



HAL
open science

Mesure de l'absorption de liquides opaques en infrarouge lointain : application à des solutions de sels de lithium en solvants polaires

Patrick Beuzelin

► **To cite this version:**

Patrick Beuzelin. Mesure de l'absorption de liquides opaques en infrarouge lointain : application à des solutions de sels de lithium en solvants polaires. Chimie. Université Paris VII - Denis Diderot, 1979. Français. NNT : 1979PA077083 . tel-04614315

HAL Id: tel-04614315

<https://hal.science/tel-04614315>

Submitted on 17 Jun 2024

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

THESE DE DOCTEUR-INGENIEUR

présentée

A L'UNIVERSITE PARIS VII

par

M. PATRICK BEUZELIN

pour obtenir le titre de DOCTEUR-INGENIEUR

Sujet de la Thèse :

*Mesure de l'absorption de liquides opaques
en infrarouge lointain.*

*Application à des solutions de sels de
lithium en solvants polaires.*

Soutenue le 6 Juillet 1979

devant la Commission d'Examen composée de :

MM. D. CALECKI	Président
R. COEHLO	Examineur
W. SIMONET	"
M. FOURRIER	"
J.C. LESTRADE	"
H. CACHET	"
I. EPELBOIN	Invité

REMERCIEMENTS

Je remercie vivement Monsieur I. EPELBOIN, Directeur du Groupe de Recherche "Physique des Liquides et Electrochimie" du C.N.R.S., de m'avoir accueilli dans son Laboratoire.

Je remercie H. CACHET qui m'a dirigé tout au long de ce travail et J.C. LESTRADE, Directeur de l'Equipe, pour les intéressantes discussions que nous avons eues.

Je remercie Monsieur Le Professeur CALECKI, Responsable à Paris VII du DEA "Sciences des Matériaux" d'avoir accepté de présider le jury.

Je remercie également Monsieur Le Professeur FOURRIER, du Laboratoire de Résonance Magnétique de Paris VI, de bien vouloir être du jury, ainsi que MM. C. GASTAUD et M. REDON pour leur aide amicale et compétente en ce qui concerne les lasers.

Je remercie Messieurs COELHO, Professeur à l'Ecole Supérieure d'Electricité et SIMONET, Directeur de Laboratoire à THOMSON-CSF, d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je remercie enfin les sympathiques chercheurs et techniciens du Laboratoire, et tout particulièrement Mme C. MAZET, qui a tapé cette Thèse, et M. S. MAURO, notre dessinateur.

P L A N

I. INTRODUCTION

II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1. La spectroscopie à transformée de Fourier (FTS)
 - 1.1. *Principe de la FTS*
 - 1.2. *Appareil utilisé*
 - 1.3. *Domaine d'utilisation de la FTS*

2. Les mesures d'absorption à épaisseur variable (AEV)
 - 2.1. *Principe*
 - 2.2. *Constitution du montage*
 - 2.3. *Précision d'une mesure d'absorbance*
 - 2.4. *Stabilité des sources*
 - 2.5. *Précision d'une mesure d'absorption*

III. RESULTATS

1. Préparation des échantillons

2. Liquides de contrôle

3. Solutions électrolytiques
 - 3.1. *Données spectrales*
 - 3.2. *Discussion des résultats*

IV. CONCLUSION

I. INTRODUCTION

En infrarouge lointain (IRL), l'étude des solutions électrolytiques a porté sur deux types de phénomènes. D'une part l'interaction ion-solvant, où le mouvement d'un ion dans la "cage" formée par les molécules qui l'entourent, se manifeste par une forte absorption [1][2]. D'autre part, dans les solvants peu absorbants, l'interaction anion-cation ; ceci a été particulièrement mis en évidence avec des sels de tétraalkylammonium [3][4][4']. Ce qui n'a pas été étudié, c'est ce dernier type de phénomène dans des solvants polaires. Les difficultés d'une telle étude viennent du fait que l'effet du sel est peu important vis à vis de l'absorption propre du solvant. L'utilisation de la technique infrarouge à transformée de Fourier (FTS), avec l'emploi d'une lampe à vapeur de mercure associée à un détecteur classique, ne donne pas une précision suffisante. Ce travail a consisté principalement à mettre au point une méthode de mesure d'absorption utilisant un laser submillimétrique pompé délivrant plusieurs raies et un laser HCN comme sources de rayonnement IRL. Comme nous le montrons, cette méthode ne remplace pas mais complète l'utilisation de la FTS. Nous donnons dans le deuxième chapitre une description des méthodes de mesure, et dans le chapitre suivant les résultats de ces mesures. Nous avons principalement étudié des solutions de perchlorate de lithium dans différents solvants. La relaxation diélectrique du tétrahydrofurane est connue depuis plusieurs années [5]. Une étude diélectrique est aussi en cours [6], [7], qui porte sur des solutions présentant un intérêt pour les batteries à haute densité d'énergie au lithium.

II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1. La spectroscopie à transformée de Fourier (FTS)

La spectroscopie infrarouge entre 10 et 250 cm^{-1} est dominée par l'usage des montages interférométriques seuls utilisables dans cette gamme de fréquences pour obtenir un spectre continu d'absorption. Ces fréquences sont en effet à la fois trop élevées pour les techniques radio et trop basses pour les techniques infrarouge classique.

L'appareil est constitué d'une source polychromatique dont le faisceau traverse un interféromètre de Michelson. Pour les mesures d'absorption, la substance étudiée est placée sur le faisceau de sortie de l'appareil. Nous allons dans ce qui suit décrire brièvement les principes de mesure (cf. par exemple [8]). Nous donnons ensuite des détails sur l'appareil utilisé.

1.1. Principe de la FTS

L'interféromètre (Fig. 1) est constitué d'une source (S), d'une lame semi-réfléchissante (BS), inclinée à 45° par rapport à l'axe du faisceau de la source, et de deux miroirs (M_1 et M_2) perpendiculaires aux deux faisceaux issus de la lame séparatrice.

Supposons pour simplifier que la source est monochromatique et que les faisceaux ne sont réfléchis qu'une seule fois sur les miroirs. Si nous prenons comme référence l'onde réfléchie sur M_1 , nous avons en sortie :

$$\text{Amplitude de l'onde 1 : } E_1 = E_0 r t$$

et

$$\text{Amplitude de l'onde 2 : } E_2 = E_0 t r e^{i\delta},$$

où E_0 est l'amplitude du champ de la source, r et t les coefficients de réflexion et transmission de la séparatrice, δ la différence de phase entre les deux rayons, due à la différence x des trajets $2x_1$ et $2x_2$ (cf. Fig. 1) entre les deux bras de l'interféromètre :

$$\delta = 2 \pi \nu_0 x$$

Le champ total en sortie est :

$$E_T = E_1 + E_2 = E_0 r t (1 + e^{i\delta}) \text{ et l'intensité de l'onde vaut :}$$

$$I = |E_T|^2 = I_0 (1 + \cos \delta)$$

L'intensité de sortie est donc fonction de x :

$$I(x) = I_0(1 + \cos 2\pi \nu_0 x)$$

Si la source est polychromatique, nous avons :

$$I(x) = \sum_i I_{0_i} (1 + \cos 2 \nu_i x)$$

et dans le cas d'un spectre d'émission continu :

$$I(x) = \int_0^{\infty} dI_0(\nu) (1 + \cos 2\pi \nu x)$$

ou encore, en définissant la densité spectrale d'énergie de la source :

$$B(\nu) = \frac{d I_0(\nu)}{d\nu} :$$

$$I(x) = \int_0^{\infty} B(\nu) (1 + \cos 2\pi \nu x) d\nu \quad (1)$$

L'intensité peut être écrite comme la somme de deux termes :

$$\begin{aligned} I(x) &= I_1 + I_2(x) \\ &= \int_0^{\infty} B(\nu) d\nu + \int_0^{\infty} B(\nu) \cos 2\pi \nu x d\nu \end{aligned}$$

I_1 , indépendante de x , est l'intensité continue de la source. $I_2(x)$ constitue l'interférogramme. En posant :

$B(\nu) = B(-\nu)$ pour $\nu < 0$, on peut écrire :

$$I_2(x) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} B(\nu) \cos 2\pi \nu x d\nu$$

L'interférogramme $I_2(x)$ que l'on relève en déplaçant un des miroirs est la transformée de Fourier (TF) du spectre de la source :

$$I_2(x) = F [B(\nu)]$$

Dans le cas idéal que nous venons de traiter, $B(\nu)$ représente la densité spectrale d'énergie de la source. Dans le cas le plus général, nous avons :

$$I_2(x) = F [T(\nu)] \quad (2)$$

où $T(\nu)$ représente la fonction de transfert globale de tout l'appareil. $I_2(x)$ et $T(\nu)$ sont des fonctions paires et nous avons comme conséquence de (2) :

$$T(\nu) = F^{-1} [I_2(x)] \quad (3)$$

L'étude d'une substance nécessite la connaissance de deux interférogrammes :

- un interférogramme de référence, l'appareil fonctionnant à "vide" (sans échantillon).
- un interférogramme avec l'échantillon à étudier placé en sortie de l'appareil.

Ce type de mesure est dit d'interférométrie non dispersive en ce sens qu'elle n'affecte pas les déphasages élémentaires $\delta(\nu)$ entre les deux bras du Michelson. (contrairement à l'interférométrie dispersive (DFTS) pour laquelle l'échantillon de substance dispersive est situé dans un des deux bras de l'interféromètre).

En interférométrie non dispersive, la fonction de transfert de l'ensemble interféromètre + échantillon est le produit des fonctions de transfert de l'appareil et de l'échantillon.

Nous avons donc :

Interférogramme de référence :

$$I_{\text{référence}}(x) = F [T_{\text{appareil}}(\nu)]$$

et interférogramme échantillon :

$$I_{\text{échantillon}}(x) = F [T_{\text{appareil}}(\nu) \cdot T_{\text{échantillon}}(\nu)]$$

d'où l'on déduit :

$$T_{\text{échantillon}}(\nu) = \frac{F^{-1} [I_{\text{échantillon}}(x)]}{F^{-1} [I_{\text{référence}}(x)]} \quad (4)$$

Jusqu'ici nous avons supposé l'appareil idéal. Un certain nombre de contraintes entraînent la discussion de certaines propriétés comme la bande passante, le pouvoir de résolution, etc. Les principales de ces contraintes sont les suivantes :

Il est impossible de relever un interférogramme avec x variant de $-\infty$ à $+\infty$, comme le requiert en toute rigueur la transformation de Fourier.

Le miroir mobile avance par sauts et les interférogrammes ne sont pas continus mais échantillonnés.

La lame séparatrice est d'épaisseur non nulle.

Le spectre d'une sinusoïde de fréquence ν_0 est $T(\nu) = \delta(\nu - \nu_0)$. Si la sinusoïde est tronquée à $\pm X_{\max}$, son spectre devient :

$$T(\nu) = \frac{\sin 2\pi (\nu - \nu_0) X_{\max}}{2\pi (\nu - \nu_0) X_{\max}}$$

Il a la forme d'une sinusoïde amortie avec un maximum principal à $\nu = \nu_0$ et deux maxima secondaires à $\nu = \nu_0 \pm \frac{1}{X_{\max}}$. Le spectre d'une deuxième sinusoïde (ν_1) ne sera raisonnablement discernable du premier que si le maximum principal de l'une est situé, au plus près sur le premier zéro de l'autre, soit :

$$|\nu_0 - \nu_1| > \frac{1}{2 X_{\max}} \quad (5)$$

Le pouvoir de résolution, que l'on choisit de définir par la formule ci-dessus, est donc proportionnel à l'inverse de la différence de marche maximum jusqu'à laquelle on a relevé l'interférogramme.

Nous venons de voir que le spectre correspondant à une sinusoïde tronquée comprend un maximum principal (de largeur $\approx 1/X_{\max}$) et des maxima secondaires situés à $\nu_0 \pm \frac{1}{X_{\max}}$. Afin de diminuer l'importance de ces rebondissements qui pourraient être considérés accidentellement comme représentatifs d'autres fréquences, on procède généralement à un traitement mathématique de l'interférogramme ; l'apodisation consiste à multiplier cet interférogramme par une fonction décroissante valant 1 à $x = 0$ et 0 à $x = X_{\max}$. L'amélioration du spectre se fait au prix d'une perte en résolution d'environ 50%.

L'échantillonnage est une contrainte qui limite l'étendue spectrale utilisable. D'après le théorème de Shannon, une sinusoïde échantillonnée, de période λ , peut être reconstituée sans ambiguïté si le pas d'échantillonnage Δx est choisi de sorte que

$$2 \Delta x < \lambda$$

Un signal quelconque échantillonné sera reconstitué correctement si la relation précédente est vérifiée pour toutes les longueurs d'ondes significatives qui constituent sa décomposition en série de Fourier. La condition est remplie si elle est vérifiée pour la plus courte longueur d'onde :

$$2 \Delta x < \lambda_{\min} < \lambda$$

Il en résulte la loi très importante du choix du pas d'échantillonnage de l'interférogramme en fonction de la fréquence maximum ν_{\max} jusqu'à laquelle on souhaite connaître un spectre :

$$\Delta x < \frac{1}{2 \cdot \nu_{\max}} \quad (6)$$

Il convient de s'assurer que les radiations de fréquence supérieure à $1/(2\Delta x)$ sont éliminées, faute de quoi elles contribuent intempestivement au spectre vrai entre 0 et $1/(2\Delta x)$: c'est le phénomène de repliement du spectre. Cette condition est réalisée par des filtres, par un choix judicieux de la séparatrice et par l'utilisation adéquate de la modulation de phase (voir ci-après).

La séparatrice est constituée d'un film diélectrique de faible épaisseur. On montre que la transmission au travers d'une lame à faces parallèles présente des maxima pour :

$$\begin{aligned} 4 \pi n d \nu \cos \theta &= (2k + 1)\pi \text{ et des minima pour :} \\ 4 \pi n d \nu \cos \theta &= 2l \pi \quad (7) \end{aligned}$$

(n est l'indice de réfraction du film, d son épaisseur et θ l'angle de réfraction dans le film). On choisit l'épaisseur de la séparatrice afin d'avoir le premier zéro de transmission avant la fréquence de repliement du spectre. On tourne ainsi à son avantage la contrainte qu'est l'épaisseur non nulle de la séparatrice.

La modulation la plus usuelle est la modulation d'amplitude. Elle présente l'ennui qu'il subsiste dans l'interférogramme un terme constant qui ne porte aucune information et qui peut être source d'erreurs si, par exemple, la puissance de la source évolue. La modulation de phase que nous allons décrire [9] permet de s'affranchir de cet inconvénient, tout en constituant un moyen commode de limiter l'étendue du spectre.

Elle est obtenue en faisant osciller le miroir fixe M_1 . Pour une position donnée du miroir mobile M_2 , la différence de marche dépend du temps : $x(t) = x + 2a \cos \omega t$ où a est l'amplitude de l'oscillation. L'intensité en sortie du spectromètre s'écrit :

$$I(x,t) = \int_0^{\infty} B(\nu) d\nu + \int_0^{\infty} B(\nu) \cos 2\pi \nu (x + 2a \cos \omega t) d\nu$$

Le premier terme n'est pas modulé, donc n'est pas détecté et l'inconvénient signalé par la modulation d'amplitude n'apparaît plus. Le deuxième terme peut

être développé en série de fonctions sinusoïdales :

$$\int_0^{\infty} B(\nu) \cos 2\pi \nu (x + 2a \cos \omega t) d\nu = \int_0^{\infty} B(\nu) \sum_{n=0}^{\infty} f_n(a, x) \cos n\omega t d\nu$$

Une détection synchrone permet d'isoler la seule composante à la pulsation ω et on a :

$$I_{\text{détecté}}(x) = \int_0^{\infty} B(\nu) [J_1(4\pi \nu a) \sin 2\pi \nu x] d\nu$$

$J_1(4\pi \nu a)$, fonction de Bessel de première espèce d'ordre 1, présente un maximum pour $\nu.a = 0,146$ et un premier zéro pour $\nu.a = 0,286$. Cette deuxième propriété est employée pour limiter la bande passante de l'appareil.

1.2. Appareil utilisé

Nous décrivons brièvement le spectromètre dans sa version d'origine, puis les deux modifications que nous y avons apportées concernant l'acquisition des résultats d'une part et la cellule pour liquides d'autre part.

L'appareil est un interféromètre "cube" MK 2 Grubb-Parsons, caractérisé par une construction modulaire ; nous l'avons schématisé sur la figure 2.

La source est constituée d'une lampe à vapeur de mercure. Le rayonnement IR est émis par l'enveloppe de quartz portée à haute température et par le plasma à l'intérieur de l'ampoule.

La séparatrice est un film de Mylar dont l'indice de réfraction est 1,7. Son épaisseur peut être choisie de 6, 12, 25 ou 50 μm , ce qui permet d'étudier des spectres allant de 0 à 400, 200, 100 ou 50 cm^{-1} (conformément à la formule 7).

Les mouvements du miroir mobile sont commandés par une vis micrométrique entraînée par un moteur pas à pas. Le pas élémentaire du miroir mobile est de 2,5 μm , soit un pas $\Delta x = 5 \mu\text{m}$ en différence de marche. La fréquence maximale utilisable est donc 1000 cm^{-1} (formule 6), au-delà de laquelle il y a repliement du spectre. En général, la bande passante est réduite pour d'autres raisons et l'interférogramme peut être échantillonné moins serré. La commande du moteur pas à pas a été modifiée de façon que le pas élémentaire en différence de marche soit $N \times 5 \mu\text{m}$, N étant choisi par l'expérimentateur. La bande de fréquence utile est réduite à $\frac{1000}{N} \text{cm}^{-1}$, mais à résolution égale (c'est à dire à différence de marche égale) le temps

d'enregistrement de l'interférogramme est divisé par N. Cela réduit les effets des dérives dans le temps des caractéristiques de la source et de celles du liquide étudié.

Le déplacement maximal du miroir mobile est d'environ 2 cm de part et d'autre de la position correspondant à la différence de marche nulle. La différence de marche maximale est donc de ± 4 cm et le meilleur pouvoir de résolution après apodisation est de l'ordre de $0,2 \text{ cm}^{-1}$.

Les deux types de modulation existent sur l'appareil. Toutes les mesures sont faites en modulation de phase, l'amplitude d'oscillation du miroir étant ajustable. La modulation d'amplitude n'est utilisée que pour les réglages d'alignement des miroirs. Il faut remarquer que plus le spectre est étendu en fréquence, plus l'interférogramme est pointu et plus ce réglage est délicat. Il y a donc intérêt à limiter le spectre au strict nécessaire.

Le signal en sortie du détecteur IR est amplifié par un détecteur synchrone. Le signal de sortie de ce dernier est analogique (visualisation sur une table traçante) ; il est digitalisé pour un traitement numérique des résultats (perforatrice de ruban).

La cadence de l'échantillonnage est réglable de 20 mS à 20 s, suivant la constante de temps choisie pour la détection synchrone.

Enfin dernier point important : afin de s'affranchir des pertes d'énergie dues à l'absorption par la vapeur d'eau atmosphérique, un vide primaire (10^{-2} torr) est réalisé à l'intérieur de tout l'interféromètre, y compris le compartiment du porte-échantillon.

Dans la version originale de l'appareil, les résultats digitalisés sont, comme nous venons de le dire, stockés sur un ruban. Une fois les interférogrammes enregistrés, le ruban doit être contrôlé puis traité dans un centre de calcul. Un calculateur scientifique assez puissant (SEL 32/55) étant à la disposition du laboratoire, nous avons remplacé cette procédure.

Les données sont maintenant stockées dans une mémoire électronique pouvant contenir 2048 mots. Dans chacune de ces 2048 mémoires élémentaires, 10 bits sont affectés à l'amplitude du signal (limité par conséquent à 1023 unités) et un à son signe. La capacité de la mémoire permet d'enregistrer plusieurs interférogrammes de suite. L'enregistrement des données a lieu à la cadence

imposée à tout l'appareil par l'échantillonneur (voir la Fig. 3).

L'"activation" de la lecture par le calculateur du contenu de la mémoire (Fig. 4) se fait à partir d'un terminal. Le calculateur sépare et contrôle les interférogrammes. Ceux qui sont corrects sont stockés sur disque (organigramme Fig. 5). Cette acquisition des données par le calculateur demande 15 secondes au bout desquelles on sait quel interférogramme est correct (symétrie, nombre de points) et quel ne l'est pas.

Un deuxième programme (dont l'organigramme est sur la Fig. 6) permet de traiter tout ou partie des interférogrammes que contient le disque : calcul des transformées de Fourier (algorithme de Cooley et Tukey [10]), comparaison des spectres, calcul des absorptions.

Un spectre peut maintenant être obtenu quelques minutes seulement après la fin de l'enregistrement de l'interférogramme, contre un jour minimum d'attente par l'ancien traitement. Il est donc possible de contrôler les expériences au fur et à mesure qu'elles se font et éventuellement d'en reprendre une qui serait défectueuse.

La cellule fournie par le constructeur pour l'étude des liquides s'est avérée inutilisable car non étanche et bien peu pratique à utiliser. Nous avons conçu une cellule qui remédie à cet inconvénient.

Le liquide est contenu dans un réservoir constitué par deux plans parallèles, perpendiculaires à l'axe du faisceau. L'épaisseur du réservoir est fixée par un anneau intercalaire (Fig. 7). Les fenêtres sont usinées dans du polyéthylène (PE), matériau transparent en IRL en-dessous de 400 cm^{-1} . Les trois parties du réservoir sont assemblées dans le corps de la cellule et l'étanchéité est assurée par deux joints toriques (Fig. 9 et 10). La fenêtre arrière comporte deux conduits et un canal annulaire permettant d'amener le liquide dans le réservoir et d'en chasser l'air. Sur la Figure 8, nous n'avons représenté que le trajet du liquide.

Cette nouvelle cellule présente des avantages et un inconvénient ; tout d'abord, elle ne fuit pas, même sous un vide primaire. Le remplissage est aisé et immédiatement contrôlable (le PE étant translucide). La manipulation des liquides se fait avec une seringue, donc avec le minimum de contact avec l'air ambiant (ce qui est bien pour les liquides hygroscopiques et bon pour le manipulateur). Le nettoyage de la cellule après chaque expérience est facilité par un démontage rapide et complet. L'indice du PE (environ 1,5) est voisin de ceux des liquides étudiés ; les réflexions multiples au sein du liquide sont quasi inexistantes. D'autre part, le PE est très peu absorbant jusqu'à 400 cm^{-1} , fréquence au-delà de laquelle il joue le rôle de filtre. L'inconvénient est que

les fenêtres de PE se déforment sous l'action conjuguée des liquides (imprégnation lente) et de la dépression à l'intérieur de l'appareil ; ce dernier facteur est primordial. La déformation des fenêtres joue dans le sens d'une augmentation de l'épaisseur réelle du liquide.

