éthanol}} = 0.08$ ) :  $T=333\text{K}$  ( $60^\circ\text{C}$ ),  $P=20, 25, 30$  et  $35$  MPa
- ⊕ Mélanges en pourcentage massique 70/30 ( $x_{\text{éthanol}} = 0.29$ ) :  $T=423\text{K}$  ( $150^\circ\text{C}$ ),  $P=20, 25, 30$  et  $35$  MPa
- ⊕ Mélanges en pourcentage massique 58/42 ( $x_{\text{éthanol}} = 0.40$ ) :  $T=423\text{K}$  ( $150^\circ\text{C}$ ),  $P=20, 25, 30$  et  $35$  MPa

En raison de la forte concentration d'éthanol dans ces mélanges, l'étude spectroscopique par absorption infrarouge ne peut être entreprise. En effet, l'utilisation d'un mélange binaire demande une homogénéisation par agitation. De plus, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la forte absorption de l'éthanol dans le domaine spectral étudié nécessite un trajet optique très faible (de l'ordre de quelques dizaines de microns). Dans ces conditions,

avec les cellules que nous avons à notre disposition, nous ne pouvons pas entreprendre l'étude de ces mélanges par spectrométrie infrarouge. Par conséquent, l'analyse du mélange n'a été réalisée qu'à partir de mesures par spectrométrie de diffusion Raman.

### 3.1. Etude par diffusion Raman des mélanges CO<sub>2</sub>/éthanol supercritique

Les études des fluides purs présentées dans les chapitres précédents permettent de dégager deux domaines spectraux adaptés à notre étude :

- ∄# Le domaine allant de 2700 à 3800 cm<sup>-1</sup> qui nous donnera des informations sur l'évolution des agrégats de l'éthanol (formation de liaisons hydrogène entre les différentes molécules d'éthanol en solution).
- ∄# Une zone allant de 800 à 1450 cm<sup>-1</sup>, centrée sur les bandes associées au mode de vibration symétrique du CO<sub>2</sub>, qui nous permettra de suivre l'évolution de l'interaction CO<sub>2</sub>/éthanol.

#### 3.1.1. Etude de la région spectrale associée aux transitions vibrationnelles de la molécule de CO<sub>2</sub>

L'évolution des bandes associées aux modes normaux de vibration de la molécule de CO<sub>2</sub> en fonction de la composition du mélange et de la pression est présentée sur les Figure 90, Figure 93 et Figure 94 ci-dessous. Un agrandissement des régions spectrales situées entre 1240 et 1300 cm<sup>-1</sup> et 1360 et 1500 cm<sup>-1</sup> est reporté sur les Figure 91 et Figure 92.

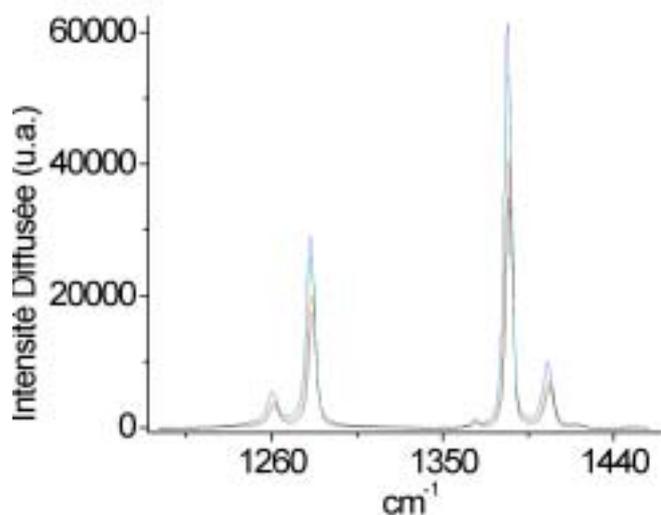


Figure 90 : Spectres Raman de la région du CO<sub>2</sub> du mélange CO<sub>2</sub>/éthanol de fraction molaire  $X_{\text{éthanol}} = 0.40$  à  $T=150^{\circ}\text{C}$

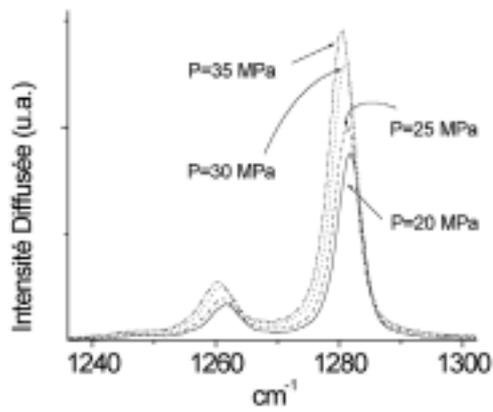


Figure 91 : Agrandissement de la région spectrale entre 1240 et 1300  $\text{cm}^{-1}$  du spectre du mélange  $\text{CO}_2$ /éthanol pour  $x_{\text{éthanol}}=0.40$  à  $T=150^\circ\text{C}$

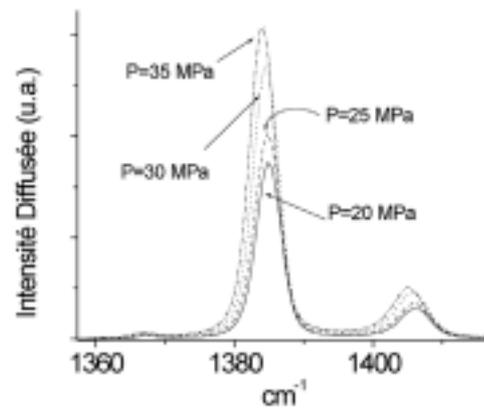


Figure 92 : Agrandissement de la région spectrale entre 1360 et 1500  $\text{cm}^{-1}$  du spectre du mélange  $\text{CO}_2$ /éthanol pour  $x_{\text{éthanol}}=0.40$  à  $T=150^\circ\text{C}$

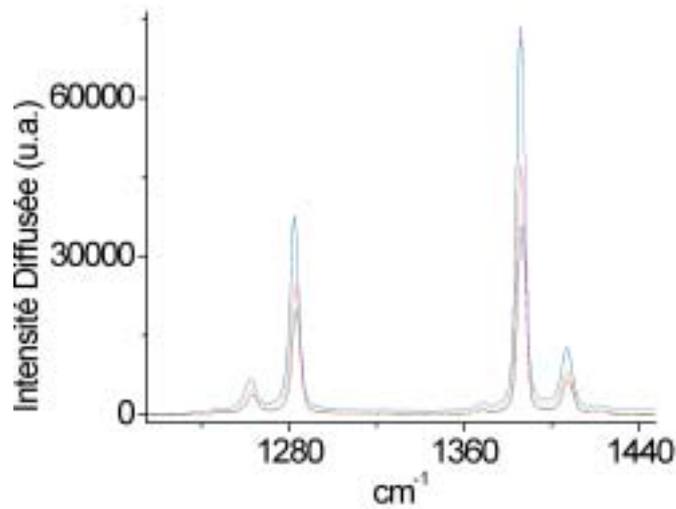


Figure 93 : Spectres Raman de la région du  $\text{CO}_2$  du mélange  $\text{CO}_2$ /éthanol de fraction molaire  $x_{\text{éthanol}} = 0.29$  à  $T=150^\circ\text{C}$

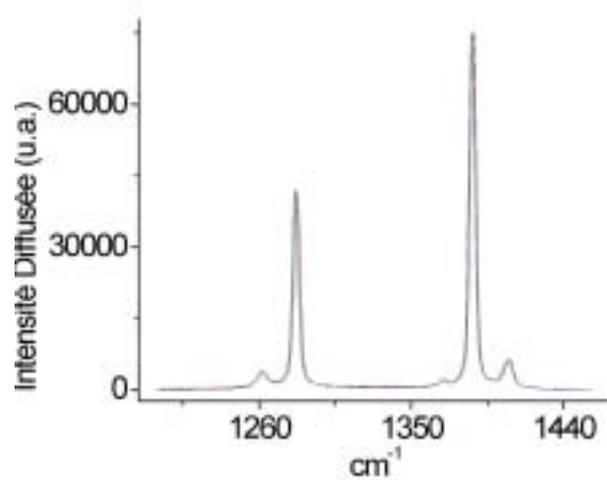


Figure 94 : Spectres Raman de la région du CO<sub>2</sub> du mélange CO<sub>2</sub>/éthanol de fraction molaire  $X_{\text{éthanol}} = 0.08$  à  $T=60^{\circ}\text{C}$

A température fixée et à composition constante, les spectres ne sont que très peu affectés par l'accroissement de densité du mélange quand la pression augmente. On observe un déplacement en fréquence des deux composantes du doublet de Fermi vers les basses fréquences dont la valeur est de l'ordre du  $\text{cm}^{-1}$  aux plus hautes densités étudiées. Un agrandissement des régions spectrales centrées autour des bandes associées au doublet de Fermi pour le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol de composition  $X_{\text{éthanol}}=0.40$  est reporté sur les Figure 91 et Figure 92. Ces observations sont comparables qualitativement et quantitativement à celles que nous avons reportées sur le CO<sub>2</sub> pur lorsque la densité augmente à température constante (chapitre 3). Le rapport R des intensités des bandes associées aux modes de la résonance de Fermi reporté dans le Tableau 16 sont quand à eux constant pour un mélange donné à température fixée.

		Mélange CO <sub>2</sub> /éthanol		
		$X_{\text{éthanol}}=0.08$	$X_{\text{éthanol}}=0.29$	$X_{\text{éthanol}}=0.40$
$R$	$\left  \frac{I_{\tau_l}}{I_{\tau_u}} \right $	1.63±0.2	1.60±0.3	1.59±0.2

**Tableau 16 : Rapport des intensités des bandes Raman associées aux modes de fréquence  $\tau_u$  et  $\tau_l$  de la résonance de Fermi des mélanges CO<sub>2</sub>/éthanol de composition variable**

Il est par conséquent très difficile de discuter de l'interaction CO<sub>2</sub>/éthanol à partir d'une étude des modifications spectrales de chacune des bandes du doublet de Fermi. En revanche, il est intéressant de comparer dans *son ensemble* l'évolution du doublet de Fermi obtenu sur le mélange avec celui du CO<sub>2</sub> pur. Dans ce but, nous avons reporté sur la Figure 95 pour chaque composition et à température fixée, l'évolution de  $\left| \tau_u \right| \tau_u^{CO_2} 4 \tau_u^{mélange}$  et  $\left| \tau_l \right| \tau_l^{CO_2} 4 \tau_l^{mélange}$  (où  $\tau_u$  et  $\tau_l$  ont été définis au chapitre 3), en fonction de la pression.

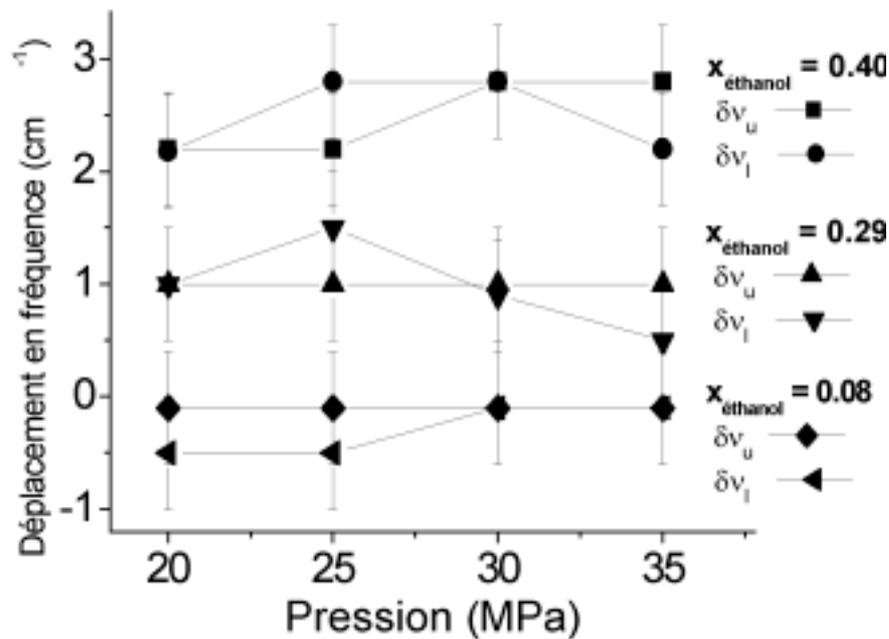
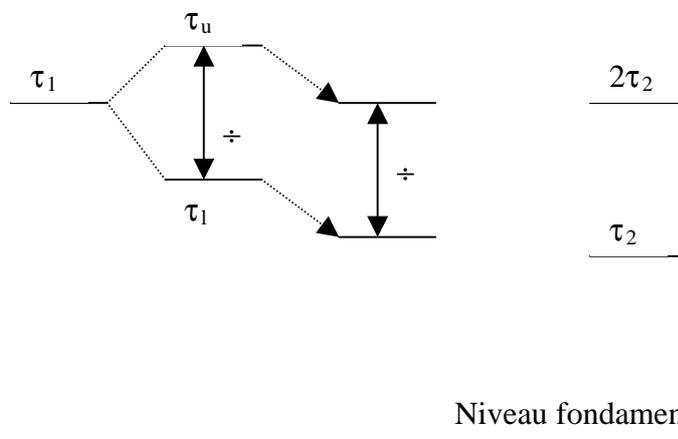


Figure 95 : Déplacement en fréquences des bandes  $\tau_u$  et  $\tau_l$  de la résonance de Fermi observée en spectrométrie Raman des mélange  $\text{CO}_2$ /éthanol par rapport au  $\text{CO}_2$  pur en fonction de la composition et de la pression

L'examen de cette figure montre que pour une composition et une température fixée, les valeurs des déplacements relatifs en fréquence  $\nu\tau_u$  et  $\nu\tau_l$  sont les mêmes aux incertitudes expérimentales près (que nous estimons voisines de  $1 \text{ cm}^{-1}$ ) et ne varient pas en fonction de la pression. L'écart  $\div$  (défini dans l'Annexe 1) entre les deux bandes de fréquence  $\tau_u$  et  $\tau_l$  reste par conséquent inchangé à température constante pour une composition de mélange donnée. En revanche, il est clair que la valeur de  $\nu\tau$  croit pour atteindre environ  $2.5 \text{ cm}^{-1}$  quand la fraction molaire d'éthanol varie de 0.08 à 0.40 (Figure 95). Le schéma de principe suivant illustre ces considérations.



