

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

Mention: Spectrochimie

par

Patrick CARLIER

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE LA DYNAMIQUE ORIENTATIONNELLE DE PETITES MOLECULES EN SOLUTION



Soutenue le 28 Janvier 1987 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

MM	G
	J
Mme	М
MM	R
	F
	_

;	TURRELL
r	LASCOMBE
1	CONSTANT -FLODROPS
2	FAUQUEMBERGUE
1	WALLART

Président Rapporteur Rapporteur Examinateur Examinateur 50376 1987

4:

A mes parents

A Maryse

A tous ceux qui me sont chers

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, dirigé par Monsieur le Professeur M. DELHAYE, Directeur d'Institut CNRS. Je le remercie sincèrement de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

La direction de cette thèse a été assumée par Monsieur le Professeur G. TURRELL. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour la sympathie qu'il m'a toujours témoignée et ma reconnaissance pour le soutien scientifique qu'il m'a apporté. Mes remerciements s'adressent également à son épouse Sylvia pour l'ambiance chaleureuse qu'elle a toujours su instaurer à chaque instant.

Je suis profondément honoré de la présence de Monsieur le Professeur J. LASCOMBE de l'Université de Bordeaux I, parmi les membres de mon jury. Qu'il voit ici l'expression de mes remerciements respectueux pour avoir accepté de cautionner ce travail de son autorité scientifique.

Je tiens particulièrement à remercier Madame M. CONSTANT, Maître de Conférences à l'Université de Lille I, pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail et son aide précieuse dans la réalisation de ce mémoire. De plus, je suis très sensible à l'honneur qu'elle me fait en participant au jury de cette thèse.

J'associe à ces remerciements Monsieur le Professeur F. WALLART, Chargé de Mission aux relations industrielles du CNRS, Délégué Régional pour la recherche et la technologie, ainsi que Monsieur le Professeur R. FAUQUEMBERGUE, de l'Université de Lille I pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je voudrais souligner l'apport de tout le personnel technique dans les réalisations expérimentales figurant dans ce mémoire. Je remercie donc conjointement Messieurs R. DEMOL, B. PAPILLON, S. TIEBOIS pour les travaux de mécanique, Messieurs P. MOUVEAUX pour les menuiseries, Monsieur E. DEMOL pour le soufflage de verre ainsi que Messieurs C. BEGUE, C. DUPRET et C. LIBAERT pour les réalisations électroniques. De même, j'associe à ces remerciements Monsieur C. DEPECKER pour l'aide et les conseils au plan informatique et Madame G. PETIT pour avoir solutionné les problèmes de régie.

Beaucoup d'autres personnes du laboratoire seraient à citer pour leur participation et leur soutien moral, en particulier, tous mes camarades de thèse seraient à mentionner, je tiens ici à leur exprimer ma profonde amitié.

Je ne saurais oublier de remercier Messieurs NIAY et BERNAGE du laboratoire de Spectroscopie moléculaire, pour le prêt d'un détecteur infrarouge ainsi que Madame VINDEVOGHEL du Centre Hyperfréquences et Semi-conducteurs, pour nous avoir permis de disposer d'une détection synchrone pour la durée de ce travail.

Enfin, je voudrais exprimer toute ma gratitude à Madame C. DESCAMPS qui a dactylographié cette thèse avec beaucoup de dévouement et d'efficacité. Je remercie également Monsieur J.P. LABAEYE pour les dessins qui y figurent ainsi que Madame SAINLEGER pour le travail de polycopie.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	
BIBLIOGRAPHIE	
CHAPITRE I : Spectrométrie infrarouge et mouvements moléculaires	
L1 Nation de fonction de corrélation	
L. L. Deletier gérérele	
I.I.I. Relation generate disclosing of induito	
1.1.2. Distinction des absorption dipolaire et induite	
par la vibration	
1.1.3. Separation rotation-vibration	
1.1.4. Fonction de correlation vibrationnelle $G_{vib}(t)$	
1.1.2. Fonction de correlation orientationnelle G (1) s	
12 Assiss de la fastise de considerion laformations dynamiques	
1.2. Analyse de la fonction de correlation-informations dynamiques	
1.2.1. Moments spectraux - Cas general	
1.2.2. Approximation classique II	
I.2.3. Correction de l'approximation classique : interaction	
rotation-vibration12	
I.3. Temps de corrélation du moment dipolaire τ 14	Ļ
I.3.1. Définition	ł
I.3.2. Cas particulier du rotateur libre	5
I.3.3. Temps de corrélation pour un rotateur quelconque	5
BIBLIOGRAPHIE	5

CHAPITRE II : Modèle de dynamique moléculaire

II.1.	Introduction	17
II.2.	Description	17
	II.2.1. Description générale	17
	II.2.2. Fonction de corrélation orientationnelle	18
	II.2.2.1. Fonction de corrélation du rotateur libre	18
	II.2.2.2. Fonction de corrélation en phase liquide :	
	Expression du modèle	19
II.3.	Présentation détaillée du modèle	19
	II.3.1. Expression de la contribution G _i pour la fonction	
	de corrélation	19
	II.3.2. Calcul des termes $G_{i}(t)$	21
	II.3.2.1. Première étape, i = 0	21
	II.3.2.2. Seconde étape, i = 1	22
	* Paramètre α	24
	* Paramètre ε	25
	II.3.2.3. Etape i, i ≥ 1	26
	II.3.3. Fonction de corrélation totale	27
II.4.	Expression des résultats obtenus	28
	II.4.1. Fonctions de corrélation	28
	II.4.2. Analyse des spectres obtenus	28
	II.4.2.1. Profils expérimentaux type en phase liquide	28
	II.4.2.2. Spectres calculés par le modèle	29
	II.4.2.3. Caractérisation des spectres	29
11.5.	Limites du modèle	30
II.6.	Développements des calculs - Programmation	30
	II.6.1. Calcul du premier terme G ₀ (t)	30
	II.6.2. Termes d'ordre supérieur G ₁ , G ₂ , G _i (t)	32

II.6.2.1. Intégration d'une contribution G _i , i	
quelconque	32
II.6.2.2. Expression des termes en cos ($\omega_0^{}$, $q_0^{}$, p)	25
pour G.i * Hypothèse d'une réflexion spéculaire (α=π)	
et d'un coefficient de restitution quelconque	
$0 \leq \varepsilon \leq 1$	
* Hypothèse d'une réflexion aléatoire (α ¥)	
avec un coefficient de restitution variable e	
II.6.3. Introduction de la notion de durée de vie du	
rotateur	41
II .7. Recueil de programmes	41
BIBLIOGRAPHIE	42
CHAPITRE III : Mise au point des parametres et applications du	
modele a un système molèculaire : DCI dans	
différents solvants	
différents solvants	113
différents solvants III.1. Introduction	43
différents solvants III.1. Introduction III.2. Mise au point et comportement numérique du modèle	43 43
différents solvants III.1. Introduction III.2. Mise au point et comportement numérique du modèle III.2.1. Paramètre de cage. Notion de libre parcours	43 43
différents solvants III.1. Introduction III.2. Mise au point et comportement numérique du modèle III.2.1. Paramètre de cage. Notion de libre parcours moven	43 43 44
différents solvants III.1. Introduction III.2. Mise au point et comportement numérique du modèle III.2.1. Paramètre de cage. Notion de libre parcours moyen	43 43 44 44
différents solvants III.1. Introduction III.2. Mise au point et comportement numérique du modèle III.2.1. Paramètre de cage. Notion de libre parcours moyen III.2.1.1. Equations de base III.2.1.2. Application aux systèmes (HCL, DCI) dans	43 43 44 44
différents solvants III.1. Introduction III.2. Mise au point et comportement numérique du modèle III.2.1. Paramètre de cage. Notion de libre parcours moyen III.2.1.1. Equations de base III.2.1.2. Application aux systèmes (HCl, DCl) dans le CCl.	43 43 44 44 45
différents solvants III.1. Introduction III.2. Mise au point et comportement numérique du modèle III.2.1. Paramètre de cage. Notion de libre parcours moyen III.2.1.1. Equations de base III.2.1.2. Application aux systèmes (HCI, DCI) dans le CCI ₄ III.2.1.3. Paramètre de cage issu de notre modèle	43 43 44 44 45 46
différents solvants III.1. Introduction III.2. Mise au point et comportement numérique du modèle III.2.1. Paramètre de cage. Notion de libre parcours moyen III.2.1.1. Equations de base III.2.1.2. Application aux systèmes (HCl, DCl) dans le CCl ₄ III.2.1.3. Paramètre de cage issu de notre modèle	43 43 44 44 45 46
différents solvants III.1. Introduction III.2. Mise au point et comportement numérique du modèle III.2.1. Paramètre de cage. Notion de libre parcours moyen III.2.1.1. Equations de base III.2.1.2. Application aux systèmes (HCl, DCl) dans le CCl ₄ III.2.1.3. Paramètre de cage issu de notre modèle III.2.2. Calcul de la fonction de corrélation. Hypothèseα =π	43 43 44 44 45 46
 différents solvants III.1. Introduction III.2. Mise au point et comportement numérique du modèle III.2.1. Paramètre de cage. Notion de libre parcours moyen	43 43 44 44 45 46
différents solvants III.1. Introduction III.2. Mise au point et comportement numérique du modèle III.2.1. Paramètre de cage. Notion de libre parcours moyen III.2.1.1. Equations de base III.2.1.2. Application aux systèmes (HCl, DCl) dans le CCl_4 III.2.1.3. Paramètre de cage issu de notre modèle III.2.2. Calcul de la fonction de corrélation. Hypothèse $\alpha = \pi$ chocs de nature quelconque III.2.2.1. Développement à l'ordre 2	43 43 44 44 45 46 46
différents solvants III.1. Introduction III.2. Mise au point et comportement numérique du modèle III.2.1. Paramètre de cage. Notion de libre parcours moyen III.2.1.1. Equations de base III.2.1.2. Application aux systèmes (HCl, DCl) dans le CCl_4 III.2.1.3. Paramètre de cage issu de notre modèle III.2.2. Calcul de la fonction de corrélation. Hypothèse $\alpha = \pi$ chocs de nature quelconque III.2.2.1. Développement à l'ordre 2 * Rôle du paramètre de cage L	43 43 44 44 45 46 46 46
différents solvants III.1. Introduction	 43 43 44 44 45 46 46 46 46 51
différents solvants III.1. Introduction III.2. Mise au point et comportement numérique du modèle III.2.1. Paramètre de cage. Notion de libre parcours moyen III.2.1.1. Equations de base III.2.1.2. Application aux systèmes (HCI, DCI) dans le CCI ₄ III.2.1.3. Paramètre de cage issu de notre modèle III.2.2. Calcul de la fonction de corrélation. Hypothèseα =π chocs de nature quelconque III.2.2.1. Développement à l'ordre 2 * Rôle du paramètre de cage L III.2.2.2. Développement à un ordre supérieur N≥ 2 * Rôle du paramètre L dans ce cas	43 43 44 44 45 46 46 46 51
 différents solvants III.1. Introduction	 43 43 44 44 45 46 46 46 51 54

		III.2.2.4. Introduction de la fonction de corrélation	
		vibrationnelle	54
	III .2.3 .	Hypothèse d'un angle α aléatoire. Chocs de nature quelconque	59
		III.2.3.1. Etude comparative des fonctions calculées	
		pour $\alpha = \pi$ et α quelconque. Calcul à l'ordre 6	59
		III.2.3.2. Variation de la fonction calculée avec le	59
		III.2.3.3. Influence de l'ordre du développement dans	,,
		le calcul de la fonction de corrélation	63
	III . 2.4.	Introduction du paramètre ε dans la distribution	
		des énergies de rotation	63
		III.2.4.1. Impact de cette modification sur les	
		tonctions de correlation calculees	63
		III.2.4.2. Convergence des Ionctions avec l'ordre N	68
	III . 2.5.	Etude du rôle des paramètres de choc et de "cage"	
		dans la version 2 du calcul	68
		III.2.5.1. Inélasticité des chocs : paramètre ε	68
		* Cas où α est quelconque	
		* Cas où $\alpha = \pi$	
		III.2.5.2. Etude des fonctions calculées en fonction	
		de L	72
		III.2.5.3. Comparaison des résultats obtenus selon	
		les valeurs de α	75
	III . 2.6.	Conclusion sur la validité du modèle	79
III.3.	Applica	tion du modèle au chlorure de deutérium (T=300K)	
	Confro	ntation avec l'expérience	79
	III.3.1.	Evolution des fonctions calculées en fonction de L	79
		III.3.1.1. Etude du temps de corrélation τ _C	82

III.3.1.2. Etude des moments spectraux	82
III.3.2. Evolution des spectres avec L	87
III.3.2.1. Profils généraux	87
III.3.2.2. Rapport "Q/R"	87
III.3.3. Etude spectrale en fonction du paramètre de choc ε	93
III.3.4. Etude en fonction de la température	
(densité constante)	98
III.3.4.1. Fonction de corrélation	98
III.3.4.2. Spectres calculés	98
III.3.4.3. Moments spectraux	98
III.4. Conclusion	103
BIBLIOGRAPHIE	104
CHAPITRE IV : Partie expérimentale	105
IV.1. Introduction	105
IV 2 Montage hauto pression pour une étude infrarouge	105
IV.2.1 Description générale	105
IV.2.2. Description des éléments de la chaine HP	106
IV.2.2. Description des clements de la chame ni	106
Collula HD (I)	100
Callula HD (II)	
Ecos	
· Faces	
. Jauge de pression	112
IV.2.2.2. Multiplicateur de pression	112
IV.2.2.3. Jauges BOURDON	112
IV.3. Fonctionnement du montage haute pression	115
IV.3.1. Manoeuvre de montée en pression	115
IV.3.2. Application à l'étude de solutions	115
IV.3.2.1. Obtention de la solution chlorhydrique	117

	IV.3.2.2. Remplissage du montage	117
	IV.3.2.3. Caractérisation des solutions préparées	119
	. Origine des produits	
	. Concentration approximative des solutions	
	application au CCl ₄	
	. Note sur le piège	
	IV.3.2.4. Caractérisation des conditions opératoires	120
IV.4. Constr	ruction du spectromètre infrarouge	121
IV.4.1.	Description de l'installation optique	121
	IV.4.1.1. Système optique du compartiment	
	échantillon	121
	. Source	
	. Optique de source	
	. Optique de transfert	
	. Hâcheur de lumière	
	. Optique d'entrée	
	IV.4.1.2. Monochromateur	123
	IV.4.1.3. Optique de détection	126
IV.4.2.	Détecteur	126
IV.4.3.	Chaîne de détection	128
	IV.4.3.1. Modulation	128
	IV.4.3.2. Détection synchrone	128
*	IV.4.3.3. Enregistreur	130
IV.4.4.	Inconvénients principaux. Limites du spectromètre	130
	. Fluctuations électroniques	
	. Limites de la partie optique du	
	spectromètre	
IV.5. Etude:	s spectroscopiques préliminaires de solution sous	
press	ion	131
IV.5.1.	Mise au point des conditions expérimentales pour	
	le CCI ₄	131
	. Présence d'un spectre d'hydrocarbure	
	. Instabilité de la solution préparée	
IV.5.2.	Enregistrement de spectres en fonction de la	
	pression : Solution chlorhydrique de CCI ₄	136
	7	

IV.5.2.2. Phase liquide	136
. Rapport Q/R	
. Fonction de corrélation	
IV.5.3. Solution de HCl dans un mélange d'isomères de	
perfluoro n-propyl pyranne (FC 75)	144
IV.6. Conclusion de l'étude expérimentale	148
BIBLIOGRAPHIE	149
CONCLUSION GENERALE	150
BIBLIOGRAPHIE	152
ANNEXE 1 : Facteur de normalisation (Modèle)	153
ANNEXE 2 : Réalisation de l'interface d'un spectromètre infra-	
rouge dispersif PE 1330 avec un ordinateur pour	
des études de dynamique moléculaire	165
BIBLIOGRAPHIE	174
<u>ANNEXE 3</u> : Programmes FORTRAN : Calcul des fonctions de corrélation dans le cadre de notre modèle	176

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le spectre d'absorption infrarouge d'un liquide pur ou d'une solution permet d'accéder à la connaissance des fréquences de vibration ainsi qu'à la dynamique moléculaire.

De façon générale, en phase condensée, le spectre vibrationnel ne se présente pas sous la forme de raies fines. On observe un élargissement de celles-ci dû aux mouvements moléculaires. Dans les années 1964, R.G. GORDON (1) proposa une théorie reliant les données spectrales aux mouvements rotationnels des molécules au sein d'un liquide. Des théories plus récentes (2)(3)(4) ont introduit les contributions liées aux mouvements de translation, aux mouvements de vibration et aux différents couplages. Ainsi parallèlement s'est accrue notre compréhension des phénomènes qui gouvernent les mouvements moléculaires en phase liquide, phase complexe située entre la simplicité de l'état gazeux et l'ordre de l'état solide.

Parmi l'ensemble des systèmes liquides qui peuvent être étudiés, les molécules hétéronucléaires comme HCl, DCl, CO en solution dans des solvants inertes constituent des systèmes de choix. En effet, nous obtenons des spectres infrarouges simples dont les profils sont essentiellement marqués par la persistance d'un mouvement rotationnel en solution. L'analyse des profils spectraux relevés expérimentalement permet d'étudier la perturbation des mouvements de ces molécules apportée par leur environnement. Le choix de solutions diluées limite, en outre, notre étude à des considérations monomoléculaires.

Dans ce travail, nous nous sommes attachés à développer la connaissance des phénomènes dynamiques intervenant dans ces systèmes et gouvernant leur spectroscopie infrarouge. Au plan théorique, nous proposons un modèle original d'interaction rotation-translation susceptible de rendre compte des spectres infrarouges enregistrés pour ces molécules en solution. Celui-ci se base sur une description du solvant en terme de volume libre. Le solvant se caractérise alors par sa densité. Parallèlement, au plan expérimental, nous avons cherché à compléter les travaux antérieurs par une étude en fonction de la pression. En effet, l'interaction soluté-solvant a été largement étudiée dans ces systèmes, en faisant varier la densité par des paramètres tels que la nature du solvant (3)(5) et la température (6). Jusqu'à ce jour, aucune étude où la densité serait variable quand tous les autres paramètres physiques sont constants, n'a été entreprise.

Dans le chapitre I, nous rappelons les relations existantes entre les profils spectraux et les informations dynamiques susceptibles de représenter les mouvements moléculaires en phase liquide. Le spectre infrarouge est étudié par l'intermédiaire de fonctions de corrélation auxquelles nous appliquons, ensuite, l'analyse des moments (7).

Nous introduisons, dans le chapitre II, un modèle original de dynamique moléculaire s'appliquant exclusivement aux systèmes moléculaires envisagés (molécules diatomiques, voire linéaires, en solution dans des solvants inertes). Son principal intérêt réside dans son paramètre de libre parcours "L", le rendant susceptible de représenter des variations de volume libre, occasionnées par la pression. Réciproquement à la démarche développée au chapitre I, d'une description à priori du mouvement moléculaire, nous calculons un profil spectral théorique que nous pouvons alors comparer à l'expérience.

Dans le chapitre III, ce modèle est d'ailleurs affiné et éprouvé par comparaison avec des résultats expérimentaux antérieurs obtenus pour le chlorure de deutérium en solution. Dans une première partie, nous explicitons le comportement numérique du modèle proposé et détaillons la démarche qui nous a conduit à en en arrêter une version particulière. Puis, dans une seconde partie nous éprouvons celui-ci par une étude quantitative plus approfondie des résultats obtenus.

Enfin, l'ensemble expérimental mis en oeuvre pour étudier des solutions sous pression par spectrométrie infrarouge est détaillé (chapitre IV). Les quelques résultats obtenus pour une solution chlorhydrique ne permettent pas une analyse en terme de dynamique moléculaire (moments spectraux). Ainsi, seule l'évolution qualitative des profils du chlorure d'hydrogène avec la pression pourra être appréciée et confrontée à l'évolution présagée par notre modèle.

- 2 -

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R.G. GORDON, J. Chem. Phys., 43, 1307, (1965).
- (2) S. BRATOS, J. RIOS and Y. GUISSANI, J. Chem. Phys., 52, 439, (1970).
- (3) M. PERROT, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Bordeaux I (1973).
- (4) W.G. ROTHSCHILD, "Dynamics of molecular liquids", Wiley Interscience, Publication, New York, (1984).
- (5) A.M. GOULAY-BIZE, E. DERVIL et J. VINCENT-GEISSE, Chem. Phys. Lett. <u>69</u>, 319, (1980).
- (6) E.C. MUSHAYAKARARA, Thèse Ph.D Chimie, Université Laval, Québec, Québec (1980).
- (7) R.G. GORDON, J. Chem. Phys. 41, 6 (1964).

CHAPITRE I

SPECTROMETRIE INFRAROUGE ET MOUVEMENTS MOLECULAIRES

•

1.1. NOTION DE FONCTION DE CORRELATION

I.I.I. Relation générale

L'application des méthodes spectroscopiques à l'étude des mouvements moléculaires se base sur la relation mathématique de WIENER KHINTCHINE. L'analyse de l'expérience spectroscopique en terme de fluctuation-dissipation (KUBO (1)) conduit, en effet, au théorème suivant :

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty} \exp(-i\omega t) G(t) dt \qquad (1-1)$$

où le spectre en puissance $I(\omega)$ est la transformée de Fourier d'une fonction temporelle dite fonction de corrélation. La formulation de ce théorème est variable selon le système considéré, macroscopique ou monomoléculaire et selon la technique spectroscopique envisagée (2)(3).

En spectrométrie d'absorption infrarouge, la forme générale obtenue sera :

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\omega t) < \mu_{i}(0) \sum_{j=l}^{N} \mu_{j}(t) > dt \qquad (I-2)$$

< $\mu_i(0) \sum_{j=1}^{2} \mu_j(t)$ > exprime la fonction d'autocorrélation microscopique du moment dipolaire.

I.1.2. Distinction des absorptions dipolaire et induite par la vibration

Les variations temporelles des moments individuels $\mu_i(t)$ sont liées aux réorientations des moments moléculaires, aux variations de ceux-ci sous l'effet des fluctuations du champ intermoléculaire et aux vibrations internes des molécules.

Pour tenir compte de ce dernier effet, on peut développer $\mu_i(t)$ en série de Taylor, sur les coordonnées normales de vibration.

$$\vec{\mu}_{i}(t) = \vec{\mu}_{i}(t) + \sum_{\nu} \left(\frac{\partial \vec{\mu}_{i}(t)}{\partial q^{\nu}(t)} \right)_{q^{\nu}=0} q^{\nu}(t) + \dots$$
(I-3)

où : $\dot{\mu}_i(t)$ est la partie du moment microscopique indépendante de la vibration

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \mu_i(t)}{\partial q^{\nu}(t)} \\ \frac{\partial \mu_i(t)}{\partial q^{\nu}(t)} \end{pmatrix}_{q^{\nu}=0} = \Delta \overset{\rightarrow}{\mu_i(t)} (t) \text{ représente la variation du moment dipolaire induite}$$

- q^{ν} est la coordonnée normale de vibration.

La fonction de corrélation du moment microscopique s'écrit alors :

$$\langle \vec{\mu}_{i}(0) \sum_{j=1}^{N} \vec{\mu}_{j}(t) \rangle = \sum_{j=1}^{N} \langle \vec{\mu}_{i}(0) + \sum_{\nu} \Delta \mu_{i}^{\nu}(0) q_{i}^{\nu}(0) \rangle \langle \vec{\mu}_{j}^{o}(t) + \sum_{\nu} \Delta \vec{\mu}_{j}^{\nu}(t) q_{j}^{\nu}(t) \rangle \langle I-4 \rangle$$

Cette quantité se sépare en deux termes :

- un terme indépendant des vibrations moléculaires qui donnera lieu à l'absorption dipolaire dans l'infrarouge lointain

$$\langle \dot{\mu}_{i}^{o}(0) \sum_{j=1}^{N} \dot{\mu}_{j}^{o}(t) \rangle$$

- un terme, dépendant des vibrations moléculaires, qui sera responsable de l'absorption dans le proche infrarouge.

Nous ne nous intéresserons qu'à ce dernier type d'absorption.