1.3. Domaine d'utilisation de la FTS

La grandeur recherchée, l'absorption $\alpha(\nu)$ se calcule par :

$$\alpha(\nu) = -\frac{1}{l} \text{Log} [T_{\text{échantillon}}(\nu)] \quad (8) \quad (\text{Loi de Lambert})$$

Elle est tributaire de deux autres grandeurs : la transmission de l'échantillon $T(\nu)$ déterminée par l'étude interférométrique (formule 4) et l'épaisseur l de cet échantillon.

Il existe au niveau du détecteur une tension de bruit aléatoire qui s'ajoute au signal utile. On peut montrer [11][12] que l'incertitude sur une TF est proportionnelle à l'écart-type ϵ du bruit du détecteur. L'incertitude sur un spectre d'absorbance $A(\nu) = l \cdot \alpha(\nu)$ est alors proportionnelle à

$$\epsilon \left[\frac{1}{\left| \frac{\text{TF}(\nu)}{\text{référence}} \right|^2} + \frac{1}{\left| \frac{\text{TF}(\nu)}{\text{échantillon}} \right|^2} \right]^{1/2}$$

D'autre part, il semble exister des bruits à caractère non aléatoire (avance du moteur pas à pas, ventilation, vibrations de toutes origines, bruit des amplificateurs) qui se manifestent, si le signal utile est trop faible, par des distorsions reproductibles sur les spectres.

Des essais réalisés sur des liquides connus (le chlorobenzène et le benzène) nous ont amenés à définir la limite suivante : la transmission de la cellule avec l'échantillon doit au moins valoir 20% de celle de la cellule vide. Cela se traduit au niveau de l'absorbance par :

$$l \cdot \alpha(\nu) < 1,6.$$

$\alpha(\nu)$ étant une propriété intrinsèque du liquide étudié, il n'y a plus que le choix de l'épaisseur l afin de satisfaire la relation précédente dans la bande de fréquence considérée.

L'expérience nous montre qu'il n'est pas possible de diminuer l sans limite quand $\alpha(\nu)$ augmente. Comme nous l'avons signalé en décrivant la cellule, le réservoir qui contient le liquide et qui détermine l'épaisseur de

ce dernier, se déforme, l'intérieur étant à la pression atmosphérique et l'extérieur à 10^{-2} torr. La déformation peut atteindre de 100 à 300 μm . Il en résulte d'une part que l'épaisseur vraie du liquide étant inconnue, l'absorption (déterminée par 8) est surestimée dans le rapport des épaisseurs vraie et supposée :

$$\alpha(\nu)_{\text{vrai}} = \frac{l_{\text{supposée}}}{l_{\text{vraie}}} \alpha(\nu)_{\text{calculé}}$$

D'autre part, l'épaisseur du liquide égale au moins la dilatation du réservoir, soit bien souvent 200 μm . Dans ces conditions, le liquide ne peut être guère plus absorbant que 80 Np/cm.

Un mode opératoire permet cependant, dans certains cas, de contourner le problème posé par l'étude de liquides absorbants. En effet, l'absorption d'un mélange de deux liquides, inertes l'un vis à vis de l'autre, est proportionnelle à la somme des absorptions de chacun des liquides, au prorata de leurs concentrations molaires dans le mélange. Nous pouvons ainsi diminuer l'absorption d'un liquide en le diluant dans un solvant non polaire peu absorbant, comme le benzène, l'hexane ou le tétrachlorure de carbone.

Si la dilution des solvants polaires existe en toutes proportions, il n'en est pas de même pour les solutions électrolytiques. Avant d'utiliser cette procédure, il convient donc de s'assurer de l'existence des mélanges ternaires (solvant-sel-diluant).

Des considérations qui précèdent, il ressort que l'appareil utilisé au cours de ce travail ne peut nous donner un spectre d'absorption exact en amplitude à 5% près par exemple, à moins de travailler sur des liquides très peu absorbants ($\alpha(\nu) < 5$ Np/cm). Dans la plupart des cas, seule la forme du spectre d'absorption peut donc être obtenue.

2. Les mesures d'absorption à épaisseur variable (AEV)

Comme nous venons de le voir, le spectromètre utilisé ne nous permet pas d'étudier les liquides de forte absorption (> 80 Np/cm). Seules des mesures qualitatives sur des liquides moyennement absorbants ($\alpha(\nu) < 40$ Np/cm) sont possibles.

Afin d'avoir des données précises d'absorption, quelle qu'en soit l'amplitude, nous avons développé un montage permettant des mesures à quelques

fréquences discrètes comprises entre 20 et 180 cm^{-1} . Nous mesurons l'affaiblissement d'une onde IR par un liquide pour plusieurs épaisseurs de ce dernier. Dans ce qui suit, nous désignerons cette technique par AEV (mesures d'absorption à épaisseur variable).

2.1. Principe

Le montage, variante d'un montage proposé par Chamberlain [13], schématisé sur la Figure 11, comprend une cellule à liquide (c) dont on peut faire varier l'épaisseur (l). Le signal de référence (S_r), proportionnel à l'énergie entrant dans la cellule, est comparé au signal de mesure (S_m), proportionnel à l'énergie de sortie de la cellule après amplification (A). Soit E_0 l'énergie de la source (S), R le coefficient de réflexion en énergie de la lame semi réfléchissante (BS) et G_r le gain du détecteur IR, nous avons :

$$S_r = E_0 R G_r \quad (9) \text{ dans la voie de référence.}$$

Dans la voie de mesure, nous avons :

$S_m = E_0 T e^{-\alpha l} G_m A$ (10), où T est le coefficient de transmission de BS, α le coefficient d'absorption du liquide, l l'épaisseur de ce dernier, G_m le gain du détecteur, et A celui de l'amplificateur de tension.

Nous réglons le gain A de façon à avoir $S_r = S_m$, le zéro étant constaté sur un détecteur synchrone (DS).

Cette condition réalisée, nous avons :

$$\begin{aligned} R \cdot G_r &= T e^{-\alpha l} G_m A, \text{ soit encore :} \\ \alpha l &= \text{Log } A + \text{Log } \frac{T}{R} \frac{G_m}{G_r} \end{aligned} \quad (11)$$

Log A varie linéairement en fonction de l, et la pente de la droite est le coefficient d'absorption recherché. La mesure de ce dernier est donc simple : Nous relevons Log A pour diverses épaisseurs l, ceci afin de ne pas être obligé de connaître l'épaisseur absolue, mais seulement les variations de l :

$$\alpha = \frac{\Delta \text{Log } A}{\Delta l}$$

Il faut surtout remarquer que dans l'expression (11), l'énergie de la source n'apparaît pas. Le montage différentiel nous permet donc de mesurer α même si la source n'est pas stable en puissance.

Un montage direct a été réalisé pour ces mesures dans le cas où la source est stable (Fig. 12).

Là nous avons :

$$S_m = E_0 e^{-\alpha l} G_m, \text{ soit :}$$

$$\alpha l = - \text{Log } S_m + \text{Log } E_0 G_m \quad (12)$$

Pour E_0 constant, nous avons une loi linéaire. Le détecteur synchrone est ici utilisé comme voltmètre. La mesure est plus simple, aucun réglage n'étant à faire, hormis celui de l'épaisseur de la cellule.

2.2. Constitution du montage

Nous décrivons dans ce chapitre les divers éléments des bancs de mesure, avec les tolérances entrant en compte dans l'erreur finale sur un point de mesure, c'est à dire sur $\text{Log } A$ (ou $\text{Log } S_m$) ; la précision sur l'absorption α sera discutée plus tard.

Pour ces mesures nous avons utilisé deux sources infrarouge "puissantes", deux lasers submillimétriques qui ont été mis à notre disposition dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire de Résonance Magnétique de l'Université Pierre et Marie Curie.

La première source est un laser HCN dont nous avons utilisé la raie à $337 \mu\text{m}$ de longueur d'onde ($29,7 \text{ cm}^{-1}$). La puissance maximale disponible est de 30 mW, mais un fonctionnement stable en énergie dans le temps est obtenu pour une puissance en sortie de l'ordre de 20 à 25 mW. La stabilité est alors excellente, meilleure que 1% sur une heure, et elle autorise l'utilisation du montage direct.

La deuxième source est un laser moléculaire optiquement pompé [14], utilisant des gaz présentant des bandes d'absorption dans la gamme des longueurs d'onde de 900 à 1000 cm^{-1} . Les molécules d'un tel gaz sont sélectivement excitées d'un niveau de vibration-rotation (ou vibration-rotation-inversion) vers un autre, généralement d'un état fondamental vers le premier état excité correspondant. Par un pompage efficace de cette transition -ce qui est actuellement possible avec des sources laser à CO_2 ou N_2O délivrant en régime continu des puissances allant de quelques watts à quelques dizaines de watts- les populations des niveaux mis en jeu ne correspondent plus à celles de l'équilibre thermique ; le niveau inférieur se trouve dépeuplé par rapport aux niveaux voisins, tandis que le niveau supérieur devient surpeuplé : il y a inversion de population. Le gaz pompé, enfermé sous basse pression dans une cavité Perot-Fabry, est susceptible d'émettre des photons par émission stimulée (Fig. 13). La longueur d'onde de la radiation émise

peut aller de 20 μm à 1 mm, suivant les gaz utilisés et les transitions mises en jeu.

Le nombre de raies émises en régime continu dépend entre autre fortement du pompage . La fréquence de la radiation de pompe (environ 1000 cm^{-1}) ne doit pas différer de plus de $0,002\text{ cm}^{-1}$ de la fréquence de la transition d'absorption pour que le pompage soit efficace.

Le laser que nous avons utilisé [15][16] présente la particularité de permettre le déplacement des niveaux d'énergie des gaz pompés par application d'un champ électrique intense (effet Stark). Cela permet d'accorder les fréquences d'adsorption aux fréquences (discrètes et peu accordables) des lasers de pompe. Le nombre de radiations submillimétriques disponibles s'en trouve accru.

La figure 14 montre le schéma de principe du laser. La cavité Perot-Fabry est constituée de deux miroirs percés en leur centre permettant d'une part l'introduction de la radiation IR de pompage, d'autre part l'extraction d'une partie de l'énergie IRL émise par le gaz. Le tableau 1 donne pour les différentes longueurs d'onde utilisées pour nos mesures, le gaz, la raie d'émission du laser de pompe et la valeur du champ Stark appliqué.

Deux cellules à épaisseur variable ont été essayées , dont les conceptions mécaniques diffèrent. Leur principe est le même : le liquide est emprisonné entre deux fenêtres dont une est mobile, son écartement de la fenêtre fixe pouvant être réglé de 0 à 6 mm.

Pour la première cellule (d'origine Specac), la fenêtre mobile tourne en même temps que la vis micrométrique de réglage. Dans ce type de cellule, la planéité des fenêtres et leur parallélisme doivent être parfaits, faute de quoi l'épaisseur vraie du liquide ne suit pas linéairement l'indication de la vis micrométrique. Une telle cellule ne peut être utilisée qu'avec des fenêtres parfaitement usinées, en quartz ou en silicium à ces fréquences IRL.

Plusieurs inconvénients à l'utilisation de cette cellule se sont manifestés. D'abord, l'indice de réfraction élevé du silicium ($n \approx 4$) provoque une perte d'énergie par réflexion sur la face d'entrée de la cellule, ainsi que par réflexions multiples dans la cellule. D'autre part, le relevé de la transmission de la cellule vide en fonction de l'écartement des fenêtres montre deux modulations périodiques superposées : une dont la période vaut la moitié de celle

de l'onde ; c'est l'effet Fabry-Perot [17]. L'autre de période égale à un tour de vis, semble révélatrice d'un défaut d'usinage de la vis micrométrique. (Une troisième modulation, dont la période est un demi-tour de vis et qui est due au fait que le silicium des fenêtres est monocristallin et le faisceau IR polarisé ne s'est pas manifestée. Il semble donc que les fenêtres aient été judicieusement taillées).

Nous avons testé une cellule RIIC XL-0 dans laquelle la fenêtre mobile ne tourne pas, mais se déplace parallèlement à elle-même. Si pour une épaisseur l , l'énergie en sortie de la cellule s'écrit :

$$E_s(l) = \int_S dE(M) e^{-\alpha l(M)} \quad (\text{où } M \text{ est un point de la section droite}$$

du faisceau, $dE(M)$ l'énergie en ce point et $l(M)$ l'épaisseur de la cellule), nous avons pour l'épaisseur $l + L$:

$$E_s(l + L) = \int_S dE(M) e^{-\alpha[l(M)+L]} = \int_S dE(M) e^{-\alpha l(M)} \cdot e^{-\alpha L}$$

donc : $E_s(l + L) = E_s(l) e^{-\alpha L}$

Cette cellule peut donc être utilisée avec des fenêtres imparfaites de PE, d'où une moindre perte d'énergie par réflexion, une plus faible influence du phénomène de Fabry-Pérot et par conséquent une plus grande épaisseur de liquide utilisable. L'inconvénient de la cellule est qu'elle est assez fragile (plus de pièces en mouvement).

Des essais nous ont montré que seule cette seconde cellule est utilisable.

Les détecteurs infrarouge utilisés sont des détecteurs pneumatiques de Golay IR 50 - Pye Unicam avec amplificateur incorporé. Leur sensibilité est de $1,5 \cdot 10^6$ V/Watt. Le bruit du détecteur complet (Golay + amplificateur + alimentation) est de 5 mV c.c. . Nous avons choisi comme limite inférieure du signal utile 30 mV c.c. correspondant à une énergie de 10^{-8} W. Ceci nous fixe l'épaisseur maximale du liquide. Le constructeur garantit une linéarité meilleure que 1% pour une tension en sortie ne dépassant pas 7V, à température ambiante constante. Nous nous sommes limités à 6V efficaces (quand les conditions expérimentales le permettent), soit une énergie de $4 \cdot 10^{-6}$ W. Ceci fixe l'épaisseur minimale du liquide. La fenêtre d'entrée des détecteurs est de 3 ou 5 mm de diamètre, ce qui nécessite des focalisations. Pour les besoins de la détection, le faisceau IR est modulé en amplitude à 11 Hz ce qui assure, selon le constructeur, le meilleur rapport signal sur bruit.

L'amplificateur de tension A n'est utilisé que sur le montage différentiel. Son but est de faire coïncider les deux tensions de mesure et de référence. Il est composé de deux amplificateurs opérationnels et a un gain continuellement ajustable de 0,01 à 100. Son impédance d'entrée est supérieure à $1M\Omega$ et il ne déphase pas à 11 Hz. L'erreur relative sur le gain due aux composants est de 10^{-3} pour les amplificateurs opérationnels, 10^{-3} par résistance fixe et $2,5 \cdot 10^{-3}$ pour le potentiomètre ajustable. Dans aucun cas, l'erreur relative ne dépasse $7,5 \cdot 10^{-3}$.

Les signaux issus des Golays sont mesurés à l'aide d'une détecteur synchrone PAR 186 A.

Sur le montage direct (Fig. 12), il est utilisé comme voltmètre. Un voltmètre digital (VD) en série facilite la lecture du résultat. L'incertitude relative sur la mesure S_m est dans tous les cas inférieure à 10^{-3} .

Dans le montage différentiel, les deux tensions à égaler (celle de référence et celle de mesure après amplification) sont de l'ordre de 200 mV (le signal de référence, en général plus fort, est amené à ce niveau en interposant sur le faisceau de référence des feuilles de Mylar, de rhodoïd ou de triacétate) ; le détecteur synchrone est utilisé en différentiel et l'égalisation des deux tensions est constatée sur la gamme de 10 mV pleine échelle. La précision absolue est au pire de 1 mV, soit une précision relative meilleure que 0,5%.

2.3 Précision d'une mesure d'absorbance

Pour déterminer un coefficient d'absorption (α) plusieurs mesures d'absorbance (αl) sont faites pour diverses épaisseurs (l) du liquide. Nous nous intéressons tout d'abord à la précision sur les mesures d'absorbance.

Une mesure réalisée sur le montage direct est déterminée par (12) :

$$\alpha l = - \text{Log } S_m + \text{Log } E_0 + \text{Log } G_m \quad \text{et la précision correspondante par :}$$

$$\Delta(\alpha l) = \frac{\Delta S_m}{S_m} + \frac{\Delta E_0}{E_0} + \frac{\Delta G_m}{G_m}$$

Nous avons vu que la précision du détecteur synchrone est $\frac{\Delta S_m}{S_m} < 10^{-3}$,

la stabilité de la source $\frac{\Delta E_0}{E_0} < 5 \cdot 10^{-3}$ et la linéarité du détecteur de Golay

$$\frac{\Delta G_m}{G_m} < 10^{-2}$$

Il en résulte que pour une mesure à l'aide du montage direct

$$\Delta(\alpha l) < 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ Np}$$

Dans le cas d'une mesure sur le montage différentiel, nous avons d'après (9) et (10) :

$$\alpha l = \text{Log } A \frac{S_r}{S_m} \frac{T}{R} \frac{G_m}{G_r}, \text{ ce qui nous donne :}$$

$$\Delta(\alpha l) = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta(S_r/S_m)}{S_r/S_m} + \frac{\Delta G_m}{G_m} + \frac{\Delta G_r}{G_r}$$

(T et R, coefficients de transmission et de réflexion de la lame séparatrice, sont des constantes). L'erreur due à l'amplificateur de tension est $\frac{\Delta A}{A} < 0,75 \cdot 10^{-2}$, la précision de la méthode de zéro vaut $\frac{\Delta(S_r/S_m)}{1} < 0,5 \cdot 10^{-2}$ et la linéarité des Golays

$$\frac{\Delta G_m}{G_m} = \frac{\Delta G_r}{G_r} < 10^{-2}, \text{ ce qui nous donne pour le montage différentiel :}$$

$$\Delta(\alpha l) < 3,25 \cdot 10^{-2} \text{ Np}$$

L'erreur discutée ici porte sur l'absorbance αl . Elle n'est pas seule à intervenir pour déterminer la précision sur l'absorption α . Nous tentons dans ce qui suit de cerner les sources d'erreur autres que celles dues à la précision des composants des bancs de mesure.

2.4. Stabilité des sources

Des dérives, essentiellement liées aux variations de température, peuvent fausser les mesures.

Parce que sa longueur est stabilisée par des barres de silice thermosta-
tées, le laser HCN est très stable en énergie. C'est pourquoi, avec cette source, on a utilisé un montage direct (fig. 12). Par contre, le laser submillimétrique pompé est instable du fait des dilatations qui se manifestent au niveau de la cavité et au niveau de la longueur du laser de pompe. L'emploi du montage différentiel (fig. 11) est indispensable, bien qu'il ne résolve pas tous les problèmes de dérive comme nous allons le montrer.

Revenons plus en détail sur le montage différentiel. Les fenêtres d'entrée des détecteurs sont de faible diamètre. Afin de perdre un minimum d'énergie, les faisceaux sont focalisés par deux lentilles, F_r dans le bras de référence et F_m dans celui de mesure. Leurs positions sont réglées de façon à obtenir le maximum de signal. Ainsi obtenues, les focalisations ne sont probablement pas parfaites.

Soit $E(t)$ l'énergie qui atteint la séparatrice, le laser fonctionnant à la fréquence ν , sur le mode i . Les signaux sont, d'après (9) et (10), en tenant compte de la remarque ci-dessus :

$$S_r = E(t) \cdot R \cdot F_r \cdot G_r \quad \text{pour la voie de référence}$$

et $S_m = E(t) \cdot T \cdot e^{-\alpha l} \cdot F_m \cdot G \cdot A$ pour celle de mesure.

F_r et F_m représentent les rendements des focalisations. Ils dépendent de la répartition spatiale du champ, donc du mode d'oscillation du laser [18] ainsi que de la fréquence (absorption dans les lentilles). Nous supposons que la répartition spatiale du champ est indépendante de son amplitude. Soit :

$$F_r = F_r(i, \nu)$$

et $F_m = F_m(i, \nu)$,

Quand nous effectuons une mesure, nous réalisons : $S_r = S_m$, soit :

$$\alpha l = \text{Log } A + \text{Log} \frac{T \cdot G_m \cdot F_m(i, \nu)}{R \cdot G_r \cdot F_r(i, \nu)} \quad (13)$$

Si pour une raison quelconque $E(t)$ varie sans toutefois que le laser change de mode de fonctionnement, la mesure reste juste : l'expression (13) étant indépendante de $E(t)$, la relation linéaire est maintenue dans le temps entre l et $\text{Log } A$.

Supposons qu'en cours d'expérience (après quelques mesures de αl) nous changions le mode d'oscillation du laser, tout en restant à la même fréquence. Du fait que les répartitions spatiales de champ ne sont pas forcément les mêmes, nous avons :

$$F_m(i, \nu) \neq F_m(j, \nu)$$

et $F_r(i, \nu) \neq F_r(j, \nu)$

Il s'ensuit un changement de l'ordonnée à l'origine de la droite définie par (13). Nous avons testé et vérifié cette hypothèse comme le montre la courbe (1) de la figure 15. La courbe $\text{Log } A$ fonction de l présente une discontinuité au moment où l'on change de mode. La pente α par contre, ne change pas, la fréquence étant restée la même.

Supposons enfin que deux modes, i et j coexistent à la même fréquence. Nous avons en généralisant la formule 13 :

$$\alpha l = \text{Log } A + \text{Log } \frac{T}{R} \cdot \frac{E_i(t) F_m(i, \nu) + E_j(t) F_m(j, \nu)}{E_i(t) F_r(i, \nu) + E_j(t) F_r(j, \nu)}$$

Dans l'expression ci-dessus, le second terme à droite du signe égal, l'ordonnée à l'origine, n'est plus indépendant des énergies de chaque mode. Dans le cas où le laser dérive d'un mode sur l'autre, cette ordonnée à l'origine varie dans le temps et la "droite" $\text{Log } A = f(l)$ peut avoir l'allure de la courbe (2) présentée sur la figure 15 (ce résultat a été observé plusieurs fois).

2.5. Précision d'une mesure d'absorption

D'après ce qui précède, on voit qu'une difficulté essentielle provient de la dérive de la source ; celle-ci introduit une erreur qu'il s'agit d'abord de détecter, ensuite d'estimer. Pour cela nous effectuons systématiquement une analyse par moindres carrés des courbes $\text{Log } A$ en fonction de l , en les représentant par une parabole :

$$\text{Log } A = a_0 + a_1 l + a_2 l^2$$

Cette analyse fournit en particulier une estimation \hat{a}_2 de a_2 ainsi qu'un écart standard Δa_2 . Si $\hat{a}_2 < \Delta a_2$, la représentation parabolique n'est pas justifiée, et nous admettons dans ce cas l'absence de dérive. Dans tous les cas de ce genre, on a constaté que l'écart-type estimé sur $\text{Log } A$ est de l'ordre de grandeur (0,5 à 2 fois) de l'erreur $\Delta(\alpha l) = 3,25 \times 10^{-2} N_p$ (ou pour le laser HCN, $\Delta(\alpha l) = 1,6 \times 10^{-2} N_p$) estimée en 2.3. . On montre aisément que pour une variation totale de $\text{Log } A$ de $3,25 N_p$, valeur couramment rencontrée, l'erreur relative sur α est d'environ 1% (ou 0,5% pour le laser HCN).