Nous pouvons conclure de ces observations que l'interaction de l'éthanol avec le CO<sub>2</sub> perturbe à la fois le mode symétrique  $\tau_1$  et le mode de déformation  $\tau_2$  du CO<sub>2</sub>. Ce résultat est bien en accord avec une interaction de type donneur accepteur d'électrons où l'atome d'oxygène O de l'alcool interagit avec l'atome de carbone C du CO<sub>2</sub> comme nous l'avons discuté dans le second paragraphe de ce chapitre.

### 3.1.2. Etude de la région spectrale associée aux transitions vibrationnelles de la molécule d'éthanol

La Figure 96 représente l'allure générale du spectre du mélange CO<sub>2</sub>/éthanol dans la région associée aux transitions vibrationnelles de la liaison OH.

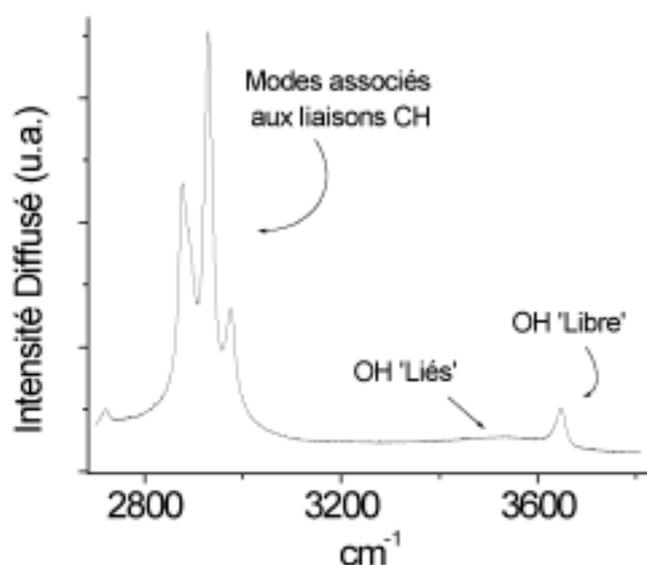


Figure 96 : Spectre Raman du mélange CO<sub>2</sub>/éthanol ( $x_{\text{éthanol}}=0.40$ ) à  $T=150^{\circ}\text{C}$  et  $P=35\text{ MPa}$  dans la région spectrale associée à la vibration de la liaison OH de l'éthanol

L'évolution des spectres Raman mesurés dans la région spectrale associée au mode de vibration de la liaison OH de l'éthanol est reportée en fonction de la composition du mélange pour les trois températures étudiées sur les Figure 97, Figure 98 et Figure 99. En spectrométrie Raman, l'intensité diffusée n'est pas une mesure absolue. Pour pouvoir comparer les spectres dans la région OH, nous les avons donc normalisé à l'aide des bandes associées aux modes de vibration CH de l'éthanol. Nous avons supposé qu'en première approximation, ces modes de vibration ne sont pas perturbés par la complexation et la pression.

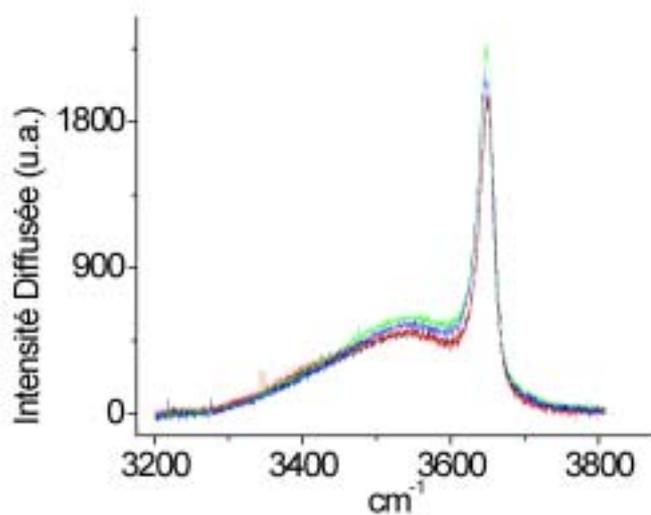


Figure 97 : Spectres Raman du mélange CO<sub>2</sub>/éthanol de composition 58/42 à T=150°C et 20 < P < 35 Mpa

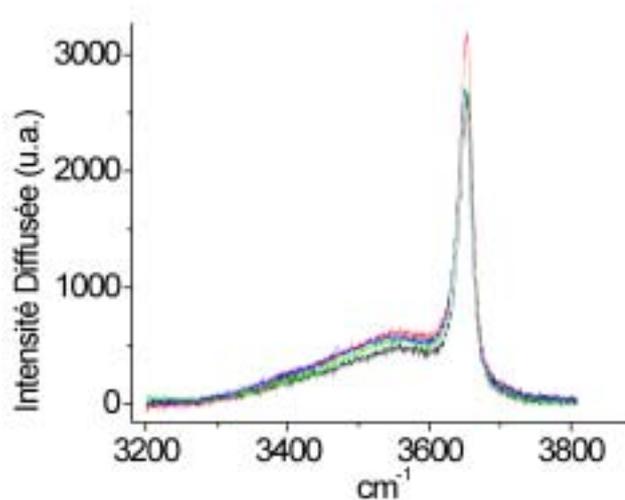


Figure 98 : Spectres Raman du mélange CO<sub>2</sub>/éthanol de composition 70/30 à T=150°C et 20 < P < 35 Mpa

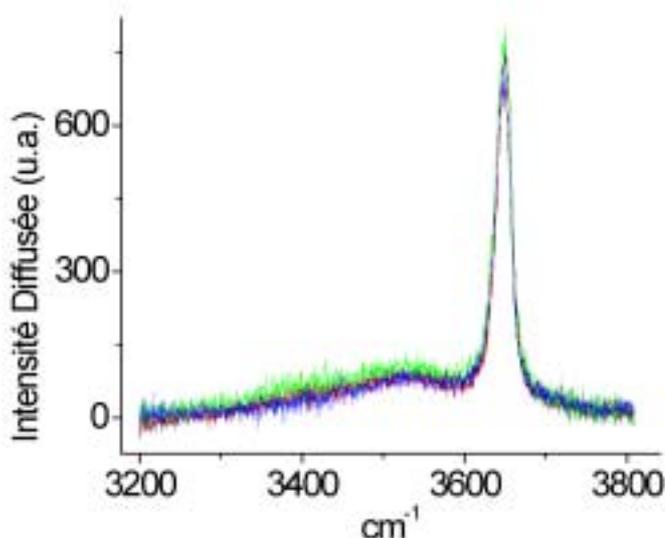


Figure 99 : Spectres Raman du mélange CO<sub>2</sub>/éthanol de composition 91/9 à T=60°C et  $20 < P < 35$  Mpa

Il apparaît clairement sur ces figures qu'à température constante et pour une composition du mélange donnée, l'accroissement de densité par élévation de pression n'a que peu d'influence sur l'allure des profils spectraux. On observe néanmoins une légère perturbation du profil dans la région située entre 3600 et 3800 cm<sup>-1</sup> associée à la vibration de la liaison OH 'libre' de l'éthanol. Pour mieux l'apprécier, nous avons reporté un agrandissement de cette zone spectrale sur les Figure 100, Figure 101 et Figure 102.

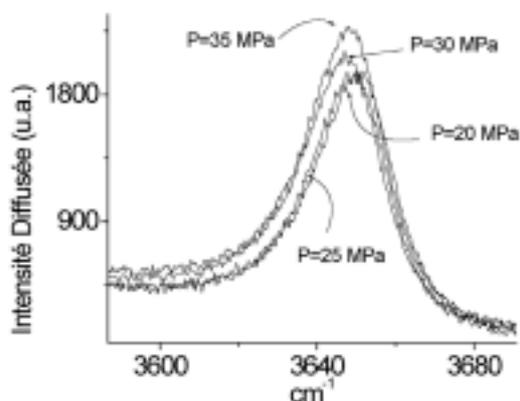


Figure 100 : Agrandissement de la région spectrale associée à la vibration de la liaison OH 'libre' pour une fraction molaire d'éthanol dans le mélange de  $x_{\text{éthanol}}=0.40$

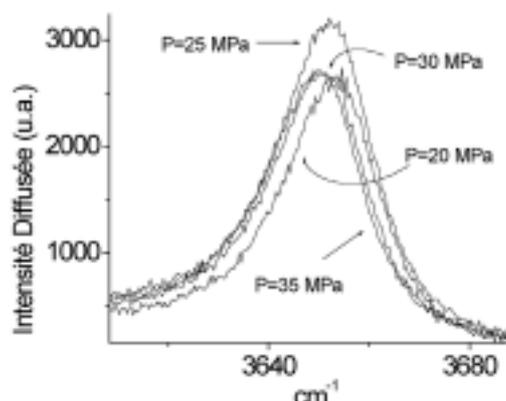


Figure 101 : Agrandissement de la région spectrale associée à la vibration de la liaison OH 'libre' pour une fraction molaire d'éthanol dans le mélange de  $x_{\text{éthanol}}=0.29$

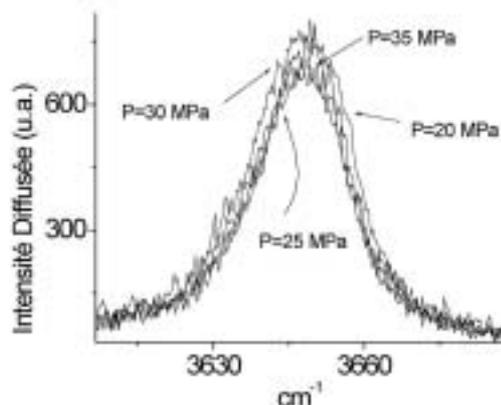


Figure 102 : Agrandissement de la région spectrale associée à la vibration de la liaison OH 'libre' pour une fraction molaire d'éthanol dans le mélange de  $x_{\text{éthanol}}=0.08$

De ces spectres, nous en avons déduits les déplacements en fréquence de la bande associée à la liaison OH 'libre' de l'éthanol en fonction de la pression et de la composition du mélange (Figure 103).

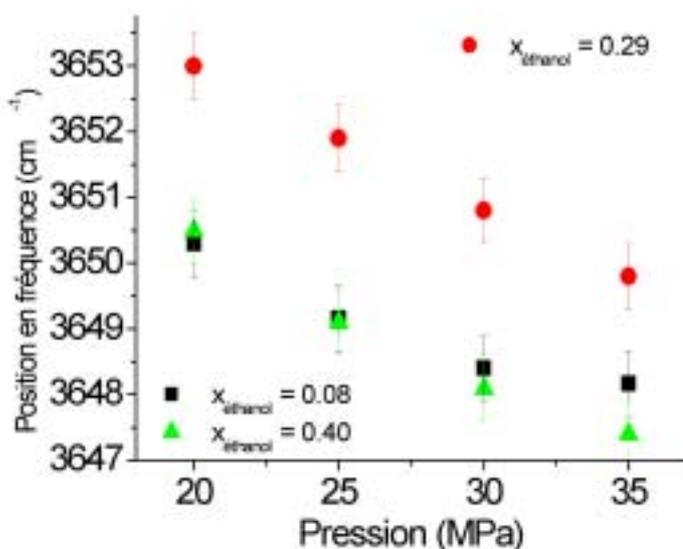


Figure 103 : Position en fréquence des bandes Raman associées aux modes de vibration de la liaison OH 'libre' pour les mélanges de fraction molaire d'éthanol  $x_{\text{éthanol}}=0.08$  (60°C), 0.29 (150°C) et 0.40 (150°C)

L'examen de cette figure montre que pour une composition de mélange donnée, la bande associée à la liaison OH 'libre' de l'éthanol est déplacée vers les basses fréquences lorsque la pression augmente. Ce résultat est cohérent avec les déplacements observés lors de l'étude de solutions d'éthanol très dilué dans le CO<sub>2</sub> présentés dans la partie 1 de ce chapitre.

Si l'on regarde maintenant l'évolution des positions en fréquence du centre de bande à pression et à température constante (150°C,  $x_{\text{éthanol}}=0.29$  et 0.40), il apparaît aussi un déplacement vers les basses fréquences du profil lorsque la concentration d'éthanol augmente dans le mélange. Pour expliquer cette tendance, considérons une molécule d'éthanol dans une cage de CO<sub>2</sub> (Figure 104). Lorsque la concentration d'éthanol augmente, des molécules d'éthanol vont peu à peu venir remplacer les molécules de CO<sub>2</sub>. Le champ moyen que perçoit

la molécule d'éthanol 'soluté' est donc modifiée par l'insertion de nouvelles molécules d'éthanol dans la cage de 'solvant'. L'interaction de type dipôle-dipôle dont l'intensité croît avec le nombre de molécules d'éthanol ajoutées entraîne ainsi un déplacement progressif de la bande associée à la liaison OH 'libre' de l'éthanol vers les basses fréquences. Il est bien entendu que l'interaction entre les molécules d'éthanol 'soluté' et 'solvant' ne peut être dans ce cas de type liaison hydrogène car ce phénomène entraînerait la formation d'un agrégat de type dimère ou trimère et par conséquent une modification de l'allure du spectre associé aux agrégats qui n'est pas observée ici.