I.1.3 Séparation rotation-vibration

Nous avons donc obtenu l'expression de la fonction d'autocorrélation

$$G(t) = \sum_{j=1}^{N} \sum_{\nu} \left\{ \langle \dot{\mu}_{i}^{0}(0) | \Delta \dot{\mu}_{j}^{\nu}(t) | q_{j}^{\nu}(t) \rangle + \langle \dot{\mu}_{j}^{0}(t) | \Delta \dot{\mu}_{i}^{\nu}(0) | q_{i}^{\nu}(0) \rangle + \langle \Delta \dot{\mu}_{i}^{\nu}(0) | q_{i}^{\nu}(0) | q_{i}^{\nu}(0) | \Delta \dot{\mu}_{j}^{\nu}(t) | q_{j}^{\nu}(t) \rangle \right\}$$

$$(I-5)$$

Si l'on suppose que, les fluctuations de $\vec{\mu_i}$ et q^v sont statistiquement indépendantes, c'est à dire qu'il n'existe qu'un faible couplage des mouvements de vibration et de rotation, l'équation (I-5) se simplifie et :

$$G(t) = \sum_{i=1}^{N} \sum_{\nu} \langle \Delta \mu_{i}^{\nu}(0) \cdot \Delta \mu_{j}^{\nu}(t) \rangle \langle q_{i}^{\nu}(0) q_{j}^{\nu}(t) \rangle$$

Si de plus, on admet qu'aucune corrélation n'existe entre les différents vibrateurs, entraînant que $< q_i^{v}(0).q_j^{v}(t) > = 0$ pour i \neq j, on obtient :

$$G(t) = \sum_{v} \langle \Delta \mu_{i}^{(0)}(0) \cdot \Delta \mu_{i}^{(v)}(t) \rangle \langle q_{i}^{v}(0), q_{i}^{v}(t) \rangle$$
(I-6)

où G(t) apparait comme une fonction monomoléculaire.

Dans le cas d'une molécule diatomique, la quantité $\Delta \mu(t)$ est portée par l'axe moléculaire lui-même, on obtient :

$$G(t) = \Delta \mu^{2} < u(0).u(t) > \langle q^{\nu}(0).q^{\nu}(t) \rangle$$
 (I-7)

où $\Delta \dot{\mu}(t) = \dot{u}(t) \dot{q}(t) : -\dot{u}(t)$ étant le vecteur de l'axe moléculaire - $q^{\nu}(t)$ étant l'amplitude de la vibration - la Σ sur ν disparait du fait de l'existence d'un seul degré de vibration chez les molécules diatomiques.

La fonction obtenue fait alors, clairement, apparaître l'indépendance statistique de la vibration et de la rotation nous permettant de traiter chaque problème séparément.

$$G(t) = G_{vib}(t) \cdot G_{rot}(t)$$
(I-8)

Ainsi, reprenant l'équation (I-2) dans le cas particulier de la fonction de corrélation monomoléculaire du moment dipolaire microscopique et compte tenu de la relation de GORDON (5) définissant le profil d'absorption infrarouge, nous obtenons :

$$I_{IR}(\omega) = \pi^{-1} \operatorname{Re} \int_{0}^{\infty} \exp(-i\omega t) \cdot C_{vib}(t) \cdot C_{rot}(t) dt \qquad (I-9)$$

Par relation inverse de la transformée de Fourier, le spectre infrarouge sera donc le produit de convolution d'une contribution vibrationnelle par une contribution de rotation

$$I_{IR}(\omega) = I_{vib}(\omega) * I_{rot}(\omega)$$
(I-10)

Ainsi, afin d'étudier les mouvements réorientationnels, il nous faudra choisir un système moléculaire simple nous permettant de nous affranchir de la contribution vibrationnelle apportée par G_{vib}(t).

I.I.4. Fonction de corrélation vibrationnelle $G_{vib}(t)$:

Les petites molécules diatomiques, typiquement HCl, CO, DCl, représentent le système type. N'ayant qu'un seul degré de liberté de vibration, la relaxation vibrationnelle y sera peu favorisée.

Par contre, vu les moments d'inertie faibles mis en jeu, elles possèderont des mouvements rotationnels importants. Ainsi la fonction de corrélation orientationnelle fluctuera dans le temps, beaucoup plus rapidement que la fonction de corrélation vibrationnelle et l'on pourra poser, dans un premier temps :

$$G_{vib}(t) \approx 1$$
 aux temps courts

Notons que cette hypothèse se vérifie, en comparant les spectres expérimentaux d'un profil rovibrationnel à celui obtenu en rotation pure.

Pourtant, l'expérience montre que, pour des petites molécules, les fluctuations vibrationnelles peuvent jouer un rôle (6) ; et, dans un second temps, nous envisagerons une forme plus réaliste de cette fonction.

En effet, la fonction de corrélation vibrationnelle peut être calculée à partir du spectre RAMAN isotrope [(4),(7)] et, dans le cas où il n'y a pas de couplage rotation-vibration, nous utiliserons la formule proposée par PERROT (6).

$$G_{vib}(t)_{0 \to V} = \exp\{-\pi^2 c^2 (v \Delta v_{1/2})^2 t^2/4 \log 2\}$$
 (I-11)

où $\Delta v_{1/2}$ est la largeur à mi-hauteur du profil isotrope Raman en cm⁻¹. Notons que l'expression de G_{vib} suppose une distribution gaussienne des vibrateurs issue d'une modulation lente des niveaux de vibration.

Dans ce travail, nous ne nous intéresserons pas plus en détail à la relaxation vibrationnelle, sujet très étudié actuellement, pour nous consacrer à l'étude exclusive des phénomènes orientationnels.

1.1.5. Fonction de corrélation orientationnelle

Comme nous l'avons vu dans l'équation (I-7), l'expression de la fonction d'autocorrélation du moment dipolaire monomoléculaire s'exprime pour une molécule diatomique :

$$G_{rot}(t) = \langle \vec{u}(o) \cdot \vec{u}(t) \rangle$$

que l'on peut écrire encore :

$$G_{rot}(t) = \langle \cos \theta \rangle$$
 (I-12)

où θ est l'angle existant entre le vecteur directeur de l'axe moléculaire au temps t = 0 et ce même vecteur à un temps t, quelconque, plus tard (produit scalaire).

I.2. ANALYSE DE LA FONCTION DE CORRELATION. INFORMATIONS DYNAMIQUES

L'analyse de la fonction G (t) en terme de moments spectraux, proposé par R.G. GORDON (8), permet d'extraire de celle-ci certaines informations dynamiques.

I.2.1. Moments spectraux : cas général

La fonction de corrélation peut s'exprimer sous la forme d'un développement en série de TAYLOR (8)

G (t) =
$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(it)^n}{n!} M(n)$$
 (I-13)

où les coefficients ne sont autres que les moments spectraux, M(n), qui se définissent comme :

$$M(n) = \int_{-\infty}^{\infty} (\omega - \omega_0)^n \hat{I}(\omega) d\omega \qquad n = 0, 1, 2 \dots (I-14)$$

 $\hat{I}(\omega)$ n'est autre que le profil normalisé, obtenu simplement par :

$$\hat{I}(\omega) = I(\omega) / \int_{-\infty}^{\infty} I(\omega) d\omega \qquad (I-15)$$

Cette normalisation permet d'obtenir une fonction de corrélation normalisée à l'origine et conduit à une intensité absolue normalisée traduisant, M(0) = 1.

Aux temps courts, les premiers moments seront une bonne approximation de la fonction considérée. De plus, pour quelques géométries moléculaires, GORDON a montré l'existence de relations spécifiques entre ces premiers termes et la structure du soluté.

Dans le cas d'un rotateur diatomique rigide, les relations théoriques obtenues pour un mouvement réorientationnel, supposant une contribution vibrations nulle ($G_{vib}(t) = 1, \forall t$) sont les suivantes :

$$M_{rot}(1) = h/I \quad (exact) \tag{I-16}$$

$$M_{rot}(2) = \frac{2kT}{I} \left\{ 1 + \frac{\hbar^2}{3IkT} + \dots \right\} + \frac{\hbar^2}{12(IkT)^2} < (0U)^2 > + \dots (I-17)$$

$$M_{rot}(3) = \frac{4\hbar kT}{I^2} \left\{ 1 + \frac{\hbar^2}{12IkT} + \dots \right\} + \frac{\hbar}{2I^2} \left\{ 1 + \frac{\hbar^2}{3IkT} + \dots \right\} < 0^2 U > (I-18)$$

$$M_{rot}(4) = 8(kT/I)^2 \left\{ 1 + \frac{7\hbar^2}{12IkT} + \dots \right\} + (1/I^2) \left\{ 1 + \frac{5\hbar^2}{3IkT} + \dots \right\} < (0U)^2 > (I-19)$$

avec

$$< (OU)^2 > = < \tau^2 > = < \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial U}{\partial \phi}\right)^2 >$$

et

$$< 0^2 U > = < \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \theta^2}\right) + \cot \theta \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right) + \csc^2 \theta \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \phi^2}\right) >$$

où : I est le moment d'inertie $h = h/2\pi$ (h = constante de Planck) k = constante de Boltzmann, T = température en K. Dans ces expressions, nous pouvons voir apparaître les quantités dynamiques caractéristiques du mouvement réorientationnel. En effet, M(2), proportionnel à (2kT/I), sera une mesure de l'énergie cinétique orientationnelle moyenne. Il dépendra de la géométrie moléculaire au travers de I, et de la température T.

. .

Dans l'équation formulant le M(4), on exprime la valeur moyenne quadratique du couple $< \tau^2 >$ agissant sur le rotateur. Celui-ci se déduit directement du potentiel d'interaction soluté-solvant $U(\theta,\phi)$, où θ et ϕ sont les angles polaires habituels. M(4) sera donc un facteur important de l'information dynamique rotationnelle.

I.2.2. Approximation classique

Dans l'approximation classique ($\bar{h} \rightarrow 0$), tous les moments impairs sont nuls du fait de la considération d'un profil symétrique par rapport à l'origine des fréquences ω_{α} .

Les expressions obtenues sont alors les suivantes :

$$M_{class}(1) = \lim_{h \to 0} M(1) = 0$$
(I-20)

$$M_{class}(2) = \lim_{\overline{D} \to 0} M(2) = 2kT/I \qquad (I-21)$$

 $M_{class}(3) = \lim_{\overline{h} \to 0} M(3) = 0$ (I-22)

 $M_{class}(4) = \lim_{h \to 0} M(4) = 8(kT/I)^2 + (1/I^2) < (OU)^2 >$

 $= 2\{M(2)\}^{2} + \langle (\partial U)^{2}/I^{2} \rangle \qquad (I-23)$

Bien que ces équations soient très utiles dans une première approche, on s'attend à ce que celles-ci représentent mal les molécules "quantiques", à faible moment d'inertie pour lesquelles l'assymétrie des bandes d'absorption se manifeste fortement. Ainsi, il existe de nombreuses corrections qui tendent à rapprocher les valeurs calculées des mesures expérimentales.

I.2.3. Corrrection de l'approximation classique : Interaction rotation-vibration

Parmi les quelques corrections susceptibles d'être effectuées, corrections quantiques, corrections du couplage rotation-translation [9, 10], correction de l'interaction rotation-vibration, nous ne développerons que cette dernière dont les équations seront la base d'un programme de calcul développé ultérieurement visant à exploiter les profils spectraux expérimentaux.

L'expérience montre, qu'en général, le profil d'absorption infrarouge de petites molécules n'est pas symétrique. De plus, la considération des premières harmoniques montre l'existence d'un couplage vibration-rotation même en phase liquide [(6)(11)]. Les moments impairs ne seront donc jamais nuls, en particulier, l'existence d'un moment d'ordre un [M(1)] entraînera un déplacement de l'origine des fréquences ω_{α} .

$$M(1) = \int_{-\infty}^{\infty} (\omega - \omega_0) \hat{I}(\omega) d\omega = \hbar/I = 2B_1 + K\Delta \qquad (I-24)$$

Compte-tenu de l'interaction rotation-vibration, les expressions des différents moments deviennent :

$$M_{class}(2) = 4KB_{1} + 8KB_{1}\Delta + 2K^{2}\Delta^{2}$$
(I-25)
$$M(3) = 4KB_{1}^{2}(4+7\Delta) + 12B_{1}K^{2}\Delta(2+3\Delta) + 3K^{3}\Delta^{3}$$

+
$$2B_{0}^{2}(1 + 3\Delta/2) < O^{2}U >$$
 (I-26)

$$M_{class}(4) = 32B_{1}^{2}K^{2}(1 + 6\Delta) + 48B_{1}K^{3}\Delta^{2}(3 + 4\Delta) + 24K^{4}\Delta^{4} + 4B_{0}^{2}(1 + 4\Delta) < (\partial U)^{2} >$$
(I-27)

$$= M_{class}(4)^{\circ} + 4B_{o}^{2}(1 + 4\Delta) < (OU)^{2} >$$
 (I-28)

et

$$< (OU)^{2} > = \frac{M_{class}(4) - 2\{M_{class}(2)\}^{2} + C}{4B_{o}^{2}(1 + 4\Delta)}$$
 (I-29)

avec

$$C = 64(K^{2}B_{1}^{2}\Delta - K^{3}B_{1}\Delta^{3} - 2K^{2}B_{1}^{2}\Delta^{2}) + K^{3}B_{1}\Delta^{2}\{48(3 + 4\Delta) - 32\}$$
(I-30)

où :

$$B_{1} = h/4\pi I_{1}c = h/8\pi^{2}I_{1}c$$

K = kT/hc

$$\Delta = \frac{B_1 - B_0}{B_0}, \text{ correction pour l'interaction}$$
rotation-vibration

I	est le moment d'inertie dans l'état fondamental
I ₁	est le moment d'inertie dans le premier état excité
^B 0	est la constante rotationnelle dans l'état fondamental
B ₁	est la constante rotationnelle dans le premier état excité
C	est la constante dérivée par l'interaction rotation-vibration, et
с	est la vitesse de la lumière.

La considération de la partie réelle de la fonction d'autocorrélation définie par :

$$\operatorname{Re}\{G(t)\} = \int_{-\infty}^{\infty} \widehat{\mathbf{I}}(\omega) \cos\{(\omega - \omega_{o})t\} d\omega \qquad (I-31)$$

obtenue à partir de l'expression de la fonction de corrélation totale :

$$G(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \hat{I}(\omega) e^{i(\omega-\omega_0)t} d\omega$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \hat{I}(\omega) \left(\cos\{(\omega - \omega_{o})t\} + i \sin\{(\omega - \omega_{o})t\} \right) d\omega$$

permet d'annuler les ordres impairs. On ne tient plus compte, alors, de l'assymétrie du profil contenue dans Im[G(t)]. Cependant nous préservons l'information dynamique au niveau des moments pairs M(2) et M(4).

Parmi les autres corrections pouvant encore être effectuées, les corrections quantiques seront appliquées essentiellement pour les basses températures et les très faibles moments d'inertie ; les corrections du couplage rotation-translation ne seront envisagées que pour les molécules diatomiques hétéronucléaires [9].

1.3. TEMPS DE CORRELATION DU MOMENT DIPOLAIRE T

I.3.1. Définition

D'un point de vue plus global, le processus dynamique pourra être caractérisé, dans son ensemble, par le temps de corrélation τ_c défini comme l'intégrale de la fonction de corrélation.

$$\tau_{c} = \int_{0}^{\infty} \operatorname{Re}\{G(t)\} dt = \pi \hat{I}(\omega_{o}) \qquad (I-32)$$

Cette relation entraîne que cette variable sera une mesure directe de l'intensité spectrale normalisée en ω_0 (à π près), donc, une mesure de la hauteur de la branche centrale. De plus, elle nous permettra de faire un parallèle comparatif à d'autres techniques spectroscopiques (R.M.N., ...) donnant une mesure globale du mouvement des molécules par des temps de relaxation...

I.3.2. Cas particulier du rotateur libre

Le temps de corrélation du rotateur libre est nul. Cette caractéristique est liée au fait qu'il n'existe pas de processus de relaxation rotationnel mis en jeu

$$\int_{0}^{\infty} \operatorname{Re}\left[G\left(t\right)\right] dt = 0$$

L'intensité en ω_0 est donc nulle; par analogie avec les gaz, nous n'avons donc pas de contribution centrale de type "branche Q" ($\Delta J = 0$).

1.3.3. Temps de corrélation pour un rotateur quelconque

La valeur du temps de corrélation varie en fonction de l'interaction. L'expérience montre que celle-ci croît avec l'aspect perturbateur de l'environnement

(9) caractérisant ainsi, l'augmentation de l'interaction soluté-solvant. Au niveau spectral, "la branche Q", définie précédemment, va donc croître en intensité, proportionnellement aux valeurs de τ_c (I-32)

Les informations dynamiques contenues dans tout profil spectral sont donc accessibles, via la fonction de corrélation, par le calcul des moments. Particulièrement, les moments d'ordre 2 et 4 seront intéressants, compte-tenu que l'un exprime l'énergie cinétique de rotation, tandis que l'autre permet d'accéder au couple agissant sur le rotateur. Toutefois, dans un premier temps, nous pourrons caractériser la fonction de corrélation calculée par son temps de corrélation, cette variable présentant l'avantage de relier directement la variation de la fonction de corrélation à l'évolution du spectre.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) KUBO, Interscience, Pub. N.Y. 1, 120 (1959)
- J.H.B. CLARK dans "Advances in Infrared and Raman Spectroscopy"
 vol. 4.; J.H.B. CLARK et R.E. HESTER, Eds, Heyden, London, (1978).
- (3) M. CONSTANT, Thèse de Doctorat d'Etat, Lille (1978).
- (4) S. BRATOS et E. MARECHAL, Phys. Rev. A-4, 3, 1078 (1971).
- (5) R.G. GORDON "Advances in Magnetic Resonance", 3, 11 (1968)
- (6) M. PERROT, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Bordeaux I, (1973).
- (7) F.J. BARTOLI, T.A. LITOVITZ, J. Chem. Phys., 56, 404 (1972).
- (8) R.G. GORDON, J. Chem. Phys. 41, 6 (1964).
- (9) E.C. MUSHAYAKARARA, Thèse de Ph.D. (Chimie), Université Laval, Québec, Québec (1980).
- (10) G. TURRELL, J. of Molecular Spectroscopy, 69, 383 (1978)
- (11) J.T. KNUDSON and E. WEITZ, J. Chem. Phys. 83, 927 (1985).

CHAPITRE II

MODELE DE DYNAMIQUE MOLECULAIRE

II.1. Introduction

De nombreux modèles décrivent les mouvements moléculaires réorientationnels et permettent actuellement de rechercher une interprétation aux données spectrales expérimentales. Compte-tenu de la complexité de l'état liquide, la plupart de ceux-ci ne sont valables que dans des conditions bien précises. On peut, soit décrire un comportement réorientationnel limite des molécules, pouvant être totalement aléatoire ou de type hydrodynamique, soit décrire une phase liquide particulière proche de la phase gaz ou de la phase solide. Cependant, au fil des travaux, les théories se sont étendues à des domaines d'application plus vastes et aux systèmes moléculaires plus complexes.

Nous ne nous attacherons pas ici à l'énumération fastidieuse de tous ces modèles, leur description détaillée existant par ailleurs (1)(2), mais nous insisterons sur le fait que si certaines de ces théories sont d'un degré de sophistication élevé, elles pêchent, bien souvent, par un aspect physique peu transparent.

Dans notre cas, nous avons donc cherché à développer un modèle très simple se basant, avant tout, sur une description physique claire du mouvement moléculaire. Disposant de plus d'un moyen relativement puissant de calcul au laboratoire (MINI 6, BULL), nous avons opté pour un modèle appartenant à la famille des simulations numériques des mouvements moléculaires.

II.2. DESCRIPTION

II.2.1. Description générale

Le modèle que nous proposons s'apparente, dans sa démarche, au modèle M, J de GORDON (3). De même, il tente de décrire le mouvement de petites molécules linéaires essentiellement diatomiques en solution dans un solvant inerte, en termes de fonction de corrélation orientationnelle du moment dipolaire et de rendre compte théoriquement du caractère rotationnel important observé expérimentalement chez celles-ci. Ce mouvement (loin des hypothèses de type Debye conduisant aux modèles diffusionnels où la réorientation s'opère par petits bonds angulaires) pourra se composer de réorientations par grands angles entrecoupées de collisions. Ainsi, nous supposerons que les réorientations interviennent lors de chocs binaires du rotateur avec la paroi d'une cage à une dimension représentant le solvant (Fig. 1). Entre ces collisions, la molécule tournera librement. Le temps de rotation libre sera bien sûr plus important que la durée du choc, celle-ci étant supposée nulle (chocs instantanés).

II.2.2. Fonction de corrélation orientationnelle

II.2.2.1. Fonction de corrélation du rotateur libre

La fonction de corrélation du rotateur libre s'exprime selon l'expression suivante :

$$G_{\text{rot.lib.}}(t) = \langle \cos\omega_i t \rangle = (I/kT) \int_{0}^{\infty} u \cos\omega_i t e^{-I\omega_i^2/2kT} d\omega_i \qquad (II.1)$$

La distribution des énergies de rotation suivant la loi de Boltzmann conduit à une perte de la cohérence initiale de la fonction orientationnelle par déphasage et l'on a :

 $\lim_{t \to \infty} \left| \cos \omega_i t \right| > = 0$

II.2.2.2. Fonction de corrélation en phase liquide : expression du modèle

Ce concept de rotation libre introduit dans notre modèle, nous est très utile puisqu'il nous permet de construire la fonction de corrélation théorique pour les liquides réels à partir de celle écrite pour le rotateur libre.

En effet, comme nous l'avons décrit précédemment, notre modèle se compose d'un ensemble d'évènements successifs où alternent des étapes de rotation libre et des étapes de perturbation constituées de chocs. Cette description peut s'exprimer en perturbant la fonction de corrélation du rotateur libre par une distribution de collisions à l'intérieur d'une "cage" unidimensionnelle.

On suppose que cette distribution est essentiellement fonction des caractéristiques translationnelles (4). Celle-ci dépendra donc des répartitions au temps t = 0, des coordonnées de position q_0 , et des coordonnées de quantité de mouvement p_0 , choisies respectivement, uniformes et suivant une distribution de Maxwell à l'intérieur de la cage. Cette dernière est caractérisée par la position de ses parois sur l'axe des déplacements, en q=0 et q=L. Les molécules y effectueront, dans un premier temps, un rebond d'angle Pi ; puis, dans un second temps, une

réflexion d'angle quelconque. L'aspect instantané de la collision précise que la valeur absolue de la quantité de mouvement n'est pas changée.

De proche en proche, nous construisons, ainsi que l'a fait GORDON, la fonction de corrélation en calculant la contribution de chaque étape à la fonction totale : chaque étape i étant déterminée par le (i+1) choc d'une molécule avec le "mur". L'évolution temporelle de la fonction d'autocorrélation sera donnée alors par la série suivante

$$G_{rot}(t) = \sum_{i=0}^{\infty} G_i(t)$$

où i est l'indice de la (i+1) étape de rotation libre.

II.3. PRESENTATION DETAILLEE DU MODELE

II.3.1. Expression du terme G₁ de la fonction de corrélation

Dans le système de coordonnées de la figure (1), nous exprimons G_i comme :

$$G_{i}(t) = N \int_{0}^{L} \int_{0}^{\infty} \int_{p_{i}}^{p_{i}^{s}} \int_{0}^{2\pi} \omega_{o} \cos\{\theta_{i}(t) - \theta_{i}(0)\} \\ \times e^{-\beta p_{o}^{2}/2m} e^{-\beta I \omega_{o}^{2}/2} d\theta_{o} dp_{o} d\omega_{o} dq_{o}$$
(II-2)

où : $\beta = 1/kT$ (k = constante de Boltzmann. T température en °K)

I : moment d'inertie

- L : dimension de la cage
- N : facteur de normalisation

avec q_o variant de 0 à L; ω_0 variant de 0 à l'infini; p_o variant de p_iⁱ à p_i^s; θ_0 de 0 à $2\pi(\theta(0) = \theta_0)$.

Considérant chaque intégrale séparément et selon les résultats de M. NOSSAL (4), N s'exprime comme :

$$N = \frac{\beta I}{2\pi L} / \frac{\beta}{2\pi m}$$





$$\theta(t) = \omega_0 t$$



Schéma 1 :



FIGURE 1 : Coordonnées du système

Dans l'annexe (1), nous développerons le calcul conduisant au facteur de normalisation pour notre modèle. Remarquons qu'ici la distribution des chocs s'effectue au travers de l'intégration sur les positions et sur les quantités de mouvement initiales, traduisant une distribution physiquement plus descriptive des collisions par comparaison aux précédents modèles (3)(5) où la distribution s'effectue par le biais d'une fonction mathématique (bien souvent, une fonction de Poisson).

La considération de cette équation nous montre donc, que pour chaque étape i, l'évaluation de G_i nécessitera le calcul des limites de l'intégrale sur les quantités de mouvement et de l'argument de la fonction cosinus.

II.3.2. Calcul des termes G_i(t)

Les termes G_i sont établis, successivement, à chaque étape i.

II.3.2.1. Première étape, i=O

Avant le premier choc (étape i= 0), soit pour $0 \le t < \tau_1$ où τ_1 est l'instant du premier choc, la fonction $G_0(t)$ décrira le mouvement réorientationnel des molécules contenues dans la cage.

Selon les schémas (1) et (1'), on peut exprimer, facilement, le $\cos\{\Theta_0(t), \Theta(0)\}$ ainsi que les limites d'intégration sur la quantité de mouvement.