Il reste les cas où $\text{Log } A$ varie de manière quadratique avec l . Cette représentation parabolique suppose que la pente de la courbe correspondante varie linéairement avec l . Cette pente estimée $\hat{a}_1 + 2\hat{a}_2 l$ varie entre deux limites α_1 et α_2 affectées chacune du même écart-standard Δa_1 . On admet alors que la meilleure estimation de α est $(\alpha_1 + \alpha_2)/2$, avec une erreur $|\alpha_1 - \alpha_2|/2 + \Delta a_1$. Ceci a pour but d'utiliser au mieux l'information qui existe dans les mesures non "idéales" où on a détecté une dérive de la source. La figure 15bis représente une telle situation : nous avons estimé une pente en chaque point $\Delta(\text{Log } A)/\Delta l$, où Δl est le pas de variation de l , on voit clairement ici une variation systématique de la pente, variation d'ailleurs non linéaire ; on voit aussi que, malgré cela, l'estimation de l'erreur, telle que nous l'avons faite, est acceptable. C'est ainsi qu'on rencontrera au chapitre suivant des valeurs d'absorption α affectées d'incertitudes dépassant la valeur de 1% indiquée au chapitre précédent.

Nous n'envisageons ici que l'erreur sur la valeur de α d'un échantillon liquide à une température déterminée. Cette dernière est estimée à $\pm 1^\circ\text{C}$ près et il s'ensuit sur α une erreur $d\alpha/dT$ qui dépend du liquide étudié, 1% par degré pour l'eau par exemple [24].

III. RESULTATS

Les résultats expérimentaux que nous présentons se classent en deux catégories. D'une part, des résultats sur des liquides déjà étudiés par d'autres auteurs, afin de définir les possibilités et degrés de confiance à accorder à chacune des techniques FTS et AEV. D'autre part, des résultats sur des solutions électrolytiques concentrées de perchlorate de lithium (LiClO_4) dans divers solvants organiques polaires : le 1,2 - diméthoxyéthane (DME), le 1,3 - dioxolane (DO), le tétrahydrofurane (THF) et des mélanges binaires THF - Benzène. Ces systèmes sont susceptibles d'entrer dans la composition des électrolytes destinés aux batteries à haute densité d'énergie au lithium. Ils ont fait et font l'objet d'autres études au laboratoire, portant sur la conductivité basse fréquence, la viscosité, la relaxation diélectrique [1], [5-7] .

1. Préparation des échantillons

Les solvants utilisés sont de qualité "pur pour analyse", d'origine Fluka ou Merck, sans purification ultérieure. Afin d'en diminuer la teneur en eau, ils sont mis pendant 48 heures au moins en contact avec du tamis moléculaire (Merck 3\AA). La teneur en eau après l'opération, mesurée par dosage coulométrique, est de 30 à 50 ppm (moins de 0,003 M/l). Le sel (LiClO_4 d'origine C.F. Smith and Co) étant très hygroscopique, il est préalablement déshydraté sous pression réduite à une température légèrement inférieure à son point de fusion (environ 240°C). Les mélanges de solvants et les solutions sont fabriqués sous atmosphère d'argon sec dans une boîte à gants. Les liquides sont mis dans des flacons fermés hermétiquement avant d'être sortis de la boîte à gants. Les prélèvements ont lieu à l'aide d'une seringue, au travers de bouchons transperçables. Ainsi les liquides restent à l'abri de l'air pendant tout le temps de leur utilisation.

2. Liquides de contrôle

Le chlorobenzène a été très étudié par de nombreux auteurs. L'ensemble des données accumulées sur ce liquide permet de le considérer comme un "standard" d'absorption en IRL [19]. Son absorption maximale ($\alpha_{\text{max}} \approx 17 \text{ Np/cm}$) et la position en fréquence de ce maximum en font un liquide facile à étudier. C'est pourquoi nous avons choisi le chlorobenzène pour tester l'interféromètre dont nous disposons. Nous avons relevé plusieurs fois le spectre dans les gammes $30\text{-}80 \text{ cm}^{-1}$ et $50\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$. Les résultats sont présentés sur la figure 16. L'absorption n'est

pas connue en valeur absolue, l'épaisseur de liquide utilisé ne l'étant pas. La forme du spectre et sa position en fréquence sont cependant correctes. Nous avons également étudié le chlorobenzène par AEV. Les résultats de ces mesures se trouvent dans le tableau 2. Nous les avons comparés, sur la figure 17, à des données de la littérature. La courbe en trait plein est la meilleure estimation du spectre du chlorobenzène proposée par Afsar et al. [19]. Nous avons également porté deux courbes (au voisinage du maximum) obtenues par Chamberlain et al. (1968 [20],[21]) et Afsar et al. [19]. Ces deux ensembles de mesures présentent entre eux un écart de 1 Np/cm, soit 6%. Nos mesures sont en bon accord avec la meilleure estimation du spectre. Il est à noter que notre mesure à 30 cm^{-1} est en bien meilleur accord, avec cette estimation, que des mesures faites avec un laser HCN, précédemment obtenus par [13],[19],[22] et [23].

Nous avons mesuré le coefficient d'absorption de l'eau à $29,7 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 337 \text{ }\mu\text{m}$). La valeur obtenue, $226,2 \pm 10 \text{ Np/cm}$, est en excellent accord (mieux que 1%) avec une valeur interpolée, en température et en fréquence, à partir des mesures de Afsar et al [24] obtenues par DFTS. Une mesure de Allnutt et Staniforth [22] à la même fréquence ($200 \pm 10 \text{ Np/cm}$) s'écarte significativement de la valeur précédente. Il faut toutefois noter que ces auteurs ont utilisé une cellule à épaisseur variable du type de celle que nous avons écartée.

L'éthanol a aussi été étudié par AEV. Nous avons comparé nos mesures (rassemblées dans le tableau 2) à deux spectres de Chamberlain et al [25][26] obtenus par FTS. Il y a entre ces deux spectres un écart de plus de 20 Np/cm (voir fig. 13). Nos mesures sont en accord vers 100 cm^{-1} avec une des deux courbes précédentes, mais s'en écartent notablement en-dessous de 70 cm^{-1} . Une mesure de Allnutt et Staniforth à $29,7 \text{ cm}^{-1}$, ($68,5 \pm 0,5 \text{ Np/cm}$) [27] s'écarte encore de notre propre détermination. Comme pour l'eau, cet écart peut venir de la cellule utilisée par ces auteurs ; il s'y ajoute le fait que les échantillons n'ont pas subi le même traitement de purification.

Enfin nous avons relevé le spectre d'un liquide moyennement absorbant dans le but de comparer FTS et AEV. Nous avons choisi un mélange C_6H_6 - DME contenant 0,9 M/l de DME. Le spectre de ce mélange est caractérisé par une bande d'absorption ($\alpha_{\text{max}} = 20 \text{ Np/cm}$) située à 100 cm^{-1} , région favorable du point de vue de l'énergie pour les mesures FTS. Les conditions expérimentales sont meilleures que pour l'étude du chlorobenzène dont le maximum d'absorption se situe vers 40 cm^{-1} .

La comparaison directe (Fig. 19) de deux spectres obtenus par FTS à quelques mesures AEV (tableau 3) montre, dans ce cas précis, qu'il y a concordance de forme et d'amplitude (à 5% près) entre les résultats obtenus par les deux techniques.

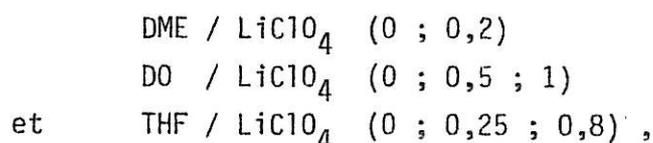
Ces résultats montrent que dans sa version actuelle, le spectromètre FTS est capable de donner la forme exacte du spectre d'absorption d'un liquide, pourvu que ce liquide ne soit pas trop absorbant ($\alpha_{\max} < 20 \text{ Np/cm}$) et que la position en fréquence de ce maximum ne soit pas trop basse ($> 40 \text{ cm}^{-1}$). La déformation des fenêtres de la cellule augmente son épaisseur de 100 à 300 μm , comme nous l'a montré l'étude du chlorobenzène. L'amplitude d'un spectre n'est donc jamais connue avec précision.

Tout cela justifie la mise en oeuvre des mesures AEV. On peut d'une part rendre quantitatives les mesures faites par FTS, d'autre part et surtout, on peut étudier avec une bonne précision des liquides de forte absorption. Les mesures y sont effectuées à des fréquences discrètes, mais cela n'est pas un obstacle à l'étude des liquides, car les bandes d'absorption y sont très larges. La contrepartie est que le temps nécessaire à l'obtention d'un spectre est très supérieur à celui requis par la FTS.

3. Solutions électrolytiques

3.1. Données spectrales

Les résultats obtenus par AEV entre 20 et 180 cm^{-1} portent essentiellement sur les trois systèmes suivants :



les nombres entre parenthèses indiquant les concentrations molaires en sel. Les valeurs des coefficients d'absorption des systèmes sont rassemblées dans les tableaux 4 à 6, et reportées sur les figures 20 à 22.

Les solvants purs présentent une bande d'absorption large, non symétrique, de la forme habituellement observée pour les liquides polaires [28]. Soient α_{\max} l'amplitude du maximum, ν_{\max} sa position en fréquence et $\Delta\nu$ la largeur de la bande à mi-hauteur, nous avons :

SOLVANT	$\nu_{\max} (\text{cm}^{-1})$	$\alpha_{\max} (\text{Np/cm})$	$\Delta\nu (\text{cm}^{-1})$
THF	60 ± 5	$91,0 \pm 1,2$	90
DO	90 ± 5	$150,5 \pm 2,6$	130
DME	100 ± 5	$143 \pm 2,3$	140

Le spectre de la solution dans le DME ne présente pas de différence notable avec celui du solvant pur, aux erreurs expérimentales près. On notera toutefois que d'une part la concentration en LiClO_4 est limitée à 0,2 M/l par la solubilité du sel et d'autre part l'absorption propre du solvant est élevée. Les solutions dans le DO absorbent plus que le DO pur, mais compte tenu des erreurs, la différence en amplitude est tout juste significative. La présence du sel se manifeste surtout par une déformation du spectre : il apparaît vers 125 cm^{-1} un épaulement dont l'importance croît avec la concentration en sel. Cet épaulement est également visible sur le spectre FTS d'une solution 0,25 M/l dans le DO dilué à 50% en volume dans le tétrachlorure de carbone. Pour les solutions dans le THF, il y a augmentation significative de l'absorption par rapport au solvant. On note également pour la solution la plus concentrée (0,8 M/l) l'apparition d'une déformation vers 125 cm^{-1} , moins nette cependant que pour les solutions LiClO_4/DO .

Nous avons complété ces données par l'étude de solutions de LiClO_4 dans des mélanges binaires THF-benzène. L'absorption du benzène pur étant inférieure à 5,2 Np/cm dans la gamme de fréquence d'étude, l'absorption du solvant binaire est d'autant plus faible que le THF est plus dilué. Ceci nous a permis de relever par FTS les spectres d'absorption des mélanges et des solutions, pour des concentrations en THF variant de 1 à 4,9 mole/l. Les teneurs en sel sont comprises entre 0,05 et 1 mole/l suivant les solvants. Pour les raisons déjà exposées, les spectres des liquides étudiés par FTS ne sont connus en amplitude qu'à un facteur multiplicatif près. Les spectres des solvants binaires, présentés sur la figure 23, ont été tracés avec un facteur d'échelle correspondant au réétalonnage des trajets optiques ; ce dernier a été évalué en admettant l'hypothèse d'additivité des absorptions de chacun des constituants au mélange :

$$\alpha_{\text{mélange}}(\nu) = \frac{C_{\text{C}_6\text{H}_6}}{N_{\text{C}_6\text{H}_6}} \alpha_{\text{C}_6\text{H}_6} + \frac{C_{\text{THF}}}{N_{\text{THF}}} \alpha_{\text{THF}} \quad (14)$$

où C_X et N_X sont les concentrations molaires de l'espèce X dans le mélange et dans le liquide X, α_X étant l'absorption de ce dernier. Cela suppose en toute rigueur l'absence de corrélations dynamiques à courte et longue distance entre toutes les molécules [29]. Michielsen et Ketelaar ont montré que l'absorption des mélanges benzène-benzonitrile, entre 30 et 120 cm^{-1} , est proportionnelle à la concentration molaire en benzonitrile [30]. Dans le cas présent, nous avons vérifié par une mesure AEV à 64,5 cm^{-1} que la relation d'additivité est vérifiée à mieux que 7% dans la gamme de concentration explorée. Les valeurs de l'absorption calculées en prenant $\alpha_{\text{THF}} = 91 \text{ Np/cm}$ (notre mesure AEV) et $\alpha_{\text{C}_6\text{H}_6} = 5$ [31] sont comparées aux valeurs obtenues par AEV dans le tableau suivant :

C_{THF} (mole / l)	1	1,8	2,4	4,0	8,8
$C_{\text{C}_6\text{H}_6}$ (mole / l)	10,3	9,6	9,0	6,8	3,2
$\alpha_{\text{calculé}}$ (Np / cm)	11,9	17,5	21,8	39,3	66,5
$\alpha_{\text{mesuré}}$ (Np / cm)	12,4	18,7	23,4	42,0	69,7
Ecart (%)	4,2	6,5	6,8	6,7	4,7

Les spectres des solutions en solvants binaires ont été déterminés en corrigeant les absorptions mesurées par un facteur multiplicatif déterminé comme suit. Nous avons admis que chaque paire de fenêtres pouvait être caractérisée par une déformation reproductible ; ceci est vrai à 30% près, comme nous avons pu le constater avec les mesures sur les solvants eux-mêmes. Nonobstant le caractère approximatif de cette correction, qui peut correspondre à 300 ou 400 % d'augmentation de l'épaisseur par rapport à sa valeur nominale, il est de fait que ceci apporte une amélioration notable à la connaissance des spectres.

Il y a pour ces solutions $\text{LiClO}_4/\text{THF}/\text{C}_6\text{H}_6$ une augmentation très nette de l'absorption par rapport à celle du solvant correspondant. Nous donnons à titre d'exemple (fig. 24) les spectres d'un solvant binaire et d'une solution dans ce solvant, spectre dont la différence est beaucoup plus marquée que pour les solutions en THF pur (Fig. 18).

3.2. Discussion des résultats

De l'étude des solvants purs, il ressort qu'ils présentent une bande d'absorption en IRL. Ce type de bande est généralement décrit comme résultant de la libration des dipôles portés par les molécules [32][33]. Dans cette description, ceux-ci subissent des oscillations angulaires autour d'une position moyenne, variant lentement en regard de la rapidité des oscillations. La libration d'un dipôle a donc lieu dans une cage à peu près fixe, formée par les autres molécules. L'amplitude des librations est fonction de la place libre autour du dipôle, et leur fréquence dépend du couple de rappel exercé par la structure sur la molécule et du moment d'inertie de cette dernière. Dans les liquides, ces fréquences sont très dispersées (100 à 150 cm^{-1} comme largeur de bande à mi-hauteur pour les spectres des solvants étudiés).

L'étude des solvants binaires nous a montré qu'à 64,5 cm^{-1} , il y a à peu près additivité des absorptions du THF et du benzène, quel que soit le mélange considéré. Nous montrons que cela est vrai, à toutes les fréquences. Pour cela nous calculons la part de l'absorption qui revient au THF dans chacun des mélanges, en retranchant la contribution du benzène. Afin de comparer facilement ces spectres après correction, nous divisons l'amplitude par la concentration en THF correspondante. La comparaison des spectres ainsi obtenus montre que la contribution d'une mole de THF est (aux erreurs près) la même dans tous les solvants (Fig. 25). En particulier la fréquence et l'amplitude du maximum d'absorption sont constantes.

Si l'on s'en tient au modèle du librateur, ce résultat signifie que les mouvements rapides des dipôles ne sont pas influencés par les molécules qui constituent leur environnement, mais plutôt comme nous l'avons déjà signalé, par l'espace libre qui les entoure ; il faut noter à ce sujet que la densité et la concentration molaire sont à peu près les mêmes pour tous les solvants binaires : $d = 0,88$ et $C = 11$ à 12 mole/l quand on passe du C_6H_6 au THF pur. Ceci nous amène alors à supposer que l'environnement des dipôles garde la même compacité.

Il est toutefois difficile d'aller plus loin dans une telle interprétation, car celle-ci ne tient pas compte des mouvements intra-moléculaires de la molécule de THF. Cette dernière est effectivement active en IRL comme l'indique une étude en phase gazeuse [34] où le spectre d'absorption observé, très complexe, est considéré comme prouvant l'existence d'un grand nombre d'interactions vibration-rotation.

En ce qui concerne les solutions électrolytiques dans le THF, nous avons mis en évidence une différence d'amplitude significative entre leurs spectres et celui du solvant. La façon la plus simple de caractériser l'augmentation d'absorption est de retrancher du spectre d'une solution celui du solvant correspondant. Si nous tenons compte du fait qu'il n'y a que C mole/l de solvant dans la solution contre N dans le solvant pur, nous définissons l'excès d'absorption par :

$$\Delta \alpha (\nu) = \alpha(\nu)_{\text{solution}} - \frac{C}{N} \alpha(\nu)_{\text{solvant}} \quad (15)$$

Cette décomposition du spectre d'une solution revient à considérer que les molécules de solvant dans la solution se comportent comme dans le solvant pur.

Pour toutes les solutions dans le THF, dilué ou non dans le benzène, $\Delta\alpha(\nu)$ se présente sous la forme d'un massif dont le maximum est situé à $110 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$. Nous présentons les spectres $\Delta\alpha(\nu)$ obtenus pour trois solutions en solvant binaire et pour la solution à 0,8 M/l de LiClO_4 dans le THF sur la Fig. 26. Nous avons porté sur la Fig. 27, en fonction de la concentration en sel, la valeur du maximum de $\Delta\alpha(\nu)$, pour chacune des solutions étudiées. En première approximation, $\Delta\alpha(\nu)_{\text{max}}$ est proportionnel à la concentration en sel et vaut environ 25 Np/cm par mole de LiClO_4 .

Le premier point à discuter est la validité de la décomposition de l'absorption indiquée dans la formule (15). Les études de relaxation diélectrique montrent le plus souvent qu'il est nécessaire de prendre en compte le phénomène de solvation ; celui-ci a pour effet de bloquer l'orientation des molécules solvatantes, qui, autour d'un ion constituent un édifice rigide et apolaire. Ce modèle quantitatif rend compte des résultats expérimentaux avec un nombre de solvation de l'ordre de 4 à 6. Quelle que soit l'origine de l'absorption IRL des molécules de THF, un tel modèle ne conduit pas à rendre inactives les molécules solvatantes du fait que ce n'est pas leur orientation moyenne qui est en jeu, mais leur libration autour de cette position moyenne ou leur mouvement intramoléculaire. Dans un cas comme dans l'autre, l'influence de l'ion sur ces mouvements ne peut pas conduire à une suppression totale de ces derniers. En conséquence, nous nous contentons de la formule (15) pour séparer la contribution des ions de celle du solvant.

Le second point concerne l'origine de l'absorption ionique $\Delta\alpha(\nu)$ elle-même. On sait déjà qu'il existe un effet dit d'"ion-cage", correspondant au mouvement de Li^+ dans une cage formée d'un certain nombre d'atomes d'oxygène [2]. L'absorption correspondante est maximum vers 400 cm^{-1} dans la plupart des solvants, plus précisément 405 cm^{-1} pour LiClO_4 dans le THF, comme nous l'avons déterminé sur un

spectromètre PE 580. Dans le cas présent, on peut penser à une vibration anion-cation, du même type que celle observée pour les halogénures de tétraalkylammonium dans des solvants apolaires ou peu polaires [3][4]. Dans ce dernier cas, il était légitime de proposer un modèle quantitatif pour les deux raisons suivantes : d'une part la séparation de la contribution du solvant était facilitée par le fait qu'il absorbait peu ; d'autre part, on avait pu considérer que les deux entités constituant le vibreur étaient à la fois bien définies et rigides ; dans le cas présent, si nous pouvons considérer ClO_4^- comme bien défini, il se pose un problème au sujet de Li^+ et de son cortège de molécules solvatantes. Ce dernier édifice est trop mal connu pour que nous tentions ici une interprétation quantitative avec les éléments expérimentaux dont nous disposons.

Des solutions dans le THF de Li NO_3 , Li Br , Li BF_4 , $\text{Li A}_5\text{F}_6$ et Li PF_6 présentent aussi des absorptions excédentaires (par rapport au solvant), avec des maxima situés entre 90 et 120 cm^{-1} ; il en est de même pour LiCl avec un maximum à 200 cm^{-1} . Nous n'avons pas fait état de ces résultats dans la section précédente car nous les avons obtenus à titre préliminaire, par FTS, et avec une précision très médiocre sur les absorptions ; leur confirmation nécessiterait un travail systématique assez long, sortant du cadre de cette thèse. Il semble néanmoins intéressant de les citer car, sous réserve de vérification, ils pourraient montrer que les solutions de LiClO_4 ne constituent pas un cas particulier, et de plus (cas de LiCl) que l'effet de la masse des ions sur la fréquence de vibration serait observable.

V. CONCLUSION

Nous avons mis en oeuvre une méthode de mesure d'absorption utilisant un laser submillimétrique pompé et un laser HCN comme sources IRL, beaucoup plus puissants que la lampe à vapeur de mercure. Nous avons mis en évidence les problèmes liés à la stabilité de ces sources. La méthode de mesure mise au point permet de s'affranchir totalement des dérives de puissance dans de nombreux cas, et au moins partiellement dans d'autres. Nous avons montré qu'il était possible d'atteindre une précision de l'ordre de 1% sur l'absorption α . Nous avons aussi montré comment combiner les deux techniques AEV et FTS : La première demande du temps mais elle est précise ; l'autre est moins précise mais plus rapide et elle fournit un spectre continu. En ce qui concerne la FTS, nous nous sommes attachés à améliorer l'acquisition et le traitement des données afin de tirer parti de cette rapidité. D'autre part, sur le plan de la mesure FTS elle-même, nous avons mis en évidence l'inadéquation des cellules, ce qui nous a amené à réaliser notre propre cellule à liquides.