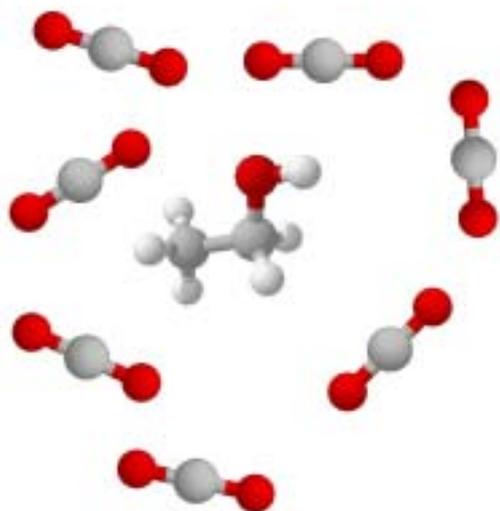


Figure 104 :

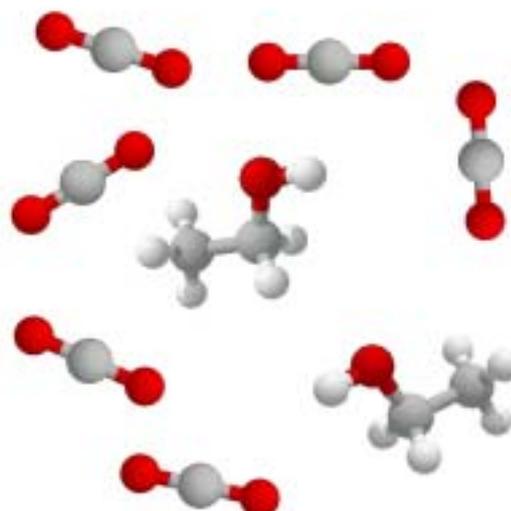


Figure 105 :

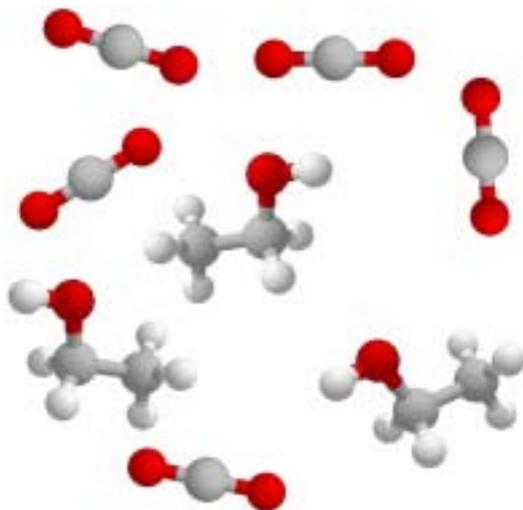


Figure 106 :

Représentation schématique d'une molécule d'éthanol diluée dans une cage de solvant composé de CO<sub>2</sub> et d'éthanol

Nous ne discuterons pas de l'intensité des bandes reportées sur les Figure 100, Figure 101 et Figure 102. Il est clair d'après ces figures que les variations d'intensité sont très faibles et restent dans la limite des erreurs expérimentales. Ce résultat montre aussi que le procédé de normalisation utilisé pour comparer les spectres est acceptable.

### À *Décomposition des spectres Raman*

Afin de caractériser l'état d'agrégation de l'éthanol dans les mélanges CO<sub>2</sub>/éthanol de composition variable, nous avons utilisé la méthodologie adoptée pour le traitement des spectres de l'éthanol pur (chapitre 4) basée sur la décomposition des profils Raman dans la

région spectrale associée à la liaison OH de l'éthanol. Rappelons que l'étude du fluide pur a permis de choisir le modèle mettant en jeu des monomères, des dimères linéaires et des trimères cycliques et linéaires pour rendre compte de l'état d'agrégation dans le domaine supercritique. Ce nouveau traitement nous a permis de déterminer les différents pourcentages de liaisons OH 'libres' et liées ainsi que les pourcentages de monomères, dimères et trimères qui sont reportés sur les Figure 107 et Figure 108.

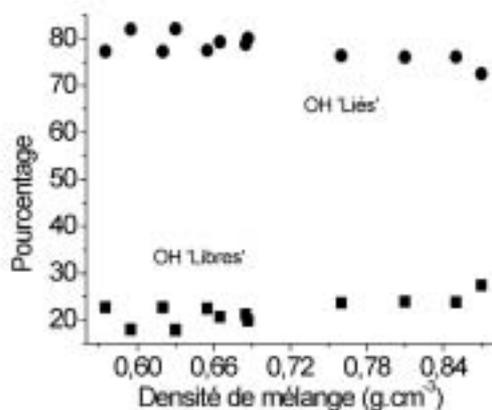


Figure 107 : Evolution du pourcentage de liaisons OH 'libres' et liées dans les mélanges de composition variable en fonction de la densité du mélange  $T=150^{\circ}\text{C}$  pour  $0.6 < \psi < 0.7$  ( $x_{\text{éthanol}}=0.4$  et  $0.29$ ) et  $T=60^{\circ}\text{C}$  pour  $0.75 < \psi < 0.9$  ( $x_{\text{éthanol}}=0.08$ )

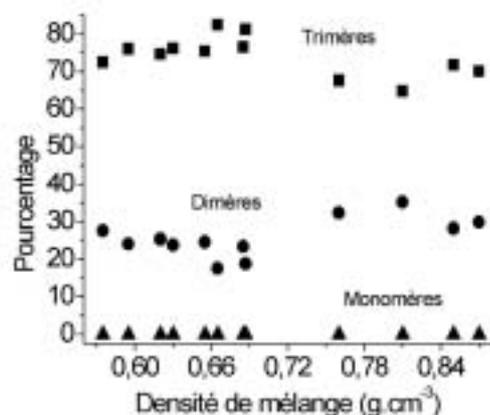


Figure 108 : Evolution du pourcentage des différentes espèces présentes dans les mélanges de composition variable en fonction de la densité du mélange  $T=150^{\circ}\text{C}$  pour  $0.6 < \psi < 0.7$  ( $x_{\text{éthanol}}=0.4$  et  $0.29$ ) et  $T=60^{\circ}\text{C}$  pour  $0.75 < \psi < 0.9$  ( $x_{\text{éthanol}}=0.08$ )

Les deux figures ci-dessus montrent que les pourcentages calculés de liaisons OH 'libres' et liées ainsi que les pourcentages de monomères, dimères et trimères ne dépendent pratiquement pas de la pression, de la température et de la composition du mélange. Il apparaît en effet dans chaque cas environ 80% de liaisons OH liées et une répartition des différentes espèces comportant environ 70% de trimères et 30% de dimères. La contribution des monomères est négligeable. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus pour l'éthanol supercritique (chapitre 4). Ainsi, pour des densités de mélange supérieures à  $0.6 \text{ g.cm}^{-3}$ , l'état d'agrégation de l'éthanol dans les mélanges  $\text{CO}_2$ /éthanol est le même que celui observé à  $250^{\circ}\text{C}$  pour l'éthanol supercritique. Il apparaît que l'organisation microscopique de l'éthanol pur dans les conditions supercritiques est retrouvée très sensiblement dans les mélanges  $\text{CO}_2$ /éthanol.

Ce résultat est d'une grande importance et justifie l'utilisation de tels mélanges du point de vue industriel. Ainsi, à plus basse température ( $150^{\circ}\text{C}$ ), le système  $\text{CO}_2$ /éthanol aurait des propriétés solvatantes comparables à celle de l'éthanol pur qui demande de travailler à  $250^{\circ}\text{C}$ . Le coût énergétique est donc sensiblement amélioré par l'utilisation des mélanges binaires. Nous soulignerons toutefois que les résultats que nous avons présentés ici, concernant les pourcentages d'agrégats, sont à prendre en considération avec une certaine prudence. En effet, dans cette étude, nous ne disposons pas des études complémentaires en spectroscopie infrarouge permettant de valider fermement ces résultats. Bien que modèle utilisé soit cohérent pour le fluide pur, il peut être discutable dans le contexte des mélanges et il conviendra de ne pas en oublier les hypothèses sous-jacentes.

## ***Bibliographie***

- (1) Fulton, J. L.; Yee, G. G.; Smith, R. D. *American Chemical Society* **1993**, 174.
- (2) Dobrowolski, J. C.; Jamroz, M. H. *J. Mol. Struct.* **1992**, 275, 211-219.
- (3) Jamroz, M. H.; Dobrowolski, J. C.; Bajdor, K.; Borowiak, M. A. *J. Mol. Struct.* **1995**, 349, 9-12.
- (4) Rey, S. Thèse de Doctorat, Bordeaux I, **1999**.
- (5) Ben-Amotz, D.; Lee, M. R.; Cho, S. Y.; List, D. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 8781.
- (6) Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.
- (7) Egorov, S. A.; Yethiraj, A.; Skinner, J. L. *Chem. Phys. Letters* **2000**, 317, 558-566.
- (8) Egorov, S. A.; Skinner, J. L. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 483-489.
- (9) Lu, J.; Han, B.; Yan, H. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1998**, 102, 695-700.
- (10) Lu, J.; Han, B.; Yan, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 3269-3276.
- (11) Wada, N.; Saito, M.; Kitada, D.; Smith, R. L.; Inomata, H.; Arai, K.; Saito, S. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 10918-10922.
- (12) Kanakubo, M.; Aizawa, T.; Kawakami, T.; Sato, O.; Ikushima, Y.; Hatakeda, K.; Saito, N. *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104, 2749-2758.
- (13) Tucker, S. C. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 391-418.
- (14) Boys, S. F.; Benardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, 19, 553.
- (15) Vargaftik, N. B. *Tables on the thermophysical properties of liquids and gases*; John Wiley, **1975**.



# *Conclusion*



Les études de fractionnement de polymères dans le domaine supercritique ont permis de mettre en évidence la capacité des mélanges supercritiques CO<sub>2</sub>/éthanol à solubiliser et à fractionner des polymères tels que le polystyrène ou le polyoxyde d'éthylène, en fonction de leurs compositions chimiques et leurs architectures. Ce procédé apparaît d'autant plus remarquable quand on sait que le mélange est constitué de deux non-solvant du polystyrène à pression et température ambiante et que le CO<sub>2</sub> seul est un 'mauvais' solvant dans le domaine supercritique.

L'objectif de ce travail a donc été de comprendre au niveau microscopique, l'organisation de ces milieux sur la base d'une étude de spectrométrie de vibration de ces mélanges supercritiques et ainsi caractériser l'influence du cosolvant sur le pouvoir solvant du fluide utilisé dans les procédés de fractionnement de polymère.

La méthodologie que nous avons abordé pour l'étude des mélanges CO<sub>2</sub>/éthanol dans le domaine supercritique a consisté à étudier tout d'abord les fluides purs CO<sub>2</sub> et éthanol, et le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol par la suite.

L'étude par spectrométrie Raman du CO<sub>2</sub> dans le domaine supercritique a été basée sur l'analyse des déplacements en fréquence des centres de bandes associées au mode normal de vibration symétrique  $\tau_1$  en fonction de la pression et de la température ( $28 < T < 150^\circ\text{C}$ ,  $0.1 < P < 400\text{MPa}$ ,  $0 < \rho < 1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). L'interprétation sur la base d'une approche analytique a permis de caractériser les principales interactions responsables des déplacements en fréquence et de la stabilisation de la paire de molécules CO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. Ainsi, nous avons montré que la contribution du terme de dispersion au potentiel d'interaction intermoléculaire est le mécanisme prédominant responsable du déplacement en fréquence. En outre, la stabilisation de la paire de molécules demande de prendre en compte aussi la contribution du mécanisme d'interaction quadrupole-quadrupole.

L'étude expérimentale et théorique de l'éthanol supercritique a permis de caractériser l'évolution de l'état d'agrégation de l'éthanol en fonction de la pression, à température constante ( $T_r=1.013$ ), et de discuter par conséquent de l'existence de la liaison hydrogène dans le domaine supercritique. La comparaison des profils mesurés en phase liquide, à pression et température ambiante, avec ceux mesurés dans le domaine supercritique à  $T=250^\circ\text{C}$  en spectroscopie infrarouge et Raman, a montré que le passage du liquide au fluide supercritique se traduit par la disparition du réseau de liaisons hydrogène observé en phase liquide. Toutefois, bien que les points thermodynamiques étudiés par spectroscopie Raman et infrarouge soient les mêmes, l'allure générale des profils expérimentaux obtenus dans le domaine supercritique s'est avérée être différente. L'évidente complémentarité de ces deux techniques spectroscopiques a ainsi montré qu'une simple analyse qualitative des profils expérimentaux amène à des conclusions différentes. La spectroscopie Raman s'avère en effet mieux adaptée à la détection de vibrateur OH libre alors que la spectroscopie infrarouge permet de mettre l'accent sur les espèces associées par liaison hydrogène. Nous avons, par conséquent, mené une étude quantitative des profils expérimentaux obtenus par chacune de ces spectroscopies sur la base de calculs *ab-initio* pour évaluer les valeurs des moments de transition des différentes espèces présentes dans le fluide. Ces analyses nous ont ainsi permis de modéliser l'état d'agrégation du fluide et de montrer que la prise en compte des monomères, des dimères linéaires et des trimères cycliques et linéaires permet de traiter de façon cohérente les spectres expérimentaux infrarouge et Raman. Les résultats obtenus montrent alors que pour des densités supérieures à la densité critique, le pourcentage de vibreurs OH 'libres' et celui des groupements OH engagés dans une liaison hydrogène sont

respectivement de l'ordre de 20 et 80% et que ces pourcentages sont quasiment indépendants de la densité. En revanche, le pourcentage de liaisons OH 'libres' croît lorsque la densité réduite diminue pour atteindre des valeurs notables voisines de 60% aux plus basses densités ( $\rho_r=0.3$ ). Une analyse plus approfondie montre que le pourcentage de trimères est pratiquement constant (60, 70%) sur un large domaine de densité alors que celui des monomères qui est pratiquement négligeable aux hautes densités ( $\rho_r>1$ ), s'accroît jusqu'à atteindre environ 40% aux faibles densités.