En effet, l'angle 0 parcouru avant le premier choc sera donné par :

$$\theta = \theta_{0}(t) - \theta (0) = \omega_{0}t$$

D'autre part, l'orientation initiale du vecteur quantité de mouvement (schéma l') entraîne que le premier choc survient à $t = \tau_1$, pour :

$$\tau_1 = m(L - q_0)/p_0$$
 ou $\tau_1 = -mq_0/p_0$

suivant le sens de parcours de la molécule.

On en déduit, directement, les limites supérieures (s) et inférieures (i) de l'intégrale en quantité de mouvement

$$p_0^{S} = m(L - q_0)/t$$
$$p_0^{i} = - mq_0/t$$

on en tire

$$G_{o}(t) = 2\pi N \int_{0}^{L} \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{m(L-q_{0})/t} \omega_{o} \cos \omega_{o} t e^{-\beta p_{0}^{2}/2m} e^{-\beta I \omega_{0}^{2}/2} dp_{o} d\omega_{o} dq_{o} \qquad (II-3)$$

où 2π est issu de l'intégration sur θ_0 .

II.3.2.2. Seconde étape, i=1

Entre le premier et le deuxième choc, c'est à dire pour $\tau_1 \leq t < \tau_2$, le système sera décrit par la fonction G₁. Selon la direction du vecteur \vec{p}_0 (schéma l'), G₁ se décomposera en deux termes de poids égaux :

$$G_{1}(t) = G_{1}^{+}(t) + G_{1}^{-}(t) \text{ selon } \vec{p}_{0}$$
 (II-4)
 $G_{1}^{+}(t) = G_{1}^{-}(t)$

avec

Comme
$$\tau_1$$
 est donné par
 $p_0 > 0, \tau_1 = m(L-q_0)/p_0$
, τ_2 sera donné
 $p_0 < 0, \tau_1 = -mq_0/p_0$

par $p_0 > 0$, $\tau_2 = m(2L - q_0)/p_0$

$$p_0 < 0$$
, $\tau_2 = -m(L + q_0)/p_0$


 $\cos(\theta) = \cos \omega_0 \tau_1 \cos \omega_1 (t-\tau_1) - \cos \alpha \sin \omega_0 \tau_1 \sin \omega_1 (t-\tau_1)$

<u>Schéma 3 :</u> $t > \tau_2$, pour un angle de rebond $\alpha = \pi$.



on a : $\theta_2(t) - \theta$ (0) = $\omega_0 \tau_1 - \omega_1 (\tau_2 - \tau_1) + \omega_2 (t - \tau_2)$

Ainsi, en suivant les réorientations succéssives s'inscrivant dans le plan, on généralise par :

$$\theta_{i}(t) - \theta(0) = \omega_{0}\tau_{1} - \omega_{1}(\tau_{2} - \tau_{1}) + \omega_{2}(\tau_{3} - \tau_{2}) - \dots + \dots + \omega_{i}(\tau_{i} - t)$$

- 23 -

Ainsi les limites de l'intégration sur p_0 , (p_1^s, p_1^i) seront données par :

$$p_{1}^{s} = m(2L - q_{0}) / p_{0}$$

$$p_{0} > 0 \qquad (G_{1}^{*})$$

$$p_{1}^{i} = m(L - q_{0}) / p_{0}$$

De plus, selon le schéma 2, le cosinus de l'angle parcouru [$\theta = \theta_1$ (t) - θ (0)] s'exprimera comme :

$$\cos \theta = \cos \omega_0 \tau_1 \cos \omega_1 (t - \tau_1) - \cos \alpha \sin \omega_0 \tau_1 \sin \omega_1 (t - \tau_1) (II - 5)$$

Cette équation fait apparaître deux paramètres du modèle non encore considérés.

- L'angle a , défini comme l'angle de rebond, est l'angle de réorientation instantané effectué lors du choc.

- ε , coefficient de restitution, définira la dureté du choc. Il reliera l'énergie ciné**t**ique avant le choc définie par ω_0 à l'énergie du rotateur après le choc ω_1 , $\omega_1 = \varepsilon \omega_0$. Ces deux paramètres vont donc nécessiter quelques hypothèses quant à la nature de la collision.

* Paramètre α

Celui-ci peut, à priori, être quelconque. Pour simplifier les calculs, nous ne considérons que quelques cas limites.

α est aléatoire

Par analogie avec les modèles (M, J) de GORDON (3), nous pouvons considérer un angle α aléatoire à chaque choc, entraînant une valeur du cos α telle que <cos α > = 0. Dans ce cas, la relation (II-5) se simplifie et

$$\cos \theta = \cos \omega_0 \tau_1 \quad \cos \omega_1 (t - \tau_1) \tag{II-6}$$

 $-\alpha = \pi$

D'autres valeurs de α peuvent être retenues, telle que $\alpha = \pi$ (5) (barrière de potentiel supérieure à kT). Pour $\alpha = \pi$ donc pour cos $\alpha = -1$, nous obtenons (II-5) :

$$\cos \theta = \cos \{\omega_0 \tau_1 - \omega_1 (t - \tau_1)\}$$
(II-7)

Le choc inverse simplement le sens de rotation (schéma 2). Notons que le vecteur \vec{J} , caractérisant l'énergie de rotation, est lui aussi renversé d'un angle π ; la molécule étant linéaire, nous avons $\vec{J} \mid \vec{u}$.

 $- \alpha = 0$

Pour $\alpha = 0$ donc cos $\alpha = 1$, l'équation II-5 se ramène aussi à un cas simple (5) (barrière de potentiel très faible devant kT). On ne considère alors aucune réorientation au cours des chocs successifs, donc le mouvement de la molécule est une rotation libre, sauf dans le cas où l'on aurait des chocs inélastiques introduits par un coefficient ε . Ce processus, trop éloigné de nos considérations réorientationnelles, ne sera pas envisagé.

* Paramètre ε

Lors de la collision, le choc pourra être élastique ou inélastique, impliquant un phénomène de relaxation différent. Au terme de déphasage par réorientation s'ajoutera alors un terme de relaxation par transfert d'énergie rotationnelle (6). GORDON a élaboré deux modèles : un modèle M où l'énergie rotationnelle est conservée ($\omega_0 = \omega_1 = \dots = \omega_i$) et un modèle J où les ω_1 sont redistribués, à chaque choc, selon une distribution de Boltzmann. Par similitude, nous supposerons également deux cas possibles. Les chocs pourront être élastiques $\omega_0 = \omega_1 = \dots \omega_i$, en posant $\varepsilon = 1$, ou inélastiques pour $0 \le \varepsilon \le 1$ avec $\omega_i = \varepsilon^i \omega_0$. L'expression finale obtenue pour le terme de l'étape 1 est donc :

$$G_{1}(t) = 2 G_{1}^{+}(t) = 4\pi N \int_{0}^{L} \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{m(2L-q_{0})/t} \omega_{0} \cos \omega_{0} \tau_{1} \cos \omega_{1}(t-\tau_{1}) - \cos \alpha_{0} d\tau_{1} \cos \omega_{1} d\tau_{1} d\tau_{1}$$

$$\sin \omega_0 \tau_1 \sin \omega_1 (t - \tau_1) \right\} e^{-\beta p_0^2/2m} e^{-\beta I \omega_0^2/2} dp_0 d\omega_0 dq_0 \qquad (II-8)$$

. . .

où

 $\tau_{l} = m(L - q_{o})/p_{o}$

 $\omega_1 = \varepsilon \omega_0$, ε quelconque

 $< \cos \alpha > = 0$, $\cos \alpha = -1$

II.3.2.3. Etape i, i > 1

Pour toutes les contributions d'ordre supérieur à l, seuls les deux cas limites ($\alpha = \pi, \epsilon \forall$) et ($\alpha \forall$, $\epsilon \forall$) seront développés.

A une étape i, nous pouvons généraliser par : $G_i = G_i^+ + G_i^-$. Les temps d'intervention des ième et (i+1)ème chocs étant donnés par :

$$\begin{pmatrix} \tau_{i+1} = m\{(i+1)L - q_0\}/p_0 \\ \tau_i = m(iL - q_0)/p_0 , \quad \text{nous en déduisons} \end{cases}$$

Les bornes de l'intégrale en p_0 $\begin{pmatrix} p_i^S = m\{(i+1)L - q_0\}/t \\ \\ p_i^i = m(iL - q_0)/t
\end{pmatrix}$

Pour l'expression du terme en cos $\{\theta_i(t) - \theta_i(0)\}$, nous considérerons, successivement, les deux cas limites.

- 27 -

Si l'angle de rebond est aléatoire $\langle \cos \alpha \rangle = 0$ et le coefficient de restitution quelconque, la fonction en cosinus s'exprimera comme :

$$\cos \{\theta_{i}(t) - \theta(0)\} = \cos \{\omega_{i}(\tau_{i} - t)\} \text{ x....x } \cos \{\omega_{1}(\tau_{2} - \tau_{1})\} \text{ x } \cos (\omega_{0} \tau_{1}) \quad (\text{II}-9)$$

$$o \tilde{u} \omega_{i} = \varepsilon^{i} \omega_{0}.$$

Pour l'autre hypothèse envisagée, $\alpha = \pi$ et ε quelconque, on trouvera par contre :

$$\cos \{\theta_{i}(t) - \theta(0)\} = \cos \{\omega_{i}(\tau_{1} - t) \dots - \omega_{1}(\tau_{2} - \tau_{1}) + \omega_{0}\tau_{1}\}$$
(II-10)

où le signe est alternativement positif ou négatif selon que le terme est, respectivement, pair ou impair. De même, on a $\omega_i = \varepsilon^i \omega_o$ (schéma 3).

La fonction G_i à évaluer sera donc de la forme :

$$G_{i}(t) = 4\pi N \int_{0}^{L} \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{m\{(i+1)L-q_{0}\}/t} \omega_{o} \cos\{\theta_{i}(t) - \theta_{0}(0)\} e^{-\beta p_{0}^{2}/2m_{e} - \beta I \omega_{0}^{2}/2} \\ = 4\pi N \int_{0}^{L} \int_{0}^{\infty} \int_{m(iL-q_{0})/t}^{m\{(i+1)L-q_{0}\}/t} \times dp_{o} d\omega_{o} dq_{0}$$
(II-11)

où le terme en cosinus sera exprimé selon les équations (II-9) et (II-10).

II.3.3. Fonction de corrélation totale

De proche en proche, nous pourrons construire la fonction d'autocorrélation rotationnelle totale :

$$G(t) = G_0(t) + G_1(t) + \dots + G_i(t) + \dots + G_n(t)$$

$$G(t) = \sum_{i=0}^{n} G_i(t)$$
(II-12)

Le développement ainsi obtenu nous permet de calculer, point par point, l'évolution temporelle de la fonction d'autocorrélation G(t).

A chaque temps t, on évalue numériquement G(t) par différents programmes FORTRAN dont le détail sera présenté dans le paragraphe suivant (II.6).

II.4. EXPRESSION DES RESULTATS OBTENUS

II.4.1. Fonctions de corrélation

Les fonctions ainsi calculées seront comparées qualitativement aux fonctions orientationnelles expérimentales disponibles afin de jauger de la réalité physique du modèle.

Quantitativement, nous les caractériserons, aux temps courts, par les moments spectraux M(2), M(4) introduits au chapitre I et d'une façon plus globale par le calcul du temps de corrélation τ_c .

Les spectres seront, quant à eux, recalculés par transformée de Fourier pour permettre aux spectroscopistes une comparaison plus aisée avec les résultats expérimentaux.

II.4.2. Analyse des spectres obtenus

II.4.2.1. Profils expérimentaux type en phase liquide

Quelle que soit l'étude d'un soluté diatomique en phase liquide, le spectre de référence sera celui de la molécule à l'état gazeux. En effet, les molécules sont alors libres de toute interaction sur le plan dynamique.

Le spectre se présente alors comme un ensemble de raies formant deux groupes plus ou moins symétriques, les branches (P,R) encadrant un minimum central marquant le centre de la transition vibrationnelle $v_{0\to1}$ (ω_0).

- 28 -

Lorsqu'on passe en solution liquide, un profil continu est observé formant en quelque sorte une enveloppe des branches (P,R) auxquelles s'ajoute une troisième contribution dénommée, par extension, branche Q. Expérimentalement, (7)(8)(9), on observe que l'intensité de cette bande pseudo Q croît avec l'aspect perturbateur du solvant et avec la densité. Grossièrement, celle-ci serait donc une mesure directe de la perturbation subie par le rotateur.

II.4.2.2. Spectres calculés par le modèle

Nous prendrons donc en référence l'enveloppe de rotation libre que nous calculerons systématiquement pour chaque molécule étudiée. Tous les spectres seront calculés par transformée de Fourier (I-9).

De plus, comme dans le modèle, nous ne considérons que les $\Delta \omega$ positifs par rapport au centre de la bande d'absorption ω_0 (voir chapitre I), le complément du spectre devra être calculé. La fonction de corrélation calculée étant réelle, sa simple transformée de Fourier, sur l'intervalle complet des fréquences, conduirait à un spectre symétrique. En introduisant un aspect quantique dans l'équation utilisée (II-13), le spectre complet obtenu sera dissymétrique comme le montre l'expérience. Pour cela, nous avons utilisé une formule proposée par PERROT (10) faisant apparaître une correction semi-quantique :

$$\frac{I_{R}(\omega)}{I_{p}(\omega)} = \exp \{ F(\omega - \omega_{0})/2kT \}$$
(II-13)

II.4.2.3. Caractérisation des spectres

Ainsi, qualitativement au moins, les spectres calculés devront montrer la même évolution des massifs (P, Q, R) en fonction du paramètre d'interaction "L" que les spectres expérimentaux en fonction de la densité.

Quantitativement, d'après l'équation (I-32)

$$\tau_{\rm C} = \pi \, \widehat{\rm I}(0)$$

la branche centrale du spectre "pseudo Q" devrait croître en accord avec le temps de corrélation. Pour tenir compte de la normalisation, nous suivrons l'évolution du profil spectral en calculant, systématiquement, le rapport d'intensité de la branche Q sur la branche R pour un spectre exprimé en absorbance. Ce rapport devrait suivre les variations du temps de corrélation.

$$R_{Q/R} = I(Q)/I(R)$$

II.5. LIMITES DU MODELE

Le modèle que nous avons élaboré se situe donc dans le domaine des théories collisionnelles. Il fait appel à des "collisions" binaires mais de nombreux auteurs (3)(11) ont montré qu'elles étaient les plus importantes dans les liquides.

Le paramètre important caractérisant le solvant se trouve être la longueur de la cage "L", nous faisant immédiatement penser à toutes les interprétations de l'état liquide en terme de volume libre (8)(12)(13). Comme dans tous les modèles de la phase condensée, notre description des interactions est relativement simplifiée. En effet, notre caractérisation des chocs intervenant dans le liquide par un seul type de rebond (α) et un seul coefficient de restitution (ε), quel que soit le choc, est un peu irréaliste. En fait, la nature du choc doit se caractériser par une notion de probabilité (5). En effet, la collision ne peut inverser le sens de rotation que pour un nombre plus ou moins important de chocs selon les systèmes considérés (15). Conscients de la difficulté à décrire les chocs, les auteurs évitent cette approche descriptive (3)(5) des mouvements moléculaires à l'état liquide en ne considérant généralement que l'effet du choc sur le vecteur J, et non le choc en lui-même. En fait, cette difficulté, inhérente à l'utilisation des coordonnées de position, se présente comme la contre partie de la transparence physique recherchée pour notre modèle.

II.6. DEVELOPPEMENT DES CALCULS - PROGRAMMATION

II.6.1. Calcul du premier terme $G_0(t)$

Suivant l'équation (II-3) du paragraphe précédent, cette contribution s'exprime :

$$G_{o}(t) = N \int_{0}^{L} \int_{0}^{\infty} \int_{-mq_{o}/t}^{m(L-q_{o})/t} \int_{0}^{2\pi} \omega_{o} \cos \omega_{o} t e^{-\beta p_{o}^{2}/2m} e^{-\beta I \omega_{o}^{2}/2} d\theta_{o} dp_{o} d\omega_{o} dq_{o}$$

par séparation des expressions indépendantes,

$$G_{o}(t) = 2\pi N \int_{0}^{L} \int_{-mq_{o}/t}^{m(L-q_{o})/t} e^{-\beta p_{o}^{2}/2m} dp_{o} dq_{o} \int_{0}^{\infty} \cos \omega_{o} t e^{-\beta I\omega_{o}^{2}/2} d\omega_{o}$$

où la fonction de corrélation orientationnelle du rotateur libre, R se trouve exprimée par : (éq. II-1)

$$R_{1ib} = \beta I \int_{0}^{\infty} \cos \omega_{o} t e^{-\beta I \omega_{o}^{2}/2} d\omega_{o}$$

La permutation des variables p_0 et q_0 permet d'obtenir :

$$G_{o}(t) = 2\pi N \left\{ \int_{-mL/t}^{0} \int_{-p_{o}t/m}^{L} e^{-\beta p_{o}^{2}/2m} dq_{o}dp_{o} + \int_{0}^{mL/t} \int_{0}^{L-p_{o}t/m} e^{-\beta p_{o}^{2}/2m} dq_{o}dp_{o} \right\}$$

$$\times (\beta I)^{-1} I^{F^{1}\{1; 1/2; -t^{2}(2\beta I)^{-1}\}}$$

où la fonction de KUMMER₁ \mathbf{F}^{1} {1;1/2; -t² (2 β I)⁻¹} est un formalisme mathématique pour R₁(14).

L'expression peut se réarranger,

$$G_{o}(t) = \frac{2\pi N}{\beta I} \left\{ \int_{-mL/t}^{0} e^{-\beta p_{o}^{2}/2m} \int_{-p_{o}t/m}^{L} dq_{o} + \int_{0}^{mL/t} e^{-\beta p_{o}^{2}/2m} dp_{o} \int_{0}^{L-p_{o}t/m} dq_{o} \right\} R_{1ib}$$

En intégrant sur dq_o, on obtient :

$$G_{o}(t) = \frac{2\pi N}{\beta I} \left\{ \int_{-mL/t}^{0} (L + p_{o}t/m)e^{-\beta p_{o}^{2}/2m} dp_{o} + \int_{0}^{mL/t} (L - p_{o}t/m)e^{-\beta p_{o}^{2}/2m} dp_{o} \right\} R_{1ib}$$

(11-14)

Par permutation des limites d'intégration et en changeant la variable sur le premier terme de l'équation (II-14),

$$G_{o}(t) = 4\pi N/\beta I \int_{0}^{mL/t} (L - p_{o}t/m) e^{-\beta p_{o}^{2}/2m} dp_{o} R_{1ib}$$

nous obtenons, enfin :

$$G_{o}(t) = \frac{4\pi N}{\beta I} \left\{ L \begin{cases} mL/t \\ e^{-\beta p_{o}^{2}/2m} dp_{o} - \frac{t}{m} \\ 0 \end{cases} \begin{cases} mL/t \\ p_{o} e^{-\beta p_{o}^{2}/2m} dp_{o} \end{cases} R_{1ib} (II-15) \end{cases} \right\}$$

Dans un formalisme plus strict (11), on peut exprimer l'équation (II-15) sous la forme :

$$G_{O}(t) = \frac{2\pi N}{\beta I} \left[L \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \Phi \left(\frac{L}{t} \sqrt{\frac{\beta m}{2}} \right) - \frac{2t}{\beta} (1 - e^{-\beta m L^{2}/2t^{2}}) \right]_{I} F_{I}(1; 1/2; -t^{2}/2\beta I)$$
(II-16)

où $\Phi\left(\frac{L}{L}/\frac{\beta m}{2}\right)$ est, tout simplement, la fonction erreur, bien connue et tabulée.

II.6.2. <u>Termes d'ordre supérieur : G₁, G₂, ... G_i(t)</u>

L'intégration conduisant à l'évaluation de ces termes est plus délicate du fait que la fonction cosinus est fonction de variables autres que ω_0 , p_0 et q_0 . De plus, les paramètres du modèle (α , ε) vont intervenir dans le calcul de l'argument.

Notre but est donc d'intégrer, pour les termes en i ≥ 1, une fonction du type (II-11).

II.6.2.1. Intégration d'une contribution G_i, i quelconque

Soit l'équation (II-11) exprimant un terme G_i de notre modèle, la séparation des variables indépendantes conduit à :

$$G_{i}(t) = 4\pi N \int_{0}^{\infty} e^{-\beta I \omega_{o}^{2}/2} \left\{ \int_{0}^{L} \int_{p_{i}}^{p_{i}^{s}} \cos\{\theta_{i}(t) - \theta(0)\} e^{-\beta p_{o}^{2}/2m} dp_{o} dq_{o} \right\} d\omega_{o}$$

En effectuant le changement de variable suivant :

٢°

$$p = p_0 t/m - iL$$
(II-17)

on a :

$$G_{i}(t) = \frac{4\pi Nm}{t} \int_{0}^{\omega_{o}} e^{-\beta I \omega_{o}^{2}/2}$$

$$\times \left\{ \int_{0}^{L} \int_{-q_{o}}^{L-q_{o}} \cos(\omega_{o}, q_{o}, p) e^{-(m\beta/2)\{(p+iL)/t\}^{2}} dp dq_{o} \right\} d\omega_{o} \quad (II-18)$$

Notons qu'il faut tenir compte de ce changement de variable dans l'argument de la fonction en cosinus.

Les calculs sont poursuivis d'une manière parallèle à celle développée pour le terme G_0 . De même, nous séparons l'intégrale sur les quantités de mouvement dans l'équation (II-18).

$$\begin{cases} 0 \\ \cos(\omega_{0}, q_{0}, p) e^{-(m\beta/2)\{(p+iL)/t\}^{2}} \\ -q_{0} \end{cases} dp + \begin{cases} L-q_{0} \\ \cos(\omega_{0}, q_{0}, p) e^{-(m\beta/2)\{(p+iL)/t\}^{2}} \\ 0 \end{cases} (II-19) \end{cases}$$

Un changement de variable dans le premier terme de cette équation (II-19) conduit à :

$$\int_{0}^{q_{o}} \cos(\omega_{o}, q_{o}, -p) e^{-(m\beta/2)\{(p-iL)/t\}^{2}} dp \qquad (II-20)$$

Compte tenu de la symétrie du problème qui nous permet d'écrire les relations suivantes $q = q_0 - L$

$$q' = -q$$
 puis $q' = q_0$

ce même terme dans l'équation (II-20) se réécrit comme :

$$\int_{0}^{q_{o}} \cos(\omega_{o}, q_{o}, -p) e^{-(m\beta/2)\{(p-iL)/t\}^{2}} dp$$

$$= \int_{0}^{L-q_{o}} \cos(\omega_{o}, L-q_{o}, -p) e^{-(m\beta/2) \{(p-iL)/t\}^{2}} dp$$

Enfin, en effectuant une permutation des variables (q₀, p), nous obtenons :

$$G_{i}(t) = \frac{4\pi mN}{t} \int_{0}^{\infty} \omega_{o} e^{-\beta I \omega_{o}^{2}/2} \left\{ \int_{0}^{L} e^{-m\beta (p-iL)^{2}/2t^{2}} \right\}$$

$$\times \int_{0}^{L-p} \cos(\omega_{o}, L-q_{o}, -p) dq_{o} dp + \int_{0}^{L} e^{-m\beta(p+iL)^{2}/2t^{2}}$$

$$\times \int_{0}^{L-p} \cos(\omega_{o}, q_{o}, p) dq_{o} dp \left\{ d\omega_{o} \right\} d\omega_{o}$$
 (II-21)

II.6.2.2. Expression des termes en cos (ω_0, q_0, p) en fonction des paramètres de choc (α, ε) et de l'ordre de la série (i).

* Hypothèse d'une réflexion spéculaire, $\alpha = \pi$, et d'un coefficient de restitution quelconque $0 \le \epsilon \le 1$.