Après avoir fait quelques comparaisons avec des résultats de la littérature, nous nous sommes essentiellement intéressés aux solutions de LiClO_4 dans le THF et les mélanges THF / LiClO_4 , systèmes déjà étudiés au laboratoire par d'autres méthodes. Nous avons mis en évidence, grâce à l'usage des deux techniques AEV et FTS, un phénomène d'absorption en IRL, qui ne procède ni de la relaxation diélectrique, ni de la vibration d'ion cage, et qui pourrait être analogue à ce qui est observé pour les solutions d'halogénures de tétraalkylammonium.

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

- [1] J.P. BADIALI, H. CACHET
"Etude des paramètres physicochimiques déterminant la conductivité dans les nouveaux électrolytes pour batteries au lithium".
Rapport final du contrat ATP "Stockage chimique de l'énergie" Mars 1979.
- [2] C.N.R. RAO, U.P. ARGAVAL, K.G. RAO
Faraday discussions of the Chem. Soc. 1977, 64, 160.
- [3] C. BARKER, P.L. JAMES, J. YARWOOD
Faraday Disc. Chem. Soc. 1978, 64, 188.
- [4] L. AIMONE, J.P. BADIALI, H. CACHET
JCS Faraday II, 1977, 73, 1607.
- [4'] L. AIMONE, H. CACHET
Infrared Physics, 1978, 18, (5/6), 867.
- [5] J.C. LESTRADE, J.P. BADIALI, H. CACHET
in "Dielectric and Related Molecular Processes", Vol. 2, M. Davies Editor,
The Chemical Society, London (1975).
- [6] P. BEUZELIN, H. CACHET, A. CYROT, J.C. LESTRADE
J. Chim. Phys., 1977, 74, 1131.
- [7] P. BEUZELIN, H. CACHET, M. FEKIR, J.C. LESTRADE
Conférence EUCHEM : "Ion-Molecule interactions in non-aqueous media",
Leuven, mai 1978, Ext. Abstr. p 70-78.
- [8] G.W. CHANTRY
"Submillimetre Spectroscopy", Academic Press, 1971.
- [9] J. CHAMBERLAIN, H.A. GEBBIE
Infrared Physics, 1971, 11, 57.
- [10] J.W. COOLEY, J.W. TUKEY
Math. of computation, 1965, 19, 297.
- [11] E.E. BELL
Infrared Physics, 1966, 6, 50.
- [12] J. CHAMBERLAIN
Infrared Physics, 1971, 11, 25.
- [13] J. CHAMBERLAIN, E.B.C. WERNER, H.A. GEBBIE, W. SLOUGH
Trans. Faraday Soc., 1967, 63, 2605.
- [14] T.Y. CHANG
IEEE Transactions, 1974, 22, (12), 983.
- [15] M. REDON, C. GASTAUD, M. FOURRIER
IEEE Journal of Quantum Electronic, 1979, à paraître.
- [16] M. REDON, C. GASTAUD, M. FOURRIER
Optic Communications, à paraître.

- [17] J.P. MATHIEU
Optique, SEDES, 1965.
- [18] D.C. SINCLAIR, W.E. BELL
"Gas Laser Technology", Holt, Rinehart and Winston Inc., 1969.
- [19] M.N. AFSAR, J. CHAMBERLAIN, G.W. CHANTRY, R.F. FINSY, R. VAN LOON
Proc. IEEE, 1977, 124, (6), 575.
- [20] J. CHAMBERLAIN, H.A. GEBBIE, G.W.F. PARDOE, M. DAVIES
Chem. Phys. Lett., 1968, 1, 523.
- [21] M. DAVIES, G.W.F. PARDOE, J. CHAMBERLAIN, H.A. GEBBIE
Trans. Faraday Soc., 1968, 64, 847.
- [22] J.E. ALLNUTT, J.A. STANIFORTH
J. of Phys., 1971, 4, 730.
- [23] J. CHAMBERLAIN, G.W. CHANTRY, H.A. GEBBIE, N.W.B. STONE, T.B. TAYLOR,
G. WILLYE
Nature, 1966, 210, 790.
- [24] M.N. AFSAR, J.B. HASTED
Infrared Physics, 1978, 18, 835.
- [25] J. CHAMBERLAIN, M.W. AFSAR, G.J. DAVIES, J.B. HASTED, M.S. ZAFAR
IEEE Transactions, 1974, 22, 1028.
- [26] J. CHAMBERLAIN, M.N. AFSAR, J.B. HASTED, M.S. ZAFAR, G.J. DAVIES
Nature, 1975, 255, 319.
- [27] J.E. ALLNUTT, J.A. STANIFORTH, J.H. CALDERWOOD
J. Phys., 1971, 4, 57.
- [28] Y. LEROY, E. CONSTANT, P. DESPLANQUES
J. Chim. Phys. 1967, 64, 1499.
- [29] M.W. EVANS, G.J. EVANS
Infrared Physics, 1978, 18, 445.
- [30] J. MICHIELSEN, J.A.A. KETELAAR
Molecular Physics, 1972, 24, 1181.
- [31] M. DAVIES, G. GRAHAM, J. CHAMBERLAIN
JCS Faraday II, 1973, 69, 1739.
- [32] A. GERSCHEL
J. Chim. Phys., 1978, 75, (1), 97.
- [33] C. BROT
in "Dielectric and Related Molecular Processes", Vol. 2,
M. Davies editor, London (1975).
- [34] J.A. GREENHOUSE, H.L. STRAUSS
J. Chem. Phys., 1969, 50, (1), 124.

λ_{IRL} (μm)	ν_{IRL} (cm^{-1})	Gaz pompe	Laser de pompe: Gaz et raie	E_{STARK} (KV/cm)
54,8	183,5	NH_3	N_2O P(14)	8,8
65,0	153,8	NH_3	CO_2 9R(30)	8,4
81,5	122,7	NH_3	N_2O P(13)	0
88,0	113,6	NH_3	CO_2 10R(6)	9,4
98,0	102,0	CH_3OH	CO_2 10R(10)	0
110,2	90,7	CH_3OD	CO_2 10R(44)	0
117,6	85,0	CH_3OD	CO_2 9P(26)	0
155,5	64,5	NH_3	N_2O P(8)	22,7
163	61,3	CH_3OH	CO_2 10R(38)	0
198	50,5	CH_3OH	CO_2 9P(38)	0
226,4	44,2	NH_3	N_2O R(23)	8,4
332	30,1	CH_3OD	CO_2 9R(4)	0
403	24,8	NH_3	N_2O P(8)	7,6
496	20,2	CH_3F	CO_2 9P(20)	0

TABLEAU -1 - : Définition des raies du laser IRL pompé utilisées.

ν (cm^{-1})	CHLOROBENZENE	ETHANOL
24,8	$14,7 \pm 0,1$	$54,4 \pm 0,2$
29,7	$15,8 \pm 0,1$	$62,7 \pm 2,7$
30,1	—	$63,5 \pm 0,4$
44,2	$17,0 \pm 0,3$	$86,4 \pm 0,2$
50,5	$16,7 \pm 0,6$	$93,4 \pm 0,1$
61,3	$14,8 \pm 0,6$	$102,0 \pm 5,1$
90,7	$7,41 \pm 0,7$	$131,8 \pm 10,2$
102,0	$5,85 \pm 0,04$	$147,9 \pm 1,0$
113,6	$4,65 \pm 0,06$	$152,9 \pm 1,4$

TABLEAU - 2 - : Absorption (Neper/cm) du chlorobenzène et de l'éthanol.

ν (cm ⁻¹)	C ₆ H ₆ + 0,9M DME
44,2	11,4 ± 0,2
61,3	14,3 ± 0,1
90,7	19,1 ± 0,2
102,0	19,7 ± 0,4
113,6	18,6 ± 0,3
183,5	12,4 ± 0,1

TABLEAU - 3 - : Absorption (Neper/cm) du mélange C₆H₆/DME.

ν (cm^{-1})	THF	THF+0,25M LiClO_4	THF+0,8M LiClO_4
20,2	$65,9 \pm 0,3$	$65,5 \pm 0,3$	$67,1 \pm 0,7$
24,8	$71,9 \pm 0,3$	$75,4 \pm 1,5$	$71,3 \pm 1,6$
29,7	$79,0 \pm 0,5$	$78,7 \pm 3,2$	$79,6 \pm 0,7$
30,1	$77,7 \pm 0,3$	$77,7 \pm 2,6$	$78,7 \pm 2,5$
44,2	$87,8 \pm 0,3$	$88,6 \pm 0,6$	$94,0 \pm 2,3$
61,3	$91,0 \pm 1,9$	$93,4 \pm 2,7$	$101,5 \pm 2,7$
85,0	$81,1 \pm 0,2$	$87,1 \pm 2,8$	$96,3 \pm 0,3$
90,7	$76,7 \pm 0,3$	$79,8 \pm 0,5$	
102,0	$67,2 \pm 3,0$	$73,9 \pm 1,7$	$85,0 \pm 3,1$
113,6	$57,0 \pm 0,2$	$62,9 \pm 0,4$	$70,6 \pm 5,0$
122,7	$50,4 \pm 1,8$	$57,1 \pm 0,2$	$67,7 \pm 2,1$
153,8	$33,0 \pm 3,3$	$41,5 \pm 2,6$	$46,9 \pm 3,8$
183,5	$29,2 \pm 0,1$	$32,6 \pm 0,2$	$38,1 \pm 1,7$

TABLEAU -4- : Absorption (Neper/cm) des solutions THF/ LiClO_4

ν (cm ⁻¹)	DO	DO+0,5M LiClO ₄	DO+1M LiClO ₄
20,2	61,4 ± 0,4	63,2 ± 0,6	59,5 ± 0,3
24,8	72,0 ± 2,3	74,3 ± 0,3	72,9 ± 3,1
29,7	85,0 ± 0,5	83,1 ± 0,4	83,3 ± 4,5
30,1	82,7 ± 0,3	—	—
44,2	110,2 ± 5,6	113,9 ± 0,7	114,5 ± 3,5
61,3	131,9 ± 0,6	138,7 ± 0,6	139,6 ± 7,2
85,0	145,5 ± 6,5	154,6 ± 0,5	157,2 ± 1,1
90,7	150,5 ± 4,9	155,6 ± 9,9	159,4 ± 0,7
102,0	144,3 ± 4,8	150,9 ± 6,7	154,8 ± 8,4
113,6	135,3 ± 12,7	140,5 ± 1,8	145,3 ± 1,4
122,7	130,0 ± 0,4	141,9 ± 0,5	147,8 ± 3,9
153,8	108,9 ± 0,4	116,3 ± 4,6	120,7 ± 19,6
183,5	91,4 ± 1,0	100,3 ± 1,2	113,0 ± 0,5

TABLEAU -5- : Absorption (Neper/cm)
des solutions DO/LiClO₄

ν (cm ⁻¹)	DME	DME+0,2 M LiClO ₄
20,2	46,6 ± 2,6	49,4 ± 0,3
24,8	51,1 ± 0,2	55,5 ± 3,2
29,7	57,5 ± 0,3	61,7 ± 0,3
30,1	55,6 ± 0,2	60,3 ± 1,4
44,2	73,2 ± 3,8	—
50,5	78,4 ± 3,4	—
61,3	88,3 ± 7,1	95,4 ± 5,9
85,0	134,5 ± 8,1	138,1 ± 0,9
90,7	143,1 ± 4,1	142,7 ± 3,7
102,0	143,0 ± 1,0	148,6 ± 11,7
113,6	143,5 ± 2,1	143,5 ± 9,27
122,7	131,8 ± 0,4	131,5 ± 0,6
153,8	101,3 ± 0,6	97,9 ± 0,4
183,5	84,3 ± 0,4	—

TABLEAU - 6 - : Absorption (Neper/cm)
des solutions DME / LiClO₄

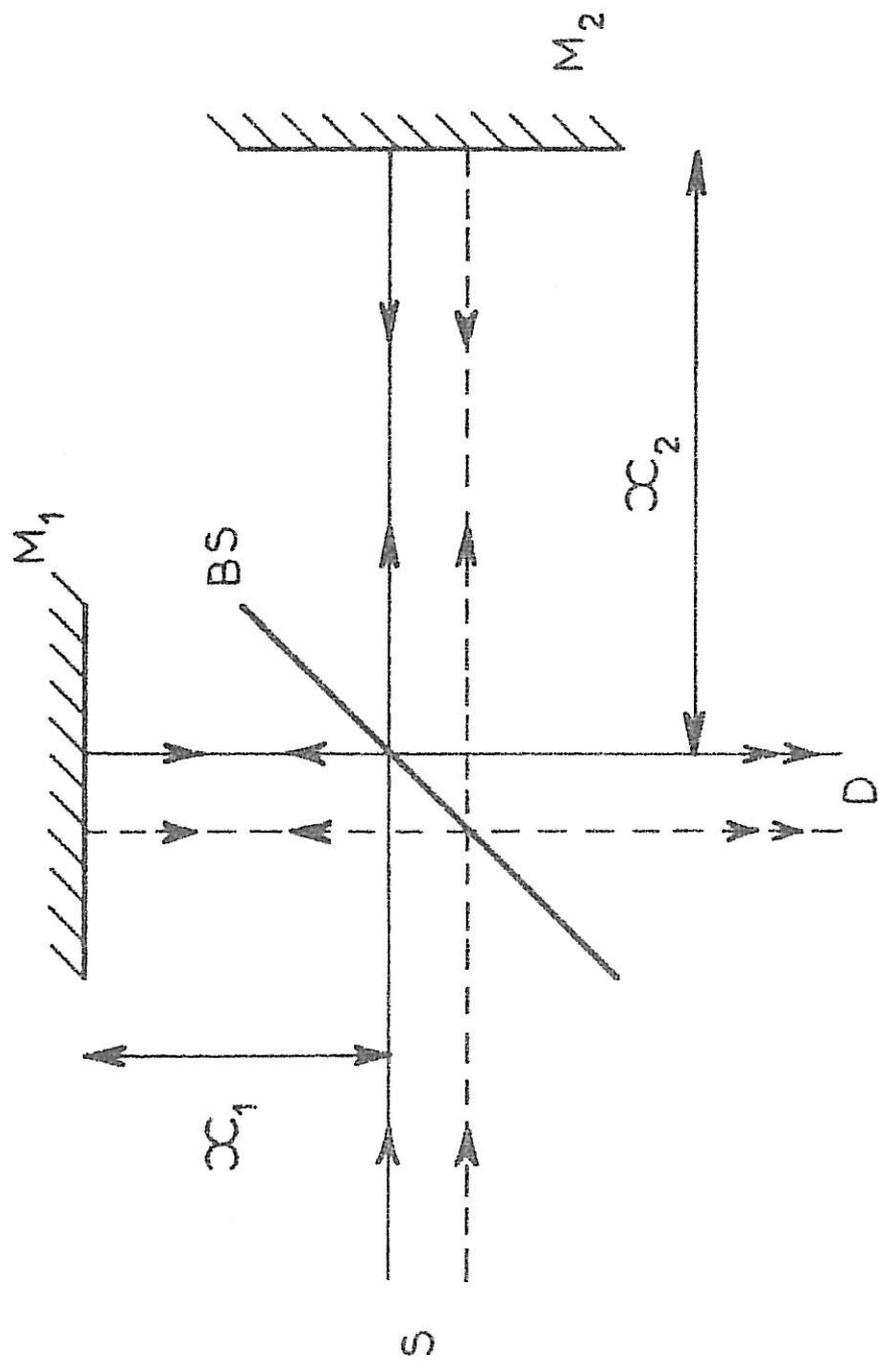


FIG. - 1 - : Principe de l'interferomètre de michelson

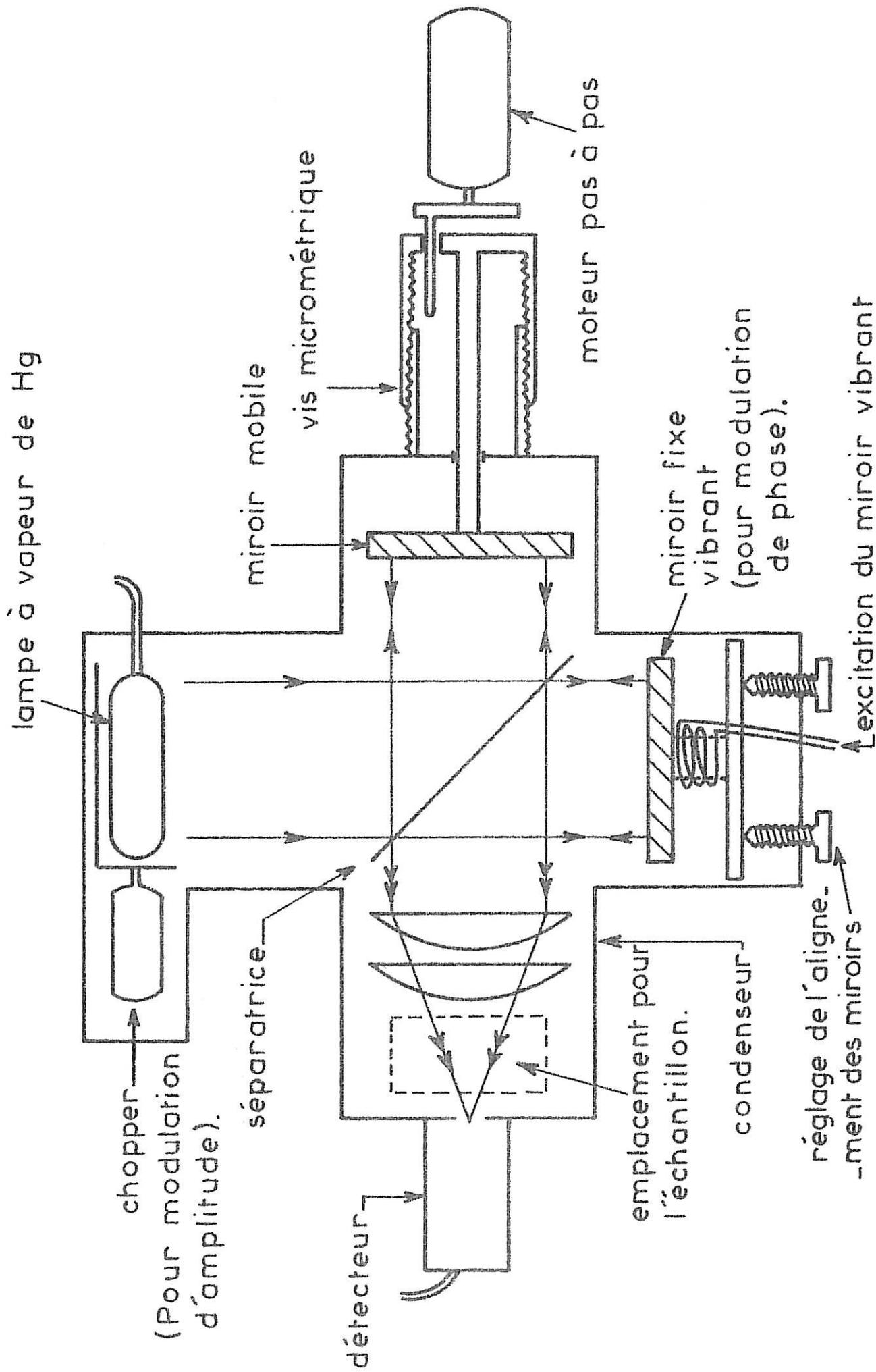
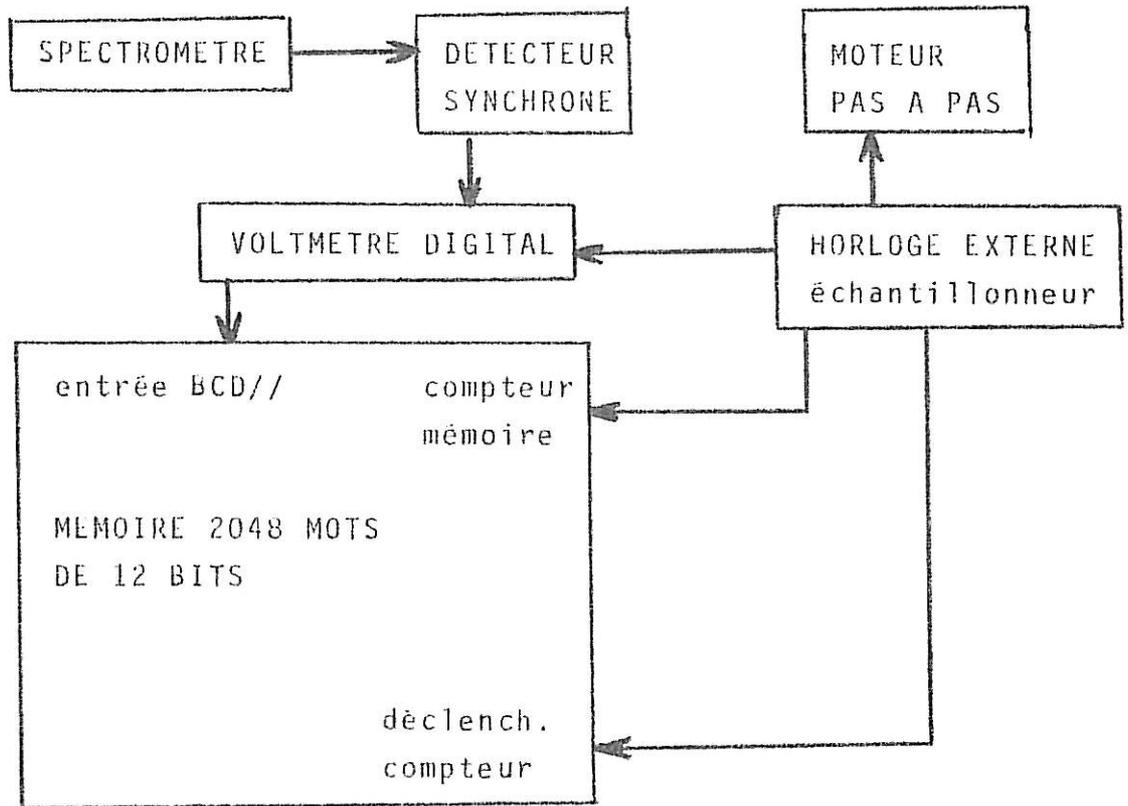
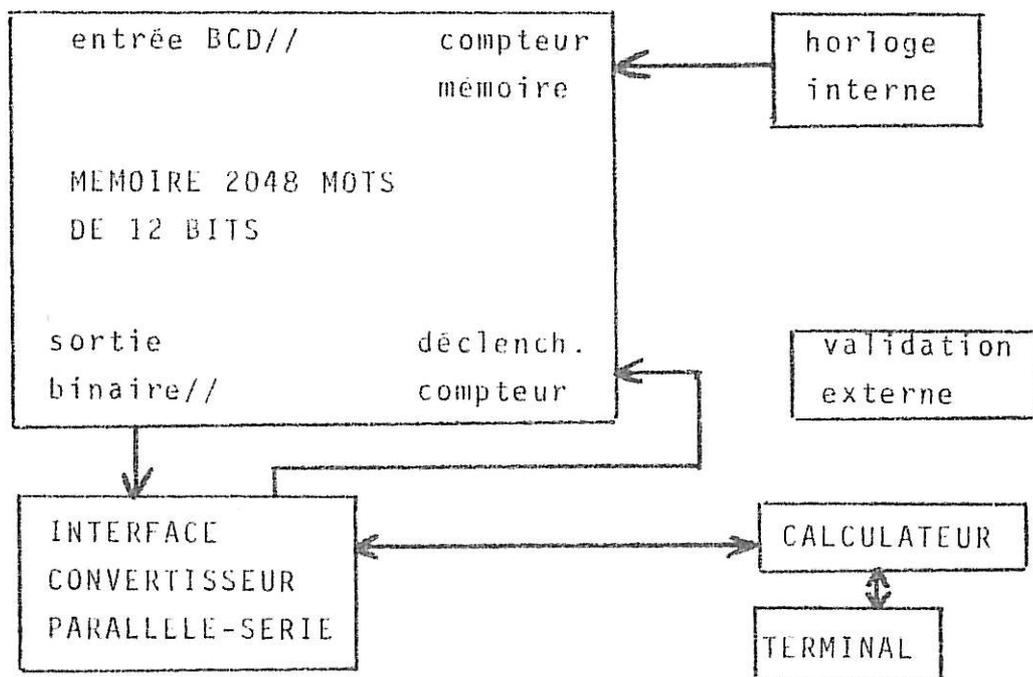