Nous avons par la suite caractérisé les interactions mises en jeu dans les mélanges CO<sub>2</sub>/éthanol de composition variable. L'étude du complexe CO<sub>2</sub>/éthanol par spectrométrie infrarouge a été réalisée sur des solutions d'éthanol très diluées ( $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = 6.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ) dans le CO<sub>2</sub> supercritique. L'analyse, sur la base d'un modèle analytique, des déplacements en fréquence du centre de bande du mode de vibration OH de l'éthanol en fonction de la pression et la température (T=40,80 et 120°C, 0.1<P<35 MPa) a permis ainsi de montrer que la contribution du terme de dispersion au potentiel d'interaction intermoléculaire est comme dans le cas du CO<sub>2</sub>, le mécanisme prédominant responsable du déplacement en fréquence. En revanche, la stabilisation du complexe demande cette fois de prendre en compte la contribution du mécanisme d'interaction quadrupole-quadrupole mais aussi celle du mécanisme d'interaction quadrupole-dipole. Cet ensemble de résultats a permis d'étayer l'hypothèse émise dans la littérature concernant l'existence d'une interaction de type donneur-accepteur d'électrons entre le CO<sub>2</sub> et l'éthanol où l'atome d'oxygène O de l'alcool interagit avec l'atome de carbone C du CO<sub>2</sub>.

Ces résultats expérimentaux ont été renforcés par une étude du complexe CO<sub>2</sub>/éthanol par calcul *ab-initio* qui a permis de caractériser le complexe CO<sub>2</sub>/éthanol (géométrie, stabilisation énergétique et activité infrarouge et Raman des vibrations).

Enfin, l'étude par spectrométrie Raman des bandes situées dans les zones de la résonance de Fermi du CO<sub>2</sub> et de la liaison OH de l'éthanol, des mélanges plus concentrés en éthanol ( $x_{\text{éthanol}}=0.08, 0.29 \text{ et } 0.40$ ) menée sur la base des travaux réalisés sur l'alcool pur, nous a permis de montrer que l'organisation microscopique de l'éthanol pur dans les conditions supercritiques et pour des densités supérieures à la densité critique, est retrouvée très sensiblement dans les mélanges CO<sub>2</sub>/éthanol de composition variable. Le système CO<sub>2</sub>/éthanol supercritique apparaît avoir les propriétés solvatantes comparables à celle de l'éthanol pur à 250°C.

***En conclusion, nos travaux en spectrométrie de vibration permettent de montrer que l'organisation microscopique des mélanges CO<sub>2</sub>/éthanol supercritiques à 150°C est proche de celle de l'éthanol pur supercritique à 250°C, ce qui se traduit par des propriétés solvatantes comparables à l'échelle macroscopique. Ainsi, ce mélange qui offre l'avantage de permettre une solvatisation sélective mise à profit dans le fractionnement de polymères allié à l'utilisation de conditions de températures moins contraignantes du point de vue industriel, mérite bien sa dénomination de solvant universel.***

# *Annexes*



# Annexe 1

## La Résonance de Fermi

La résonance de Fermi<sup>1</sup> est très courante dans les molécules complexes. La théorie pour l'interprétation des intensités Raman des doublets de Fermi a été donnée par le travail de Placzek<sup>2</sup>. Rappelons que ce phénomène apparaît lorsque deux modes vibrationnels de *même symétrie* caractérisés respectivement par les fonctions d'onde  $\Phi_a^0$  et  $\Phi_b^0$  et les fréquences  $T_a$  et  $T_b$ , sont couplés par un terme anharmonique auquel est associé un hamiltonien  $H^1$  dans la fonction potentiel intramoléculaire. Les niveaux d'énergie de chaque vibration sont perturbés et les bandes Raman et infrarouge, sont alors observées à des fréquences  $\bar{\omega}_a$  et  $\bar{\omega}_b$  différentes de celles en l'absence de perturbation. L'écart des fréquences  $\bar{\omega} = |\bar{\omega}_a - \bar{\omega}_b|$  dépend des paramètres de résonance de Fermi  $W = |\langle \Phi_a^0 | H^1 | \Phi_b^0 \rangle|$  et de  $\bar{\omega} = |T_a - T_b|$  selon la relation,  $\bar{\omega}^2 = (\bar{\omega}^0)^2 + 2W^2$

Les fonctions d'onde perturbées sont exprimées comme une combinaison linéaire des fonctions d'onde harmoniques des vibrations en l'absence de perturbation<sup>3</sup>:

$$\begin{aligned} \Phi_a &| s\Phi_a^0 + 4t\Phi_b^0 \\ \Phi_b &| t\Phi_a^0 + 2s\Phi_b^0 \end{aligned}$$

avec  $s^2 = \frac{(\div 2 \div^0)}{2\div}$  et  $t^2 = \frac{(\div 4 \div^0)}{2\div}$  où  $t$  peut être négatif si  $W > 0$ .

Habituellement, la résonance de Fermi a lieu entre une transition fondamentale et une harmonique ou une combinaison. Le couplage des deux niveaux augmente lorsque la différence d'énergie entre les niveaux  $\div^0$  devient faible. Ce couplage entraîne un transfert d'énergie d'un mode au détriment de l'autre caractérisé par la valeur du rapport  $R = \frac{I_a}{I_b}$  des intensités du doublet qui s'écrit :

$$R = \frac{\left[ \sqrt{\div 2 \div^0} \sqrt{R^0} + 4 \sqrt{\div 4 \div^0} \right]^2}{\left[ \sqrt{\div 2 \div^0} + 2 \sqrt{\div 4 \div^0} \sqrt{R^0} \right]^2}$$

où  $R^0 = \frac{I_a^0}{I_b^0}$  est le rapport hypothétique des intensités des oscillateurs non perturbés.

Soulignons que la connaissance de  $R$  et  $\div$  permet d'obtenir la constante de force anharmonique du couplage des vibreurs qui vaut :

$$f_{122} = \frac{\div \sqrt{2R}}{R + 1}$$

### Théorie<sup>4</sup>

Le section efficace différentielle associée à une transition Raman entre des niveaux  $i$  et  $j$  est définie par :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{i \rightarrow j}^{M(UV)N\beta} = \frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{i \rightarrow j}^{M(UV)N\beta} \frac{1}{\tau_0} \frac{1}{4\tau_{ij}} \left| \langle i | \zeta_{UV} | j \rangle \right|^2 Q_{vib}^{41}(T) \exp\left(4 \frac{E_i}{kT}\right) \quad \text{Eq. 1}$$

où  $[M(UV)N]$  caractérise la géométrie de diffusion de l'appareillage dans le référentiel du laboratoire,  $\langle i | \zeta_{UV} | j \rangle$  est un élément de matrice du tenseur de polarisabilité moléculaire exprimé dans le référentiel du laboratoire où  $|i\rangle$  et  $|j\rangle$  sont les fonctions d'onde vibrationnelles associées respectivement aux niveaux  $i$  et  $j$  et  $Q_{vib}(T)$  est la fonction de partition vibrationnelle de la molécule à la température  $T$ .

Dans cette équation,  $|i\rangle$  et  $|j\rangle$  sont obtenus par application de la théorie des perturbations appliquées à des niveaux dégénérés. L'Hamiltonien vibrationnel utilisé dans ces calculs sous sa forme générale est :

$$\frac{\hat{H}}{hc} \approx \frac{1}{2} \sum_{s\omega} w_s \left( \frac{p_{s\omega}^2}{2^2} + q_{s\omega}^2 \right) + \sum_{s\omega, s'\omega', s''\omega''} k_{ss's''} q_{s\omega} q_{s'\omega'} q_{s''\omega''} + \dots$$

Si on le particularise à deux oscillateurs harmoniques non dégénérés dont les coordonnées normales sont respectivement  $q_1$  et  $q_2$  et dont les fréquences non perturbées sont  $T_a$  et  $T_b$  avec  $T_a - 2T_b$  couplés par un Hamiltonien mettant en jeu la constante de force anharmonique  $k_{122}$ , l'Hamiltonien précédent s'écrit :

$$\frac{\hat{H}}{hc} \approx \frac{1}{2} \left( \omega_1 \left( \frac{p_1^2}{2^2} + q_1^2 \right) + \omega_2 \left( \frac{p_2^2}{2^2} + q_2^2 \right) \right) + k_{122} q_1 q_2^2 + \frac{\hat{H}_0(S)}{hc} + \frac{\hat{H}'(\div', k_{122})}{hc}$$

où  $\hat{H}_0$  est l'Hamiltonien du système non perturbé et  $\hat{H}'$  celui de la perturbation. Dans cette expression,  $\div' \approx \omega_1 + 2\omega_2$  et  $S \approx \omega_1 - 2\omega_2$

En utilisant la base des fonctions d'onde harmoniques non perturbées  $|m\rangle \in \sum |v_1(m), v_2(m)\rangle \in$  les fonctions d'onde de  $\hat{H}$  sont de la forme :

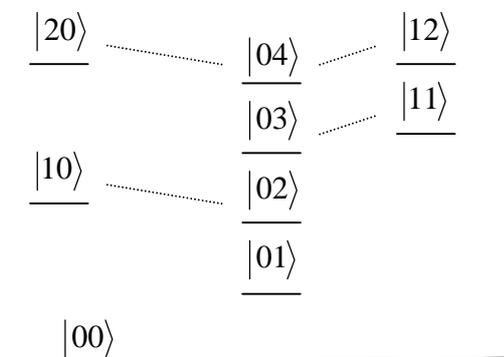
$$|i\rangle \approx \sum_m C_m(i) |m\rangle$$

où les coefficients  $C_m(i)$  sont obtenus par la résolution du système d'équations

$$\sum_m \left( \frac{\langle i | \hat{H}' | m \rangle}{hc} - 4 E' \nu_{km} \right) C_m(i) = 0 \text{ et les valeurs de } E' \text{ sont tirées de l'équation séculaire}$$

$$\left| \frac{\langle i | \hat{H}' | m \rangle}{hc} - 4 E' \nu_{km} \right| = 0$$

Le problème se simplifie en utilisant dans l'expression précédente les niveaux qui interagissent le plus et qui sont les niveaux  $|10\rangle, |02\rangle, |11\rangle, |03\rangle$  et  $|20\rangle, |12\rangle, |04\rangle$  montrés sur le diagramme suivant :



Cette approximation est justifiée si les constantes de force cubique autre que  $k_{122}$  sont négligeables, c'est à dire lorsque l'interaction entre les niveaux non voisins peut être ignorée.

Selon l'équation 1, la section différentielle efficace de la bande Raman associée à la transition fondamentale du doublet de Fermi et de ses premières bandes chaudes sont respectivement gouvernées par les moments de transition  $\langle 0|\zeta|2u\rangle$ ,  $\langle 0|\zeta|2l\rangle$  et  $\langle 1|\zeta|3u\rangle$ ,  $\langle 1|\zeta|3l\rangle$  ou 2u et 2l correspondent aux niveaux supérieur et inférieur du doublet fondamentale de Fermi et 3u et 3l ceux de la première bande chaude.

En faisant un développement en série de la polarisabilité en fonction de la coordonnée normale de vibration,

$$\zeta = \zeta_0 + 2\zeta_1'q_1 + 2\zeta_2'q_2 + \frac{1}{2}\zeta_{11}''q_1^2 + \frac{1}{2}\zeta_{22}''q_2^2 + 2\zeta_{22}''q_1q_2 + \dots$$

les moments de transition sont alors donné par :

$$\begin{aligned} \langle 0|\zeta|2u\rangle &= \frac{1}{2} \left\{ \zeta_1' \sqrt{12} t_1 \partial + \frac{1}{2} \zeta_{22}'' \sqrt{14} t_1 \right\} \\ \langle 0|\zeta|2l\rangle &= \frac{1}{2} \left\{ \zeta_1' \sqrt{14} t_1 + 4 \frac{1}{2} \zeta_{22}'' \sqrt{12} t_1 \right\} \\ \langle 0|\zeta|3u\rangle &= \frac{1}{2} \left\{ \zeta_1' \sqrt{12} t_2 \partial + \sqrt{\frac{3}{2}} \zeta_{22}'' \sqrt{14} t_2 \right\} \\ \langle 0|\zeta|3l\rangle &= \frac{1}{2} \left\{ \zeta_1' \sqrt{14} t_2 + 4 \sqrt{\frac{3}{2}} \zeta_{22}'' \sqrt{12} t_2 \right\} \end{aligned}$$

où les signes  $\partial$  sont respectivement utilisés lorsque  $k_{122} > 0$  et  $k_{122} < 0$  et les valeurs de  $t_1$  et  $t_2$  sont donnés dans le Tableau 17.