Dans ce cas, selon les relations de l'équation (II-10), nous obtenons :

$$\cos\{\theta_{i}(t) - \theta(0)\} = \cos\left\{ \omega_{0}\{(mL/p)A_{i}(\varepsilon) - (mq_{0}/p)B_{i}(\varepsilon) + C_{i}(\varepsilon)t\} \right\}$$

où

$$A_{i}(\varepsilon) = \{1 - \varepsilon + \varepsilon^{2} - \varepsilon^{3} + \dots + (-\varepsilon)^{i-1} - i(-\varepsilon)^{i}\}$$

$$B_{i}(\varepsilon) = 1 + (-1)^{i+1}\varepsilon^{i} = 1 - (-\varepsilon)^{i}$$

$$C_{i}(\varepsilon) = (-\varepsilon)^{i}$$

selon l'équation (II-17) du changement de variable

$$\cos\{\theta_{i}(t) - \theta(0)\} = \cos\left\{\omega_{o}t\left\{\left\{A_{i}(\varepsilon)L - B_{i}(\varepsilon)q_{o}\right\}/(p+iL) + C_{i}(\varepsilon)\right\}\right\}$$
(II-22)

considérant les équations (II-21) et (II-22) et compte tenu que nous pouvons effectuer les intégrations sur q_o, les calculs peuvent être poursuivis :

Pour $\varepsilon \neq 1$, on a :

$$\int_{0}^{L-p} \cos\left\{\omega_{o}t\left[\{A_{i}(\varepsilon)L - B_{i}(\varepsilon)q_{o}\}/(p+iL) + C_{i}(\varepsilon)\right]\right]dq_{o} = (p+iL)/\omega_{o}tB_{i} \\ \times \left\{\sin\left[\omega_{o}t\{A_{i}L/(p+iL) + C_{i}\}\right] - \sin\left[\omega_{o}t\{(A_{i}L-B_{i}L+B_{i}p)/(p+iL) + C_{i}\}\right]\right\}$$

et

.

$$\int_{0}^{L-p} \cos \left\{ \omega_{o} t \left\{ \left\{ A_{i}(\varepsilon)L - B_{i}(\varepsilon) (L-q_{o}) \right\} / (-p+iL) + C_{i}(\varepsilon) \right\} \right\} dq_{o} = (-p+iL) / \omega_{o} t B_{i} \right\}$$

$$\times \left\{ sin \left\{ \omega_{o} t \left\{ \left(A_{i}(\varepsilon) - B_{i}(\varepsilon) \right) / (-p+iL) + C_{i}(\varepsilon) + B_{i}(\varepsilon) (L-p) / (-p+iL) \right\} \right\}$$

$$- sin \left\{ \omega_{o} t \left\{ \left(A_{i}(\varepsilon) - B_{i}(\varepsilon) \right) L / (-p+iL) + C_{i}(\varepsilon) \right\} \right\} \right\}$$

nous obtenons finalement pour $\varepsilon \neq 1$

$$G_{i}(t) = \frac{4 \text{ Nm}}{t^{2}} \int_{0}^{\infty} e^{-\beta I \omega_{o}^{2}/2} \int_{0}^{L} \left\{ e^{-m\beta(-p+iL)^{2}/2t^{2}} (-p+iL)/B_{i}(\varepsilon) \right\}$$

$$\times \left\{ \sin \left\{ \omega_{o} t \{ (A_{i}(\varepsilon)L-B_{i}(\varepsilon)p)/(-p+iL) + C_{i}(\varepsilon) \} \right\} - \sin \left\{ \omega_{o} t \{ (A_{i}(\varepsilon)-B_{i}(\varepsilon))L/(-p+iL) + C_{i}(\varepsilon) \} \right\} \right\}$$

$$+ e^{-m\beta(p+iL)^{2}/2t^{2}} (p+iL)/B_{i}(\varepsilon)$$

$$\times \left\{ \sin \left\{ \omega_{o} t \{ (A_{i}(\varepsilon)L/(p+iL) + C_{i}(\varepsilon) \} \right\} - \sin \left\{ \omega_{o} t \{ (A_{i}(\varepsilon)-B_{i}(\varepsilon))L + B_{i}(\varepsilon)p \}/(p+iL) + C_{i}(\varepsilon) \} \right\} \right\} dp d\omega_{o}$$

$$(II-23)$$

Pour $\varepsilon = 1$, le terme B_i s'annule, quel que soit i pair, on reprendra donc les expressions de départ afin d'intégrer ce cas particulier qui conduisent à :

$$G_{i}(t) = \frac{4\pi Nm}{t} \int_{0}^{\infty} \omega_{o} e^{-\beta I \omega_{o}^{2}/2} \int_{0}^{L} (L-p) \left\{ e^{-m\beta(p+iL)^{2}/2t^{2}} \cos\{\omega_{o}tp/(p+iL)\} + e^{-m\beta(-p+iL)^{2}/2t^{2}} \cos\{\omega_{o}tp/(-p+iL)\} \right\} dpd\omega_{o}$$

$$G_{i}(t) = \frac{4\pi Nm}{t^{2}} \int_{0}^{\infty} \omega_{o} e^{-\beta I \omega_{o}^{2}/2} \int_{0}^{L} (p+iL) \left\{ e^{-m\beta(p+iL)^{2}/2t^{2}} \sin\{\omega_{o}t(L-p)/p+iL\} + e^{-m\beta(-p+iL)^{2}/2t^{2}} \sin\{\omega_{o}t(L-p)/(-p+iL)\} \right\} dpd\omega_{o}$$

Dans tous les cas, les calculs permettent de passer d'une intégrale quadruple à des intégrales doubles du type :

$$G_{i}(t) \propto \int_{0}^{\infty} e^{-\beta I \omega_{o}^{2}/2} \int_{0}^{L} \{\omega_{o}, p, t\} dp d\omega_{o}$$

dont les temps de calcul sont raisonnables sur le matériel disponible. Cette équation reflète le produit d'une distribution rotationnelle (ω_0) par une distribution translationnelle (p).

Le calcul des intégrales restantes s'opère par la méthode des trapèzes où :

$$\int_{0}^{L} F(p) dp = \{F(0) + F(L)\}/2 + \sum_{j=1}^{N-1} F(j\Delta p)\Delta p$$

où

 $\Delta p = L/N$

* Hypothèse d'une réflexion aléatoire avec un coefficient de restitution variable

Selon l'équation (II-9) et en tenant compte du changement de variable (II-17), nous obtenons dans ce cas :

$$\cos\{\theta_{i}(t) - \theta(0)\} = \cos\{\epsilon^{i}\omega_{o}t\{l+(q_{o}-iL)/(p+iL)\}\}$$

$$\times \cos\{\epsilon^{i-1}\omega_{o}tL/(p+iL)\} \times \cdots$$

$$\times \cos\{\epsilon\omega_{o}tL/(p+iL)\} \times \cos\{\omega_{o}t(q_{o}-L)/p+iL)\} \qquad (II-25)$$

En introduisant cette équation, dans l'expression générale (II-21) du terme G_j , on a :

$$G_{i}(t) = \frac{4\pi Nm}{t} \int_{0}^{\infty} \omega_{o} e^{-\beta I \omega_{o}^{2}/2} \int_{0}^{L} \left\{ \cos\{\varepsilon \omega_{o} tL/(p+iL)\} \times \dots \right\}$$

$$\times \cos\{\varepsilon^{i-1} \omega_{o} tL/(p+iL)\} e^{-m\beta(p+iL)^{2}/2t^{2}} \int_{0}^{L-p} \cos\{\omega_{o} t(q_{o}-L)/(p+iL)\}$$

$$\times \cos\{\varepsilon^{i} \omega_{o} t\{1+(q_{o}-iL)/(p+iL)\}\} dq_{o} + e^{-m\beta(p-iL)^{2}/2t^{2}}$$

$$\times \int_{0}^{L-p} \cos\{\omega_{o} tq_{o}/(p-iL)\} \cos\{\varepsilon^{i} \omega_{o} t(L-p-q_{o})/(p-iL)\} dq_{o} \right\} dpd\omega_{o}$$

(11-26)

De même que précédemment, nous pouvons intégrer les termes en q_o.

Pour ε ≠ 1, nous avons :

$$\int_{0}^{L-p} \cos\{\omega_{o}t(L-q_{o})/(p+iL)\}\cos\{\varepsilon^{i}\omega_{o}t(p+q_{o})/(p+iL)\}dq_{o}$$

$$= \frac{p+iL}{2\omega_{o}t} \left\{ \frac{1}{1-\epsilon^{i}} \left(\sin\{\omega_{o}t(L+\epsilon^{i}p)/(p+iL)\} - \sin\{\omega_{o}t(p+\epsilon^{i}L)/(p+iL)\} \right) \right\}$$

+
$$\frac{1}{1+\epsilon^{i}}\left(\sin\{\omega_{o}t(L-\epsilon^{i}p)/(p+iL)\} - \sin\{\omega_{o}t(p-\epsilon^{i}L)/(p+iL)\}\right)$$

=

$$\int_{0}^{L} \cos\{\omega_{o}tq_{o}/(p-iL)\} \cos\{\varepsilon^{i}\omega_{o}t(L-p-q_{o})/(p-iL)\} dq_{o}$$

$$\frac{p-iL}{\omega_{o}t} \frac{1}{(1-\varepsilon^{i})(1+\varepsilon^{i})} \left\{ \sin\{\omega_{o}t(L-p)/(p-iL) - \varepsilon^{i}\sin\{\omega_{o}t\varepsilon^{i}(L-p)/p-iL)\} \right\}$$

(11-27)

~

Pour $\varepsilon = 1$, $\varepsilon^{i} = 1$ Vi ; les formules ci-dessus sont inapplicables puisque le terme en $(1-\varepsilon^{i})^{-1}$ est alors indéfini. On reprend donc les équations initiales qui conduisent à :

$$\int_{0}^{L-p} \cos\{\omega_{o} t(L-q_{o})/(p+iL)\} \cos\{\omega_{o} t(p+q_{o})/(p+iL)\} dq_{o}$$

$$= \frac{p+iL}{2\omega_{o} t} \left\{ \frac{(L-p)\omega_{o} t}{p+iL} \cos\{\omega_{o} t(L+p)/(p+iL)\} + \sin\{\omega_{o} t(L-p)/(p+iL)\} \right\}$$

$$et \qquad \int_{0}^{L-p} \cos\{\omega_{o} tq_{o}/(p-iL)\} \cos\{\omega_{o} t(L-p-q_{o})/(p-iL)\} dq_{o}$$

$$= \frac{p-iL}{2\omega_{o} t} \left\{ \frac{(L-p)\omega_{o} t}{p-iL} \cos\{\omega_{o} t(L-p)/(p-iL)\} + \sin\{\omega_{o} t(L-p)/(p-iL)\} \right\}$$

L'ensemble de ces algorithmes permettent de constituer les programmes de calcul où la technique de base utilisée sera là aussi la méthode des trapèzes.

II.6.3. Introduction de la notion de durée de vie du rotateur

Pour limiter la durée de vie du rotateur, nous introduirons le paramètre ε dans la distribution de Boltzmann. De ce fait, à chaque étape i, l'énergie de rotation initiale $(\frac{\beta I}{2} \omega_0^2)$ sera modulée par le facteur ε car si, $\omega_i = \varepsilon^i \omega_0$, alors l'énergie de rotation s'exprimera $(\frac{\beta I}{2} \varepsilon^{2i} \omega_0)$. A chaque choc, ε étant inférieur à 1, l'énergie du rotateur s'atténuera jusqu'à sa totale disparition.

La distribution de rotation utilisée est donc du type :

$$N \int_{0}^{\omega} e^{-\beta I (\varepsilon^{i}\omega_{o})^{2}/2} \varepsilon^{i}\omega_{o} \cos \{\varepsilon^{i}\omega_{o}, q_{o}, p\} d\omega_{o}$$

où le facteur de normalisation du rotateur devient : βI_{ϵ}^{i} . Mathématiquement, la durée de vie du rotateur est donc introduite dans le modèle par le biais d'un changement de variable ($\omega_{c} + \epsilon^{i} \omega_{c}$).

II.. RECUEIL DE PROGRAMMES

Tous les programmes écrits dans le cadre de ce modèle sont en FORTRAN. Les calculs sont réalisés sur un MINI 6 de fabrication BULL. Actuellement, nous disposons de plusieurs générations de programmes qui, au cours de ce travail, se sont étoffés à partir de la même trame de base (Chapitre II). Les versions les plus évoluées, utilisées actuellement, sont référencées sous le nom de GENERX.F. Le "F" signale une programmation en FORTRAN, GENER rappelle qu'il s'agit d'une généralisation du calcul à tous les termes G_i pour $G(t) = \sum_{i=0}^{\infty} G_i(t)$.

Pour { $\alpha = \pi, 0 \leq \epsilon \leq 1$ } avec ϵ introduit dans la distribution de Boltzmann, le programme se nomme GENER 3.F. Dans le cas de { $\alpha \forall$, $0 \leq \epsilon \leq 1$ }, GENER 5.F. est utilisé. Dans la version GENER 6.F, variante du précédent, le calcul exact du facteur de normalisation est effectué pour chaque N.

Les différents "listings" sont regroupés en annexe III .

BIBLIOGRAPHIE

- (1) W.G. ROTHSCHILD, "Dynamics of Molecular liquids", Wiley-Interscience Publication, New York (1985).
- (2) J.H.B. CLARK dans "Advances in infrared and Raman spectroscopy", vol. 4, J.H.B. CLARK et R.E. HESTER, Eds, Heyden, London (1978).
- (3) R.G. GORDON, J. Chem. Phys., <u>44</u>, 1830 (1966).
- (4) R. NOSSAL, J. Math. Phys. 5, 193, (1965).
- (5) R. FAUQUEMBERGUE, P. DESCHEERDER, M. CONSTANT, J. de Physique, <u>38</u>, 707, (1977).
- (6) H. MORAWITZ, K.B. EISENTHAL, J. Chem. Phys. 55, 887, (1971).
- (7) E.C. MUSHAYAKARARA, Thèse de Ph.D. (Chimie), Université Laval, Québec, Québec, (1980).
- (8) D. RICHON, Thèse de Ph.D (Chimie), Université Mc Gill, Montréal, Québec, (1977)
- (9) D. RICHON, D. PATTERSON, et G. TURRELL, Chem. Phys., <u>16</u>, 61 (1976)
- (10) M. PERROT, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, (1973).
- (11) J.A. BUCARO and T.A. LITOVITZ, J. Chem. Phys. chocs binaires, <u>55</u>, 3585, (1971).
- (12) A.M. GOULAY, J. VINCENT-GEISSE, J. Chem. Phys. 73, 4203, (1980).
- (13) A.M. GOULAY, E. DERVIL, J. VINCENT-GEISSE, Chem. Phys. Letters, <u>69</u>, 319 (1980).
- (14) S. GRADSHTEYN, et I.M. RYZHIK, "Tables of integrals, Series and Products" Academic Press, New York (1965).
- (15) F.J. BARTOLI and T.A. LITOVITZ, J. Chem. Phys., 56, 413 (1972)

CHAPITRE III

MISE AU POINT DES PARAMETRES ET APPLICATION DU MODELE A UN SYSTEME MOLECULAIRE:DCI DANS DIFFERENTS SOLVANTS

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous distinguerons deux parties bien différentes. Premièrement nous caractériserons le modèle, d'un point de vue numérique, par l'étude des fonctions de corrélation calculées. En effet, l'ordre de la série donnant G(t) n'est pas théoriquement déterminé et donc, tout au plus, sommes-nous capables

de calculer chaque terme G_i du développement $\sum_{i=0}^{N} G_i(t)$, formant G(t), dans le

cadre de plusieurs hypothèses. Pourtant, à priori, compte-tenu de la convergence rapide de la fonction d'autocorrélation expérimentale d'une molécule en solution, nous espérions que ceux-ci deviendraient très vite nuls. Nous verrons qu'il n'en est rien et que, pour cela, nous avons dû introduire la notion de durée de vie du rotateur. Seule cette hypothèse supplémentaire permettra la convergence de la fonction calculée. Ainsi, pour un système moléculaire donné, nous calculerons les premières contributions G_i et discuterons des fonctions obtenues ainsi que de leurs variations avec les paramètres du modèle. Deuxièmement, une forme finale du modèle étant adoptée, nous étudierons son application à un système moléculaire. Nous avons choisi d'étudier le DCl dans différents solvants car les nombreux travaux antérieurs effectués sur ce système constituent une bonne source de résultats expérimentaux auxquels nous pourrons confronter nos calculs théoriques. Il va de soi que la même étude comparative peut être menée pour des molécules comme HCl ou CO. Dans cette étude, l'impact sur la fonction de corrélation calculée, ainsi que sur le spectre, de chaque paramètre du modèle sera détaillé conduisant peu à peu, à dégager une certaine image du mouvement réorientationnel proposé par notre modèle.

III.2. Mise au point et approche numérique du modèle

Ayant choisi d'étudier la molécule de DCl, fixant la température autour de l'ambiante (T = 300K), seul le solvant reste à déterminer. Celui-ci sera précisé par le paramètre de cage (L) et par les paramètres de choc (α , ε).

Comme nous l'avons vu au chapitre II, le paramètre L se rattache intuitivement à une notion de volume libre ; quant aux paramètres de chocs, ils seront fixés par le choix d'une des hypothèses développées précédemment.

III.2.1. Paramètre de cage. Notion de libre parcours moyen

III.2.1.1. Equations de base

Les interprétations du mouvement moléculaire à l'état liquide en terme de volume libre se basent bien souvent sur l'équation de Eyring et Hirschfelder (1). Les auteurs considèrent les molécules de solvant comme des sphères rigides de diamètre σ entourant une molécule "sonde" placée au centre d'un réseau cubique. Cette molécule est alors libre de parcourir une distance L_F définie par :

$$L_{F} = \left\{ \begin{array}{c} 2 & (V) \\ N \end{array} \right\}^{1/3} - 2 \sigma \left\}$$
 (III-1)

où V est le volume et N le nombre de molécules dans ce volume. Considérant que $\rho^{-1/3} = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$ définit la distance moyenne entre les centres moléculaires, on obtient :

$$L_{\rm F} = 2 \{ \rho^{-1/3} - \sigma \}$$
(III-2)

D'autres auteurs (2) ont élaboré ce modèle en considérant une modulation de la valeur de L. Dans ce cas, le libre parcours moyen se trouve simplement réduit d'un facteur deux selon :

$$L_{\rm F} = \{ \rho^{-1/3} - \sigma \}$$
 (III-3)

Ainsi nous disposons d'équations nous permettant de calculer, à priori, un paramètre L_F similaire à notre paramètre de cage L. Pour effectuer nos calculs, nous pourrons, dans un premier temps, nous baser sur celles-ci pour évaluer le choix de L. D'autre part, l'accord entre les fonctions calculées et l'expérience justifiera

l'interprétation des résultats en terme de volume libre (3)(4).

III.2.1.2. Application aux systèmes (HCI-DCI) dans le CCI4

Disposant de résultats expérimentaux pour le CCl_4 (Fig.1) [5], nous nous intéresserons dans un premier temps, à ce solvant. En lui appliquant l'équation (III-2), on trouve un libre parcours moyen $L_F = 0.22$ 18 Å. Le paramètre de maille, a = 6.103 Å' est obtenu en considérant un réseau cubique faces centrées, ainsi que l'a fait GALATRY (6). Une valeur de 5.881 Å est proposée pour le σ CCl₄ (1)

$$L_{\rm F} = 2 [6.103 - 5.881]$$

D'autre part, dans les travaux de KNUDTSON (7), le minimum de la fonction potentielle de Lennard-Jones, pour une solution de HCl dans le Xe est situé vers 0.4365 Å

On peut donc estimer que pour une solution chlorhydrique de CCl_4 , cette distance ne serait pas très éloignée. D'ailleurs en reprenant leurs équations, nous obtenons $L_F = 0.551$ Å. Enfin, W. ROTHSCHILD (8) propose pour la dimension de la cavité laissée libre dans le CCl_4 , une distance de 4 Å. Pour HCl, ainsi que pour DCl (σ étant imposé par la structure électronique), nous obtenons:

$$L_{\rm F} = (4 - \sigma_{\rm HCl}) = 0.7 ~{\rm \AA}$$

Le paramètre caractérisant notre cage serait donc à situer, pour le ${\rm CCl}_4$, dans l'intervalle :

- 46 -

voire dans l'hypothèse d'une modulation des murs (III-3) entre :

$$0.1 \le L \le 0.35 \text{ Å}$$

III.2.1.3. Paramètre "L" issu du modèle

Les premières applications numériques du modèle (Fig. 2) montrent qu'en effet, seules les distances inférieures à 1 Å permettent d'obtenir des fonctions calculées proches de la fonction expérimentale montrant, ainsi, une certaine cohérence avec les résultats obtenus en terme de libre parcours moyen (L_F).

III.2.2. Calcul des fonctions de corrélation. Hypothèse d'un angle $\alpha = \pi$, chocs de nature quelconque.

Soit la fonction de corrélation G(t) calculée par G(t) = $\sum_{i=0}^{N} G_i(t)$, nous préciserons $G^N(t)$ pour la fonction calculée par une série arrêtée arbitrairement à l'ordre N.

III.2.2.1. Développement à l'ordre 2 $[G^{2}(t)]$

L'évolution temporelle d'une fonction de corrélation expérimentale (Fig. 1) peut se décrire en trois étapes différentes. Aux temps courts, cette fonction présente le même comportement que le rotateur libre, puis on observe un sous maximum positif là où le rotateur libre se caractérisait par un puits négatif, enfin les deux fonctions deviennent identiquement nulles. La fonction de corrélation calculée présente (Fig. 2) le même type d'évolution et cela dès les trois premiers termes.

$$G^{2}(t) = \sum_{i=0}^{2} G_{i}(t) = G(t)$$

Les contributions respectives sont détaillées dans l'encadré de la même figure (Fig. 2). Une étude plus approfondie du terme G_1 (t), seule contribution non nulle aux temps courts, montre que, quel que soit l'angle α (Fig. 3) nous obtenons toujours une contribution imposant un comportement de G(t), aux temps courts, proche de celui du rotateur libre. D'ailleurs pour $\alpha = \pi$, la fonction totale (Fig. 4) coïncide parfaitement avec celle du rotateur libre jusqu'à environ 0.1 ps. FIGURE 1 : Fonction de corrélation expérimentale de REFERENCE

DCL dans CCL_4 (12)



20



Molécule DCL , T= 300 K





BD BUE

 G_1 du développement de G(t) Molécule DCl , T=300 K Hypothèse : $\varepsilon = 1$



- 49 -

Molécule : DCL , T= 300 K Hypothèses : $\alpha = \pi$, $\varepsilon = 1$



- 50 -

Notons que pour $\alpha = 0$, la fonction calculée $G(t) = G_0(t) + G_1(t)$ sera simplement la fonction du rotateur libre, aucune réorientation n'ayant eu lieu.

Le comportement de la fonction de corrélation calculée semble très prometteur, au moins dans l'intervalle des temps courts où celle-ci coïncide, assez bien, avec l'expérience.

* Rôle du paramètre de cage L (Fig. 2)

Les fonctions G(t) calculées à l'ordre 2 évoluent en fonction du paramètre L d'une façon attendue. En effet, une partie négative apparaît aux distances plus longues (L > 1Å) indiquant l'existence de molécules ayant tournées d'un angle de plus de 90(8,17)donc caractérisant de grands angles d'orientation entre les chocs, possibles seulement dans un espace suffisant.

III.2.2.2. Développement à un ordre supérieur N > 2 (ordre 6)

Si l'on poursuit le développement, on observe (Fig. 6) que les différentes contributions G_i ne s'annulent pas, conduisant à une fonction calculée qui s'éloigne de la fonction expérimentale (Fig. 5). En effet, si aux temps courts la fonction calculée conserve un bon comportement, lié au fait que les contributions G_i sont nulles (Fig. 6) dans cet intervalle de temps, aux temps plus longs, celle-ci ne converge pas vers zéro comme la fonction expérimentale. La comparaison des fonctions calculées en figures 2 et 6, où les ordres du développement N sont respectivement 2 et 6, permet d'évaluer qualitativement cette divergence.

* Rôle du paramètre L dans ce cas

Les fonctions calculées en figure 5 montrent le même comportement général que celles calculées précédemment en fonction de ce paramètre. Très rapidement, la fonction de corrélation calculée tend vers celle du rotateur libre du moins aux temps moyennement courts. Des distances L de 2 à 3 Å semblent donc, dans tous les cas, loin de la réalité physique du libre parcours moyen permis en phase liquide. FIGURE 5 : Fonctions de corrélation calculées G⁶(t) en fonction de

L Molécule : DCL , T = 300 K Hypothèse : $\alpha = \pi$, $\varepsilon = 1$





III...2.2.3. Hypothèse de chocs inélastiques :

Afin de limiter les contributions excessives survenant aux temps longs, nous avons pensé introduire une notion de durée de vie pour le rotateur par un coefficient de restitution ε (Chapitre II), traduisant l'inélasticité des chocs. Dans un premier temps, nous avons supposé que tous les rotateurs étaient distribués, de façon définitive, au temps t = 0. De ce fait, le facteur ε ne fut introduit que dans l'argument des fonctions cosinus.

Les résultats obtenus (Fig. 7) ne sont pas très satisfaisants, compte-tenu que, même dans le cas extrême où ε est nul, la fonction de corrélation conserve une cohérence exagérée et que les variations de celle-ci en fonction de ε restent difficilement interprétables.

De plus nous avons vérifié que, malgré l'introduction de ce paramètre et la considération de la fonction vibrationnelle (Chapitre II), la fonction de corrélation calculée divergeait avec l'ordre N du développement (Fig. 8). Cette divergence peut être représentée par l'évolution du temps de corrélation τ_c en fonction de N ; on observe alors (Fig. 8 bis) une variation quasi-linéaire. Donc le paramètre ε se trouve être incapable d'annuler les contributions successivement considérées dans le développement de G(t) du moins tel qu'il est introduit actuellement.