FIG.- 2 - : Schéma du spectromètre



ENREGISTREMENT DES DONNEES DANS LA MEMOIRE TAMPON (FIG._3_)



LECTURE DE LA MEMOIRE PAR LE CALCULATEUR (FIG._4_)

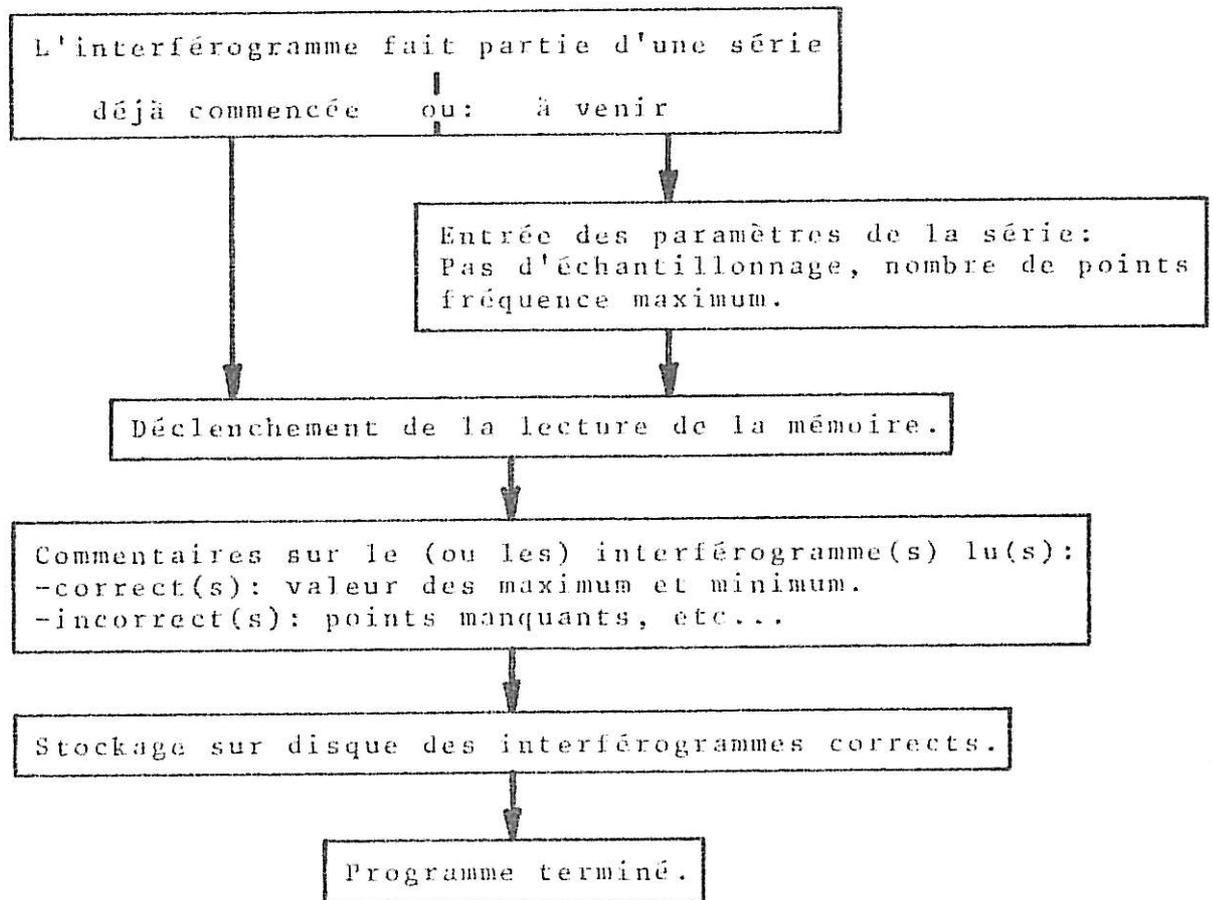


FIG. 5 - ACQUISITION DU CONTENU DE LA MEMOIRE TAMPON
PAR LE CALCULATEUR

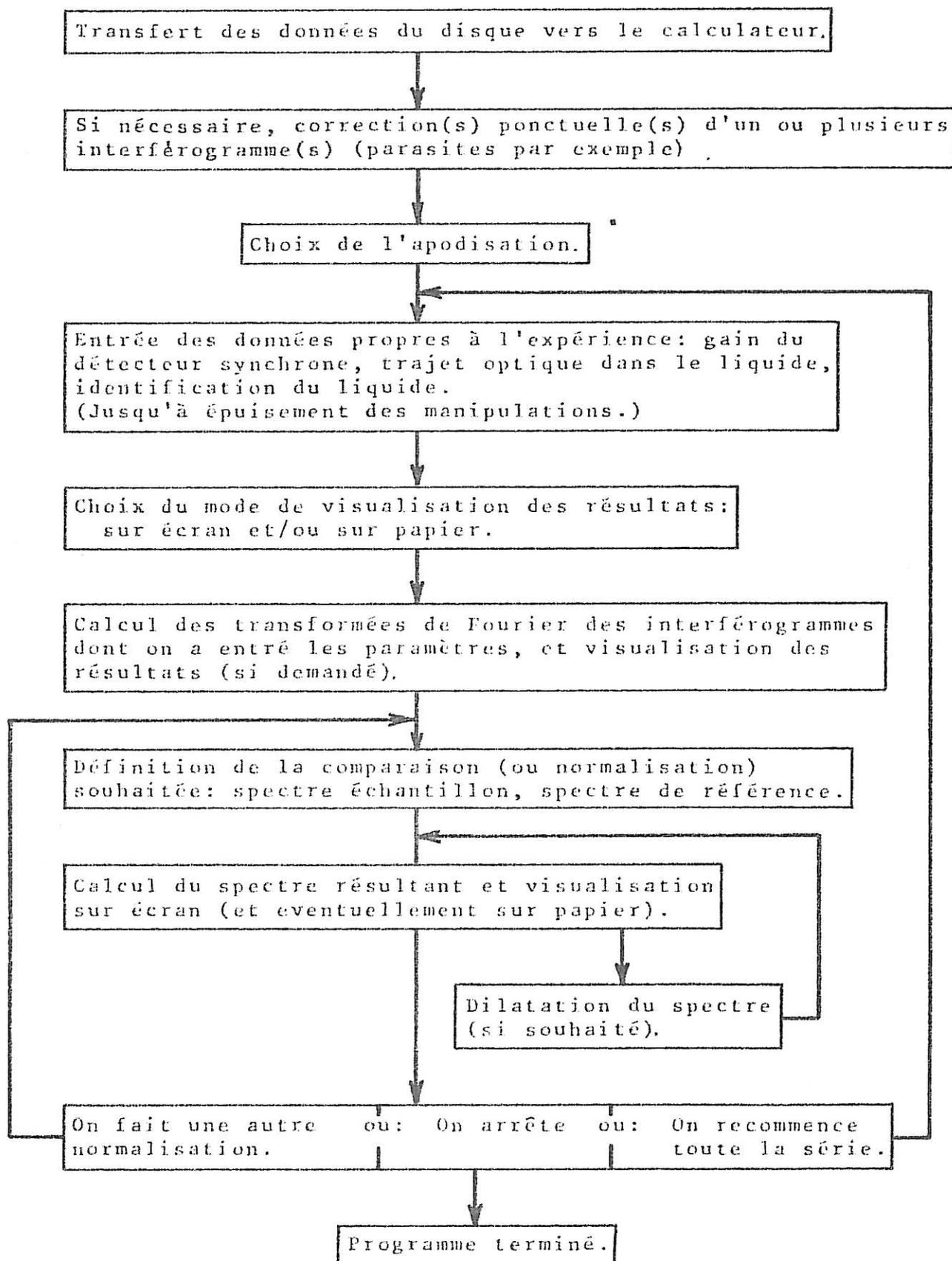


FIG. 6 - TRAITEMENT DES INTERFEROGRAMMES D'UNE MEME SERIE

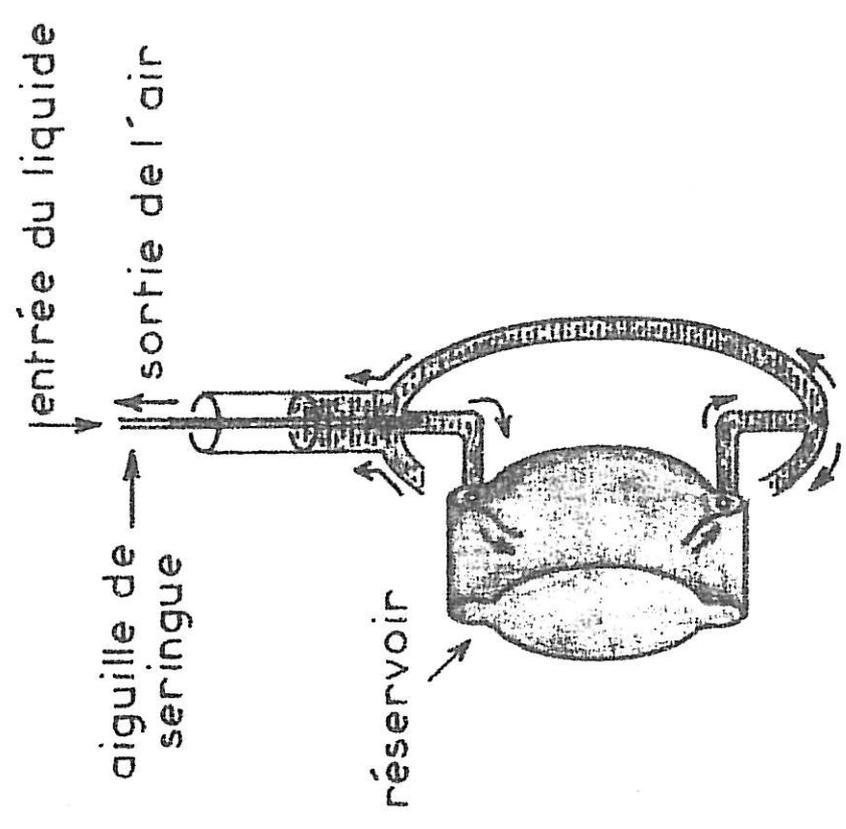
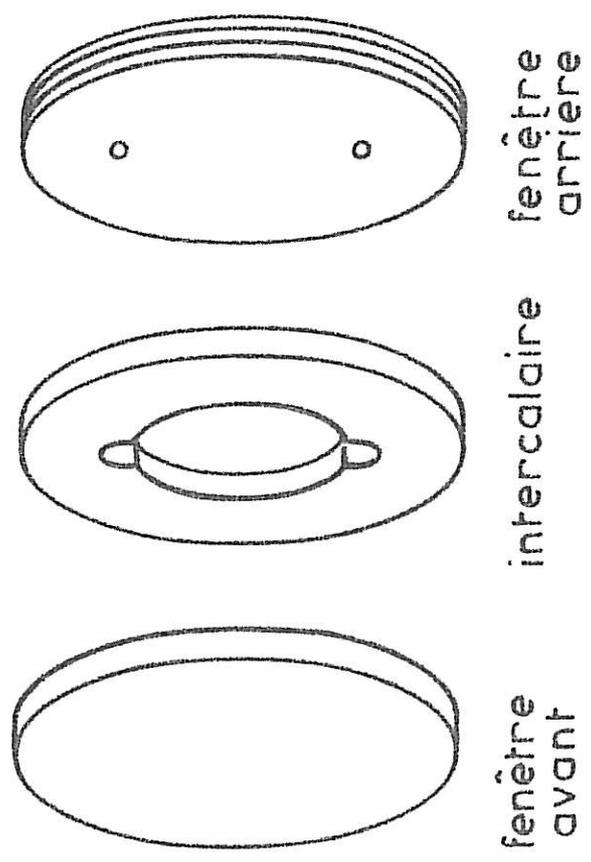


FIG. _ 7 _ : Constitution du réservoir

FIG. _ 8 _ : Remplissage de la cellule

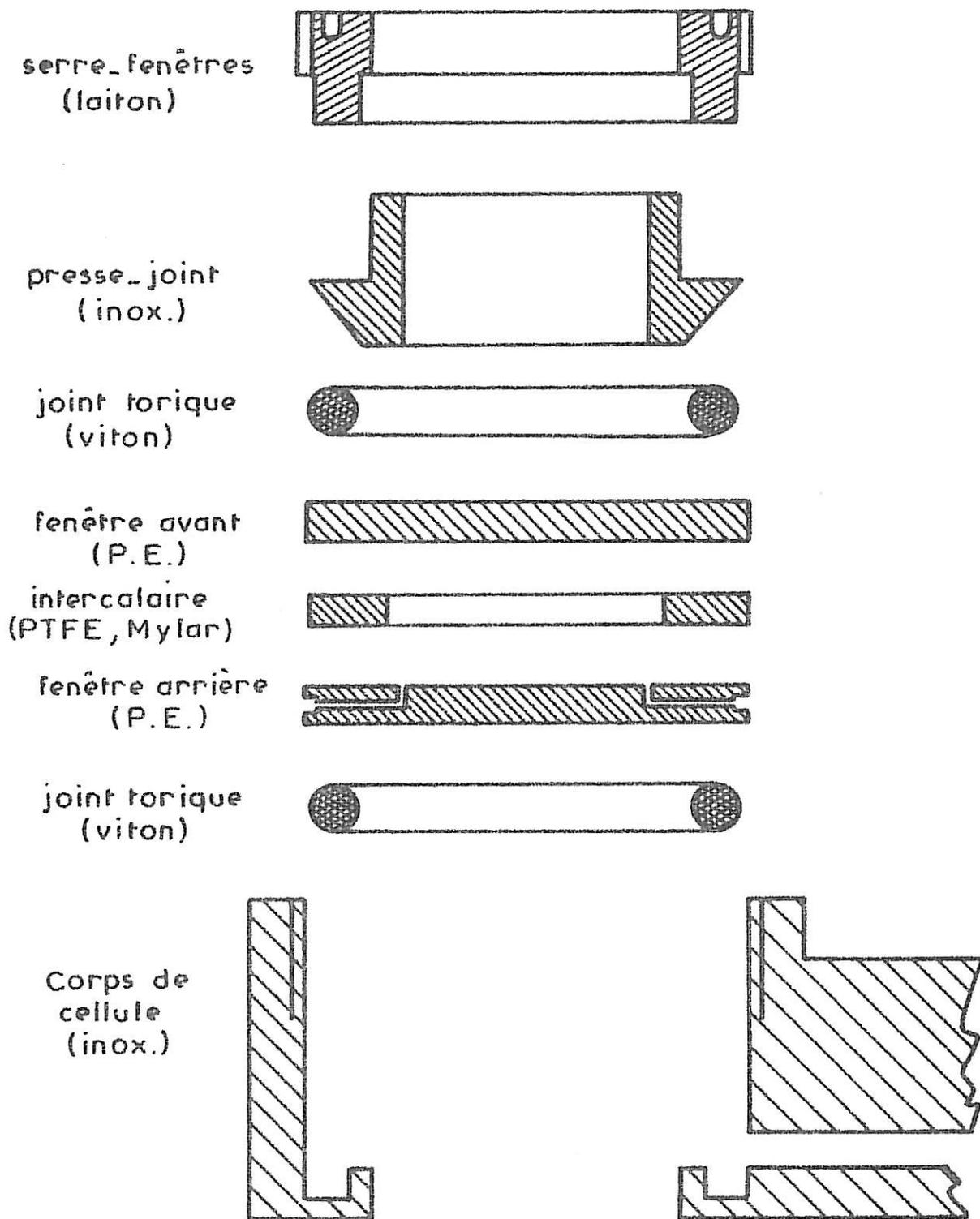


FIG. 9 : Cellule démontée (échelle 2)