Fonction d'onde	Valeur propre
$ 0\rangle   00\rangle$	$/3S^2 + 0/8$
$ 1\rangle   01\rangle$	$/5S^4 + 0/8$
$ 2u\rangle   2^{4/2} \Psi_{\sqrt{12} t_1}   10\rangle \partial \sqrt{14} t_1   02\rangle \beta$	$/7S^2 + 2 \cdot 4  X_1  0/8$
$ 2l\rangle   2^{4/2} \Psi_{\sqrt{14} t_1}   10\rangle + 4 \sqrt{12} t_1   02\rangle \beta$	$/7S^2 + 4 \cdot 4  X_1  0/8$
$ 3u\rangle   2^{4/2} \Psi_{\sqrt{12} t_2}   11\rangle \partial \sqrt{14} t_2   03\rangle \beta$	$/9S^4 + 2 \cdot 4  X_2  0/8$
$ 3l\rangle   2^{4/2} \Psi_{\sqrt{14} t_2}   11\rangle + 4 \sqrt{12} t_2   03\rangle \beta$	$/9S^4 + 4 \cdot 4  X_2  0/8$

**Tableau 17 : Fonctions d'onde et valeurs propres des niveaux vibrationnels associés à la résonance de Fermi entre les modes  $\tau_1$  et  $2\tau_2$  et les modes  $3\tau_2$  et  $\tau_1 + \tau_2$  en fonction de l'éclatement  $|X_i|$  observé et la constante de force cubique  $k_{122}$ .  $t_1 = \partial \Psi_{4/k_{122}} / X_1 \theta \beta^2$ ,  $t_2 = \partial \Psi_{4/3/k_{122}} / X_2 \theta \beta^2$  avec  $t_i > 0$  pour**

$\div | \varpi_1 \ 4 \ 2\varpi_2 \rangle \ 0$  et  $t_i < 0$  pour  $\div \{ 0, X_1 | / \div^2 \ 2 \ k_{122}^2 \ 0^{1/2}, X_2 | / \div^2 \ 2 \ 3k_{122}^2 \ 0^{1/2}$  et  $S | \varpi_1 \ 2 \ 2\varpi_2$ .  
Le jeu de fonction de base est  $|v_1, v_2\rangle$

Il est bon de noter que lorsque  $k_{122}$  tend vers 0, alors  $t_1$  tend vers  $\partial 1$  selon le signe de  $\div | \varpi_1 \ 4 \ 2\varpi_2 \rangle$ . Pour  $t_1$  tendant vers  $+1$  ( $\div \} 0$ ), la bande de plus haute fréquence peut alors être identifiée avec le mode fondamental, alors que la bande de basse fréquence est l'harmonique. Pour  $t_1$  tendant vers  $-1$  ( $\div \{ 0$ ), l'assignation est inversé.

On peut aussi remarquer que comme la valeur de  $\zeta_{22}''$  est en général inférieur d'un ordre de grandeur que à celle de  $\zeta_1'$ , les deux bandes du doublet de Fermi ont presque la même intensité lorsque  $t_1$  tend vers 0. Néanmoins, si  $|t_1|$  tend vers 1, l'intensité du mode de vibration fondamental est très supérieure (deux ordres de grandeurs) à celle de l'harmonique.

## Bibliographie

- (1) Schindler, W.; Zerda, T. W.; Jonas, J. J. *Chem. Phys.* **1984**, *81*, 4306.
- (2) Placzek, G. *Handbuch der Radiologie*: Leipzig, **1934**,
- (3) Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure*: Princeton New Jersey, **1945**,
- (4) Montero, S. J. *Chem. Phys.* **1983**, *19*, 4091.



# Annexe 2

## Règles de sélection vibrationnelle<sup>1</sup>

En spectroscopie infrarouge, la transition d'un état vibrationnel initial caractérisé par une fonction d'onde  $\Phi_v$ , à un état final de fonction d'onde  $\Phi_{v'}$ , est permise si le moment dipolaire de transition est différent de 0, c'est-à-dire si :

$$\left| \int \Phi_{v'}^* \left( \frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_{q_0} \Phi_v d\tau \right| \neq 0$$

où  $q$  est la coordonnée normale du mode de vibration impliqué dans la transition et  $\left( \frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_{q_0}$  est la dérivée du moment dipolaire par rapport à cette coordonnée normale prise à la position d'équilibre vibrationnelle de la molécule.

Pour une molécule linéaire de symétrie  $D_{\infty h}$  comme le  $\text{CO}_2$ , les règles de sélection sont les suivantes :

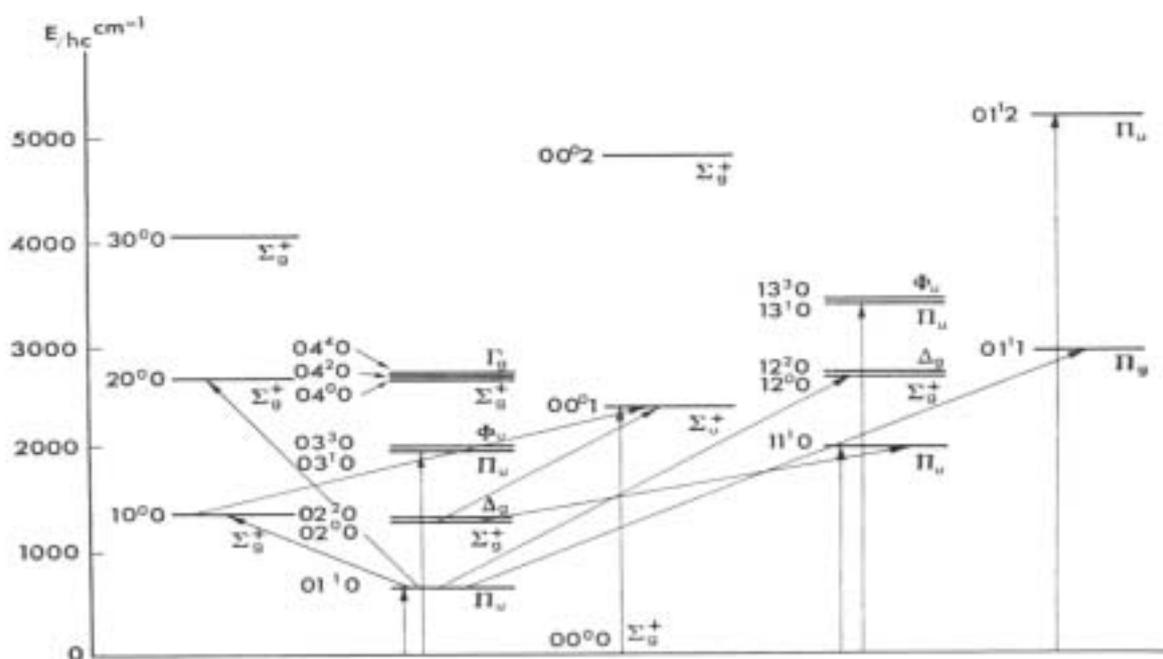
Si on considère la composante  $\mu_z$  du moment dipolaire  $\sigma$  d'une molécule linéaire, la transition entre deux niveaux vibrationnels est possible si  $\Delta l \neq 0$ . C'est le cas des transitions  $O \leftarrow O$ ,  $M \leftarrow M$ , etc ... qui donnent lieu à des bandes dites parallèles. Pour le groupe ponctuel du  $\text{CO}_2$  ( $D_{\infty h}$ ), les transitions vibrationnelles possibles entre niveaux non dégénérés

$(l | 0 \Downarrow l' | 0)$  sont :  $O_g^2 \Leftarrow O_u^2$  et  $O_g^4 \Leftarrow O_u^4$ . Dans ce cas, les règles de sélection vibrationnelles sont  $(g \Leftarrow u)^v$

Si les niveaux de vibration sont dégénérés, les règles de sélection  $(\pm l | 0$  et  $(g \Leftarrow u)^v$ ) sont toujours valables mais on y ajoute les transitions  $M_u \Leftarrow M_g$ ,  $\div_g \Leftarrow \div_u$ , etc ...

Si on considère l'ensemble des composantes  $(\mu_x, \mu_y)$ , les règles de sélection sont  $\pm l | \partial 1$  et  $(g \Leftarrow u)^v$ . Les transitions possibles sont alors :  $O_g^2 \Leftarrow M_u$ ,  $O_u^2 \Leftarrow M_g$ ,  $O_g^4 \Leftarrow M_u$ ,  $O_u^4 \Leftarrow M_g$ , .... Toutes ces transitions donnent lieu à des bandes dites perpendiculaires.

Le diagramme énergétique des niveaux du CO<sub>2</sub> avec leur type de symétrie est de la forme :



ou seules certaines transitions possibles entre niveaux qui appartiennent au types  $O_u^2$  et  $M_u$  sont représentées.

## Bibliographie

- (1) Barchewitz, P. *Spectroscopie Atomique et Moléculaire*; Masson et Cie, **1971**,

# Annexe 3

## Calcul des déplacements en fréquence

### *Théorie 1,2*

Le déplacement en fréquence  $\langle \nu \rangle - \nu_0$  d'une transition vibrationnelle fondamentale ( $v=0$  à  $v=1$ ) d'un soluté sous l'effet des molécules d'un solvant peut être exprimé au premier ordre à partir de la théorie des perturbations stationnaires de la mécanique quantique en calculant les niveaux d'énergie d'un vibreur anharmonique soumis au potentiel d'interaction intermoléculaire  $U$ .

$$2\langle \nu \rangle - \nu_0 = \langle \Psi_{\Phi_1} | U | \Phi_1 \rangle - 4 \langle \Phi_0 | U | \Phi_0 \rangle$$

où  $\Phi_1$  et  $\Phi_0$  sont les fonctions d'onde associées aux modes normaux de vibration et  $\langle \rangle$  représente la moyenne statistique sur toutes les configurations du solvant.

En utilisant un développement du potentiel d'interaction soluté-solvant,  $U$ , en fonction de la coordonnée normale  $Q=r-r_0$  du soluté,

$$U(Q, \mathbf{r}) = U_0(Q) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 U(Q, \mathbf{r})}{\partial Q^2} \right|_{Q=0} Q^2 + \frac{1}{6} \left. \frac{\partial^3 U(Q, \mathbf{r})}{\partial Q^3} \right|_{Q=0} Q^3 + \dots$$

où  $\mathbf{r}$  représente les coordonnées du solvant,

l'expression du déplacement en fréquence devient :

$$2\langle \div \omega \rangle = \left\langle \frac{\partial U}{\partial Q} \right\rangle_{Q=0} \Psi_{\Phi_1|Q|\Phi_1} + 4 \langle \Phi_0|Q|\Phi_0 \rangle \beta \frac{1}{2} \left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial Q^2} \right\rangle_{Q=0} \Psi_{\Phi_1|Q^2|\Phi_1} + 4 \langle \Phi_0|Q^2|\Phi_0 \rangle \beta$$

en tenant compte que  $\langle \Phi_i|U_0|\Phi_i \rangle = U_0 \langle \Phi_i|\Phi_i \rangle = U_0$

En définissant de manière générale, les différences des éléments de matrice  $Q_{10} = \sum \langle \Phi_1|Q|\Phi_1 \rangle - 4 \langle \Phi_0|Q|\Phi_0 \rangle$  et  $Q_{10}^{(2)} = \sum \langle \Phi_1|Q^2|\Phi_1 \rangle - 4 \langle \Phi_0|Q^2|\Phi_0 \rangle$  qui sont indépendants des coordonnées du solvant, le déplacement en fréquence s'écrit donc :

$$2\langle \div \omega \rangle = Q_{10} \left\langle \frac{\partial U(Q, r)}{\partial Q} \right\rangle_{Q=0} + 2 \frac{1}{2} Q_{10}^{(2)} \left\langle \frac{\partial^2 U(Q, r)}{\partial Q^2} \right\rangle_{Q=0} \quad \text{eq. 1}$$

Dans le cas d'un oscillateur faiblement anharmonique, la mécanique quantique permet d'explicitier les valeurs de  $Q_{10}$  et  $Q_{10}^{(2)}$  et amène aux résultats suivants :

$$Q_{10} = 4 \frac{3}{2} \frac{g}{f^2} \quad \text{et} \quad Q_{10}^{(2)} = \frac{1}{f}$$

où  $f$  et  $g$  sont les constantes de force harmonique et anharmonique du vibreur considéré.

Les effets des forces d'un solvant sur la fréquence de vibration d'un soluté peuvent être décrits en décomposant le déplacement en fréquence en contributions répulsives et attractives:

$$\div \omega = \div \omega_R + 2 \div \omega_A$$

où  $\div \omega_R$  représente la variation en fréquence due aux forces répulsives entre le soluté et les molécules de solvant et  $\div \omega_A$ , la variation en fréquence due aux forces attractives.

A partir de cette dernière équation, plusieurs théories ont été développées afin de calculer la contribution répulsive du déplacement en fréquence. L'essentiel des travaux de recherche récent est d'ailleurs relatif à cette contribution et le calcul de la partie attractive est de manière générale soit issue des travaux de Buckingham<sup>1,2</sup>, soit empiriquement déduite des données expérimentales par soustraction de la contribution répulsive calculée.

### 1. Le déplacement en fréquence répulsif

La contribution répulsive au déplacement en fréquence  $\div \omega_R$  associée au mode de vibration du soluté très dilué dans un solvant de forme sphérique peut être évaluée à partir de plusieurs modèles basés sur différentes représentations du soluté.

Dans un premier modèle, Ben Amotz et al<sup>3-6</sup> décrivent le mode de vibration du soluté (molécules diatomiques ou polyatomiques dont les modes de vibrations sont considérés

comme découplés) comme celui d'une molécule diatomique (Figure 109) diluée dans un solvant de sphères dures.

Sur la base des ces travaux, Devendorf<sup>7</sup> modifie dans un second temps ce modèle en considérant cette fois-ci le soluté, non plus comme une molécule diatomique, mais comme une sphère vibrante (Figure 110). Cette modification permet ainsi d'estimer les fréquences de vibration de molécules simples telles que le CO<sub>2</sub> mais dont les modes étudiés ne peuvent être considérés comme de simples vibreurs diatomiques.