III.2.2.4. Fonction de corrélation vibrationnelle

Supposant que celle-ci devait avoir un rôle aux temps longs, en diminuant la fonction calculée par un facteur multiplicatif inférieur à l, nous avons pensé qu'il serait souhaitable de l'introduire dans notre calcul. Comme nous le laissent prévoir les théories de BRATOS, on observe bien (Fig. 9) que la fonction orientationnelle doit varier beaucoup plus rapidement que la fonction de corrélation vibrationnelle ($G_{totale} = G_{rot}$). Cependant, si nous vérifions l'hypothèse du chapitre I où nous avions posé $G_{vib} = 1$ pour le vibrateur considéré aux temps courts, nous observons qu'aux temps longs actuellement investis (jusque 4 ps), la valeur de la fonction de vibration se trouve réduite de plus de 50 % (Eq.I.11). Toutefois, à elle seule, elle ne pourra rendre compte de la convergence rapide vers des valeurs nulles de la fonction expérimentale.

FIGURE 7 : étude de la fonction de corrélation $G_{rot}^6(t)$ en fonction du paramètre de CHOC ϵ Molécule DCL , T=300 K Hypothèses : L=0.65 Å , $\alpha = \pi$





Molecule : DCL , T= 300 K Hypotheses : L=0.45 Å , ϵ =0.5 , α =T



FIGURES $\$_b et 13_b$: Etude du comportement du temps de corrélation τ_c en fonction de N, $\tau_c = f(N)$

FIGURE δ_b : ($\alpha = \pi$, $\varepsilon = 0.5$, L = 0.45 Å)


FIGURE 9: Comparaison entre la fonction de correlation de vibration (calculée) et la fonction de corrélation totale (expérimentale) Molécule DCL , T=300 K



Pour le calcul de $G_{vib}(t)$:La demi-largeur à mi-hauteur de la bande RAMAN ISOTROPE est de 4.30 $CM^{-1}(\tau_{vib}=4.108 \text{ ps})$ (9) $G_{exp}(t)$ pour DCL dans CCL₄est obtenue de (12)

III.2.3.1. Etude comparative des fonctions calculées pour $\alpha = \pi$ et α quelconque (calculs effectués à l'ordre 6)

Ainsi que le montre la figure 10, si l'évolution temporelle des fonctions calculées, avec les angles $\alpha = \pi$ et α quelconque, est de même nature, l'intensité du sous-maximum est notablement différente. Les valeurs de celle-ci pour $\alpha = \pi$ seront toujours strictement supérieures, quel que soit ε , aux valeurs obtenues pour α quelconque, traduisant ainsi un système plus interactif.

Comme nous l'attendions, la cohérence du système poura quelconque est plus faible dans le sens où la fonction calculée converge plus rapidement vers des valeurs nulles. Le choix d'un autre angle de rebond n'influe pas beaucoup sur la position du sous-maximum. En effet, celui-ci se situe pour un paramètre de cage L, au même endroit quels que soient (α, ε), notifiant que le libre parcours disponible semble être un paramètre plus important que ceux décrivant le choc lui-même. Notons que la position du sous-maximum expérimental semble indiquer l'existence d'un libre parcours moyen inférieur à 0.65 Å pour le DCI dans le CCI₄ (le sous-maximum étant déplacé vers les temps courts).

III.2.3.2. <u>Variation de la fonction calculée en fonction du paramètre</u> d'élasticité des chocs : ε

Comme dans le paragraphe précédent, ε est introduit dans l'argument du cosinus. Dans un premier temps, on note une évolution marquée de la fonction de corrélation en fonction de ce paramètre. En effet (Fig. 11), le caractère perturbé de la fonction, mesuré par l'intensité du sous-maximum, augmente avec l'interaction, c'est à dire, inversement au coefficient de restitution. Cette évolution correspond au comportement des fonctions de corrélation expérimentales si l'on considère le choc inélastique en terme de perturbation supplémentaire. Dans le cadre d'une troncation à l'ordre 6 (Fig. 12) et pour un paramètre plus faible (0.3 Å), on peut obtenir des résultats très prometteurs vis à vis de la validité du modèle ; aussi bien d'un point de vue temporel général (coïncidence avec la fonction expérimentale) qu'aux temps courts (coïncidence avec la fonction du rotateur libre).

dans les deux cas limites proposés : $\alpha = \pi$, $\alpha = \forall$

Molecule : DCL , T = 300 K Hypotheses: L= 0.65 Å , $\varepsilon = \forall$



한 U 다니프







Molécule : DCL , T = 300 K Hypothèses : L = 0.3 Å , $\alpha = \forall$, $\epsilon = 0.7$ Expérimental : DCL dans CCL₄ (T = 300 K)



III.2.3.3. Influence de l'ordre du développement dans le calcul de la fonction de corrélation

Une étude des contributions aux temps longs (Fig. 13) montre, malheureusement, un comportement analogue à celui de l'hypothèse précédente. De même, on observe une divergence de la fonction calculée avec N. Le temps de corrélation croît presque linéairement avec l'ordre (Fig. 13 bis). Seul un comportement satisfaisant est observé aux temps courts. Le problème réside donc essentiellement au niveau de la durée de vie du rotateur. En effet, les contributions issues de molécules ayant une grande quantité de mouvement, donc capables d'apporter un effet aux temps longs, sont erronées ; pour approcher les résultats expérimentaux, celles-ci devraient être rapidement nulles (valeurs de N relativement faibles).

On a donc pu vérifier que si le modèle semblait correct aux temps courts, une amélioration restait à apporter afin d'éliminer les contributions intervenant aux temps plus longs (G_i avec i > 4). Ainsi, le modèle doit-il produire une fonction calculée convergeant rapidement vers zéro quel que soit l'ordre du développement N envisagé, impliquant des contributions G_i identiquement nulles si i est suffisamment grand. En fait, l'arrêt de la série ne doit pas être une technique artificielle pour annuler les contributions supérieures à N.

III.2.4. Introduction du paramètre e dans la distribution des énergies de rotation

Pour tenir effectivement compte de la durée de vie du rotateur, nous avons vu au chapitre II que nous pouvions introduire le paramètre ɛdans la distribution des énergies cinétiques. Dans ce cas, nous effectuons, après chaque choc, une redistribution de Boltzmann sur le rotateur en tenant compte de l'inélasticité du choc. Les résultats obtenus (Fig. 14) sont très encourageants quant à l'obtention d'une fonction calculée convergeant rapidement vers zéro. Nous distinguerons une version (1) où le calcul n'utilise qu'une seule distribution initiale des rotateurs, de la version (2) où une redistribution systématique est effectuée.

III.2.4.1. Impact de cette modification sur les fonctions de corrélation calculées.

Quelle que soit l'hypothèse d'angle envisagé, l'effet de cette modification sur la fonction calculée est de même nature (Fig. 15 et 16). Nous remarquerons, en encadré de la figure 16, la possibilité d'obtenir alors, malgré un ordre N élevé -8-

FIGURE 13 : Evolution de la fonction de correlation calculeé $G^{N}(t)$ en fonction de N

Molécule DCL , T = 300 K Hypothèses : L = 0.35 Å , ε = 0.7, α = \forall



le calcul des moments M(2) et M(4) montre que la fonction ne varie pas aux temps courts (M(2) et M(4) sont constants)







Version 1 : Distribution initiale des rotateurs

Version 2 : Redistribution des rotateurs à chaque choc en tenant compte de ϵ

Molecule DCL , T= 300 K $\,$

Hypotheses : L =0.35 Å , $\alpha = \forall$, $\varepsilon = 0.7$, N = 8 (G⁸)



- 66 -

FIGURE 16 : Etude de l'impact de l'introduction de ε dans la distribution du rotateur .Comparaison des résultats obtenus avec l'expérience

> Molécule : DCL , T = 300 K Hypothèses : L = 0.45 Å , $\alpha = \pi$, $\varepsilon = 0.7$



- 67 -

une fonction de corrélation tout à fait en accord avec l'expérience ; cela pour des paramètres physiquement très réalistes (L = 0.45 Å, ε = 0.7, α = π).

III.2.4.2. Convergence des fonctions avec l'ordre N du développement

On vérifie dans les deux cas, que les fonctions de corrélation convergent (₇, constant, malgré un ordre de développement N, croissant).

Désormais, l'ordre N pouvant être pris à l'infini, en supposant une non limitation par le temps de calcul, le coefficient de normalisation sera donc simplement N_ (Chapitre II - annexe 1).

Dans notre modèle, l'ordre N sera considéré comme un critère d'arrêt ; les calculs devenant inutiles pour des G_i constamment nulles. Il sera donc superflu de préciser l'ordre de la série par l'indice N de G^N car G^N sera effectivement égale à G totale. L'ordre de la série n'intervient pas sur la fonction de corrélation calculée, du moment où il est pris suffisamment grand pour que le calcul converge vers une valeur de τ_c constante.

III.2.5. Etude du rôle des paramètres de choc et de "cage" dans la version (2) du calcul

III.2.5.1. Inélasticité des chocs paramètre ε

* Cas où α est quelconque

Le comportement observé (Fig. 17) est notablement différent du comportement précédent. En effet, la fonction de corrélation voit son sous-maximum, ainsi que son temps de corrélation décroître avec le paramètre ε . L'inélasticité des chocs ne peut plus être seulement interprétée en termes de contraintes supplémentaires.

En effet, même si la contrainte augmente avec ε comme nous l'avons observé précédemment (Fig. 11), l'énergie cinétique des rotateurs contribuant à la fonction de corrélation diminue et donc, dans l'ensemble, la fonction se trouve réduite. De même, aux temps courts, les moments calculés montrent une évolution sensiblement différente (Tableau 1). On s'attendait à ce que le deuxième moment, FIGURE 17 : Fonction de correlation en fonction de ε

Molècule DCL , T = 300 K Hypothéses : L= 0.35 Å , $\alpha = \forall$



FIGURE 18 : Fonctions de corrélation calculées en fonction de ε

(Version 2) Molécule DCL , T = 300 K Hypothèses : L = 0.45 Å , $\alpha = \pi$



- 70 -

TABLEAUX 1et 2 : Caractéristiques analytiques des fonctions de corrélation

calculées, évolution avec le paramètre de choc ε (T = 300 K)

4 	0.45 Å, ¤	12:L=	TABLEAU				A	5 A , a =	: L = 0.3	TABLEAU 1			
2.4	2.52	2.79	0.723		1.558	2.123	3.088		0.89	0.772	0.5	5 0.625	M(4).10 ⁻ ps ⁻⁴
125.	129.23	138.44	130.		119.45	133.34	157.98	249.86	124.03	153.5	159	142.26	M(2)2
0.53	0.223	0.116	0		0.204	0.180	0.0769	0.053	 	0	~	0.220	t ps
5.0	0.7	0.5	0	4	1	0.95	0.5	0.25	0	rot-libre calcule	theori_ que	dxə	ns 3
		-											

expérimental : DCL dans CCL₄(12)

- 71 -

0.536

0.9

125.92

2.46

variable essentiellement cinétique, diminue avec ε d'une valeur proche de celle du rotateur libre vers la valeur correspondante à G_0 (fonction la plus éloignée de celle du rotateur libre) pour $\varepsilon = 0$. Or, on observe que la valeur du M(2) est plus faible pour la fonction totale G ($\varepsilon = 1$) que pour G_0 ($\varepsilon = 0$) et qu'elle croît avec la perturbation. La redistribution des rotateurs effectuée perturbe donc le bon comportement observé précédemment pour les temps courts. Le second moment devant rester constant et proche du rotateur libre, des valeurs de ε proches de l seront raisonnables pour α quelconque.

De plus, l'apparition d'un sous-maximum négatif quand ε décroît est physiquement inacceptable car cette partie négative caractérise, pour des fonctions d'autocorrélation monomoléculaires, des rotateurs quasi-libres. Notre modèle n'est donc applicable que dans la limite de chocs quasi-élastiques (ε proche de l).

* Cas où $\alpha = \pi$

Le même type de résultat que pour ($\alpha \ \$) est observé (Fig. 18). L'évolution des fonctions calculées avec ε est, ici, homogène et uniforme par comparaison avec la version précédente de calcul (version 1). Sous l'hypothèse $\alpha = \pi$, nous noterons la possibilité de considérer des chocs plus "durs" ($\varepsilon < 1$) que sous l'hypothèse d'angle quelconque. En effet, des valeurs telles que $\varepsilon = 0.5$ sont encore envisageables.

III.2.5.2. Etude du paramètre L

Dans les deux cas, $\alpha = \pi$ et α quelconque, le paramètre de cage "L" conduit à des résultats de même nature, compatibles avec ceux obtenus précédemment. En effet, quand "L" décroît, on observe que le sous-maximum glisse vers les temps courts en augmentant d'intensité (Fig. 19 et Fig. 20).

Il est à remarquer qu'une comparaison des fonctions obtenues avec la fonction expérimentale (5) encadrés respectifs des Figures 19 et 20, montre que nous ne pouvons que difficilement rendre compte des résultats expérimentaux DCl dans le CCl_{μ} , dans le cadre de l'hypothèse d'un angle de rebond quelconque. En effet, lorsque ($\langle \cos (\alpha) \rangle = 0$, α quelconque), la cohérence du système disparaît trop rapidement. Même en considérant des chocs totalement élastiques, c'est à dire une durée de vie pour le rotateur illimitée et des distances "L" très courtes, le sous-maximum reste trop peu intense pour coïncider avec celui observé expérimen-



Hypotheses : $\varepsilon = 0.95$, $\alpha = \forall$



(BU)

FIGURE 20 : Fonctions de corrélation en fonction du parametre de

cage L Molecule DCL , T = 300 K Hypotheses : $\alpha = \pi$, $\epsilon = 0.7$



BU

talement (Tableau 1.b).

III.2.5.3. Comparaison des résultats obtenus selon les valeurs de a

Les résultats obtenus sont très cohérents (Tableau 1.b) et permettent une interprétation globale. En effet, si l'angle de rebond $\alpha = \pi$ permet un grand nombre de chocs, la distance pourra être plus importante, pour une même perturbation du soluté, que si la distribution de l'angle après le choc était aléatoire (< cos (α)> = 0). Par contre, le coefficient ε devra annuler une cohérence trop excessive et sera donc inférieur à celui nécessaire pour que le modèle (< cos (α) > =0 approche l'expérience.

Ainsi, si pour une distance donnée, L = 0.35 Å, nous pouvons encadrer les résultats expérimentaux comme le montre la figure 21, par deux fonctions calculées issues chacune d'une hypothèse différente, seul le modèle où $\alpha = \pi$ sera susceptible de produire une fonction de corrélation coïncidant presque parfaitement avec l'expérience. En effet (Tableau 1.b), dans le cadre d'un angle α aléatoire, les paramètres du modèle ne nous permettent pas d'ajuster les résultats.

Ceci laisse donc envisager une image des collisions, pour une molécule de DCI dans le CCI_{μ} , où les chocs seraient, en moyenne, de nature spéculaire ($\alpha = \pi$). Au cours d'un choc inélastique ($\epsilon = 0.7$), la molécule renverserait son sens de rotation, cette description étant tout à fait compatible à celle envisagée par FAUQUEMBERGUE (10) pour un tel système.

Les spectres calculés (Figs. 22, 23) par transformée de Fourier, illustrent parfaitement bien les résultats du tableau1b. En comparant au spectre expérimental disponible (12)reporté sur les mêmes figures, on note le bon accord obtenu pour (α = π , ε = 0.7, L = 0.45 Å) tandis que l'on observe un profil assez éloigné pour les cas où α est considéré quelconque. Toutefois, même dans le meilleur cas, le modèle ne peut rendre compte du déplacement des ailes observé. En effet, le traitement classique de la rotation que nous avons effectué constitue une mauvaise approximation pour les molécules diatomiques de faible moment d'inertie (11) comme DC1.

FIGURE 21 : Comparaison des fonctions de corrélation, calculées selon les deux hypothèses d'angle ($\alpha = \pi \ et \ \alpha = \forall$), avec l'expérience

Molécule DCL , T = 300 KHypothèses : sur la figure





: spectre calculè



BU

- 77 -

FIGURE 23 : Comparaison entre les spectres experimental et calculés

pour DCL

Hypotheses de calcul : T= 300 K, $_{\alpha=}$ \forall

 \dots : spectre experimental, DCL dans CCL_d (12)

. spectres calculés enfonction de L et de ε



- 78 -

Tableau 1.b

Paramètres	exp*	α = π L=0.45 Å ε = 0.7	< $\cos(\alpha) >= 0$ L=0.35 Å $\epsilon = 0.95$	< $\cos(\alpha) > = 0$ $L = 0.35 \stackrel{o}{A}$ $\varepsilon = 1$	< cos(α)>=0 L=0.45 Å ε = 0.99
τ _{C ps}	0.220	0.223	0.172	0.204	0.168

* DCl dans CCl₁₁ (12)

III.2.6. Conclusion sur la validité du modèle

Nous avons donc montré que l'introduction du paramètre ϵ dans la distribution des énergies de rotation résolvait le problème existant aux temps longs. Les fonctions de corrélation calculées par notre modèle sont ainsi assez proches des résultats expérimentaux pour des paramètres physiques raisonnables (Fig. 22, Fig. 23).

Le comportement général du modèle étant qualitativement satisfaisant, nous pouvons dès lors, tenter de l'appliquer à différents systèmes moléculaires pour en déduire par comparaison avec l'expérience, des informations dynamiques quant au libre parcours moyen disponible ou quant à la nature des chocs existants dans un solvant donné.

III.3. APPLICATION DU MODELE. COMPARAISON DES FONCTIONS DE CORRELA-TION OBTENUES AVEC L'EXPERIENCE

III.3.1. Evolution des fonctions calculées en fonction de L

Les fonctions calculées évoluent avec le paramètre L de façon tout à fait compatibles avec l'expérience (Figs 24,25). En effet, lorsque la perturbation croît sur le soluté, par une diminution du volume libre dont il dispose, le sous-maximum des fonctions calculées est exalté et se déplace vers les temps courts. FIGURE 24 : Fonctions de corrélation calculées en fonction de L (A)

Comparaison avec 1 ' expérience

Molécule DCL , T = 300 K Hypothèses : $\alpha = \pi$, $\varepsilon = 0.7$



(BUE)

FIGURE 25 : Fonctions de corrélation calculées en fonction de L

Comparaison avec l'expérience

Molécule DCL , T = 300 K Hypothèses : $\alpha = \sqrt{2}$, $\varepsilon = 0.95$



BU

III.3.1.1. Etude du temps de corrélation : +

Si l'on reporte τ_c en fonction de L (Tableaux 3 et 4), on observe pour des distances courtes inférieures à 1 Å, une variation linéaire (Fig. 26) que l'on peut rapprocher de certains résultats expérimentaux antérieurs. Les auteurs ont étudié l'évolution du spectre infrarouge d'une molécule linéaire OCS (pour laquelle notre calcul théorique peut s'appliquer) dans différents alcanes variant de C_5H_{12} à $C_{17}H_{16}$ (3,4). Ils ont montré que la variation de ($\Delta \omega_{1/2}^{\star}$)¹, quantité proportionnelle au temps entre deux chocs, est linéaire en fonction d'un paramètre relatif au volume libre $(V_F/V_0)^2$.

(1) ($\Delta \omega_{1/2}^{*}$) étant la largeur à mi-hauteur réduite d'une bande de rotation infrarouge.

(2) V_F est le volume libre. V_0 est le volume minimum occupé sous forme compacte.

Si l'on convertit l'abscisse utilisée en libre parcours "L" (en Å), on obtient $0.635 \leq LF \leq 0.945$ pour des valeurs de (V_F/V_0) variant de 0.231 à 0.377, selon les alcanes. Compte-tenu que le temps de corrélation doit varier en inverse du temps séparant deux chocs, notre modèle peut donc représenter le comportement linéaire observé pour la molécule OCS.

Toutefois (Fig. 27) le temps de corrélation calculé s'écarte aux distances plus longues (> 1 Å) de la droite précédente. Les points calculés ne peuvent s'aligner sur une droite coupant l'axe des longueurs ($\tau_{\rm C}$ = 0) en un point d'abscisse trop faible. En effet, le rotateur ne peut être considéré comme libre que pour une distance "L" quasi-infinie (par rapport à la molécule). Notons, d'autre part, que "L" ne peut être infiniment petit. Une limite inférieure est en effet imposée dans la structure compact du solvant.

III.3.1.2. Moments spectraux (Tableaux 2 et 3)

Deuxième moment M(2)

On peut s'attendre à ce que le deuxième moment varie peu avec L. Des calculs sur des résultats expérimentaux (5) (12) montrent que celui-ci n'est modifié

TABLEAU 3 : Caractéristiques analytiques des fonctions de corrélation

calculées . Evolution avec le paramètre de cage L

Hypothèses : $\alpha = \pi$, $\varepsilon = 0.7$

1.850	0.0871	79.2	* * *
1.650	0.0967	91.83	9.465
1.450	0.108	102.22	4.729
1.250	0.122	110.54	6.321
1	0.145	118.61	4.944
0.55	0.206	128.36	2.936
0.45	0.223	129.23	2.517
0.35	0.238	128.95	2.289
THEORI QUE★	/	159.6	0.5
EXP	0.220	142.25	0.625
ъ° Г	sd ر ع	M(2) _2	$M(4)_{DS} - 4$.10 $\frac{5}{DS} - 4$

★R.théoriques : analyse classique (Chap -I-) * R.expérimentaux : DCL dans CCL₄ (12)

D TR

TABLEAU 4 : Caractéristiques analytiques des fonctions de corrélation

calculées . Evolution avec le paramètre de cage I

Hypothèses : $\alpha = \forall, \epsilon = 0.95$

1	0.0914	120.151	4.956
0.5	0.144	131.99	2.745
0.45	0.148	132.07	2.531
0.35	0.172	133.0	2.123
0.25	0.187	132.3	1.720
EXP*	0.220	142.25	0.625
L A	t _C ps	M(2)2	M(4) .10 ⁻⁵ -4



• R.expérimental : DCL dans CCL₄ (12)





- 86 -

1.0

que de 3% entre différents solvants, comme Fc75 et CCl_4 (HCl), voire de 6% pour le passage de la phase gaz à la phase liquide (DCl dans CCl_4). Dans notre modèle, il devrait donc se situer à une valeur proche de celle du rotateur libre et tendre vers celle-ci quand le paramètre de cage "L" tend vers l'infini. Or, manifestement (Fig. 28), le second moment décroît fortement avec "L".

Ce comportement peut être attribué à un ε trop important pour des L grands. En fait, le paramètre ε réduit beaucoup trop la contribution aux temps courts du premier terme G₁ éloignant la fonction calculée de celle du rotateur libre. Les deux paramètres seraient donc dépendants l'un de l'autre ($\varepsilon = f(L)$).

Quatrième moment M(4)

Le quatrième moment est de valeur constamment excessive. En fait, cela traduit l'aspect infiniment grand du couple lié à un choc instantané. En effet, dans notre modèle, il n'existe pas de potentiel d'interaction entraînant la notion de durée de choc et donc de couple. Les moments ne sont donc définis exactement que jusque l'ordre 3 (10).

III.3.2. Evolution des spectres avec L

III.3..2.1. Profils généraux

Les spectres calculés avec le modèle (Figs. 29,30) peuvent représenter de nombreux systèmes où la molécule DCI sera plus ou moins fortement perturbée. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, pour L=0,45Å, $\alpha=\pi$, $\varepsilon = 0,7$, on observe un profil très proche de celui enregistré pour la molécule de DCI dans le CCl_4 (5) (12) ; pour des distances plus longues, les spectres ne sont pas sans rappeler les profils observés pour le DCI dans les alcanes (13), ou dans le xénon liquide (7).

III.3.2.2. Rapports RO/R

Plus quantitativement, les rapports $R_{Q/R}$ définis au chapitre II (II-13.b) peuvent être reportés en fonction de L. Dans le cas{ $\alpha = \pi$, $\varepsilon = 0,7$ }, on peut observer une variation monotone semblable à celle observée expérimentalement pour un soluté en fonction de la perturbation (5)(13) (Fig. 31). D'autre part, on peut tenter de relier cette variation du rapport calculé avec celle observée, expérimenta-





(BU)





- 90 -

FIGURE 30 ; Suite







Ville,



lement, pour DCI dans différents alcanes normaux (Fig. 32) (14). Notons que la mesure du rapport Q/R se limite aux spectres présentant une aile de rotation R bien définie donc à des systèmes peu perturbés. Dans le cas où α est quelconque, très vite ce rapport n'est plus mesurable. On évolue alors vers un profil à une seule bande (Fig. 30).