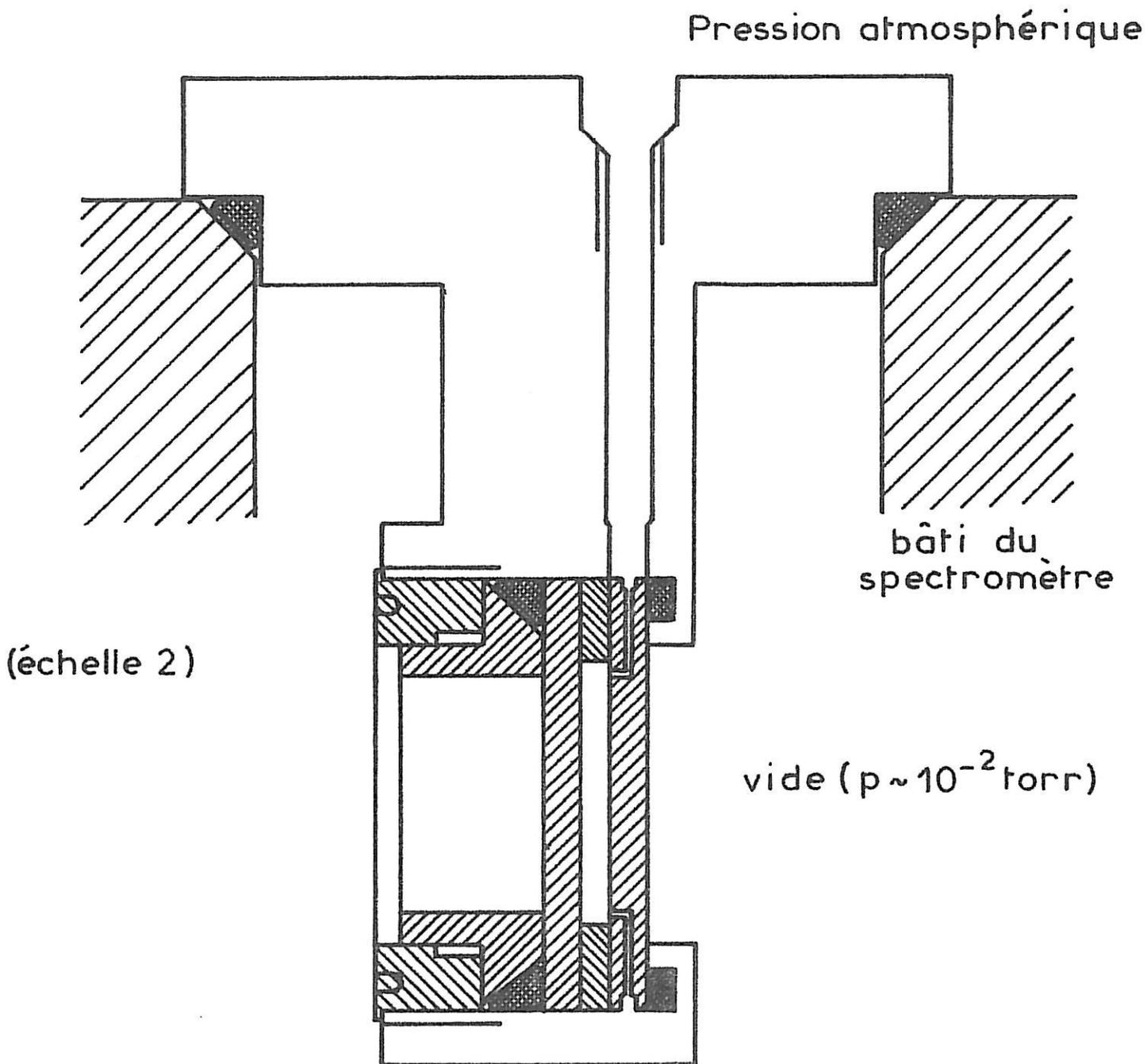


FIG. 10.: Cellule montée

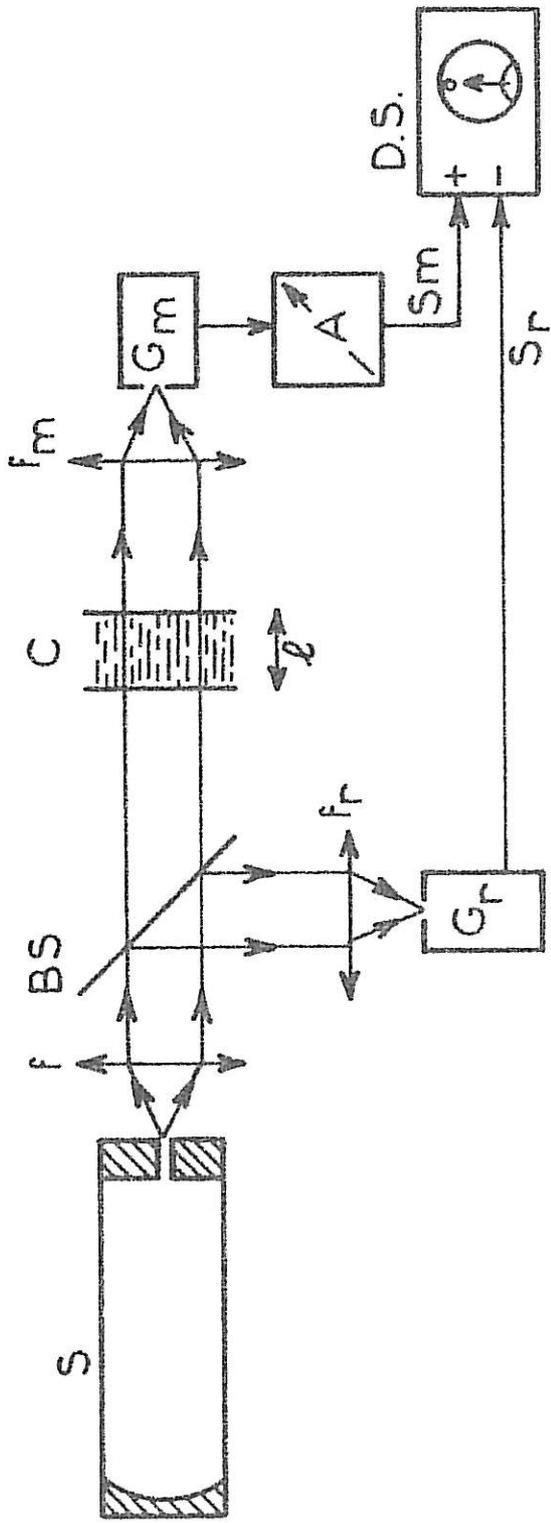


FIG. - 11 - : Montage différentiel

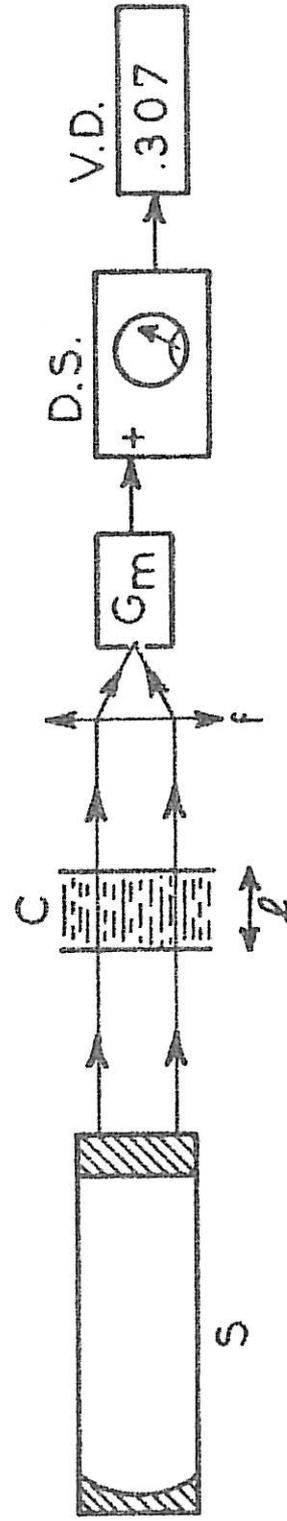
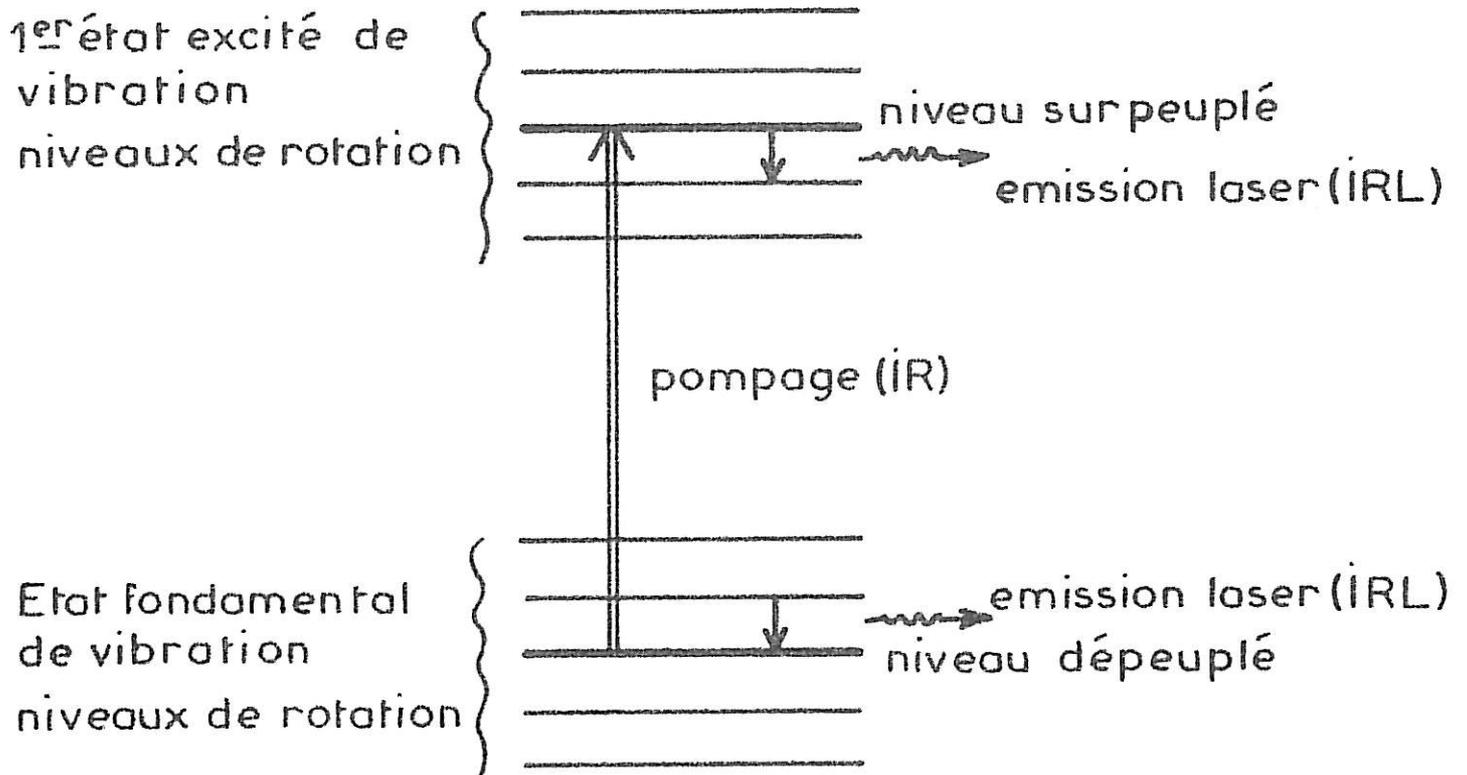
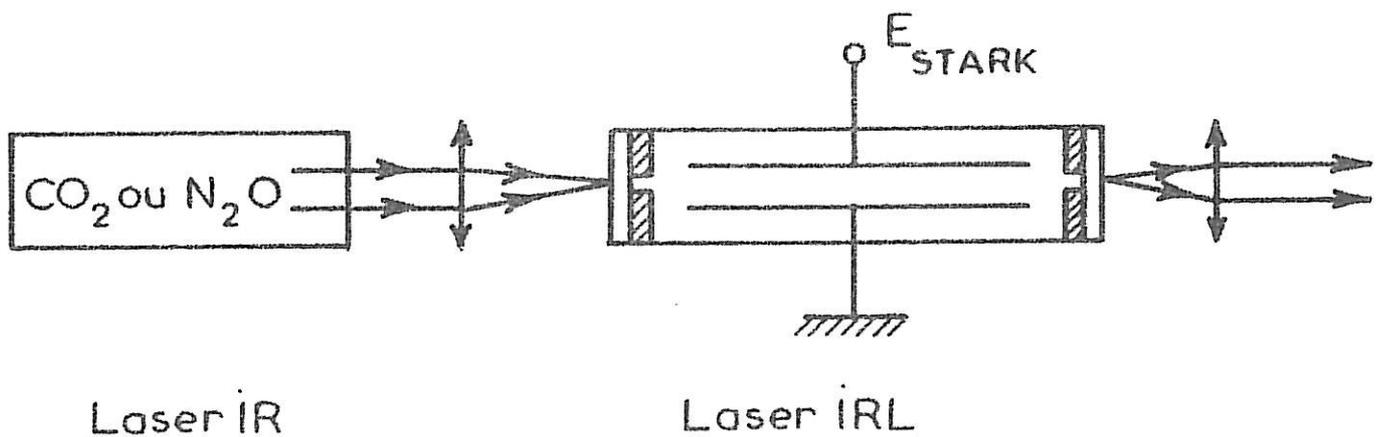


FIG. - 12 - : Montage direct



FIG_13_



FIG_14_

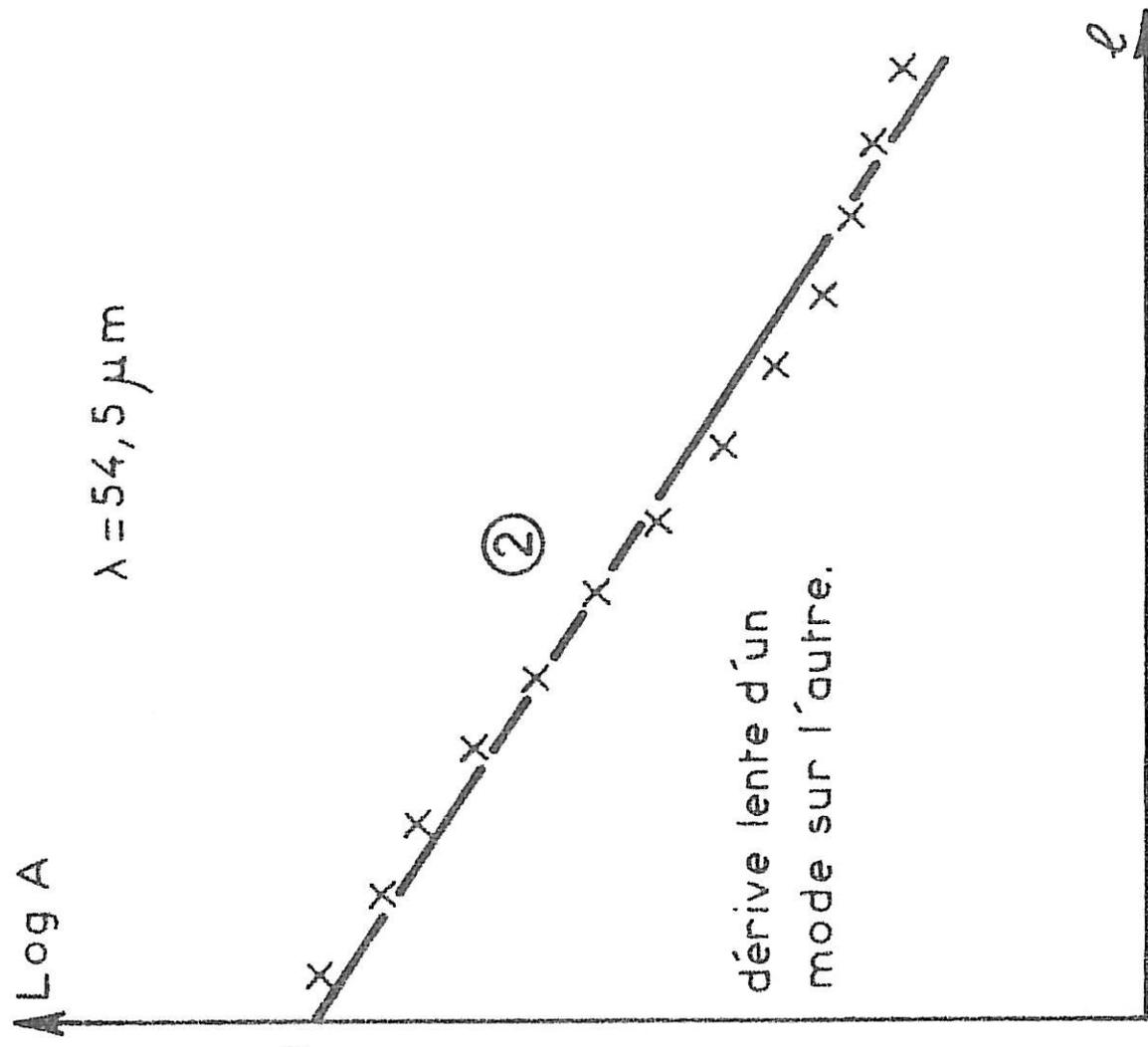
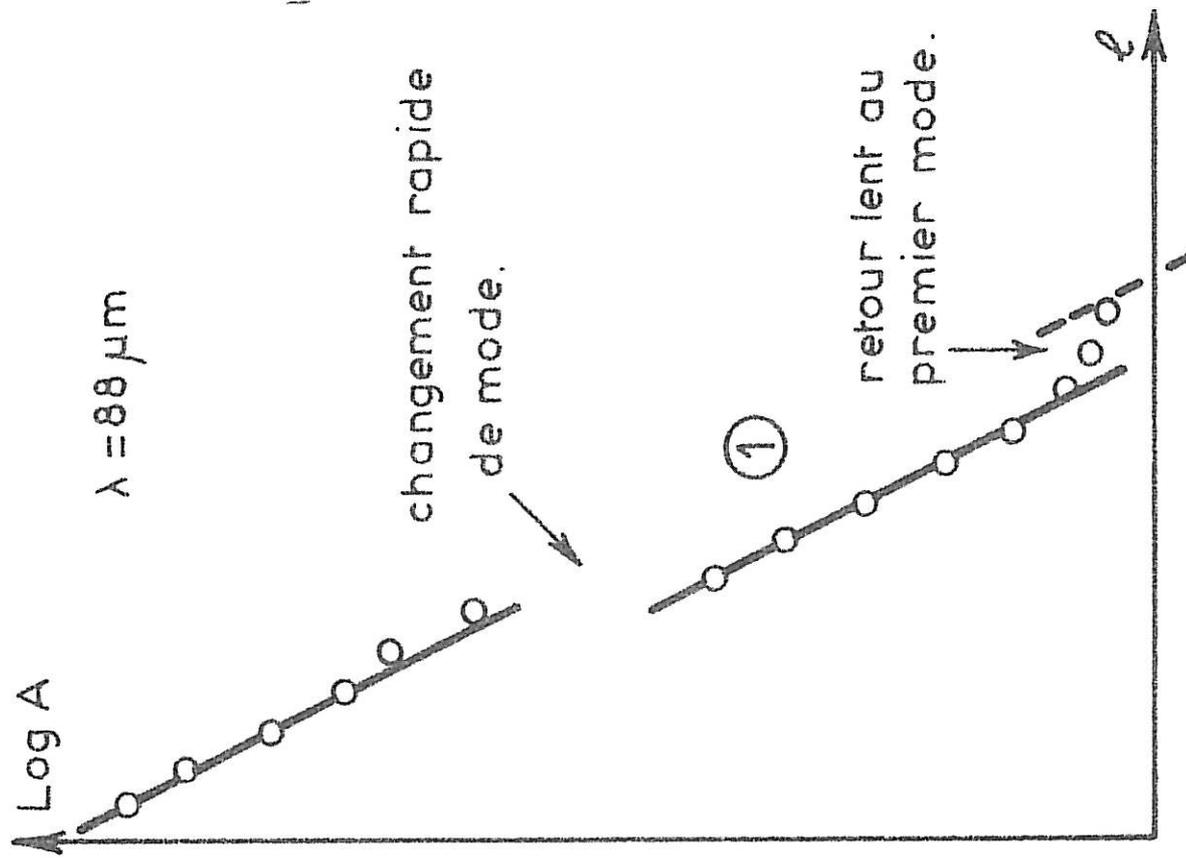


FIG.-15-

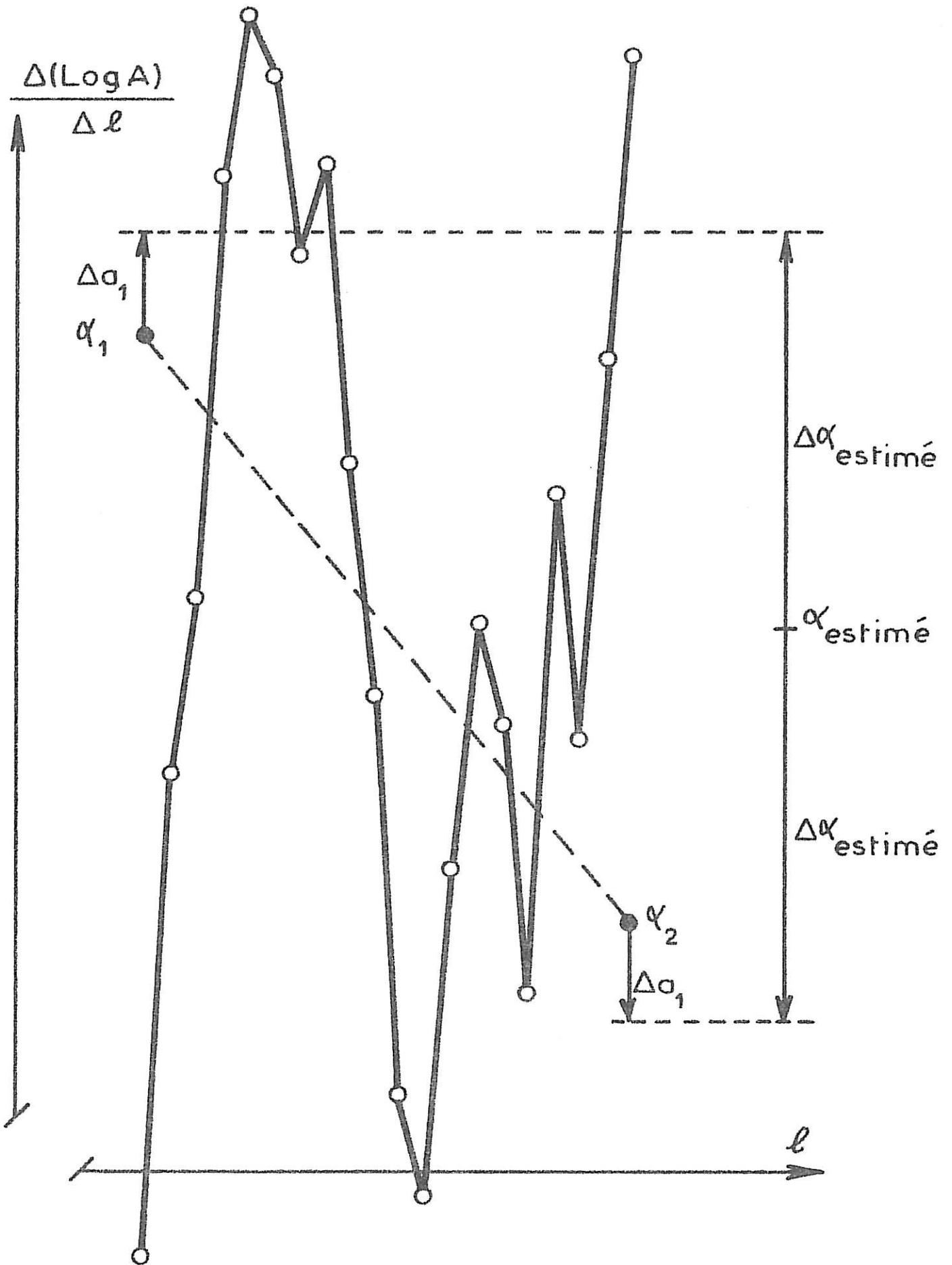


FIG _15 bis _

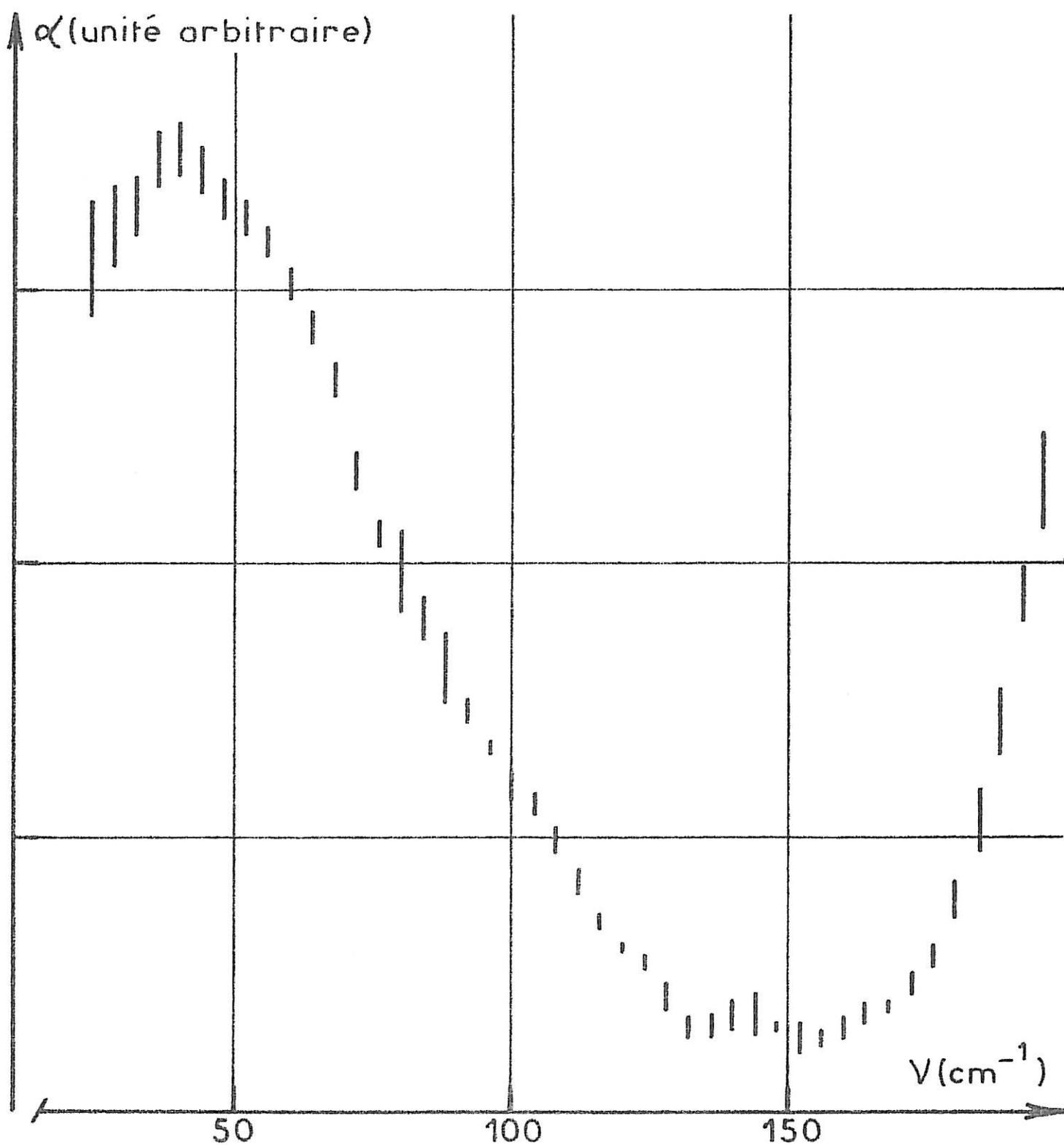


FIG. - 16 - Absorption du chlorobenzène
(mesure par FTS)