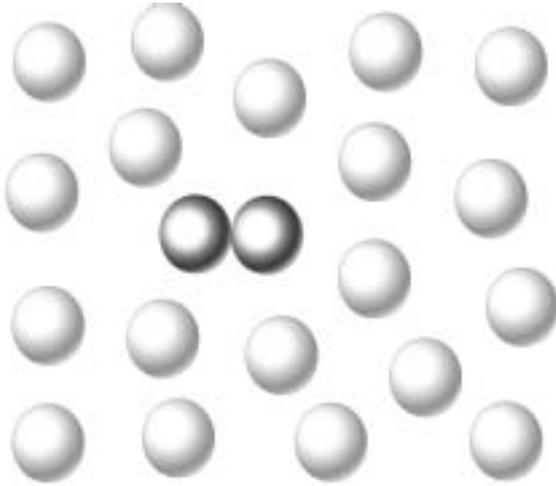


Figure 109 : Représentation schématique du modèle de soluté diatomique dilué dans un solvant de forme sphérique

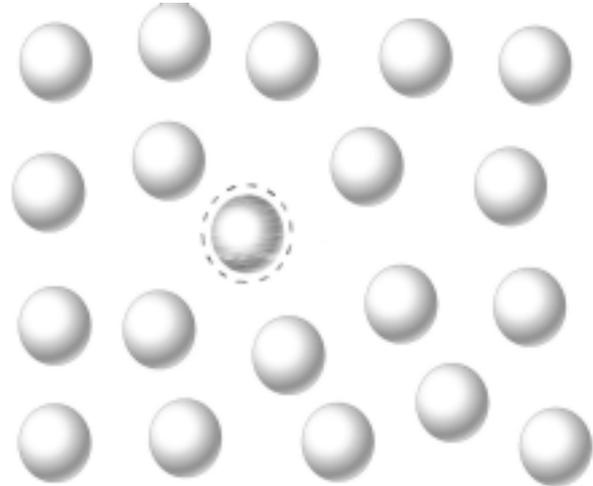


Figure 110 : Représentation schématique du modèle de soluté représenté par une sphère vibrante dilué dans un solvant de forme sphérique

Pour chaque modèle, l'évaluation de la contribution répulsive au déplacement en fréquence repose sur l'évaluation des termes

$$F_R \left| \left\langle \frac{\partial U_{Rep}/Q, r^7}{\partial Q} \right\rangle_{Q_0} \right| \text{ et } G_R \left| \left\langle \frac{\partial^2 U_{Rep}/Q, r^7}{\partial Q^2} \right\rangle_{Q_0} \right|$$

où  $U_{Rep}/Q, r^7$  représente la partie répulsive du potentiel d'interaction soluté-solvant qui varie avec la coordonnée normale  $Q$  du soluté considéré et pour des configurations fixes du solvant  $r^7$

### 1.1. Le modèle du fluide de sphère dure perturbé selon Ben-Amotz et al<sup>3-6</sup>

Ben-Amotz et al considère le soluté comme une molécule diatomique définie par les paramètres  $\omega_1$  et  $\omega_2$  représentant les diamètres des deux cavités et  $r_{12}$  la coordonnée normale étudiée (Figure 111). Le solvant est défini par des sphères dures de diamètre  $\omega_s$  et une densité  $\psi$ .

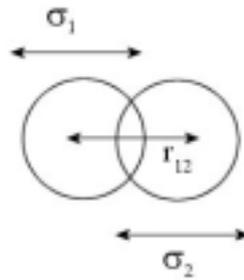


Figure 111 : Représentation schématique de la molécule diatomique selon Ben-Amotz

Dans ce cas, le travail réversible nécessaire pour amener deux sphères situées à l'infini dans le solvant à la distance  $r_{12}$  pour former une molécule diatomique est défini par :

$$U^{Rep}/r_{12}, r_{12} \left| 4kT \ln y_{HS}^{12}/r_{12} \right|_0$$

où  $y_{HS}^{12}(r_{12})$  est la fonction de distribution radiale de deux sphères en interaction avec le solvant.

On peut souligner que  $U^{Rep}$  est équivalent au potentiel chimique d'excès relatif à un gaz idéal à la même pression et à la même température.

La contribution de la partie répulsive du potentiel de champ moyen exercée par le solvant sur le soluté peut s'écrire sous la forme suivante<sup>4</sup> :

$$4 \frac{U^{Rep}/r_{12}, r_{12} \left| A_{12} + 2 B_{12} r_{12} + 2 C_{12} r_{12}^3 + 2 D_{12} \frac{1}{r_{12}} \right|}{kT}$$

où les paramètres  $A_{12}$ ,  $B_{12}$ ,  $C_{12}$  et  $D_{12}$  sont déterminés par l'équation d'état du système du fluide de sphère dure correspondant<sup>3</sup>.

Ainsi,

$$F_R \left| \left\langle \frac{U^{Rep}}{\epsilon r_{12}} \right\rangle_{r_0} \right| 4kT \frac{\epsilon}{\epsilon r_{12}} \ln y_{HS}^{12}/r_{12} \left|_0 \text{ et } G_R \left| \left\langle \frac{\epsilon^2 U^{Rep}}{\epsilon r_{12}^2} \right\rangle_{r_0} \right| 4 \frac{kT}{2} \frac{\epsilon^2}{\epsilon r_{12}^2} \ln y_{HS}^{12}/r_{12} \left|_0$$

où  $F_R$  représente dans ce cas la force répulsive moyenne exercée par le solvant le long de la liaison du soluté.

### 1.2. Le modèle de la sphère vibrante par Devendorf

Ce modèle a la particularité de considérer la molécule soluté comme une sphère vibrante dans un fluide de sphères dures. Le mode de vibration étudié est donc modélisé par la vibration du diamètre de la sphère.

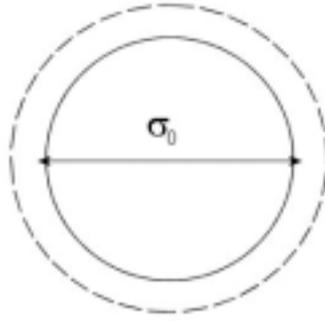


Figure 112 : Représentation schématique du soluté selon Devendorf

Dans ce cas, la contribution répulsive au potentiel d'interaction soluté-solvant est définie par

$$U^{Rep}/r_{12} \left| \frac{\omega_0}{\omega_s} \right| 4kT \ln y_{HS}^{\omega_0}/r_{12} \left| \frac{\omega_0}{\omega_s} \right|$$

$$\text{où } 4 \frac{\ln y_{HS}^{\omega_0}/\omega_0}{kT} \left| \frac{2\xi d^3}{(14\xi)^3} \right| \frac{3\xi d^3}{(14\xi)^2} \left| \frac{3\xi d(12d^4 d^2)}{(14\xi)} \right| \left| \frac{3d^2 + 4d^3 + 4}{1} \right| \ln(14\xi)$$

$$\text{avec } d \left| \frac{\omega_0}{\omega_s} \right| \text{ et } \xi \left| \frac{\phi}{6} \psi \omega_s^3 \right|$$

On notera que les expressions de Devendorf et de Ben-Amotz sont reliées par la relation :

$$\ln y_{HS}^{\omega_0}/\omega_i \left| \ln y_{HS}^{12}/r_{12} \right| \left\{ a_{12} \right| \left. \right|$$

où  $a_{12} \left| \frac{\omega_1 + 4\omega_2}{2} \right|$  et  $\omega_i$  est le diamètre de la plus petite des sphères considérée précédemment.

Ainsi,

$$F_R \left| \left\langle \frac{\mathbb{R} \mathbb{E} U_{Rep}}{\mathbb{C} \mathbb{T} \mathbb{M} \mathbb{E} Q} \right\rangle_{Q|0} \right| \left| 4kT \frac{\mathbb{R} \mathbb{E}}{\mathbb{C} \mathbb{T} \mathbb{M} \mathbb{E} \omega} \ln y_{HS}^{\omega}(\omega) \right| \left| \frac{\mathbb{R} \mathbb{E} \omega}{\mathbb{C} \mathbb{T} \mathbb{M} \mathbb{E} Q} \right|_{\omega_0}$$

et

$$G_R \left| \left\langle \frac{\mathbb{R} \mathbb{E}^2 U_{Rep}}{\mathbb{C} \mathbb{T} \mathbb{M} \mathbb{E} Q^2} \right\rangle_{Q|0} \right| \left| \frac{\mathbb{E}}{\mathbb{E} Q} \left( 4kT \frac{\mathbb{R} \mathbb{E}}{\mathbb{C} \mathbb{T} \mathbb{M} \mathbb{E} \omega} \ln y_{HS}^{\omega}(\omega) \right) \right| \left| \frac{\mathbb{R} \mathbb{E} \omega}{\mathbb{C} \mathbb{T} \mathbb{M} \mathbb{E} Q} \right|_{\omega_0}$$

Si on définit les constantes  $C_1$  et  $C_2$  basées sur des considérations géométriques c'est-à-dire sur le changement de volume associé à la vibration de la coordonnée normale  $Q$  :

$$C_1 \left| \left( \frac{\mathbb{R} \mathbb{E} \omega_0}{\mathbb{C} \mathbb{T} \mathbb{M} \mathbb{E} V^x} \right) \left( \frac{\mathbb{R} \mathbb{E} V^x}{\mathbb{C} \mathbb{T} \mathbb{M} \mathbb{E} Q} \right) \right|_{Q|0} \text{ et } C_2 \left| \left( \frac{\mathbb{R} \mathbb{E}^2 \omega_0}{\mathbb{C} \mathbb{T} \mathbb{M} \mathbb{E} V^{x^2}} \right) \left( \frac{\mathbb{R} \mathbb{E} V^x}{\mathbb{C} \mathbb{T} \mathbb{M} \mathbb{E} Q} \right) \right|^2 \left| \frac{\mathbb{R} \mathbb{E}^2 V^x}{\mathbb{C} \mathbb{T} \mathbb{M} \mathbb{E} Q^2} \right| \left( \frac{\mathbb{R} \mathbb{E} \omega_0}{\mathbb{C} \mathbb{T} \mathbb{M} \mathbb{E} V^x} \right) \right|_{Q|0}$$

où  $x$  est utilisé pour définir les quantités relatives au volume exclu du soluté.

Alors,

$$F_R \left| \left\langle \frac{\left( \frac{\mathbb{R} \epsilon U_{Rep}}{\epsilon Q} \right)}{\left( \frac{\mathbb{C}}{\text{TM}} \right)} \right\rangle_{Q|0} \right| 4kT \frac{\left( \frac{\mathbb{R} \epsilon}{\text{TM} \epsilon \omega_0} \right) \ln y_{HS}^{\omega}(\omega_0)}{\left( \frac{\mathbb{C}}{\text{TM}} \right)} \left| C_1 \right.$$

et

$$G_R \left| \left\langle \frac{\left( \frac{\mathbb{R} \epsilon^2 U_{Rep}}{\epsilon Q^2} \right)}{\left( \frac{\mathbb{C}}{\text{TM}} \right)} \right\rangle_{Q|0} \right| \frac{kT}{2} \left( 4kT \frac{\left( \frac{\mathbb{R} \epsilon^2}{\text{TM} \epsilon \omega_0^2} \right) \ln y_{HS}^{\omega}(\omega_0)}{\left( \frac{\mathbb{C}}{\text{TM}} \right)} \right) \left| C_1^2 \right. 2 \frac{\left( \frac{\mathbb{R} \epsilon}{\text{TM} \epsilon \omega_0} \right) \ln y_{HS}^{\omega}(\omega_0)}{\left( \frac{\mathbb{C}}{\text{TM}} \right)} \left| C_2 \right.$$

## 2. Le déplacement en fréquence attractif

La contribution attractive du déplacement en fréquence  $\div \bar{\omega}_A$  associée au mode de vibration du soluté est évaluée à partir de l'équation 1 de Buckingham développée au premier ordre.

$$2 \langle \div \bar{\omega}_A \rangle \left| Q_{10} \left\langle \frac{\left( \frac{\mathbb{R} \epsilon U^{Att}(Q, r)}{\epsilon Q} \right)}{\left( \frac{\mathbb{C}}{\text{TM}} \right)} \right\rangle_{Q|0} \right.$$

La partie attractive du potentiel d'interaction  $U^{Att}$  peut être décomposée en une somme de plusieurs termes d'interaction soluté-solvant (os) qui sont respectivement :

≠# Un terme de dispersion :

$$V_{Dispersion} = -4 \frac{3}{2} \frac{\left( \frac{\mathbb{R} I_0 I_s}{\text{TM} I_0 I_s} \right)}{\left( \frac{\mathbb{C}}{\text{TM}} \right)} \frac{\left( \frac{\mathbb{R} \zeta_s}{\text{TM} r_{0S}^6} \right)}{\left( \frac{\mathbb{C}}{\text{TM}} \right)} \quad \text{eq. 3}$$

≠# Un terme dipôle-dipôle :

$$V_{Dipole4Dipole} = -4 \frac{2}{3} \frac{\left( \frac{\mathbb{R} \sigma_0^2 \sigma_s^2}{\text{TM} k_B T r_{0S}^6} \right)}{\left( \frac{\mathbb{C}}{\text{TM}} \right)} \quad \text{eq. 4}$$

≠# Un terme dipôle-quadrupôle :

$$V_{Dipole4Quadrupole} = -4 \frac{1}{k_B T r_{0S}^8} \left( \frac{\sigma_0^2 \chi_s^2}{\left( \frac{\mathbb{C}}{\text{TM}} \right)} \right) 2 \left( \frac{\sigma_s^2 \chi_0^2}{\left( \frac{\mathbb{C}}{\text{TM}} \right)} \right) \quad \text{eq. 5}$$

≠# Un terme d'induction :

$$V_{Induction} = -4 \frac{1}{r_{0S}^6} \left( \frac{\sigma_0^2 \zeta_s}{\left( \frac{\mathbb{C}}{\text{TM}} \right)} \right) 2 \left( \frac{\sigma_s^2 \zeta_0}{\left( \frac{\mathbb{C}}{\text{TM}} \right)} \right) \quad \text{eq. 6}$$

Et enfin, un terme quadrupôle-quadrupôle :

$$V_{\text{Quadrupole4Quadrupole}} = 4 \frac{14}{5} \frac{\chi_0^2 \chi_s^2}{k_B T r_{0s}^{10}} \quad \text{eq. 7}$$

$$\text{soit } U^{\text{Att}} = V_{\text{Dispersion}} + 2 V_{\text{Dipole4Dipole}} + 2 V_{\text{Induction}} + 2 V_{\text{Dipole4Quadrupole}} + 2 V_{\text{Quadrupole4Quadrupole}}$$

où dans ces expressions,  $\zeta_i$ ,  $\mu_i$ ,  $I_i$  et  $\chi_i$ ,  $r_{0s}$  représentent respectivement la polarisabilité, le moment dipolaire, l'énergie d'ionisation, le moment quadrupolaire et la distance entre le centre du soluté et du solvant.