Les résultats issus d'une hypothèse d'angle de rebond aléatoire sont plus proches de l'expérience. Dans l'autre cas ($\alpha = \pi$), les valeurs sont systèmatiquement trop importantes. Le modèle { $\alpha = \pi$, $\varepsilon = 0,7$ }, efficace pour représenter DCl dans CCl₄, est donc inapplicable aux alcanes normaux. D'ailleurs, les rapports R_{Q/R} des tableaux 5 et 6 sont beaucoup plus faibles, à même paramètre de cage, pour α quelconque que pour α choisi égal à π . Nous vérifions ainsi, la constatation expérimentale formulée précédemment par d'autres auteurs (14) "que les molécules plus allongées (ici, les alcanes normaux) ont des rapports R_{Q/R} nettement inférieurs à ceux des molécules quasi-sphériques (alcanes normaux tandis qu'un angle $\alpha = \pi$ sera représentatif de molécule quasi-sphérique comme CCl₄. Dans notre modèle, nous mettons en évidence l'importance de la forme géométrique des molécules de solvant, déjà soulevé par ailleurs (10)(14) dans les phénomènes de relaxation réorientationnelle.

III.3.3. Etude spectrale en fonction de ε

Le paramètre ε est fondamental dans notre modèle pour tenir compte de la convergence rapide de la fonction de corrélation vers des valeurs nulles (III-25). Au niveau spectral, quand ε est proche de 1, la branche Q se trouve exaltée (Fig. 33.3, 34.4). Dans le cas où ($\alpha = \pi$), le nombre de chocs trop élevé vus par le rotateur entraîne une branche Q (Fig. 33.3) d'une intensité peu raisonnable. Par contre, si ε est faible, c'est l'inélasticité des chocs qui prime, la structure rotationnelle disparait et l'intensité de la bande est faible (Fig. 33.1, 34.2). Cependant, comme nous l'avons vu précédemment (III.2.5.) un paramètre ε trop faible (inférieur à 0.5) nous semble physiquement irréaliste. En effet, nous retrouvons alors une structure spectrale de rotation libre (Fig. 34.1) due à la contribution négative apparaissant dans la fonction de corrélation calculée (Figs. 17,18).
TABLEAU 5 : Caractéristiques spectrales des profils calculés Evolution en fonction du paramètre de cage L

Hypothèses : $\alpha = \pi$, $\varepsilon = 0.7$

1.85	0.0871	0.92	1.09
1.65	0.0967	1.04	0.96
1.45	0.108	1.17	0.85
1.25	0.122	1.38	0.72
1	0.145	1.78	0.57
0.55	0.206	3.66	0.27
0.45	0.223	4.69	0.21
0.35	0.238	6.25	0.16
EXP	0.220	4. 54	0.22
L A	$\tau_{\mathcal{C}}^{}_{}} _{DS}}$	R _{Q/R}	н ^ж -

*R.expérimental : DCL dans CCL₄ (12)

- 94 -

TABLEAU 6 : Caractéristiques spectrales des profils calculés

Evolution en fonction du paramètre de cage L

Hypothéses : $\alpha = V$, $\varepsilon = 0.95$

ъ° Ч	EXP 🏶	0.45	0.6	0.8	6.0	-1
<i>ຮ</i> đ ວ	0.220	0.148	0.130	0.108	0.1	0.0914
.0/R	4.54	2.24	1.61	1.24	11.1	1.01
T,	0.220	0.446	0.621	0.806	106.0	0.993

***** R. expérimental : DCL dans CCL₄ (12)



- 96 -

Molécule DCL , T = 300 K Hypothèses : L = 0.35 Å , $\alpha = \forall$

ε



BU

III.3.4. Etude en fonction de la température (densité constante)

III.3.4.1. Fonctions de corrélation

On observe que la baisse de température déplace la fonction de corrélation (Fig. 35) vers les temps longs. Particulièrement, le second sous-maximum suit ce mouvement d'ensemble mais sans que son intensité soit modifiée.

L'augmentation d'intensité observée, expérimentalement (5), avec la diminution de la température ne s'expliquerait donc, qu'en terme de volume libre. Il est à noter que cette approche est quelque peu limitée du fait que le paramètre "L" est effectivement une variable de la température (L = f(T).

Ainsi la variation du temps de corrélation calculé avec la température (Fig. 36) est-elle proche de l'expérience (5) compte-tenu que la différence de variation peut être attribuée à l'utilisation d'un paramètre L fixe (densité constante). En effet, une augmentation de "L" avec la température entraînerait une diminution du temps de corrélation et donc un τ_c calculé plus proche de l'expérience (de même, une diminution de "L" avec T entraînerait une augmentation de τ_c).

III.3.4.2. Spectres calculés

Les spectres (Fig. 37) montrent l'évolution caractéristique attendue . Le spectre calculé de basse température est le plus fin ainsi que le plus intense ; quand la température augmente, on observe un déplacement des ailes en relation avec $\Delta \omega_{PR}^{=2} \{\frac{KT}{I}\}^{1/2}$ (15) et une décroissance de la branche Q attribuable essentiellement I a un problème cinétique .

III.3.4.3. Moments spectraux

Si l'on reporte le deuxième moment M(2) en fonction de la température T (Tableau 7), le comportement observé est tout à fait conforme à l'expérience et à la théorie (Fig. 38) confirmant la validité de notre modèle à décrire un système moléculaire donné.

FIGURE 35: Etude des fonctions de corrélation calculèes en

fonction de la Température T Molécule DCL , Hypothèses : L = 0.45 Å , $\alpha = \pi$, ϵ = 0.7





FIGURE 37: Evolution des profils spectraux en fonction de

la Température T Molécule : DCL Hypothèses : L = 0.45 Å , $\alpha = \pi$



BU

- 101 -

TABLEAU 7 : Etude de la fonction de corrélation calculée

avec la température T

Molécule DCL

Hypothèses : L = 0.45 Å , $\alpha = \pi$, $\varepsilon = 0.7$

EXP _{313 K}	0.224	148.37	0.716
400	0.193	176.17	2.455
313	0.218	135.42	2.507
300	0.223	129.23	2.517
250	0.243	104.818	2.598
200	0.271	79.812	2.671
T K	ر م ps	M(2) ps ⁻²	M(4) .105s-4

R-expérimentaux : DCL dans CCL₄ (5)

BU

- 102 -

III.4. CONCLUSION

Sous sa forme actuelle, le modèle peut être appliqué à l'étude de nombreux systèmes moléculaires. Toutefois, les données expérimentales devront être suffisantes afin de déterminer les paramètres de calcul à utiliser. Des molécules comme HCl, CO sont envisageables (5)(9)(16).

Si les résultats obtenus précédemment montrent un accord acceptable avec l'expérience, ils mettent aussi en lumière certaines limites dues essentiellement à l' interdépendance des variables dont nous ne pouvons rendre compte.

En effet, comme nous l'avons vu le paramètre L doit dépendre de la température T ; de même, la nature du choc doit évoluer avec "L" du moins pour de grandes variations de L...

BIBLIOGRAPHIE

- HIRSCHFELDER, CURTISS and BIRD, "Molecular theory of gases and liquids" J. Wiley & Sons, Inc., NY, 1954.
- (2) W.M. MADISGOSKY and TALITOVITZ, J. Chem. Phys., <u>34</u>, 489 (1960)
- (3) A.M. GOULAY, J. VINCENT-GEISSE, J. Chem. Phys. 73, 4203 (1980)
- (4) A.M. GOULAY, E. DERVIL, J.VINCENT-GEISSE, Chem. Phys. Letters, <u>69</u>, 319 (1980)
- (5) E. MUSHAYAKARARA, Thèse de Ph.D (Chimie), Univ. Laval, Québec, Québec (1980).
- (6) L. GALATRY and D. ROBERT, Spectrochimica Acta, 25 A, 1693 (1969)P.V. HUONG, J. LASCOMBE and M. PERROT
- (7) J.Th. KNUDTSOW and E. WEITZ, J. Chem. Phys. 83, 927 (1985)
- (8) W.G. ROTHSCHILD, Dynamics of molecular liquids, "Wiley Interscience", Publication, New York (1985).
- (9) M. PERROT, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Bordeaux I, (1973)
- (10) R. FAUQUEMBERGUE, P. DESCHEERDER, M. CONSTANT, J. de Physique, 38, 707 (1977)
- (11) Y. GUISSANI, J.C. LEICKNAM, Can. J. Phys., 51, 938 (1973).
- (12) M. AUBIN, Thèse de Maîtrise, Université Laval, Québec, Québec (1978)
- (13) D. RICHON, D. PATTERSON and G. TURRELL, J. Chem. Phys. 16, 61 (1976)
- (14) D. RICHON, Thèse de Ph.D. (Chimie), Université de Mc. Gill, Montréal, Québec (1977)
- (15) G. HERZBERG, "Molecular spectra and molecular structure" DV Nostrand C (1959).
- (16) J. LASCOMBE, M. BESNARD, P.B. CALOINE, J. DEVAURE, et M. PERROT, dans "Molecular motions in liquids", Ed. J. LASCOMBE, 197-211, (1974)
- (17) R.G. GORDON, J. Chem. Phys. <u>44</u>, 1830 (1966).

CHAPITRE IV

PARTIE EXPERIMENTALE

IV.1. INTRODUCTION

Comme l'ont souligné D. RICHON et E. MUSHAYAKARARA (1)(2) dans leurs travaux respectifs, une étude en fonction de la PRESSION, de différents systèmes liquides par spectroscopie infrarouge sera d'un très grand intérêt pour la compréhension du mouvement moléculaire. En effet, la pression permet de faire varier la densité, sans faire varier l'énergie cinétique du système et ainsi modifie le volume laissé au soluté sans changer l'agitation thermique ni la vitesse moyenne des molécules. Cette étude permet donc de distinguer, dans l'interactions soluté-solvant, la partie potentielle de la partie cinétique. L'augmentation du potentiel d'interaction avec la densité peut alors être confirmée, ainsi que l'invariance du couple et l'exaltation de la force (3) (Chapitre I).

De plus, nous pouvons tenter d'analyser les résultats obtenus à la lumière des calculs théoriques effectués à partir du modèle proposé. En effet, son principal intérêt est de permettre la simulation de variation de densité en laissant la température constante.

N'existant, à ma connaissance, que peu de données bibliographiques dans ce domaine (étude de solutions diluées de molécules diatomiques sous pression), le modèle n'a pas pu être testé sur ce type de résultats expérimentaux.

IV.2. MONTAGE HAUTE PRESSION POUR UNE ETUDE INFRAROUGE

IV.2.1. Description générale

L'abréviation "HP", employée dans le texte, signifie haute pression.

Un appareillage a donc été conçu dans le but de générer de très hautes pressions sur un liquide (une solution en particulier) et de pouvoir l'étudier par spectroscopie infrarouge. Cet ensemble peut supporter des pressions croissantes jusque 3,4 kbars, estimées suffisantes pour observer des modifications notables dans le spectre du soluté. La compressibilité des liquides étant assez faible, de faibles volumes seront mis en jeu et la sécurité de l'utilisateur ne sera jamais en danger. Par contre, la moindre fuite empêchera l'obtention d'une pression élevée. Le système réalisé s'inspire, en large mesure, de ceux utilisés par . DEVAURE et coll. (4) ainsi que par E. MUSHAYAKARARA (2). Il se trouve installé sur un bâti mobile afin de pouvoir déplacer l'ensemble vers un instrument de mesure infrarouge. La partie haute pression est elle-même plus ou moins mobile, permettant l'adaptation du système au compartiment échantillon du spectromètre. Les montages-démontages des connections HP sont assez aisés et le système complet est ainsi modulables selon les désirs de l'expérimentateur. Nous décrirons les éléments constitutifs essentiels avant d'en donner le schéma d'ensemble retenu.

IV.2.2. Description des éléments de la chaîne HP

IV.2.2.1. Cuves d'absorption

Deux types de cellules HP, à trajet optique variable, sont actuellement disponibles. La nécessité, en dynamique moléculaire, d'étudier des solutions très diluées incite à vouloir affiner le parcours optique, pour un profil d'absorption du soluté bien défini.

* Cellule HP(I) Figure 1.

La première d'entre-elles, aimablement prêtée par le laboratoire de Bordeaux^{*}, est de même conception que notre cellule originale (4). L'étanchéité est garantie, pour le corps de cellule, par des joints autoserrants alliant le cuivre rouge au téflon. La cellule sera donc d'autant plus étanche que la pression sera importante (principe de BRIDGMAN).

Le problème d'étanchéité le plus délicat se trouve au niveau des supports de fenêtre. La solution adoptée, dans ce cas, est un usinage parfait de la surface métallique suivi d'un collage par un élastomère caoutchouté (colle type RUBBER CIMENT). Ce type de cellule permet un remplissage par aspiration après l'établissement d'un vide primaire. Pourtant, il est à signaler que les contraintes mécaniques lors des manipulations sous pression, alliées à l'aspect corrosif important des solutions utilisées (HCl), peuvent entraîner, un grippage des filetages rendant délicats les démontages ainsi que les réglages du trajet optique

(*) Nous remercions particulièrement M. J. DEVAURE



FIGURE 1: CUVE D' ABSORPTION INFRAROUGE I

Nature des pièces constituant la cuve :

- l et 4 : Acier Z 6 C 13(*Schneider Creusot*) module d'elasticité : 46 kg/mm²
- 2 : Acier inoxydable 18/8 module d'élasticité : 25 kg/mm²
- 3 : Corindon.
- 5 : Joint téflon-cuivre-téflon
- 6 et 7 : Acier 819 (Aubert Duval) module d'élasticite : 130 kg/mm²



* Cellule II. Figure 2

Pour construire notre propre cellule, nous avons opté pour un appareillage différent, proposé par le laboratoire des hautes pressions de Villetaneuse (6). Le matériau de base est le cuivre-beryllium traité, choisi afin d'éviter les problèmes de grippage signalés précédemment. Le parcours optique se règle alors par différents jeux de cales et non plus d'une manière continuecomme pour la cellule précédente (position de la pièce 6 sur la figure 1). Le principe général d'étanchéité est le même sauf pour le support de fenêtre. Dans ce cas, celle-ci est garantie par un polissage "optique" du support. La planéité des fenêtres utilisées, associée à la pression générée dans la cellule, doit permettre le "collage" nécessaire à une bonne étanchéité. Deux remarques sont importantes. La cellule ne tient pas le vide et ne pourra pas se remplir par aspiration comme la précédente (note du constructeur). Elle devra donc se remplir par circulation. Une précaution importante sera de maintenir constamment une différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule afin de garantir les conditions d'étanchéité lors des opérations de remplissage (un pompage sur les fenêtres pouvant suppléer à une pression intérieure).

* Les faces

Dans les deux cas, elles sont en corindon (A. MELLER, Providence RI), saphir synthétique d'une épaisseur de 8 mm pour un diamètre total de 20 mm. La partie non supportée, de 8 mm de diamètre, permet le passage du faisceau infrarouge.

Ce matériau limite malheureusement le domaine spectral utilisable à l'intervalle 2000-4000 cm⁻¹ (Fig. 3).

* Jauge de pression

Les cellules sont directement reliées à une jauge de pression de précision (VIATRAN) par l'intermédiaire d'une vanne trois voies. Les pressions y régnant sont lues par l'intermédiaire d'un simple pont de wheastone sur un voltmètre à affichage numérique Keithley. La droite d'étalonnage (Fig.4) ci-jointe, est établie à partir de données du constructeur (0 Volt pour P = 0 PSIG et 4,2065 V pour P = 37860 PSIG. Le PSIG est une unité de mesure de pression anglo-saxone). Deux réglages existent sur la jauge afin de corriger les dérives observées par rapport à celle-ci.





FIGURE 2 : CUVE D'ABSORPTION INFRAROUGE II

Nature des pièces constituant la cuve :

- 1 : Corps de cuve Cuivre-Béryllium ST 25 (Stainless) Resistance : > 110 hbars:
- 2 : Tete porte-fenètre Cu-Be ST 25 (Stainless) Resistance : > 139 hbars

3 : Corindon

- 4 : Centreur de 3 sur 2 (X 18 M)
- 5 : Cale de réglage (X 18 M)
- 6 : Espaceur (X 18 M)
- 7 : Tète de joint Cu-Be ST 25 Résistance : > 110 hbars
- 8 : Ensemble joint en téflon
- 9 et 10 : Ensemble contre-joint et semelle Cu-Be ST 25 Resistance : > 130 hbars
 - 11 : Bouchon de maintien Cu-Be ST 25

```
Resistance : > 110 hbars
```

12,13 et 14 : Guide (Acier mi-dur), Entretoise de montage, Bague d'extraction

(température d'utilisation : -100°c-+100°c)



FIGURE 3 : Spectre infrarouge des fenêtres de Corindon



3

- 111 -

Cet élément (Fig. 5), composé de trois étages indépendants, nous permet à partir d'une pompe primaire à huile, d'obtenir des pressions variables de 0 à 3,4 kbars dans sa partie basse. Une pompe hydraulique (ENERPAC) délivrant des pressions maximales de 2,7 kbars se trouve reliée par un flexible HP (1,3 kbars) à l'étage supérieur. L'ensemble fonctionne avec de l'huile hydraulique de type ENERPAC. La pression maximale atteinte dans cet étage sera de l'ordre de 650 bars. En effet, compte-tenu du piston intérieur dont le rapport des sections droites vaut, approximativement 6 ; la pression maximale de l'étage inférieur (3,4 kbars) sera rapidement atteinte. Notons que, quand la pression de ce circuit hydraulique s'élève sans que la pression intérieur n'évolue, il faut arrêter le pompage, le piston est alors en butée.

L'étage intermédiaire est relié à un circuit d'azote gazeux. L'admission dans cette partie d'une pression suffisante de gaz fait remonter le piston lorsqu'il arrive en butée au fond du compartiment inférieur. La pression d'azote doit être d'environ 10 bars, un voyant lumineux s'allume lorsque le piston intérieur se trouve remonté au maximum. Il faut alors évacuer la pression d'azote.

Signalons qu'avant toute remontée, la pression d'huile devra être relâchée dans le circuit hydraulique par l'ouverture de la vanne de pompe.

L'étage inférieur, enfin, contient la solution à comprimer. Malgré la faible compressibilité des liquides, il sera nécessaire de faire plusieurs remontées du piston pour couvrir toute la gamme de pressions possibles. Notons qu'une incapacité à monter en pression peut traduire, outre qu'une fuite dans le système, la présence de gaz nécessitant un nouveau remplissage. L'étanchéité entre les différents étages est assurée par des joints autoserrants, de même conception que pour la cellule I, composés de téflon et de cuivre clinquant.

IV.2.2.2. Jauges Bourdon

Deux jauges Bourdon sont montées dans le circuit, l'une sur le multiplicateur de pression dans sa partie basse, l'autre dans le circuit hydraulique. Compte-tenu de la jauge électronique, nous sommes constamment informés des pressions existantes dans les différentes parties du montage.



FIGURE 5 : Multiplicateur de pression.

FIGURE 5 : Multiplicateur de pression

1,2,3	:	corps du multiplicateur en acier inoxydable 431: 70 kg/mm ² ,
4,5,6	:	pistons en acier inoxydable 451: 70 kg/mm ² ,
7,8	:	téflon, cuivre rouge, téflon,
9,17,18	:	joints toriques en viton,
10	:	"feed-through", téflon,
11	:	vis en acier inoxydable 303: 25 kg/mm ² ,
12	:	tige filetée 2-56, en acier inoxydable,
13	:	vis en acier de construction: 110 kg/mm ² ,
14	:	rondelle Belleville,
15,16	:	acier inoxydable 303: 25 kg/mm ² ,
19,20	•	rondelles en laiton,
21,22	:	vis Allen: 3/8-16 disposées en couronne de six éléments,
23	:	trou pour la cellule,
24	:	trou et montage haute pression Aminco.

- 114 -

L'ensemble est alors assemblé par l'intermédiaire de tuyaux rigides 7 kbars ($p_{ext} = 1/4$ de pouce pour p_{int} de 1/16), usinés en bout pour raccord HP, et de quelques vannes (4 kbars).

Le schéma de principe est donné par la figure 6. Il sera bien sûr susceptible de modification selon les nécessités de la manipulation.

IV.3 FONCTIONNEMENT DU MONTAGE HAUTE PRESSION

IV.3.1. Manoeuvre de montée en pression

Lorsque le système HP compris entre les vannes A et C se trouve rempli de liquide, solvant pur ou solution, on actionne la pompe primaire jusqu'à obtenir une mise en pression du système hydraulique et par conséquence du liquide de l'étage inférieur. Le pompage est alors poursuivi jusqu'à la pression désirée, lue dans un premier temps sur la jauge Bourdon (II). On ferme alors la vanne B et après un certain temps, on peut relever la pression régnant dans la cellule sur le voltmètre associé à la jauge électronique. Après enregistrement du ou des spectres, la pression est de nouveau augmentée par pompage sur le circuit d'huile.

Nous réalisons ainsi différents points de mesure jusqu'au moment où le piston du multiplicateur arrive en butée. En ce point, on ferme la vanne B pour maintenir la pression atteinte dans la cellule. La pression d'huile est relâchée, le piston est remonté par une pression d'azote à son niveau le plus haut, signalé par un témoin lumineux. On ouvre alors la vanne C pour adjoindre du liquide. Après avoir refermé cette vanne, la pression antérieure est régénéréé rapidement. La vanne B n'est réouverte que lorsque le dernier point de pression atteint est dépassé, on accède ainsi au point supérieur de mesure. Pour décrire toute la gamme de pressions disponible, une à deux remontées peuvent être nécessaires. Le processus à effectuer est toujours le même.

IV.3.2. Application à l'étude de solutions

Pour entamer nos études de pression, nous avons décidé d'utiliser des systèmes bien connus en dynamique moléculaire mais également simples à mettre en oeuvre. Nous avons donc envisagé l'étude de solutions chlorhydriques, en particulier, de solutions dans le tétrachlorure de carbone. En effet, le soluté



FIGURE 6 : Schéma d'ensemble du montage Haute Pression

présente son profil d'absorption (v = $0 \rightarrow v = 1$) vers les 2829 cm⁻¹, dans la zone permise par les fenêtres de corindon et par le solvant lui-même, offrant dans ce domaine de fréquences, une large "fenêtre" spectrale.

IV.3.2.1. Obtention de la solution chlorhydrique

Suivant la figure 7, l'ouverture délicate de la bouteille d'HCl gaz (37 bars) permet de remplir le montage en verre, préalablement tiré sous vide, d'une pression de gaz comprise entre 0 et une atmosphère. Le passage du gaz est visualisé par le manomètre à mercure. De plus, connaissant le volume du montage, nous pouvons avoir une idée de la quantité de gaz piégé. Le volume de gaz peut se limiter au ballon de un litre à une pression P_{HCl} (lue sur le manomètre) ou au volume total du montage de verre estimé à 1,5 litre de gaz à la même pression (Fig. 7).

Après avoir vidé le système en inox et refroidi la partie inférieure du mélangeur (piége), on ouvre les vannes entre ce dernier et le système en verre. Le gaz (HCl) est automatiquement aspiré vers la zone froide et condense dans le piège. Quelques minutes sont nécessaires au transfert. On pompe alors dans tout le système pour évacuer le gaz résiduel. On peut, maintenant, après avoir isolé le mélangeur, couvrir le soluté par le solvant (vanne D de la figure 6). Le dewar est alors retiré pour installer un agitateur magnétique afin de parfaire le mélange. On laisse dégeler le piège. Un léger chauffage est envisageable. Une à deux heures sont nécessaires pour atteindre l'équilibre thermique de la solution.

IV.3.2.2. Remplissage du montage

Les solutions seront en général préparées à saturation. Dans le cas de cellule où un vide préalable peut être établi, le remplissage se fera par simple aspiration de la solution préparée dès l'ouverture de la vanne C située entre le mélangeur et le volume HP (Fig. 6).

Par contre, pour les cellules nécessitant un remplissage par circulation, la surpression de gaz sera suffisante pour remplir le faible volume de la cellule, la partie multiplicateur se remplissant toujours par aspiration.



- 118 -

IV.3.2.3. Caractérisation des solutions préparées

* Origine des produits

Le chlorure d'hydrogène est utilisé directement de la bouteille sans purification supplémentaire (Air liquide, pureté 99%, 37 bars). Les solvants ne font, eux non plus, l'objet d'aucun traitement particulier (distillation ou autre). Ils seront simplement exigés de qualité spectroscopique (Pour le CCl_4 , Flandres-Chimie ou Merk ; F_c75 , Compagnie 3M Minesota).

* Concentration approximative des solutions préparées : application au CCI,

Compte tenu des caractéristiques du piège utilisé, des données volumétriques du système (volume du réservoir $\simeq 100cc$; volume du mélangeur $\simeq 150cc$; volume de la partie HP $\simeq 25cc$) et de la solubilité du HCl dans le CCl₄ (sous P_{HCl} = 1 atm, t = 20°C, 0.0157 $\propto _{HCl} \ll$ 0.0184) (7), le piégeage d'un volume de 1 l de gaz conduit à une fraction molaire de $\chi_{HCl} \approx 0.02897$ pour la solution préparée, avec :

$$\chi_{x} = \frac{\text{nombre de moles de x}}{\text{nombre de moles total}}$$
 (ss unité)
de la solution

La fraction molaire obtenue est donc supérieure à celle de la saturation et, en général, on doit s'attendre à avoir dans le mélangeur une phase gaz maintenant la solubilité à un niveau supérieur à celui attendu à la température ambiante. Une façon d'augmenter la solubilité sera donc d'augmenter le volume de gaz piégé ; ainsi, à une température donnée et selon la loi de Henry :

$$\chi_{\text{HCl}} = \frac{p_{\text{HCl}}}{k \text{HCl}}$$

Plus la pression de la phase gaz au dessus du solvant sera importante, plus la solubilité sera élevée. Notons que la vanne D du montage ne devra plus être ouverte après la préparation de la solution, compte-tenu de la présence possible de gaz.