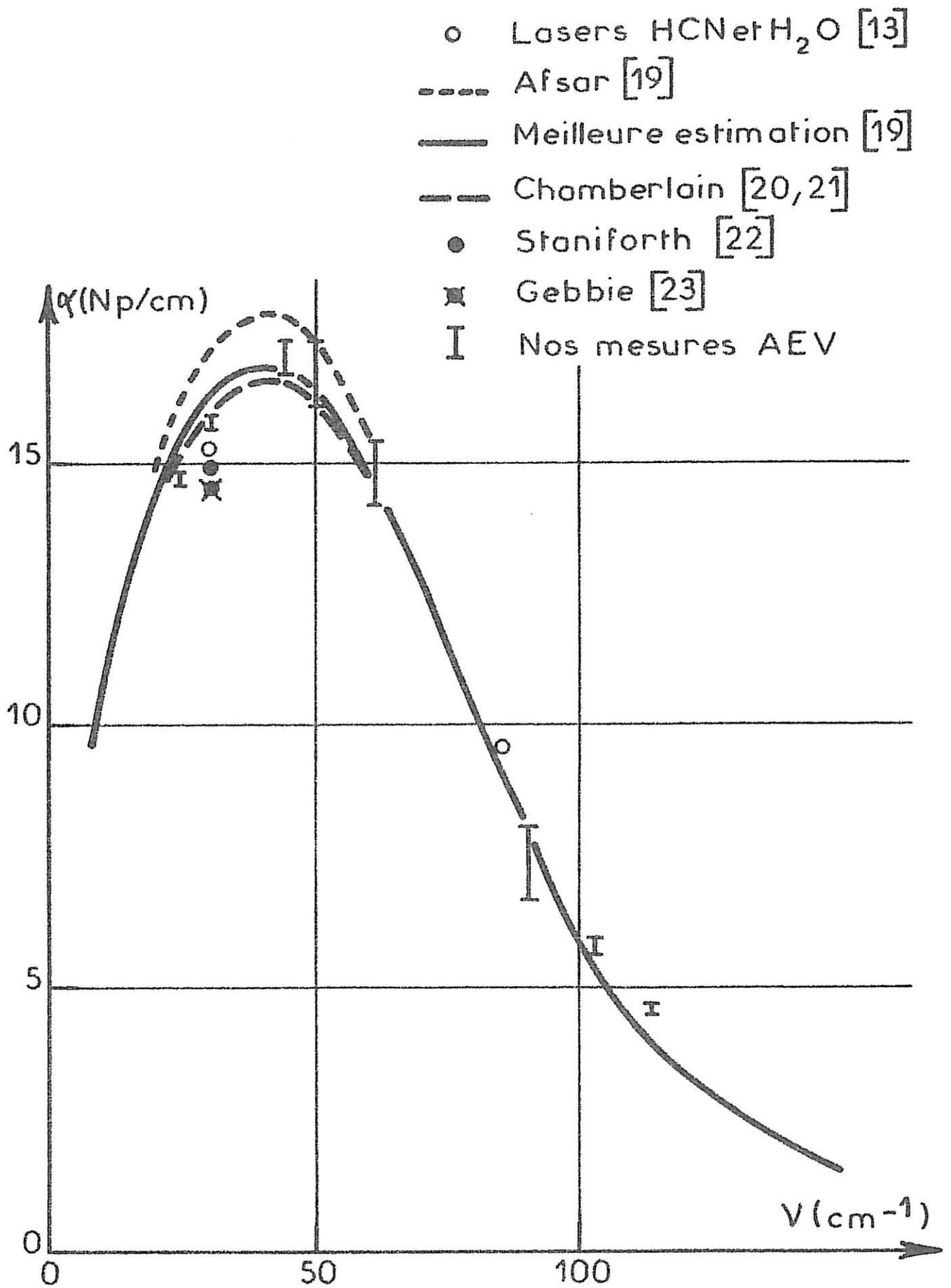


FIG. 17. Absorption du chlorobenzène.

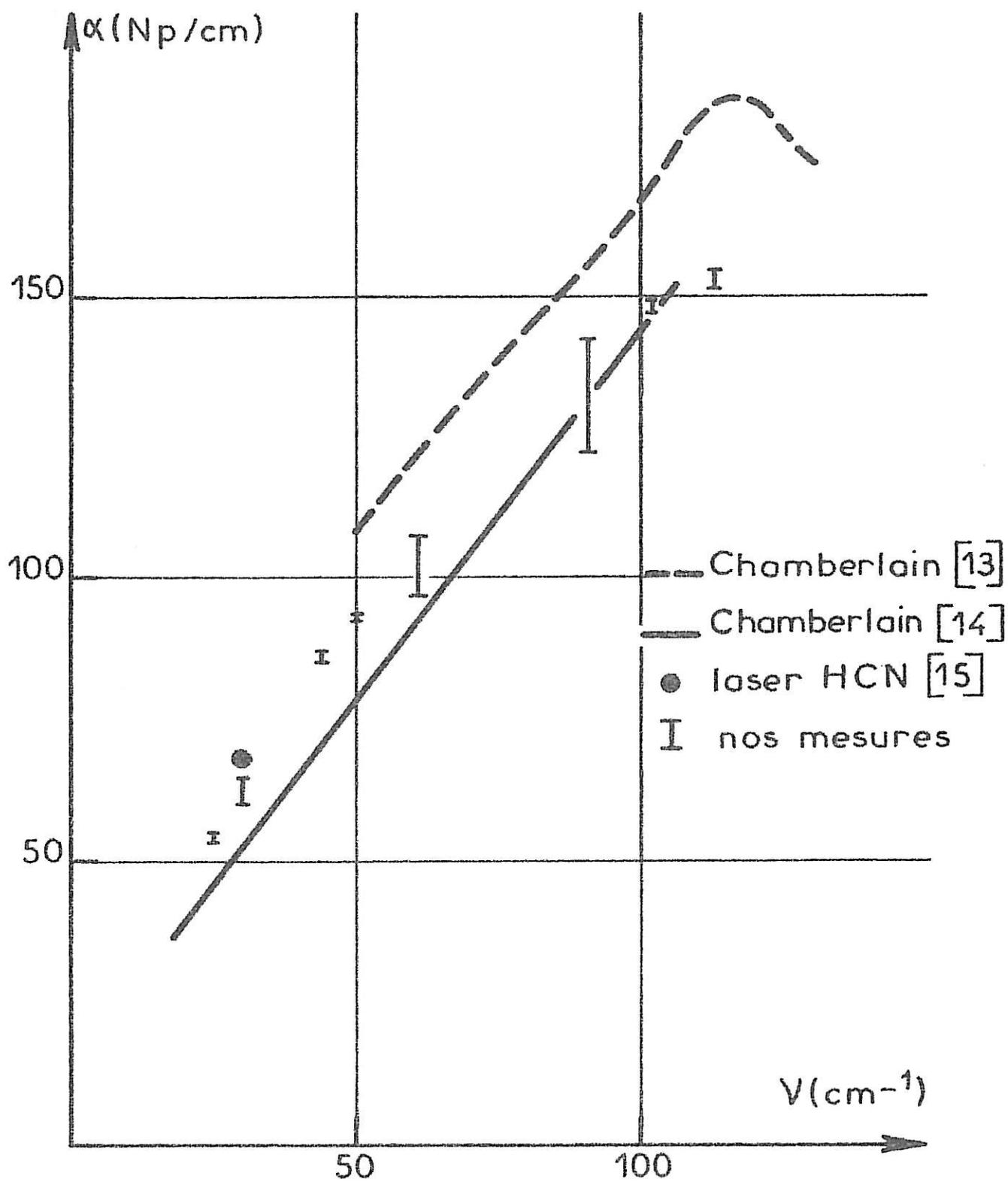


FIG. 18 : Ethanol

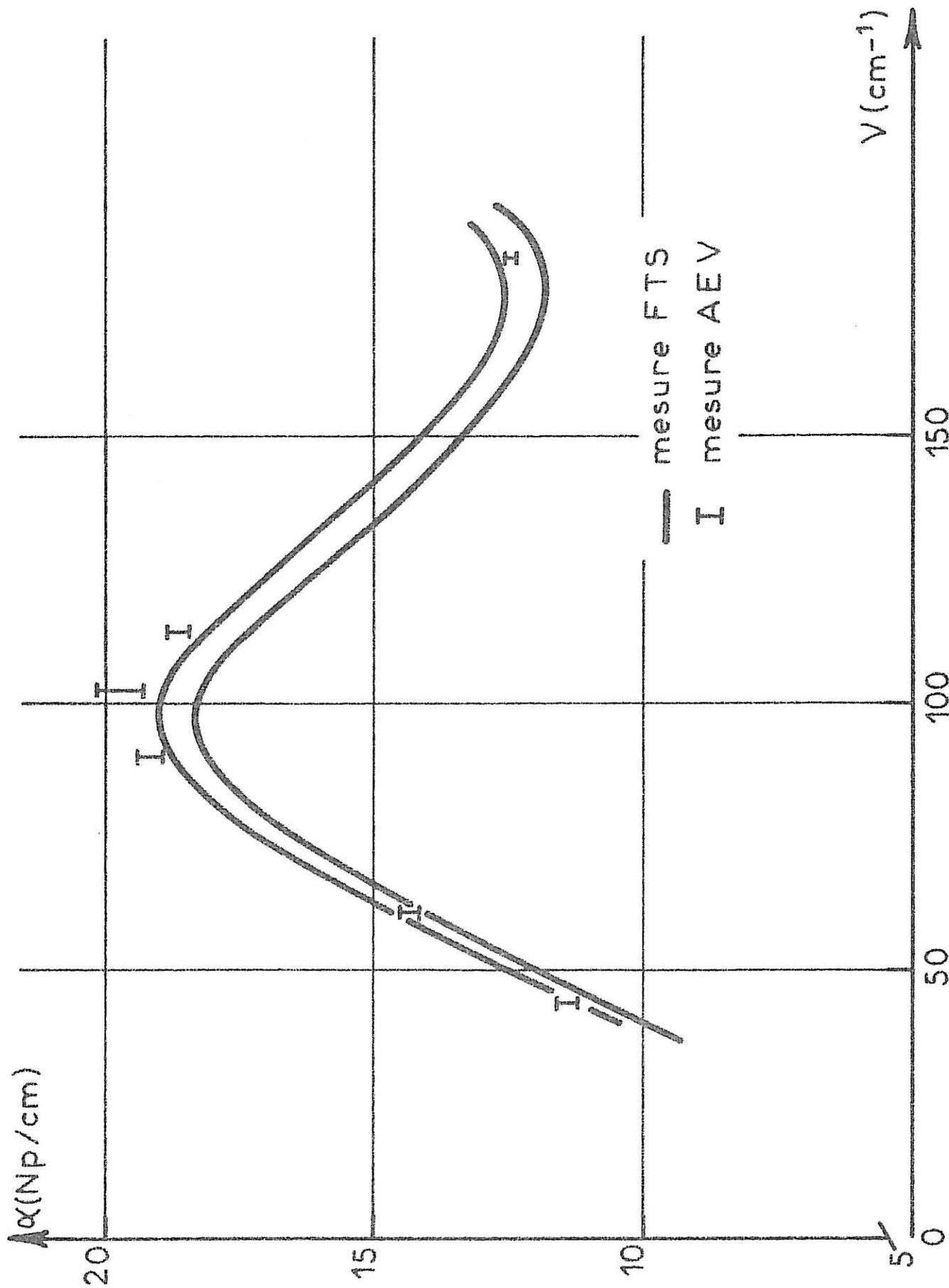
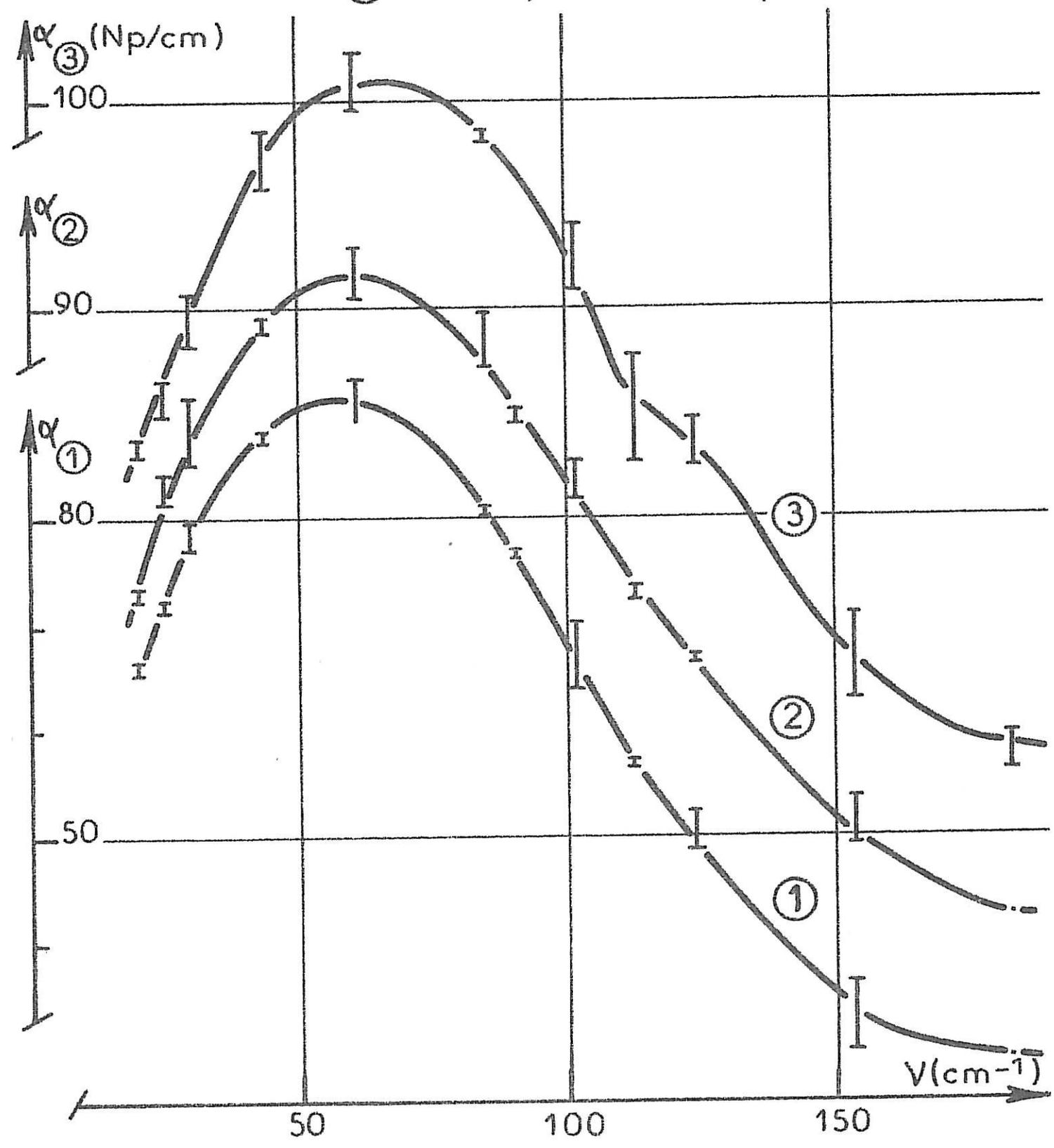