Ainsi,  $\left\langle \frac{\partial U^{\text{Att}}}{\partial Q} \right\rangle_{Q=0}$  est défini comme la valeur moyenne sur toutes les variables

orientationnelles de la dérivée de chaque terme du potentiel par rapport à la coordonnée normale de vibration.

Soit,

$$A_{\text{Dispersion}} = 4 \frac{4\phi}{3} \frac{1}{\omega_a^3} \psi \left( \frac{3}{2} I_a \frac{\zeta_0}{Q} \right) \zeta_s \quad \text{eq. 8}$$

$$A_{\text{Dipole4Dipole}} = 4 \frac{4\phi}{3} \frac{1}{\omega_a^3} \psi \left( \frac{4}{3k_B T} \sigma_0 \frac{\sigma_0}{Q} \right) \sigma_s^2 \quad \text{eq. 9}$$

$$A_{\text{Induction}} = 4 \frac{4\phi}{3} \frac{1}{\omega_a^3} \psi \left( 2\sigma_0 \frac{\sigma_0}{Q} \right) \zeta_s + 4 \frac{4\phi}{3} \frac{1}{\omega_a^3} \psi \left( \frac{\zeta_0}{Q} \right) \sigma_s^2 \quad \text{eq. 9}$$

$$A_{\text{Dipole4Quadrupole}} = 4 \frac{4\phi}{5} \frac{1}{\omega_a^5} \psi \left( \frac{2}{k_B T} \chi_0 \frac{\chi_0}{Q} \right) \sigma_s^2 + 4 \frac{4\phi}{5} \frac{1}{\omega_a^5} \psi \left( \frac{2}{k_B T} \sigma_0 \frac{\sigma_0}{Q} \right) \chi_s^2 \quad \text{eq. 10}$$

$$A_{\text{Quadrupole4Quadrupole}} = 4 \frac{16\phi}{5} \frac{1}{\omega_a^7} \psi \left( \frac{1}{k_B T} \chi_0 \frac{\chi_0}{Q} \right) \chi_s^2 \quad \text{eq. 11}$$

où on a considéré  $\left\langle \frac{1}{r_{os}^n} \right\rangle = 4\phi \psi \left[ \frac{g(r) dr}{r_{os}^n} \right]$  avec  $\omega_a = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{\omega_0} + \frac{1}{\omega_s}}$  et  $I_a = \frac{\mu_0 \mu_s}{r_{0s}^2}$

Ainsi, le déplacement en fréquence attractif  $\Delta \omega_A$  devient une fonction linéaire de la densité :

$$\Delta \omega_A = Q_{10} C_A \psi$$

$$\text{où } C_A | \frac{A_{\text{Dispersion}} + 2 A_{\text{Dipole4Dipole}} + 2 A_{\text{Induction}} + 2 A_{\text{Dipole4Quadrupole}} + 2 A_{\text{Quadrupole4Quadrupole}}}{\Psi}$$

### ***Bibliographie***

- (1) Buckingham, A. D. *Proc. R. Soc. London* **1960**, 255, 32.
- (2) Buckingham, A. D. *Proc. R. Soc. London* **1958**, 248, 169.
- (3) Ben-Amotz, D.; Lee, M. R.; Cho, S. Y.; List, D. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 8781.
- (4) Ben-Amotz, D.; Herschbach, D. R. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 2295-2306.
- (5) Ben-Amotz, D. *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 5631.
- (6) Melendez Pagan, Y.; Ben Amotz, D. *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104, 7858-7866.
- (7) Devendorf, G. S. *Journal of Physical Chemistry a* **2000**, 104, 11025-11032.

# Annexe 4

Le profil spectral infrarouge ou Raman associé à une transition rovibrationnelle d'une molécule isolée à l'état gazeux présente une structure fine caractéristique gouvernée par les règles de sélection régissant les transitions entre les niveaux d'énergies stationnaires de la molécule. En phase condensée, la molécule est soumise au potentiel d'interaction des molécules environnantes et les niveaux d'énergie n'étant plus stationnaires, la structure fine disparaît pour laisser la place à un profil spectral ayant l'allure d'une bande non structurée dont la forme est souvent proche d'une lorentzienne ou d'une gaussienne. En outre cette perturbation a pour effet de déplacer la fréquence du centre de la bande par rapport à celle de l'état gazeux. Les développements théoriques destinés à extraire ces informations à caractère statique sur le potentiel intermoléculaire ont fait l'objet des chapitres 3 et 5 et de l'appendice 3. Ainsi, les informations sur la dynamique vibrationnelle et rotationnelle de la molécule sont accessibles à partir de l'analyse de la forme des profils spectraux. Dans ce cas, les approches théoriques proposées prévoient (sous des conditions que nous ne présenterons pas) que la densité spectrale infrarouge  $I_{IR}(\omega)$  s'écrit sous la forme du produit de convolution de la densité spectrale vibrationnelle  $I_{Vib}(\omega)$  par la densité spectrale rotationnelle  $I_{Rot\ 1R}(\omega)$  selon :

$$I_{IR}(\omega) = I_{Vib}(\omega) \cup I_{Rot\ 1R}(\omega)$$

où  $\cup$  dénote l'opération de convolution et le symbole 1R indique que les informations sur la dynamique rotationnelle sont obtenues à partir de la réorientation des composantes de la dérivée du moment dipolaire par rapport à la coordonnée normale associée à la transition vibrationnelle. Il n'existe pas de méthodes simples pour séparer ces deux contributions.

En spectrométrie Raman, l'utilisation d'une géométrie de diffusion particulière permet de mesurer les profils  $I_{VV}(\omega)$  et  $I_{VH}(\omega)$  d'où l'on déduit les profils isotropes  $I_{Iso}(\omega)$  et anisotropes  $I_{Aniso}(\omega)$  selon les relations

$$I_{iso}(\omega) = I_{VV}(\omega) + \frac{4}{3} I_{VH}(\omega)$$

$$I_{aniso}(\omega) = I_{VH}(\omega)$$

qui sont respectivement associés aux densités spectrales vibrationnelles  $I_{\text{vib}}(\omega)$  et rotationnelles  $I_{\text{Rot.2R}}(\omega)$  selon :

$$I_{\text{iso}}(\omega) \propto I_{\text{vib}}(\omega) \sim I_{\text{Rot.2R}}(\omega)$$

$$I_{\text{aniso}}(\omega) \propto I_{\text{Rot.2R}}(\omega)$$

où le symbole 2R traduit le fait que les informations sur la dynamique rotationnelle sont cette fois obtenues à partir de la réorientation des composantes de la dérivée du tenseur de polarisabilité par rapport à la coordonnée normale de vibration associée à la transition. Ainsi, la spectrométrie Raman permet en principe (pour une vibration moléculaire totalement symétriques) une séparation des contributions vibrationnelles et rotationnelles.

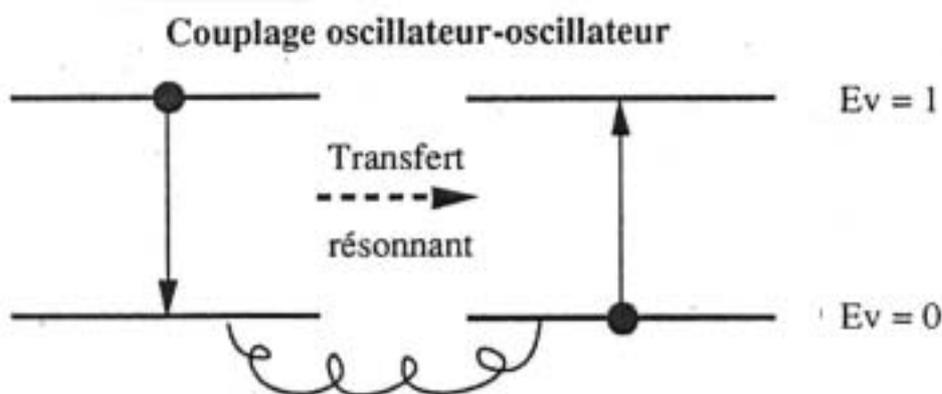
Nous présenterons dans ce qui suit les éléments théoriques concernant les processus de relaxation vibrationnelles qui sont les plus pertinents pour la compréhension du chapitre 4.

### 1. La relaxation vibrationnelle

A l'état condensé, plusieurs mécanismes peuvent être à l'origine de la relaxation vibrationnelle. Nous privilégierons dans cette annexe l'étude du processus de relaxation de phase qui est celui dont l'influence est prédominante pour traiter de la forme des profils vibrationnels en spectroscopie infrarouge et Raman conventionnelle.

#### ⚡ Le transfert résonnant de l'énergie de vibration

Le retour à l'état fondamental du vibreur excité s'effectue par échange d'énergie avec un vibreur voisin de même fréquence qui passe alors de son état fondamental à son état excité. Ce processus nécessite un couplage oscillateur-oscillateur qui peut exister naturellement dans un liquide pur et accidentellement dans une solution.

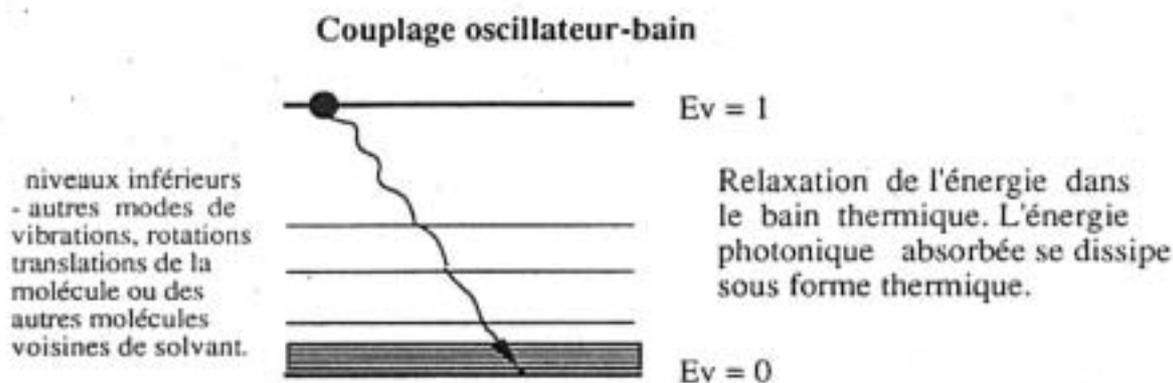


#### ⚡ Le relaxation de l'énergie vibrationnelle

**Intermoléculaire:** La dissipation de l'énergie vibrationnelle s'effectue ici sous l'effet d'interactions intermoléculaires par transitions non radiatives vers les niveaux vibrationnels et rotationnels des molécules environnantes. Pour des énergies vibrationnelles élevées ( $2000 \text{ cm}^{-1}$  et plus, c'est à dire supérieures à  $10 \text{ kT}$ ) cette relaxation par couplage oscillateur-bain

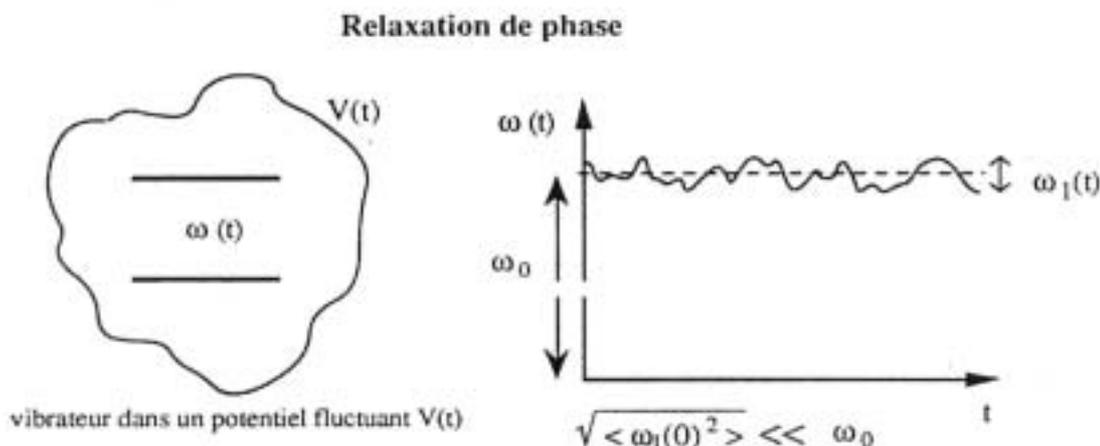
thermique est un phénomène généralement trop lent pour influencer la forme des profils spectraux de vibrations en spectrométrie conventionnelle.

**Intramoléculaire :** Les grosses molécules possèdent des modes de vibrations très anharmoniques qui peuvent se coupler avec la vibration étudiée. Dans ce cas, on peut envisager une dissipation progressive de l'énergie vibrationnelle par un mécanisme où le vibreur cède un quanta de vibration au bain thermique et se retrouve sur le niveau d'énergie inférieur. Le transfert d'énergie s'effectuent également vers le bain thermique. Le temps caractéristique associé à ces deux processus de relaxation est dénoté  $T_1$  par analogie avec la RMN et correspond au temps de vie des populations. Les mesures de  $T_1$  relèvent de la spectrométrie infrarouge résolue dans le temps. Ce mécanisme de relaxation doit jouer un rôle fondamental dans l'interprétation de nos mesures exposées au chapitre 4.