La fraction molaire obtenue reste dans la gamme de concentrations prescrites par M. PERROT (8) pour éviter les interactions d'auto-association soluté-soluté (concentrations inférieures à 0.1 mole/mole) ; la concentration à saturation n'étant que de 2 % mole à mole. Des travaux précédents proposent d'utiliser des solutions de 1 % mole à mole (2).

* Note sur le piège

La densité du HCl en phase solide est $\rho_{HCl} = 1.55 \text{ gcc}^{-1}(9)$. On peut estimer qu'un litre de gaz (dans l'approximation des gaz parfaits) représente environ 1,67g d'acide pur. Le volume du piège utilisé (28cc) est donc nettement supérieur au volume de gaz piégé (1cc) et devrait donc permettre un piégeage efficace (cependant, avant chaque expérience, il faudra s'assurer que celui-ci est bien vide).

IV.3.2.4. Caractérisation des conditions opératoires

La cuve d'absorption haute pression et le montage qui l'accompagne constituent un ensemble assez "lourd". Après les différents tests d'étanchéité nécessaires, tenue au vide puis à la pression, quelques contrôles spectroscopiques sont souhaitables afin de s'assurer que les conditions opératoires actuelles permettent bien d'accéder à des enregistrements spectraux exploitables quantitativement. En effet, les études précédentes de telles solutions s'effectuaient en double faisceau sur des montages beaucoup plus simples, généralement, réduits à une cellule liquide munie d'un réservoir de préparation.

Or, nous travaillons ici en monofaisceau, sur de faibles niveaux de signal infrarouge dus aux pertes importantes conséquentes à la géométrie de cellules hautes pressions (faible diamètre de fenêtre, longueur de corps importante, ...). De plus, compte-tenu des diverses manipulations nécessaires à l'obtention de la solution sous pression, il faut, dans un premier temps, s'assurer de la qualité "spectroscopique" des solutions préparées, ainsi que des solvants purs envisagés. De cela dépendra, en effet, une bonne soustraction de la ligne de base nécessaire à l'obtention d'un profil infrarouge exploitable. Aussi, les concentrations atteintes dans le mode de préparation choisi sont à caractériser afin d'ajuster le trajet optique, d'adapter, le cas échéant, la technique de préparation (volumes de gaz à piéger) pour souscrire aux exigences formulées pour un profil destiné à une étude de dynamique moléculaire. De ce fait, nous avons décidé de construire un spectromètre infrarouge directement couplé à notre montage afin de réaliser tous nos essais préalables, voire d'effectuer nos premières mesures.

IV.4. CONSTRUCTION DU SPECTROMETRE INFRAROUGE

Pour construire une installation spectroscopique directement couplée à notre installation, nous avons modifié un spectromètre Perkin-Elmer 421. Les différents aménagements effectués sont, successivement, présentés. On considèrera ceux liés à la partie optique et ceux relatifs aux travaux d'électronique réalisés dans la chaîne de détection.

IV.4.1. Description de l'installation optique

Il est avant tout nécessaire de préciser que le montage sera de type monofaisceau. Quelques auteurs ont auparavant utilisé un tel type de montage en spectrométrie infrarouge classique (2)(4)(10). Les alignements seront effectués soit avec la lumière rouge accompagnant l'infrarouge émis, soit en utilisant une lampe à vapeur de mercure.

IV.4.1.1. Système optique du compartiment échantillon (Figure 8)

* Source

La Nernst d'origine a simplement été déplacée. Le courant d'alimentation sera, en général, fixée à 0.38 A. La gamme d'utilisation se situant entre 0.3 et 0.5.A (notice du constructeur).

* Optique de source

Le système de focalisation formant l'image de la source a lui aussi été repris du spectromètre 421. Il se compose de deux miroirs M1, M2, concaves. Le grandissement du système est de deux ($\gamma = 2$). L'angle de convergence mesuré est de 12,5° (ouverture totale de 25°).

Ce jeu de miroirs focalise le faisceau infrarouge dans la cellule haute pression afin de limiter, au maximum, les pertes d'énergie. Cependant, du fait de l'angle de vue réellement faible des cellules et des focales à respecter pour les miroirs disponibles, la perte d'énergie sera assez conséquente. Une détection plus



performante devrait pallier à ce problème.

* Optique de transfert

L'image de l'échantillon est reprise par deux miroirs M3, M4 Beckman de focales 250 mm.

Ce premier ensemble est disposé sur une plaque épaisse d'aluminium, réglable en hauteur et en inclinaison par un jeu de quatre vis. Sur le châssis même du "421", sont installées les autres pièces du montage.

* Le hâcheur de lumière

La modulation d'origine est réalisée par la rotation d'un miroir en forme de demi-disque. La fréquence est de 13 hertz, compatible avec le détecteur utilisé (thermocouple). Ce miroir réfléchit alternativement le faisceau référence et le faisceau échantillon de telle sorte que le signal vu par le détecteur soit, en fait, la différence entre les deux signaux. Dans notre montage, nous avons déconnecté ce circuit afin que seul soit "passant" le faisceau de référence. De plus, le faisceau infrarouge est focalisé par le jeu de miroirs M3, M4 (Fig. 9), sur le disque d'un modulateur constitué de l'alternance de secteurs vides et pleins. La mise en rotation de l'hélice par un moteur entraîne la modulation du signal (le détecteur voit alors la totalité du signal par rapport au zéro).

Notons qu'en ce point focal, on observe un défaut de sphéricité (courbure de l'image).

* Optique d'entrée

Le faisceau modulé est finalement repris par deux miroirs M2, M1, choisis symétriques à ceux du système source, pour reformer une image de l'échantillon sur l'atténuateur optique. Celui-ci sera maintenu ouvert à 100%. Notons que ce système compense partiellement l'aberration précédente. L'ensemble a été enfermé dans une enceinte pour l'abriter des variations extérieures et de la poussière.

IV.4.1.2. Monochromateur

Le faisceau suit, maintenant, le trajet habituel (Fig. 9) pour aboutir sur la fente d'entrée du monochromateur. La résolution autour de 2800 cm⁻¹ suit la loi suivante :

 $\Delta \omega \text{ cm}^{-1} = \text{fente} (\text{mm}) * 9,677$







S1, S2 : Fentes d'entrée et sortie



-a -





FIGURE 10 : Optique de détection.

a: vue de dessus b: vue de profil - 125 -

Les fentes, couplées dans ce montage ($F_e = F_s$) seront maintenues à une ouverture telle que la résolution soit acceptable, tout en respectant le principe d'énergie maximale.

Energie sur le détecteur
$$\simeq$$
 (ouverture des fentes)²

2

Notons qu'à l'état liquide, les bandes d'absorption sont larges (300 cm⁻¹) donc ne nécessitent pas une grande résolution, quelques cm⁻¹ sont raisonnables.

IV.4.1.3. Optique de détection

Suivant la figure 10, le faisceau, alors monochromatique, est extrait du spectromètre pour être focalisé sur la surface photosensible du détecteur par un ellypsoîde hors axe de rapport focal 6:1. L'image de la fente de sortie doit couvrir la surface photosensible du détecteur afin d'éviter certains effets de bord et certaines variations dues aux vibrations.

IV.4.2. Détecteur

Le thermocouple standard a été remplacé par un détecteur plus performant, pour pallier à la longueur du trajet optique et aux pertes d'énergie sur la cellule. Devant travailler dans la région des 4000-2000 cm⁻¹, le détecteur choisi sera un détecteur photovoltaïque à l'antimoniure d'induim^{*} dont la courbe de réponse (Fig. 11) est maximale vers 5 µm (2000 cm⁻¹). (La surface sensible se compose d'un monocristal d'antimoniure d'indium sur lequel une jonction P/N est formée par diffusion). Son fonctionnement réclame la température de l'azote liquide. Ses caractéristiques sont les suivantes : la surface photosensible est de 1 mm² - l'angle de vue est standard, $\Theta = 60^{\circ}$ - la détectivité donnée en D^{*} est de l'ordre de 10¹¹ (λ_{max} , 1800.1) cm W⁻¹Hz^{1/2} - la distance doigt-fenêtre est de 5mm. Notons que pour ce système monofaisceau, le pourcentage de transmission ne peut avoir la même signification que pour un spectromètre double faisceau classique.

(Infrared Associated BOMEN)



FIGURE 11 : Reponse spectrale du DETECTEUR InSb (photovoltaique)

FIGURE 12 : Réponse en fréquence du DETECTEUR (Signal-Bruit)(11)



IV.4.3. Chaîne de détection

Le principe de détection est celui de la détection synchrone. Le signal infrarouge est modulé à une fréquence fixe sur laquelle est accordée la chaîne de détection par un signal de référence.

IV.4.3.1. Modulation

La modulation est réalisée par un hâcheur de lumière composé d'une hélice circulaire de 95 mm de ϕ extérieur, montée sur l'axe d'un moteur synchrone, de fabrication "Bodine" (Techniques Automatismes Asservissements).

La vitesse du moteur est de 3000 tours mn⁻¹ calés sur les 50 Hertz du secteur. L'hélice est découpée en 24 secteurs, impliquant l'alternance de 12 secteurs vides et pleins, donc une fréquence de modulation de 600 Hz. Cette fréquence est compatible avec la réponse en fréquence du détecteur (Fig. 12).

Simultanément, le chopper donne un signal de référence en modulant une photodiode (Fig. 13). Le signal électrique obtenu, variant entre 0 et 5 V, est ensuite repris par un circuit électronique de mise en forme (Fig. 14). Ce circuit intégré permet aussi de déphaser le signal afin de le mettre en accord avec celui issu du détecteur. Il est à noter que sur la plaquette réalisée au laboratoire, deux réglages sont possibles - un réglage du front de montée et un réglage du déphasage du créneau généré.

IV.4.3.2. Détection synchrone

La détection synchrone est de fabrication PRINCETON APPLIED RESEARCH, modèle 120. Le détecteur peut être connecté, soit après un préamplificateur, soit directement si le niveau de signal se révèle assez important. Dans ce cas, la détection doit être placée suffisamment près pour éviter un câble de raccord trop long (générateur de bruits importants). Bien que nous ayons construit un préamplificateur au laboratoire, alimenté sur piles, le détecteur a été utilisé directement sur la détection synchrone afin de limiter les sources possibles de bruit à leur minimum.


FIGURE 13 : Shema de principe de la DETECTION SYNCHRONE .

1 : Mise en forme

2 : Mise en Phase





Shéma électronique :



- 129 -

En sortie, nous disposons d'une tension continue variable de 0 à 10 Volts, proportionnelle au signal infrarouge. Les paramètres caractérisant la détection seront la sensibilité, jusque 0,1 mv et la constante de temps τ (de 0,1 ms à quelques secondes).

IV.4.3.3. Sortie enregistreur

Dans un premier temps, nous avons connecté, en sortie, un enregistreur SERVOGOR à calibre fixe, 100 mV. Pour ce faire, nous amenons le signal de détection dans la gamme adéquate par une résistance variable linéaire de 100 k Ω .

L'exploitation de spectres papier est cependant mal aisée, surtout lorsque le profil doit être le point de départ d'un traitement numérique. La digitalisation du signal issu de l'installation serait donc souhaitable afin de disposer, automatiquement, de spectres sous forme de fichiers informatiques. Un interface avec un microordinateur de type APPLE II est envisageable. Ainsi, utilisant les programmes développés en Annexe 2, nous serions à même d'extraire des spectres enregistrés, toute l'information dynamique que nous recherchons.

IV.4.4. Inconvénients principaux. Limites du spectromètre réalisé

Le signal électrique observé présente malheureusement quelques instabilités qui nuisent à la reproductibilité des enregistrements spectraux. En effet, compte-tenu du montage en monofaisceau, le spectre est sensible à toutes les variations. Celles-ci peuvent être réparties grossièrement en deux catégories.

* Fluctuations électroniques

La cause principale de fluctuation semble être l'instabilité de la source. D'une part, son émissivité varie, lentement au cours de la journée, entraînant une dérive du signal. D'autre part, son courant d'alimentation n'étant que grossièrement régulé (une lampe à incandescence montée en ballaste), celui-ci sera susceptible de variations brusques liées à l'électronique générale du spectromètre. En double faisceau, ce type d'inconvénient n'est pas perçu car les modifications se répercutent sur chaque faisceau, référence et échantillon. Par ailleurs, des fluctuations occasionnées par le rayonnement des différents moteurs du spectromètre et par les problèmes de masse persistent encore malgré tous nos efforts.

* Les limites de la partie optique du spectromètre

A ce niveau, deux inconvénients majeurs sont à signaler. D'une part, la longueur du trajet optique de l'extension de cavité rend très importante l'absorption atmosphérique. Ainsi, dans notre étude du profil de HCl, nous serons gênés, d'une part en hautes fréquences, par les fluctuations des bandes attachées au spectre de l'H₂O œntré vers 3600 cm⁻¹; d'autre part, en basses fréquences par l'aile de la branche R du CO₂. Une purge à l'azote sec du système pourrait améliorer le système mais la configuration de l'installation rend difficile l'obtention d'un niveau de purge constant. D'autre part, le nombre de miroirs importants rend l'alignement optique du montage sensible à tous les chocs et à toutes les vibrations. Le montage de l'optique de source sur la même plaque que le support de la cellule reste l'inconvénient majeur. En effet, tous les chocs occasionnés sur le montage haute pression se répercutent par les connections rigides sur la cellule et donc, sur le montage optique. Un support (trait-point-plan) indépendant pour la cellule serait donc souhaitable.

IV.5. ETUDES SPECTROSCOPIQUES PRELIMINAIRES DE SOLUTIONS SOUS PRESSION

IV.5.1. Mise au point des conditions expérimentales pour le CCl,

* Présence d'un spectre d'hydrocarbure

Les premières expériences réalisées sur le montage haute-pression, avec des solutions de HCl dans du CCl_4 , ont montré la présence d'une modulation plus ou moins forte de la branche R du vibrateur HCl (Fig. 15). Ce problème s'explique par l'existence d'un profil supplémentaire dans la région des 3000 cm⁻¹, dont l'intensité est différente pour le spectre du solvant et pour le spectre de la solution. La "soustraction" du spectre du solvant pur entraîne donc l'apparition de structures dans la branche R du soluté. En fait, on peut attribuer ce spectre à l'huile hydraulique du multiplicateur de pression (Figures 16, 17) ; la différence d'intensité évoquée peut s'expliquer par un effet de rinçage entre l'enregistrement du spectre du solvant pur et celui du soluté (voir méthode de remplissage (IV.3.2.2.)). Malgré de nombreux travaux pour améliorer l'étanchéité du multiplicateur, nous n'avons pas réussi à faire disparaître ce signal, la seule méthode efficace pour s'en affranchir restant d'effectuer de nombreux rinçages. Avant chaque enregistrement des spectres de référence (solvants purs), nous contrôlerons la transparence du solvant dans la région considérée, l'expérience montrant que les montées en



FIGURE 15 : Spectre infrarouge du HCL dans le CCL_4 Présence d'une modulation de la branche R





pression n'augmentent pas trop sensiblement le signal parasite.

Notons que le sens de circulation du liquide dans la partie haute-pression serait préférable de la cellule vers le multiplicateur de pression, afin d'éviter de souiller celle-ci de l'hydrocarbure (Fig. 18) (le liquide contenu dans la partie basse du multiplicateur est le plus pollué d'hydrocarbure). Cette remarque est d'autant plus valable que l'expérience montre qu'un rinçage par circulation est plus efficace qu'un rinçage par aspiration (l'hydrocarbure, devant se déposer rapidement dans le circuit, n'est pas évacué).

* Instabilité de la solution préparée

L'exploitation des profils spectraux en terme de dynamique moléculaire nécessite une grande précision dans l'enregistrement de ceux-ci. Les solutions envisagées devront, donc, présenter deux caractéristiques principales : stabilité et homogénéité. Une bonne stabilité est nécessaire car chaque expérience (série de mesures en fonction de la pression) nécessite un temps assez long et l'utilisation du spectromètre dispersif réalisé n'est envisageable qu'avec un balayage lent (amélioration du rapport signal sur bruit). Une bonne homogénéité est rendue nécessaire par les remplissages complémentaires de la cellule en cours d'expérience, pour effectuer la montée en pression (IV.3.1.). Les expériences réalisées montrent que, dans le cas de solutions chlorhydriques (CCl₄, F_c75), ces deux critères sont difficiles à satisfaire. En effet, l'équilibre des solutions envisagées semble conditionné par la géométrie du montage. Par analogie avec les travaux précédents (2)(8) effectués sur les mêmes systèmes, le volume total de l'appareillage doit être le plus réduit possible pour permettre aux différentes phases (gaz-liquide) de s'équilibrer rapidement.

Il est à noter que l'échauffement de la solution par le faisceau infrarouge constitue aussi une perturbation dans le sens où la température du milieu évolue. Ainsi avant tout enregistrement d'une série de spectres en fonction de la pression, la stabilité de la solution devra être vérifiée sur un temps proportionnel à la durée de l'expérience ; toutes les vannes du montage étant ouvertes pour garantir l'homogénéité de l'ensemble.



IV.5.2. Enregistrement de spectres en fonction de la pression : HCl dans $\frac{CCl_4}{4}$

IV.5.2.1. Phase solide du solvant

Pour une solution de HCl dans le CCl_4 , le domaine de pression envisageable est limité (12). En effet, très rapidement, nous rencontrons un changement de phase intervenant à température ambiante vers 1500 atmosphères. Les cristaux obtenus sont de structure cubique faces centrées. On peut observer chez les solutions solides obtenues une forte augmentation de l'absorbance que certains auteurs attribuent à une élévation des coefficients d'extinction molaire (12). L'abaque (Fig. 19) ci-joint (16) montre que seule une élévation de température importante peut accroître le domaine de pression utilisable ; or notre montage n'est pas à priori conçu pour fonctionner à température variable. Toutefois, les résultats obtenus (Fig. 20) sont intéressants. Qualitativement, les profis obtenus en phase solide sont très voisins de ceux observés en phase liquide et peuvent justifier ainsi les différents modèles de cage (13)(14)(15) dont celui que nous avons proposé.

IV.5.2.2. Phase liquide

Dans la gamme de pressions disponible pour le CCl_4 à température ambiante, l'effet observé sur le spectre en transmission est de faible intensité (Fig. 21). Il se caractérise d'une part, par un déplacement de la bande vers les basses fréquences, de 3 à 4 cm⁻¹ en accord avec les travaux précédents (12). Dans les tableaux (1.a et 1.b), on peut suivre ce déplacement en fonction de différentes pressions. D'autre part, on observe une modification du profil de la bande d'absorption. Afin d'étudier celle-ci, nous devons recalculer les profils enregistrés en transmission pour les exprimer en absorbance. La formule utilisée est classique :

$$I(\bar{Y}) = \log \frac{To(\bar{Y})}{T(\bar{Y})}$$
(V-1)

où T_o est la transmittance du solvant, T la transmittance de la solution. Dans notre cas particulier d'un spectromètre monofaisceau, le 100% de transmission est pris au niveau du signal détecté avec le solvant pur pour un 0% considéré en absence totale de signal. L'équation (V-1) donne alors :







139 --

Tableaux 1 : HCl dans CCl_{4}

Déplacement des fréquences centrales (branche Q) en fonction de la pression

1.a : Enregistrements BRUKER IFS 113 (résolution 2 cm⁻¹)

Pression bar	90,7	544	906,7	1224	1405,5
W _{Q cm} -1	2831	2828	2827	2826	1
Phase		solide			

1.b : Enregistrements PE 421 modifié (fente 250µm)

Pression bar	1	90	500	1088
W _{Q cm} -1	2830	2830	2829	2827



$$- \frac{141}{1} - \frac{1}{1}$$

où x est le pourcentage de transmission de la solution.

La faible qualité des spectres enregistrés sur le spectromètre dispersif réalisé limite notre interprétation à un niveau qualitatif.

* Rapports R Q/R

Si la juxtaposition (Fig. 22) des spectres obtenus montre une certaine évolution des profils avec la pression, les rapports R Q/R semblent indiquer qu'elle est due, en grande partie, à l'augmentation de la concentration du soluté consécutive à la diminution du volume molaire du solvant par effet de pression. En effet, les rapports Q/R calculés (Fig. 22) varient peu avec la pression, évoluant autour de la valeur obtenue à pression atmosphérique (R Q/R = 4.40 (17), R Q/R = 4.54 (18)). Les faibles valeurs obtenues par nos mesures s'expliquent par la mauvaise qualité du spectromètre réalisé. On constate, expérimentalement, que de petites erreurs de mesure sur les données en transmission provoquent de fortes variations des absorbances calculées, entraînant ainsi un mauvais rapport des spectres lors du calcul du spectre du soluté (d'autant plus mauvais que le signal en transmission est faible, donc la pression basse). L'augmentation de la concentration n'est que peu envisageable. Celle-ci est limitée par la solubilité de HCl dans le solvant et la stabilité de la solution préparée, ainsi que par la nécessité d'éviter les interactions binaires HCl-HCl et de travailler à des taux de transmission suffisants (branche Q bien définie). Toutefois, nous pouvons noter la bonne définition des ailes hautes fréquences (R) pour les spectres enregistrés sur ce spectromètre et cela, même à hautes pressions. Une maîtrise des conditions opératoires permet donc de nous affranchir des pollutions d'huile hydraulique qui ont empêché jusqu'alors tous calculs quantitatifs.

Si l'on reporte l'évolution du rapport Q/R en fonction de la pression, on observe la même évolution que pour des résultats précédents obtenus sur un spectromètre plus performant (Bruker IFS-113) pour le rapport Q/P (Fig. 23). L'étude du rapport Q/R n'étant pas permise sur ces spectres du fait de la modulation de la branche R discutée précédemment (IV.5.1.), nous avons décidé d'étudier le rapport Q/P





respectivement ,

BU)

La valeur d'intensité pour la branche P est relevée pour une valeur de fréquence donnée ($\Delta \omega$ = 100 cm⁻¹ par rapport au centre de la bande) correspondant, à peu près, au point d'inflexion sur le profil infrarouge.

La variation du rapport Q/R (ou Q/P) observé (Fig. 23) n'est pas monotone en fonction de la pression comme le laissait, à priori, présager notre modèle de volume libre (voir en exemple III.3.1.). En effet, nous attendions une augmentation progressive de celui-ci jusqu'à une valeur fixe, correspondante à un paramètre de cage (L) exprimant la structure la plus compacte du solvant, atteinte en phase solide. Si nous observons, pour les premières pressions, une variation compatible avec le modèle (augmentation du rapport Q/R avec la pression), les pressions plus élevées, précédant le changement de phase, se caractérisent par un rapport Q/R constant. Le volume libre ne semble donc pas varier de façon linéaire avec la pression, certainement du fait des forces répulsives. De plus, il s'avère que le changement de phase peut se caractériser par un autre type d'évolution que celui envisagé par notre modèle. Si pour HCI en solution dans le CCl_4 , on observe bien une exaltation de la branche Q, difficilement mesurable avec précision du fait de la forte différence d'absorbance entre la solution et le solvant pur ; dans le cas du HCI dans le Xénon, la branche Q s'estompe au changement de phase (19)(20).

Cependant le faible écart existant entre les différentes valeurs mesurées $(R \ Q/R)$ et l'importance des erreurs possibles sur les absorbances calculées incitent à ne pas conclure sans une étude plus approfondie. Chaque zone de pression doit être précisée par un grand nombre de points de mesure du rapport Q/R; plusieurs expériences sont à réaliser dans les mêmes conditions afin de procéder à des calculs de moyenne.

Ainsi, le CCl₄ ne constitue pas le solvant idéal pour tester notre modèle. Trop vite, nous sommes gênés par l'approche du changement de phase et donc d'un état incompatible avec notre modèle. De même, le domaine de pression disponible à température ambiante est trop limité pour envisager une étude complète de dynamique moléculaire en fonction de la pression.

* Fonction de corrélation

Une exploitation quantitative en terme de dynamique moléculaire (calcul de τ_c , M(2), M(4) voir annexe 2) nécessite des profils bien définis sur un domaine spectral étendu. La bonne définition du profil sous entend un bon rapport signal sur bruit et l'absence de toute modulation par des spectres liés à d'autres espèces que le vibrateur considéré. La qualité de la fonction de corrélation aux temps courts, donc la précision sur les moments spectraux, dépendra de la définition du profil loin dans les ailes ; or c'est précisément dans cette région que le rapport signal sur bruit est le plus faible. Conséquemment, compte-tenu du mauvais rapport signal sur bruit du spectromètre réalisé et son domaine spectral limité (côté haute fréquence par la $2\gamma_2$ de H₂O et côté basse fréquence par la γ_3 du CO₂), l'exploitation des spectres enregistrés avec celui-ci ne peut se faire que sur un plan très qualitatif.