FIG. - 19 - : Mélange $\text{C}_6\text{H}_6 + 0,9\text{M DME}$

- ① THF
- ② THF + 0,25 M LiClO₄
- ③ THF + 0,8 M LiClO₄



FIG_20_: Solutions THF/LiClO₄

- ① DO
- ② DO + 0,5M LiClO₄
- ③ DO + 1M LiClO₄

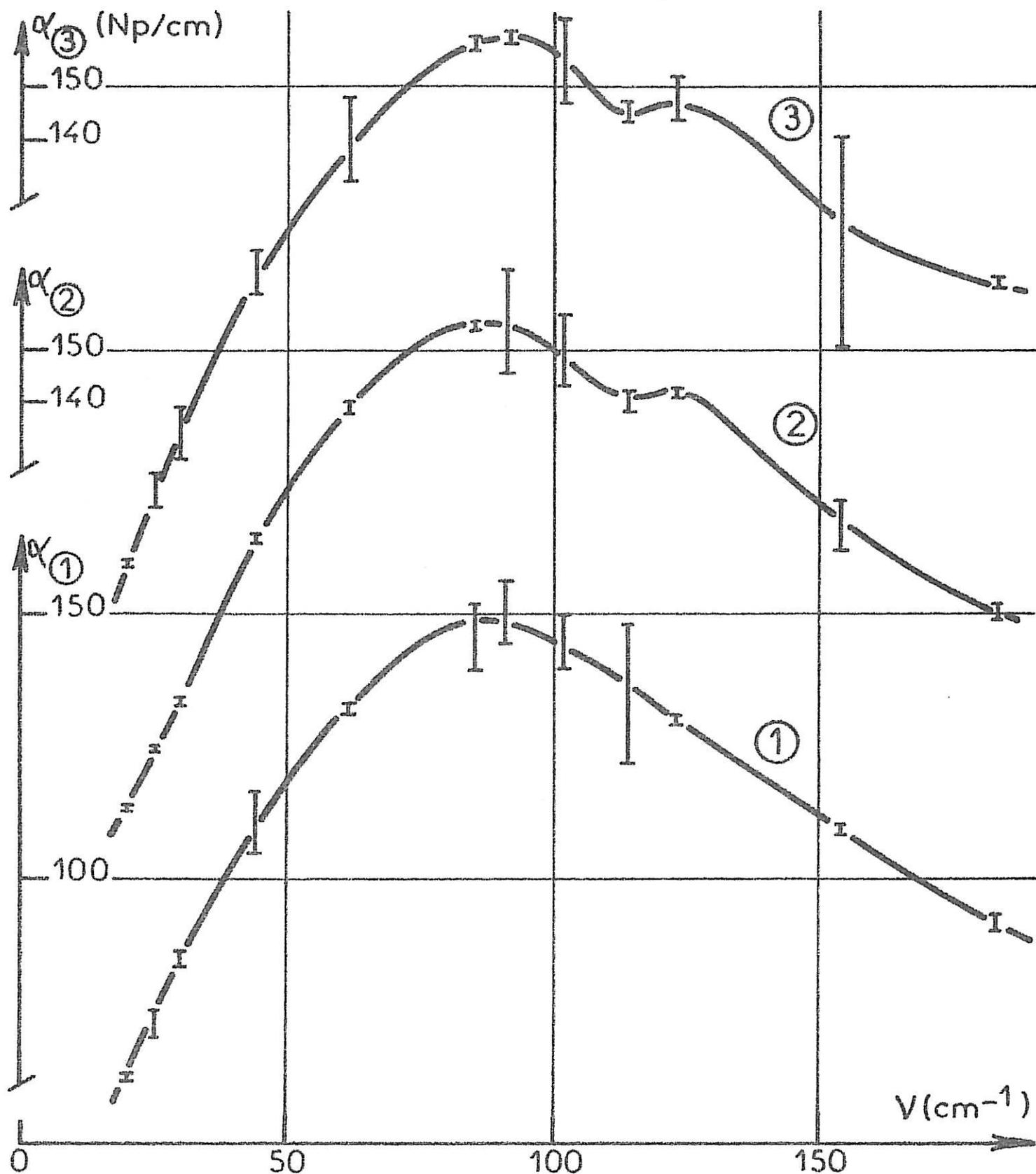


FIG - 21 - : Solutions DO/LiClO₄

① DME

② DME 0,2M LiClO₄

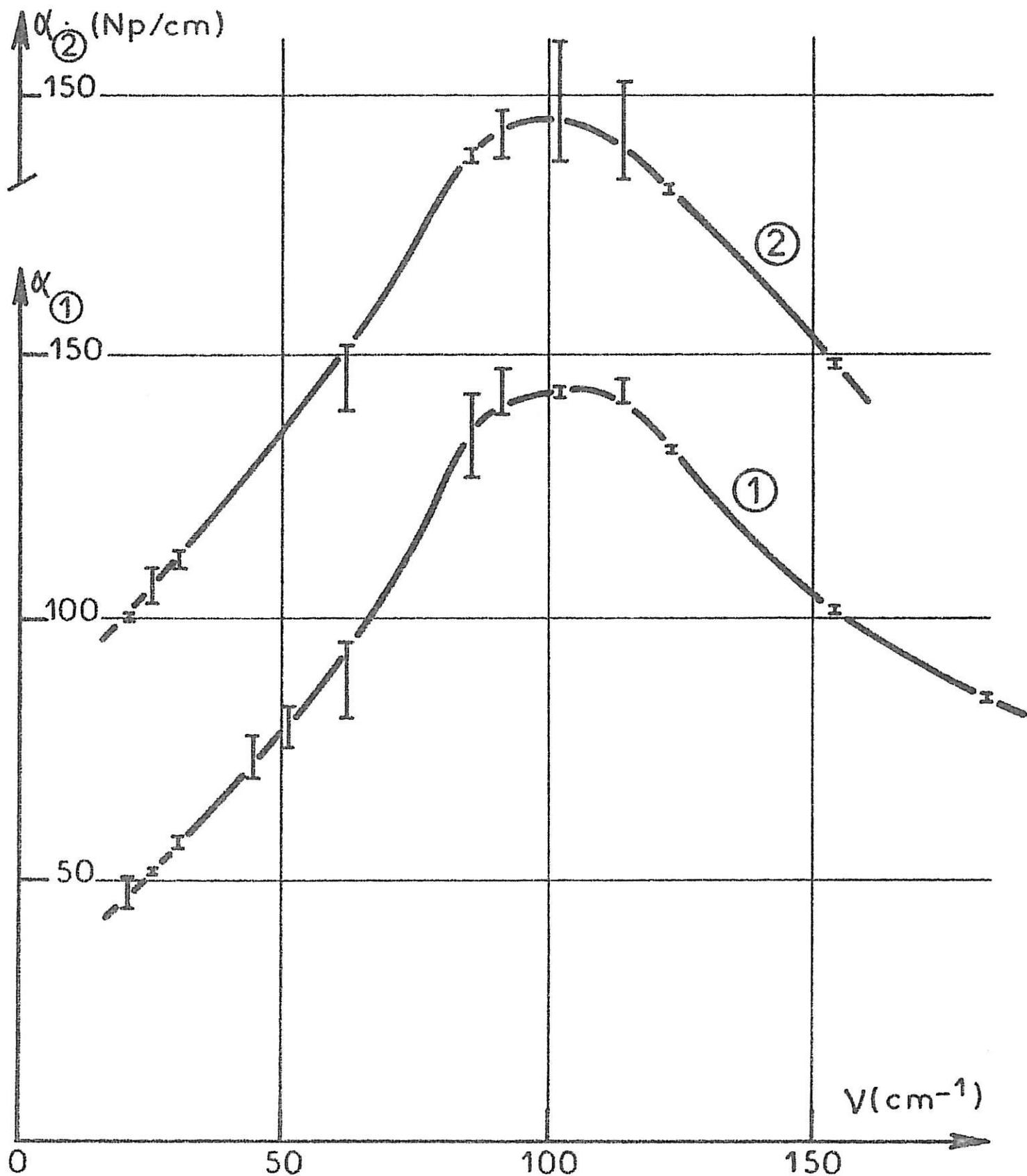


FIG -22 - : Solution DME / LiClO₄

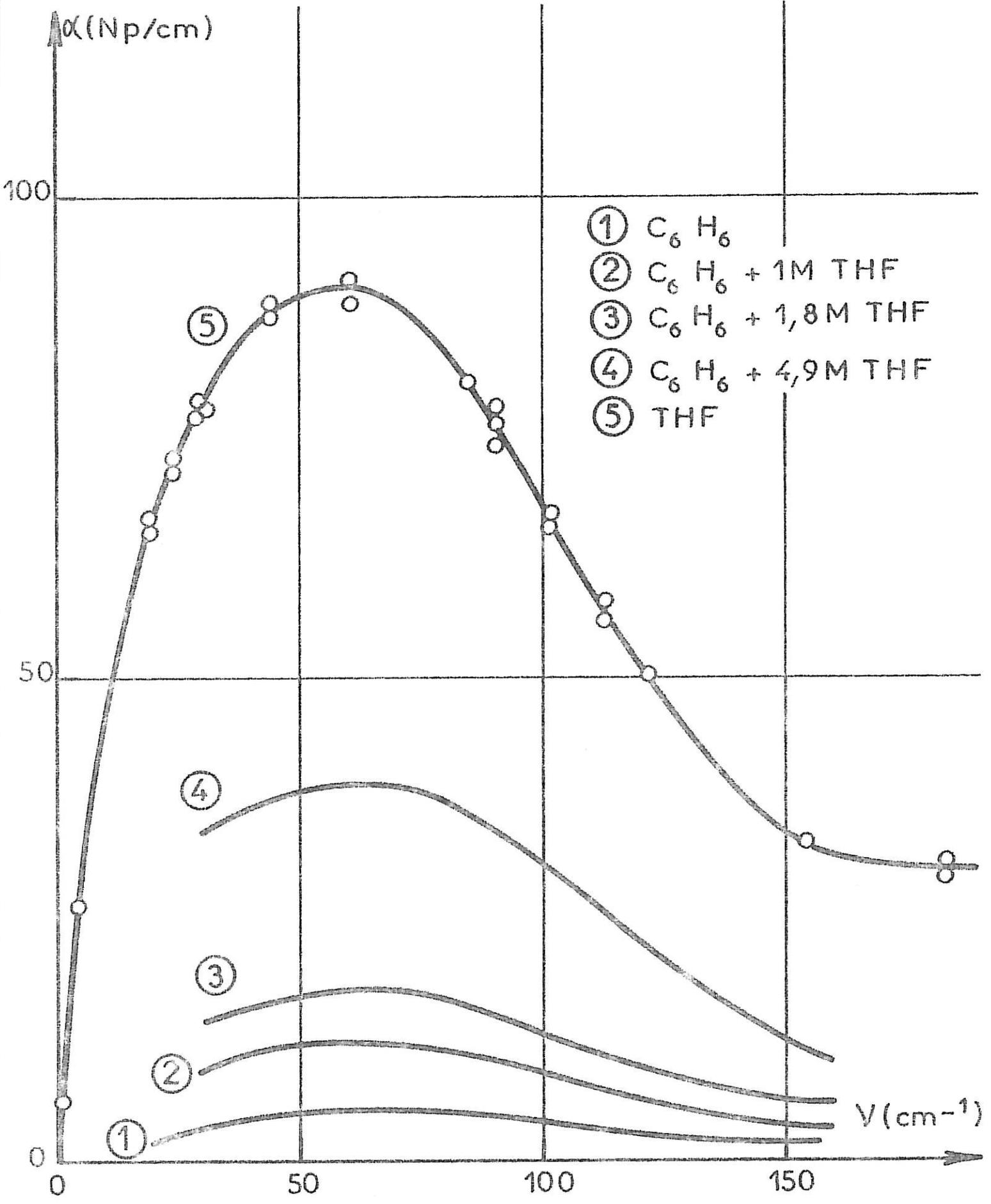
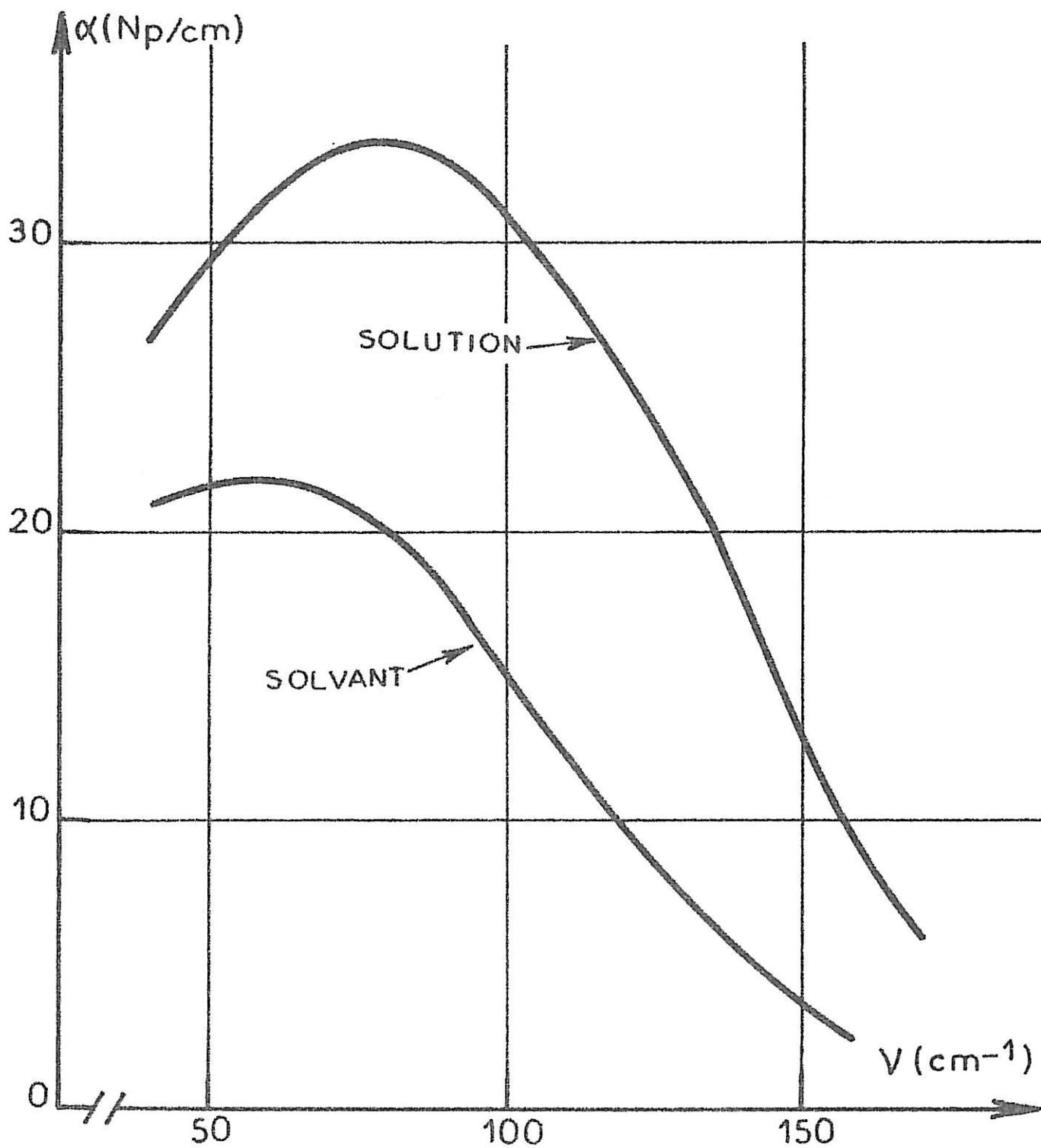
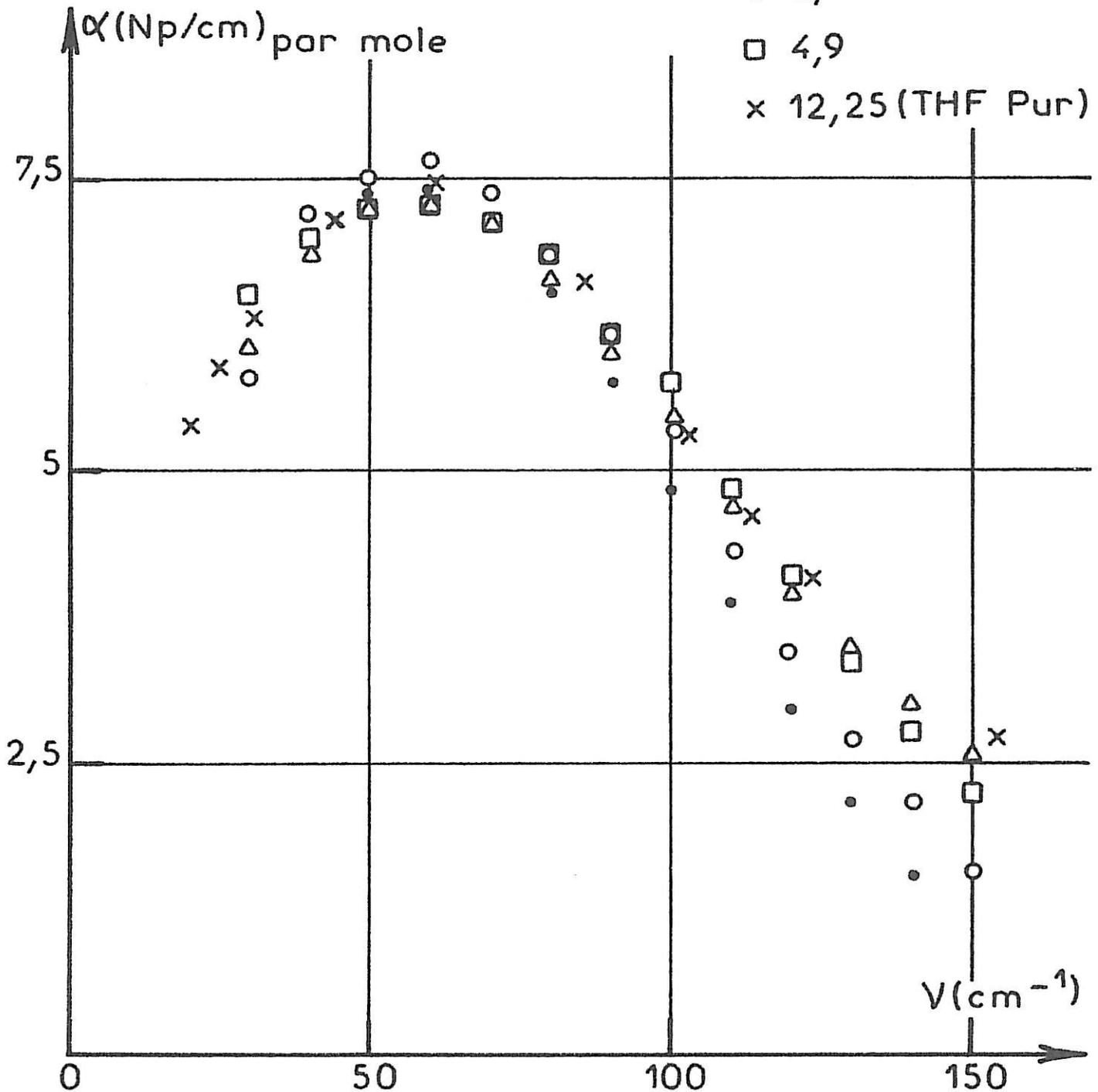


FIG. _23_: Mélange THF - Benzène

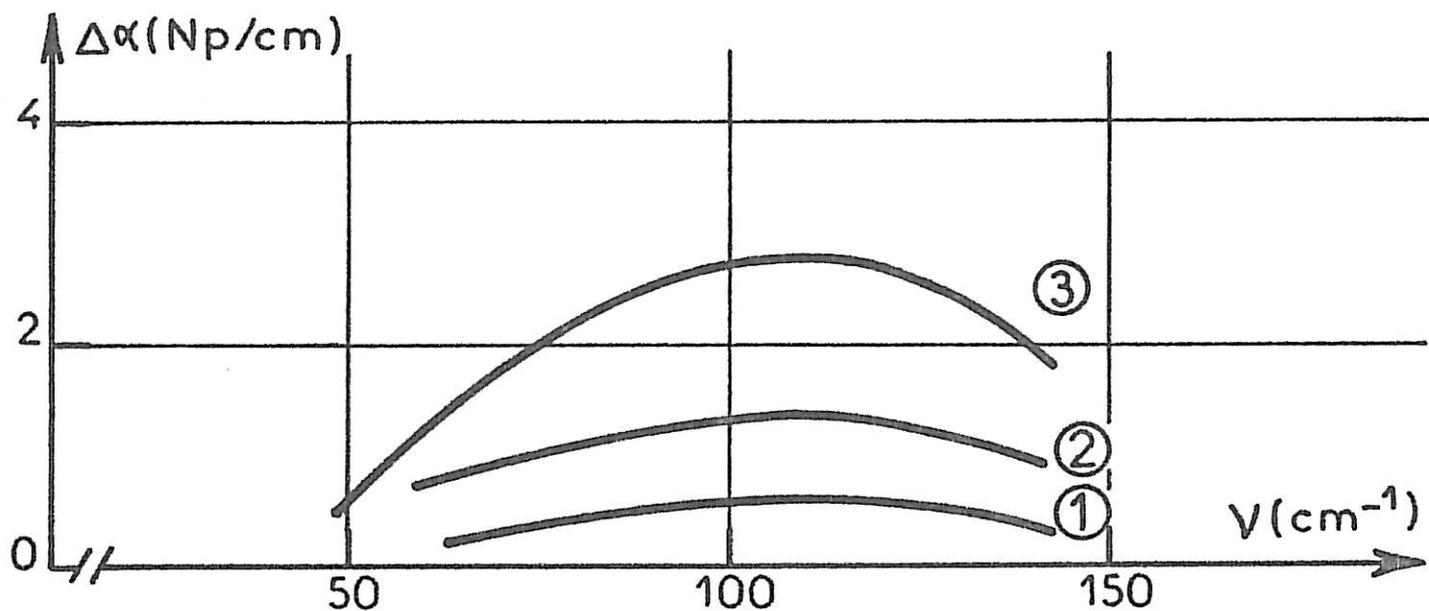


FIG_24 -: Solution 4,9M THF/0,6M LiClO₄/C₆H₆

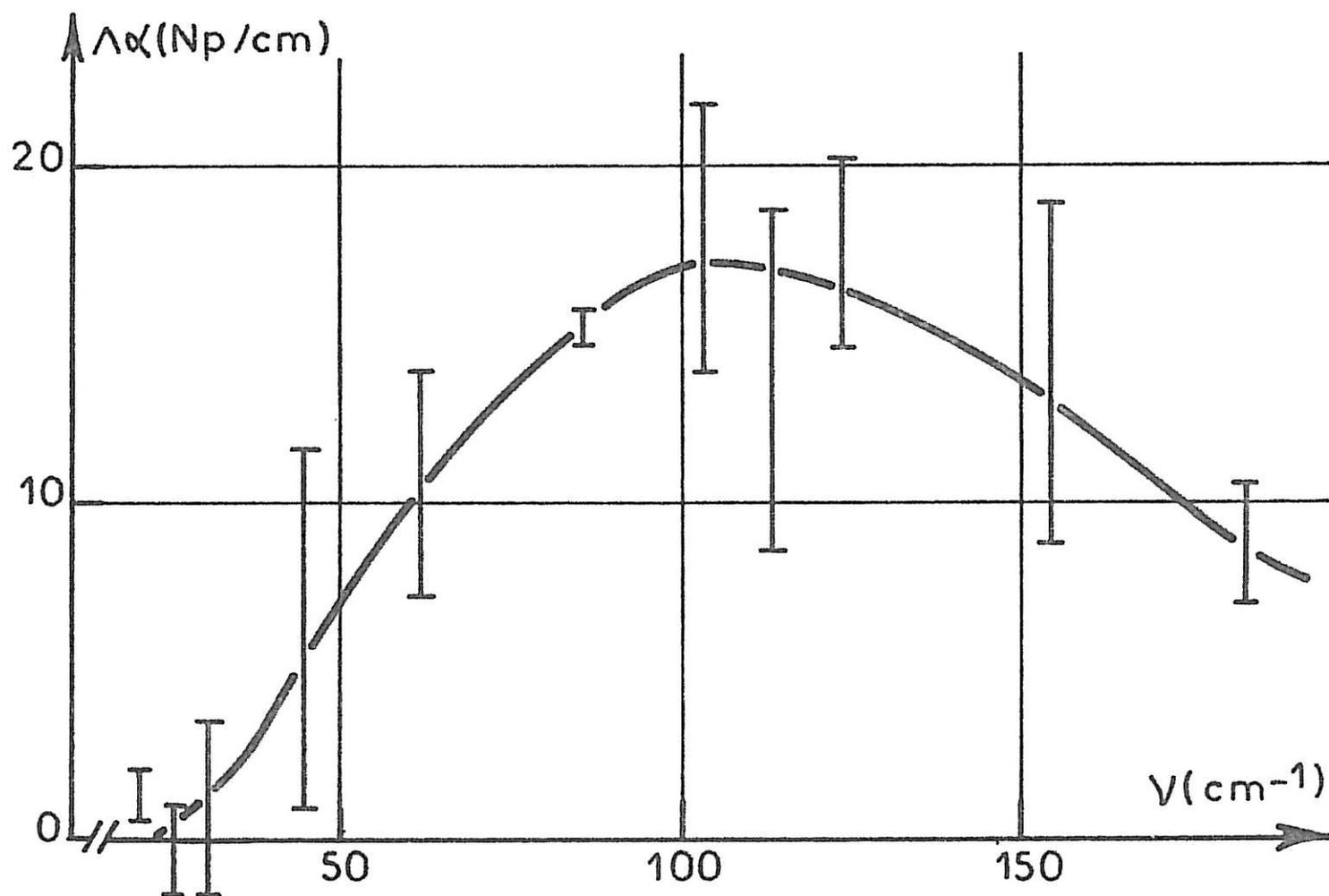
CONCENTRATION EN THF : o 1
 Δ 1,8
 • 2,4
 □ 4,9
 x 12,25 (THF Pur)



FIG_25_ : Absorption par mole de THF dans les mélanges THF/ C_6H_6



SOLUTIONS C₆H₆+1,8M THF+0,05M LiClO₄ ①
 +0,1M LiClO₄ ②
 +0,2M LiClO₄ ③



FIG_26_: Solution THF + 0,8M LiClO₄

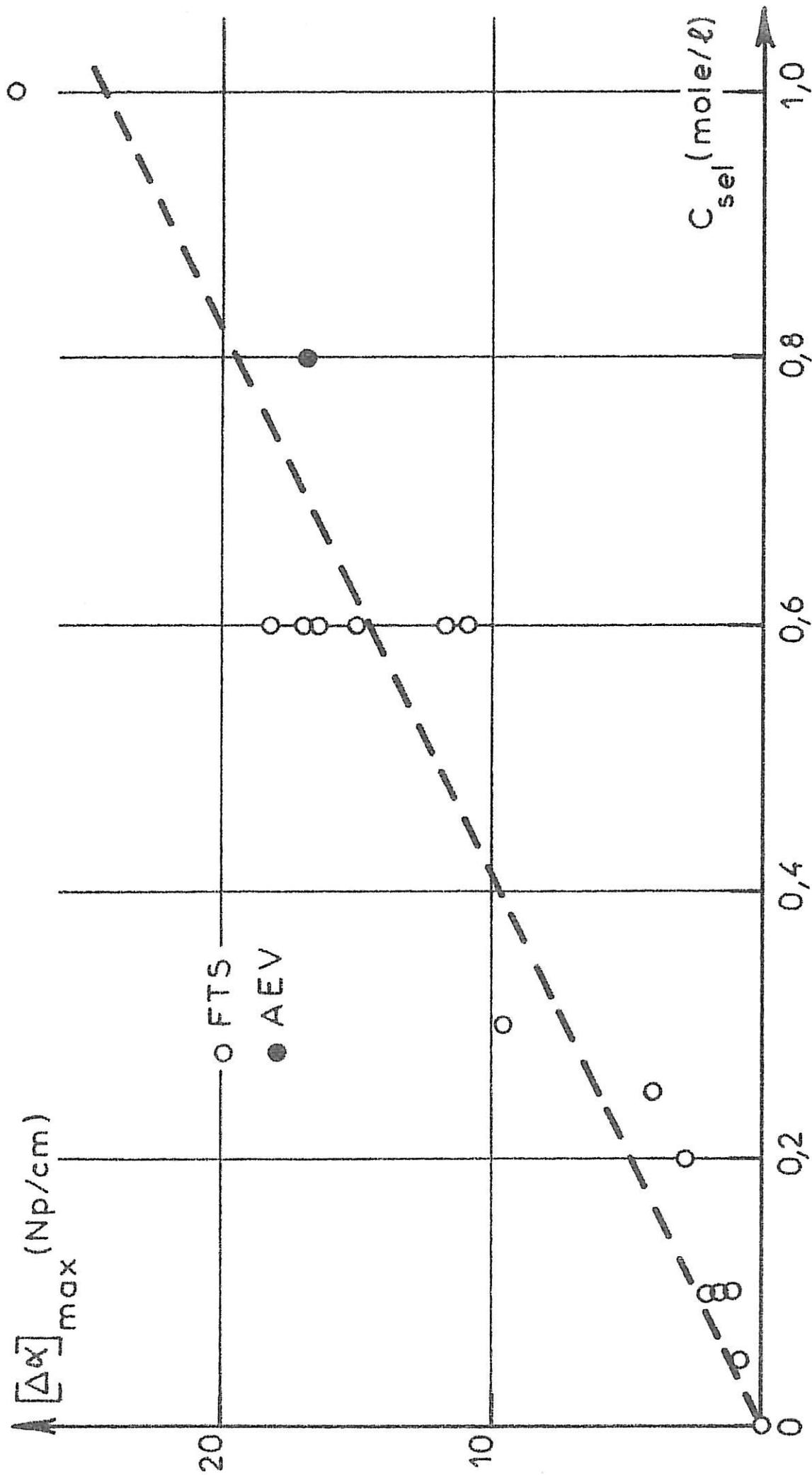


FIG - 27 - : Solutions THF/ C_6H_6 / $LiClO_4$