#### ⌘ La relaxation de phase

A l'état condensé, toutes les molécules ne se trouvent pas dans le même environnement et le potentiel intermoléculaire est "sondé" différemment par tous les vibreurs qui n'auront donc pas la même fréquence de vibration. Il en résulte une distribution continue des fréquences de vibrations. De plus, ces environnements moléculaires fluctuent au cours du temps entraînant une modulation des fréquences de vibrations des molécules.



Ceci se traduit par un profil spectral dont la forme dépend à la fois de la distribution statique des environnements qui conditionnent la distribution des fréquences de vibrations et des

fluctuations temporelles de ces environnements.

Le temps caractéristique associé à ce processus est généralement noté  $T_2^*$ .

A l'état liquide, tous ces mécanismes peuvent coexister, mais comme ils se produisent sur des échelles de temps généralement très différentes, c'est le plus rapide qui commandera la forme du profil spectral. Sur une échelle de temps inférieure à 10 picosecondes, de nombreux travaux ont montré que le mécanisme de relaxation de phase est prépondérant et conditionne la forme de  $I_{\text{vib}}(\omega)$ .

### 1.1. La relaxation de phase

Nous rappellerons le traitement proposé originellement par Kubo<sup>1</sup>. Pour un vibreur de coordonnées  $q(t)$  oscillant à la fréquence  $\omega(t)$ , l'équation classique du mouvement :

$$\frac{d}{dt}q(t) = i\omega(t)q(t)$$

a pour solution formelle:

$$q(t) = q(0) \exp\left[i \int_0^t \omega(t') dt'\right]$$

où  $q(0)$  est l'amplitude du vibreur et  $\exp\left[i \int_0^t \omega(t') dt'\right]$  représente le terme de déphasage.

En multipliant chaque membre de l'équation par  $q(0)$  et en prenant une moyenne d'ensemble, on obtient la fonction d'autocorrélation vibrationnelle normalisée du vibreur considéré qui s'écrit :

$$C(t) = \frac{\langle q(0)q(t) \rangle}{\langle q(0)^2 \rangle} = \exp\left[i \int_0^t \omega(t') dt'\right] \quad (2)$$

La transformée de Fourier temporelle de  $C(t)$  est la dérivée spectrale vibrationnelle normalisée à l'unité en surface,  $\hat{I}_{\text{vib}}/\omega_0$ .

$$\hat{I}_{\text{vib}}/\omega_0 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\langle q(0)q(t) \rangle}{\langle q^2(0) \rangle} e^{4i\omega t} dt$$

En faisant apparaître la fréquence moyenne de vibration  $\langle \omega \rangle$  et sa fluctuation  $\delta\omega(t) = \omega(t) - \langle \omega \rangle$  telle que  $\langle \delta\omega(t) \rangle = 0$ . L'équation (2) s'écrit alors :

$$C(t) = \frac{\langle q(0)q(t) \rangle}{\langle q(0)^2 \rangle} = \exp \left[ i \int_0^t \omega(t') dt' \right] \exp \left[ - \int_0^t \langle \dot{\omega}(t') \rangle dt' \right]$$

Où  $\dot{\omega}(t) = V_{11}(t) - V_{00}(t)$

$V_{ii}(t)$  est l'élément de matrice de l'hamiltonien qui couple le mouvement de vibration au bain thermique. Cette expression traduit bien le fait que la relaxation de phase est liée aux fluctuations instantanées de la fréquence  $\omega(t)$  provenant d'une modulation des niveaux 0 et 1 sous l'effet du potentiel intermoléculaire.

Un développement en cumulant[] permet d'écrire l'expression sous la forme:

$$C(t) = \exp \left[ i \int_0^t \omega(t') dt' \right] \exp \left[ - \int_0^t \int_0^{t_1} \langle \dot{\omega}(t_1) \dot{\omega}(t_2) \rangle_c dt_2 dt_1 \right] \quad (3)$$

où  $\langle \rangle_c$  signifie moyenne cumulante.

Le développement précédent a été tronqué ici à l'ordre 2, hypothèse qui est rigoureuse uniquement si  $\dot{\omega}(t)$  est un processus Gaussien<sup>(1)</sup>.

Pour un processus stationnaire, la fonction de corrélation s'écrit :

$$\langle \dot{\omega}(t_0) \dot{\omega}(t_1) \rangle = \langle \dot{\omega}(t_0 - t_1) \dot{\omega}(0) \rangle = \sum \Phi(t) \langle \dot{\omega}(0)^2 \rangle$$

où  $\Phi(t)$  est la fonction d'autocorrélation normalisée des fluctuations de la fréquence de vibration:

$$\Phi(t) = \frac{\langle \dot{\omega}(0) \dot{\omega}(t) \rangle}{\langle \dot{\omega}(0)^2 \rangle} \quad \text{et} \quad \langle \dot{\omega}(0)^2 \rangle \quad \text{est l'amplitude quadratique moyenne de la distribution}$$

Gaussienne des fluctuations.

Finalement, l'équation (3) peut se mettre sous la forme:

$$C(t) = \exp \left[ i \int_0^t \omega(t') dt' \right] \exp \left[ - \int_0^t \langle \dot{\omega}(0)^2 \rangle \int_0^{t_1} \Phi(t_1 - t_2) dt_2 dt_1 \right]$$

Pour un profil centré à fréquence nulle, ce qui revient à poser  $\langle \omega \rangle = 0$ , on a

$$C(t) = \exp \left[ - \int_0^t \langle \dot{\omega}(0)^2 \rangle \int_0^{t_1} \Phi(t_1 - t_2) dt_2 dt_1 \right] \quad (4)$$

La détermination de la fonction d'autocorrélation vibrationnelle normalisée du vibreur "sonde" considéré repose donc d'une part sur la connaissance de  $\langle \dot{\omega}(0)^2 \rangle$  et sur le choix d'une forme analytique de  $\Phi(t)$ .

##  $\langle \delta\omega(0)^2 \rangle$  représente la dispersion de la distribution Gaussienne des fluctuations de la fréquence de vibration. Elle est reliée au moment d'ordre 2 normalisé de la densité spectrale associée au vibreur considéré:

$$\langle \delta\omega(0)^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \omega^2 I(\omega) d\omega}{\int_{-\infty}^{+\infty} I(\omega) d\omega}$$

##  $\Phi(t)$  peut être modélisé par de nombreuses fonctions, mais celles-ci seront toujours comprises entre deux formes limites qui dépendent de la condition de modulation définie:

$$\delta\omega_c \leq \sqrt{\langle \delta\omega(0)^2 \rangle} \delta\omega_c$$

où  $\delta\omega_c = \int_0^{\infty} \Phi(t) dt$  est le temps de corrélation des fluctuations de la fréquence de vibration

Considérons donc les deux limites:

### 1<sup>er</sup> cas: la modulation est très lente ( $\delta\omega_c \gg 1$ )

La perturbation des états vibrationnels due à l'environnement du vibreur a une durée infinie. Dans ce cas les vibreurs sont caractérisés par des fréquences de transition qui restent constantes au cours du temps. On parlera de distribution inhomogène des fréquences de vibration. Le temps de corrélation  $\delta\omega_c$  tendant vers l'infini, alors  $\Phi(t) \approx 1$  et la formation de corrélation s'écrit :

$$C(t) \approx \exp\left[-4 \langle \delta\omega(0)^2 \rangle \frac{t^2}{2}\right] \quad (5)$$

La densité spectrale  $I(\omega)$  résulte de la transformée de Fourier de C(t) est Gaussienne:

$$I(\omega) \approx \frac{1}{2\pi \langle \delta\omega(0)^2 \rangle} \exp\left[-4 \frac{\omega^2}{2 \langle \delta\omega(0)^2 \rangle}\right]$$

avec une largeur à mi-hauteur:  $\delta\omega \approx 2\sqrt{2 \ln 2} \sqrt{\langle \delta\omega(0)^2 \rangle}$

### 2<sup>e</sup> cas: la modulation est très rapide ( $\delta\omega_c \ll 1$ )

La fréquence de modulation ( $1/\delta\omega_c$ ) est grande devant l'amplitude de modulation ( $\delta\omega$ )

et l'oscillateur, ce qui se traduit par un rétrécissement dynamique des profils vibrationnels et par une distribution homogène des fréquences des vibreurs. Dans ces conditions,  $\Phi(t)$  peut être assimilé à une raie delta soit,

$$\Phi(t) \approx a \delta(t) \text{ et donc } \int_0^{\infty} \Phi(t) dt \approx a \delta_c$$

$$\text{et } C(t) \approx \exp\left[-\frac{1}{2} \langle \omega(0)^2 \rangle \delta_c t^2\right]$$

La densité spectrale  $I(\omega)$  qui résulte de la transformée de Fourier de  $C(t)$  est alors lorentzienne et s'écrit:

$$I(\omega) \approx \frac{1}{\phi} \frac{\langle \omega(0)^2 \rangle \delta_c}{\omega^2 + 2 \langle \omega(0)^2 \rangle \delta_c}$$

$$\text{avec une largeur à mi-hauteur de: } \Delta\omega \approx 2 \sqrt{\langle \omega(0)^2 \rangle \delta_c} \quad (6)$$

### ***Bibliographie***

- (1) Kubo, R. ; Haar, D. T., Ed.; Oliver and Boyd: Edimbourg, **1962**.





L'objectif de ce travail a été de comprendre au niveau microscopique, l'organisation du mélange supercritique CO<sub>2</sub>/éthanol considéré comme un 'solvant universel' dans le domaine des applications industrielles (fractionnement des polymères). La méthodologie utilisée est basée sur une étude par spectrométrie de vibration (Infrarouge et Raman) et une analyse théorique des résultats expérimentaux en utilisant des méthodes de calculs *ab-initio* et des approches analytiques. Les corps purs et le mélange CO<sub>2</sub>/éthanol ont été étudiés.

L'analyse du mode de vibration symétrique du CO<sub>2</sub> en fonction de la température ( $28 < T < 150^{\circ}\text{C}$ ) et de la densité ( $0.01 < \rho < 1 \text{g.cm}^{-3}$ ) montre que la contribution du terme de dispersion au potentiel d'interaction intermoléculaire est le mécanisme prépondérant responsable du déplacement en fréquence observé. En outre, la stabilisation de la paire de molécules demande de prendre en compte la contribution due au mécanisme d'interaction quadrupole-quadrupole.

L'étude de l'éthanol supercritique ( $T=250^{\circ}\text{C}$ ,  $0.01 < \rho < 1 \text{g.cm}^{-3}$ ) a ensuite été entreprise par spectroscopie IR et Raman. Une analyse quantitative des profils spectraux basée sur l'évaluation des moments de transition calculés par les méthodes *ab-initio* a montré que l'éthanol supercritique est uniquement constitué de petits oligomères (monomères, dimères, trimères).

L'analyse des spectres IR de solutions d'éthanol très dilué dans le CO<sub>2</sub>, a mis en évidence, à partir d'un modèle analytique, l'existence d'une interaction de type donneur-accepteur d'électrons entre le CO<sub>2</sub> et l'éthanol. Finalement, l'étude Raman des mélanges supercritiques plus concentrés en éthanol ( $0.08 < x_{\text{éthanol}} < 0.40$ ,  $T=150^{\circ}\text{C}$ ) révèle que l'organisation microscopique du fluide est sensiblement la même que celle existant au sein de l'éthanol pur supercritique à haute densité.

Pour finir, le caractère universel du mélange CO<sub>2</sub>/éthanol a été discuté sur la base des résultats microphysiques obtenus.

#### **Mots Clés :**

J Infrarouge  
J Supercritique  
J Dioxyde de Carbone (CO<sub>2</sub>)  
J Ethanol

J Raman  
J Spectroscopie de vibration  
J Ab-initio

This work is aimed at the understanding of the microscopic organisation of the CO<sub>2</sub>/ethanol supercritical mixture, considered as an universal solvent in industrial applications (fractionation of polymers). The methodology is based upon the use of vibrational spectroscopy (Infrared and Raman) and the theoretical analysis of the experimental results from *ab-initio* calculations and analytical approaches. The neat fluids as well as the CO<sub>2</sub>/ethanol mixture were studied.

The analysis of the CO<sub>2</sub> symmetric vibrational stretching mode in the temperature and the density range  $28 < T < 150^{\circ}\text{C}$  and  $0.01 < \rho < 1 \text{g.cm}^{-3}$ , has established that the contribution of the dispersion term in the intermolecular potential is the main mechanism responsible of the frequency shift observed. Moreover, it is found that the stabilization of the pair of molecules requires to take into account the contribution of the quadrupole-quadrupole mechanism.

The IR and Raman study of supercritical ethanol ( $T=250^{\circ}\text{C}$ ,  $0.01 < \rho < 1 \text{g.cm}^{-3}$ ) was subsequently performed. A quantitative analysis of the spectral profiles based upon the evaluation of the transition moments calculated by *ab-initio* methods showed that supercritical ethanol is mostly constituted by small oligomers (monomers, dimers, trimers).

The analysis of the IR spectra of ethanol solutions diluted in CO<sub>2</sub> ( $x_{\text{éthanol}}=6.10^{-3} \text{mol.l}^{-1}$ ) using an analytical model, put in evidence the existence of an electron donor-acceptor interaction between CO<sub>2</sub> and ethanol. In more concentrated supercritical mixtures ( $x_{\text{éthanol}} > 0.08$ ), the microscopic organisation of the fluid was found similar to that existing in high density supercritical ethanol.

Finally, the universal character of the CO<sub>2</sub>/ethanol mixture was discussed on the basis of the microphysics results obtained.

#### **Key Words :**

J Infrared  
J Supercritical  
J Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>)  
J Ethanol

J Raman  
J Vibrational spectroscopy  
J Ab-initio