Notons que si dans notre cas, ce sont les spectres de l'eau et du gaz carbonique atmosphériques qui nous gênent le plus, l'eau et le gaz carbonique à saturation dans les solvants utilisés doivent avoir un rôle dans la mauvaise qualité des profils obtenus. En effet, leur concentration doit être différente dans le solvant pur et dans la solution entraînant un mauvais rapport des spectres lors du calcul du spectre du soluté.

Ainsi des mesures quantitatives ne peuvent se concevoir qu'avec un spectromètre performant, plus sensible et plus fiable. La préparation des solutions devra sans doute être plus élaborée pour éviter les traces d'eau et limiter le gaz carbonique dissous.

IV.5.3. <u>HCl dans le "Fc75"</u> (mélange d'isomères du perfluoro n propyl pyranne)

Afin de pouvoir étudier l'évolution du profil du chlorure d'hydrogène dans une gamme de pressions plus étendue, nous avons envisagé d'utiliser comme solvant le "Fc75". En effet, ce solvant a déjà été utilisé par d'autres auteurs (2)(8) pour l'étude de la dynamique moléculaire de ce soluté. Si ce solvant permet effectivement de balayer toute la gamme de pressions permise par le montage (Fig. 24 : on peut noter l'effet de l'augmentation du nombre des molécules sur le spectre), il présente deux inconvénients majeurs. A l'état pur, son absorbance est



- 146 -

(BU)

FIGURE 25 :Spectre de HCL dans CCL₄ comparé au spectre du solvant envisagé "fc 75 "

Etude de la fenètre infrarouge de ce solvant



Spectres en TRANSMISSION (PE 1330)

beaucoup plus importante que celle enregistrée pour le CCl_4 à même épaisseur. Le trajet optique pourrait être réduit mais il s'avère, expérimentalement, que la solubilité de HCl y est beaucoup plus faible. Enfin le spectre du solvant possède une structure (bandes) beaucoup plus riche que pour le CCl_4 dont le principal intérêt est bien celui d'une quasi-transparence dans le domaine de fréquences envisagé. Dans ces conditions (Fig. 25), les soustractions de spectres sont très difficiles et ne conduisent pas à un profil spectral pour HCl qui soit exploitable (mauvaise ligne de base). Un gros travail de mise au point reste donc à réaliser afin d'établir les conditions opératoires adéquates à l'obtention d'un profil bien défini dans ce solvant ; d'autant plus difficile que nous travaillons en monofaisceau et que le spectromètre réalisé n'est pas suffisamment performant.

IV.5.4. Conclusion de l'étude expérimentale

Cette étude a donc permis d'apporter quelques modifications au montage hautes-pressions initial (Fig. 18) afin de le rendre compatible avec une étude spectroscopique quantitative. Bien qu'ayant de nombreuses limites, l'installation spectroscopique réalisée est disponible pour des travaux de mise au point des conditions opératoires nécessaires à des expériences réalisées à hautes pressions (concentration - trajet optique des cellules - stabilité des solutions ...). Par contre, les mesures quantitatives ne seront envisageables que sur un spectromètre plus élaboré permettant d'obtenir des profils exploitables en dynamique moléculaire.

Bien sur, d'autres systèmes peuvent être envisagés qui permettraient peut être de simplifier les conditions expérimentales. Le chlorure de deutérium dans différents alcanes constitue, par exemple, un système qui pourrait nous affranchir du problème de pollution par l'huile hydraulique. Les alcanes constituent de plus un grand ensemble de solvants disponibles si leur compressibilité le permet (1). Pourtant, il est regrettable que la difficulté de mise au point des conditions 'expérimentales nous ait privé de suffisamment de résultats exploitables quantitativement. Car, d'une part, ceux-ci nous auraient permis une confrontation fructueuse avec les calculs théoriques de notre modèle, et d'autre part ils seraient venus compléter les travaux antérieurs (2)(8)(17) pour une meilleure compréhension de la dynamique de petites molécules en solution.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) D. RICHON, Thèse de Ph.D., Université de Mc.Gill, Québec, (1977).
- (2) E. MUSHAYAKARARA, Thèse de Ph.D., Université Laval, Québec (1980)
- (3) G. TURRELL, J. Molecular Spectroscopy, <u>69</u>, 383 (1978)
- (4) J.J. MARTIN, LAZARRE, G. DALEAU, J.DEVAURE, J. Gams, 250 (1971).
- (5) J.J. MARTIN, R. CAVAGNAT, G. DALEAU, J.DEVAURE, J. Analusis, <u>36</u>, 332 (1974)
- (6) M. BOUQUET, LIM HP CNRS, Centre Universitaire Paris-Nord, Communication personnelle
- (7) W. GERRARD "Solubility of gases and liquids", Inst. Polytechnique, Toulouse
- (8) M. PERROT, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I (1973).
- (9) G. NATTA, Gazz Chimica Italiana 63, 27 (1933).
- (10) S. DOSSAU, M. BOUQUET, Rev. Phys. App. 20, 801 (1985)
- (11) The IR Handbook (1978) Ed. WL. WOLFE & G.J. ZISSIS, Inst. of Michigan
- (12) J. DEVAURE, J.J. MARTIN, M. PERROT, P.V. HUONG, J. LASCOMBE, Spectrochimica Acta, <u>27 A</u>, 2283 (1971).
- (13) L. BONAMY, D. ROBERT, L. GALATRY, J. Molecular Structure, 1, 91 (1967).
- (14) L. BONAMY, D. ROBERT, L. GALATRY, J. Molecular Structure, 1, 139 (1967)
- (15) F.J. BARTOLI, T.A. LITOVITZ, J. Chem. Phys. 56, 413 (1972).
- (16) J. TIMMERMANS dans "Physico Chem. constants of pure organic compounds" Int. union of pure and applied chemistry, Elsevier publishing company Inc (1950).
- (17) M. AUBIN, Thèse de Maîtrise, Université Laval, Québec, Québec (1978)
- (18) L. GALATRY, D. ROBERT, P.V. HUONG, J. LASCOMBE, M. PERROT, Spectrochimica Acta, <u>25</u> A, 1693, (1968)
- (19) J. CHESNOY, Chem. Phys. Lett., 114, 220, (1984)
- (20) J. CHESNOY, J. Chem. Phys., 83, 2214, (1985).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION - PERSPECTIVES

Sur le plan expérimental, nous avons développé un ensemble hautepression, cellule infrarouge et système générateur de pression, nécessitant des techniques jusque là étrangères au laboratoire. Si nous sommes parvenus à mettre en oeuvre les pressions envisagées, l'étude spectroscopique a présenté de nombreuses difficultés. En effet, le spectromètre infrarouge réalisé ne nous permet qu'une mise au point des conditions optimales d'enregistrement des spectres mais il serait illusoire de chercher à en extraire des mesures spectrales quantitatives. Pour cela, il faudrait disposer d'un spectromètre plus performant et plus fiable qui nous permettrait, de plus, de nous consacrer principalement au développement des études sous hautes-pressions.

La conception du montage expérimental entraîne l'utilisation exclusive d'un spectromètre monofaisceau. Par ailleurs, la sensibilité importante nécessaire à l'enregistrement d'un profil de bonne qualité dans nos conditions de faible niveau de signal, concourt à indiquer le choix d'un appareil de type interférométrique.

Il serait alors envisageable de reconsidérer les systèmes précédents (HCl dans CCl₄, HCl dans FC-75) avec le mode opératoire établi, voire d'étendre cette étude à d'autres systèmes moléculaires tels que DCl dans les alcanes.

Au niveau même du montage hautes-pressions, quelques modifications seraient souhaitables. Particulièrement, on peut chercher à simplifier le montage actuel en utilisant une seule pompe comprimant directement le liquide jusqu'aux pressions désirées (environ 4 kbars). On s'affranchirait ainsi du multiplicateur de pression à l'origine de difficultés supplémentaires.

A l'heure des bilans, nous dirons que le point qui nous semble le plus positif dans nos travaux, est sans nul doute le modèle théorique proposé. A partir d'une description extrêmement simple de l'état liquide (modèle de cage), nous pouvons en effet rendre compte de certains comportements de petites molécules en solution. Nos résultats expérimentaux n'ont pas pu confirmer celui-ci dans son aspect le plus séduisant, modification de la densité (L) à température constante, mais une véritable confrontation nécessiterait avant tout de connaître l'évolution de la densité en fonction de la pression (pour les solvants considérés) (1). Toutefois, des résultats antérieurs ont permis de vérifier, d'une part sa validité, d'autre part la possibilité d'en extraire des conclusions de nature dynamique. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre III, une étude comparative de résultats expérimentaux et calculés par notre modèle a permis de montrer l'importance de la forme des molécules dans les interactions existantes en phase liquide. Dans sa forme actuelle, le modèle peut être appliqué à d'autres systèmes moléculaires où les données bibliographiques sont suffisamment nombreuses pour permettre une large confrontation des résultats.

Les molécules HCl et CO peuvent raisonnablement être envisagées. De même que précédemment, on peut espérer que de telles études permettront de déduire certaines caractéristiques dynamiques particulières et d'apporter des informations originales sur les phénomènes d'interaction.

Cependant, dans un travail ultérieur, le modèle pourrait être élaboré sur le plan théorique. Nous pouvons envisager de poursuivre une étude entamée précédemment où nous avions tenté d'introduire une fonction potentielle et de tenir compte de correction d'induction selon la polarisabilité des solvants (dipôle induit par dipôle) (2)(3)(4). La fonction potentielle doit surtout contribuer à améliorer le comportement du modèle aux temps courts, en apportant une notion de couple (M(4)). Enfin, plutôt que de considérer la durée de vie du rotateur (chocs inélastiques), nous pouvons envisager, à la suite de GALATRY, d'utiliser une notion de durée de vie pour la cage (τ_v) (5)(6), ce qui devrait également rendre compte de l'annulation rapide de la fonction de corrélation expérimentale. Notre modèle est donc susceptible d'autres développements qui pourront déboucher sur une représentation plus élaborée de l'interaction rotation-translation en phase liquide et ainsi, renforcer notre connaissance de la dynamique de petites molécules en solution.

BIBLIOGRAPHIE

- J. JONAS, J. DEZWAAN and J.H. CAMPBELL dans "Molecular Motions in liquids" 359-369, Ed. J. LASCOMBE, D. Reidel, Publishing Company (1974).
- (2) HIRSHFELDER, CURTISS and BIRD, "Molecular theory of gases and liquids"J. Wiley & Sons, Inc. N.Y. (1954).
- (3) G. TURRELL, Chem. Phys. 3, 473 (1973).
- (4) C. DREYFUS et J. VINCENT-GEISSE, Chem. Phys. Letters, 21, 170 (1973).
 - (5) L. BONAMY, D. ROBERT et L. GALATRY, J. Mol. Struct., <u>1</u>, 91 (1967); 1, 139 (1967).
 - (6) J. BARTOLI et T.A. LITOVITZ, J. Chem. Phys., 56, 413 (1972)

ANNEXE 1

FACTEUR DE NORMALISATION

A.1.1. Normalisation du rotateur libre

A.1.2. Normalisation pour un rotateur quelconque dans le cadre de notre modèleA.1.2.1. Expression obtenue pour un développement infini

A.1.2.2. Expression pour un développement fini

- * Application aux fonctions calculées
- * Exemples de facteurs de normalisations calculés

A.1.3. Conclusion

A.1.4. Développement mathématique du calcul du facteur de normalisation dans le cas d'une série finie (Tableau et figures)

FACTEUR DE NORMALISATION

A.1.1. Normalisation du rotateur libre

La normalisation de la fonction d'autocorrélation du rotateur libre est telle que si l'on prend la valeur moyenne du cos $(\omega_i t)$, cos< $(\omega_i t)$, par une moyenne statistique sur la distribution de Boltzmann

$$<\cos\omega_{i}t> = N_{\infty}\int_{0}^{\infty}\omega_{i}e^{-\beta I\omega_{i}^{2}/2}\cos\omega_{i}t d\omega_{i}$$

le coefficient de normalisation s'exprime alors, comme :

$$N_{\infty} = \left\{ \int_{0}^{\infty} \omega_{i} e^{-\beta I \omega_{i}^{2}/2} d\omega_{i} \right\}^{-1} = \beta I$$
(A1)

A.1.2. Normalisation pour un rotateur quelconque dans le cadre de notre modèle

A.1.2.1. Expression pour un développement infini

Dans l'expression utilisée pour la fonction de corrélation totale

$$G(t) = \langle \cos\{\theta_{n}(t) - \theta(0) \rangle = N_{\infty} \sum_{i=0}^{n} G_{i}(t) \quad (N \neq \infty)$$

il vient que :

$$N_{\infty} = \left\{ \int_{0}^{L} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p_{0}^{2}/2m} dp_{0} dq_{0} \right\}^{-1} = \frac{1}{L} \sqrt{\frac{\beta}{2\pi m}}$$
(A.2)

A.1.2.2. Expression pour un développement fini

Si l'on arrête le développement à l'ordre **n**, le facteur de normalisation devient :

$$N_{n} = \left\{ \int_{0}^{L} \int_{-m(nL+q_{o})/t}^{m\{(n+1)L-q_{o}\}/t} dp_{o}dq_{o} \right\}^{-1}$$
(A.3)

A priori, on peut voir que pour t tendant vers zéro, l'intégrale sur p_o variera de (- ∞ à + ∞) et le facteur de normalisation sera celui calculé précédemment N_{∞} (Fig. 1). Par contre, aux temps longs, l'ordre du développement, ainsi que le paramètre de cage L, vont intervenir dans le sens où l'intégrale ne sera plus infinie, surtout, pour les distances faibles.

En considérant la série arrêtée à un ordre **n**, le calcul de l'intégrale de normalisation est tel que :

$$\int_{0}^{L} \int_{-m(nL+q_{o})/t}^{m\{(n+1)L-q_{o}\}/t} e^{-\beta p_{o}^{2}/2m} dp_{o} dq_{o}$$
(A.4)

En appliquant une technique similaire à celle employée dans le calcul des contributions G_i , i variant de l à **n**, on trouve que le facteur de normalisation s'exprime (A.1.4).

$$N_{n} = \left\{ (2mL/t) \left\{ \int_{0}^{nL} e^{-\beta m p_{0}^{2}/2t^{2}} dp_{0} + (n+1) \int_{nL}^{(n+1)L} e^{-\beta m p_{0}^{2}/2t^{2}} dp_{0} \right\} \right\}$$

+
$$(2t/\beta)$$
 $\left[e^{-\beta m \{ (n+1)L \}^2/2t^2} - e^{-\beta m (nL)^2/2t^2} \right]$ (A5)

* Application aux fonctions calculées

Si l'on tronque la série à l'ordre 0

$$N_{0} = \left\{ (2mL/t) \int_{0}^{L} e^{-\beta m p_{0}^{2}/2t^{2}} dp_{0} + (2t/\beta) \left(e^{-\beta m L^{2}/2t^{2}} - 1 \right) \right\}^{-1}$$

La fonction G(t) tronquée à l'ordre O est donc égale à la fonction d'autocorrélation du rotateur libre. Précédemment on obtenait :

$$G(t) = G_0(t) = (N_0/N_{\infty}) R_{1ib}$$

De même, pour une fonction tronquée à l'ordre deux, il nous faut normaliser par un facteur de normalisation N_2 et non pas par N_{∞} . Bien sur, si les fonctions G_i , pour i ≥ 2 , sont négligeables ou nulles, le fait de ne pas les considérer ne change rien et on peut alors normaliser par N_{∞} .

* Exemples de facteurs de normalisation calculés

Les résultats (Tableau 1) montrent que, si aux temps courts, même avec un faible paramètre de cage (L < 1 Å), la normalisation est correcte en prenant la valeur limite pour { p_0, q_0 } :

$$N_{\infty} = \frac{1}{L} \sqrt{\frac{\beta}{2\pi m}}$$

cette approximation est de plus en plus mauvaise aux temps longs. Dès t = 1 ps, la valeur calculée s'écarte de la valeur limite N_{∞} pour décroître de plus de 50 % à 4 ps (Fig. 1).

A.1.3. Conclusion

Cette considération plus approfondie de la normalisation montre que l'on ne peut pas arrêter la série à un ordre**n** quelconque, sans précautions préalables. En effet, une telle démarche entraîne une modification du facteur de normalisation (Fig. 2) et par conséquence, de la fonction de corrélation calculée.

Pourtant au niveau de la programmation, nous effectuons une coupure de la série dans le calcul de G(t) mais celle-ci ne s'effectuera qu'à postériori, après avoir vérifié que les G_i d'ordre supérieur à **n** sont nulles. En fait, nous considérerons une série infinie impliquant l'utilisation d'une normalisation à l'infini N_w mais nous ne calculerons que les premiers termes sachant que les autres sont nuls.

A.1.4. Développement mathématique du calcul du facteur de normalisation dans le cas d'une série finie.

Soit l'équation (A.4)

$$\int_{0}^{L} \int_{-m(nL+q_{o})/t}^{m\{(n+1)L-q_{o}\}/t} e^{-\beta p_{o}^{2}/2m} dp_{o} dq_{o}$$

 $= \int_{0}^{L} \left(\int_{0}^{m\{(n+1)L-q_{0}\}/t} e^{-\beta p_{0}^{2}/2m} dp_{0} + \int_{0}^{m(nL+q_{0})/t} e^{-\beta p_{0}^{2}/2m} dp_{0} \right) dq_{0}$

$$= (m/t) \int_{0}^{L} \left(\int_{0}^{(n+1)L-q_{o}} e^{-\beta m p^{2}/2t^{2}} dp + \int_{0}^{nL+q_{o}} e^{-\beta m p^{2}/2t^{2}} dp \right) dq_{o}$$

D'après les relations de permutation des figures 3 et 4, on obtient :

 $(m/t) \left\{ \int_{0}^{nL} \int_{0}^{L} e^{-\beta m p^{2}/2t^{2}} dq_{o} dp + \int_{nL}^{(n+1)L} \int_{0}^{(n+1)L-p} e^{-\beta m p^{2}/2t^{2}} dq_{o} dp \right\}$

$$+ \int_{0}^{\mathrm{nL}} \int_{0}^{\mathrm{L}} e^{-\beta \mathrm{mp}^{2}/2t^{2}} \mathrm{dq_{0}dp} \cdots + \int_{\mathrm{nL}}^{(\mathrm{n+1})\mathrm{L}} \int_{\mathrm{p-nL}}^{\mathrm{L}} e^{-\beta \mathrm{mp}^{2}/2t^{2}} \mathrm{dq_{0}dp} \right\}$$

$$= (m/t) \left\{ L \int_{0}^{nL} e^{-\beta m p^{2}/2t^{2}} dp + \int_{nL}^{(n+1)L} \frac{(n+1)L}{(n+1)L-p} e^{-\beta m p^{2}/2t^{2}} dp \right\}$$

+ L
$$\int_{0}^{nL} e^{-\beta m p^{2}/2t^{2}} dp + \int_{0}^{(n+1)L} \frac{(n+1)L}{(n+1)L-p} e^{-\beta m p^{2}/2t^{2}} dp$$

$$(2m/t)\left\{ L \int_{0}^{nL} e^{-\beta mp^{2}/2t^{2}} dp + \int_{nL}^{(n+1)L} \frac{(n+1)L}{(n+1)L-p} e^{-\beta mp^{2}/2t^{2}} dp \right\}$$

- 159 -

$$= (2m/t) \left\{ L \int_{0}^{nL} e^{-\beta m p^{2}/t^{2}} dp + (n+1)L \int_{nL}^{(n+1)L} e^{-\beta m p^{2}/t^{2}} dp \right\}$$

+
$$(t^{2}/\beta m)\left(e^{-\beta m\{(n+1)L\}^{2}/2t^{2}} - e^{-\beta m(nL)^{2}/2t^{2}}\right)$$

$$= (2mL/t) \left(\int_{0}^{nL} e^{-\beta mp^{2}/2t^{2}} dp + (n+1) \int_{nL}^{(n+1)L} e^{-\beta mp^{2}/2t^{2}} dp \right)$$
$$+ (2t/\beta) \left(e^{-\beta m\{(n+1)L\}^{2}/2t^{2}} - e^{-\beta m(nL)^{2}/2t^{2}} \right)$$

l







3



4

Relation de permutation $q_0 = (n+1) L-p_0$ Relation de permutation $q_0 = p_0 - nL$



Molécule DCL ,
$$T = 300 \text{ K}$$

Hypothèses : $\alpha = \forall$, $\varepsilon = 0.7$, N = 14

L = 0.5 Å $N_{\omega} = 2.(60.95)$

Les valeurs de N¹⁴ sont divisés par un facteur 2

3 040 60 593	60 545 67 595	60 595 ALL	595 60 595 6u	
- KA 504 KA 534	50 SB/ 10 S0/ 1	"An Son - So -	500 'KO' 600''' 60 (24' KO 604 KO 604
10.378 00.974	01.394 00.394	1000000 1000		174 00.J94 NU.794
21.244 20.244	50.344 50.344	10.574 00.43	244 53.344 59. 3	143 60.344 50.594
BU-344 60-343	00.343 00.343	00.747 80.	143 DV-343 DV-	145 BU.344 BU.344
60.343 60.543	50.593 50.595	50.545 DU.	393 . NU. 593 - NU.	93 60.293 50.593
60.593 60.593	60.593 60.593	60.593 60.	593 60.543 60.	593 50.593 50.543
. 50. 343 . 60. 543	50.541 50.598	61.593 .60.1	543 60.542 50.	592 40.591 40.591
50.590 60.539	NU.588 60.596	61.535 60.	543 60.540 60.	577 60.574 60.571
57.366 60.565	~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	50,545	536 60.527 60.5	515 60 507 60.496
60.484 60.470	. A0.456 60.440	60.423 60.4	404 60.345 60.	563 50.341 60.317
60.291 60.264	50.236 . 60.205	60.174	140 60.104 60.1	60.029 59.9H4
59.946 59.902	59.856 59.808	59.759 59.	705 59.655; 59.0	500 59.544 54.446
59.426 59.364	[~] 59.300 59.235	59.168 59.	100 59.029 58.0	957 58° 843 54 80A
55.731 58.635	58.491	54.406 54.	321 54.237 58.	50 54.061 57.970
57.578 57.735		~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	400 57.301 57.	200 57 099 55.995
56.892 36.738	56.682 56.575	56.467 .56.	358 '56.249 56.	138 56.027 55.914
55.001 55.687	55.573 . 55.458	55.342 53.1	225 55.108 54,	991 54.472 54.753
. 54.633 - 54.515	54.393. 54.272	54.151 . 54.	028 53.904 . 53.	784 53.660 53.517
53.414 .53.290	53.145 53.041	52.916 52,	791 52.666 52.	540 52.415 52.249
52.163 52.037	51.911 51.735	51.659 51.5	532 51.406 51.	280" 51.153 "51.127
53.900 50.174	50.647 50.521	50.345 50.	264 50.142 50.	015 49.890 49.764
49.634 49.513	49.387 49.252	49.136. 49.1	011 48.486. 48.	762 48.437 48.512
45.389 45.265	48.141 48.017.	47.494 47.	771 47.648 47.	525 47 403 47 241
47-159 47-035	46.917 46.796	46.676 46.	555 45.435 46.	315 46.195 46.076
45 957 45 414	45.720 45.602	"us.una "us.	147 45 251 45.	134 45.017 44.901
"au" 7 45" - 4 4 4 7 1 "	" un 555" un nan	"d'a" 327 " 'au .	212 44 093 43	985' "A3" 872 " at 760
44 - COJ 44 - OTL		"A'4" " 2 11 2 " A'4"	642 42 642 42	A73' 42.763 " 42.655
		43 116 43		7061 41 641 41 586
46.340 46.437		46611J. 466		761 46 655 40 554
41-401-41-3/1		414003, 404	7NC 40.037740.	754 30 666 30 564
40.433 40.332	. 40.231 40.131	40.031 37.	736 37.037 27. 999 70 000 70	7 14 J7 6 J0 J7 6 J16 7 4 2 7 6 5 6 7 6 5 7 6 5 7 6
37.451 37.353	34.65/ 37.1/1		7/7 '37.074' 27.	103 204074 37.900 Aco"" 37.969 87.699
35.306 30.412	33.360 30.660	37.134 30.		
37.585 37.496	37.407 37.317	31.228 31.	140 37.030 36.	454 30.0/0 354/07
36.702 36.615	36,529- 35,442	36.578.56.	272. 36.187. 36.	105 20.414
35.950 35.757	1.35.685 <u>1</u> 35.601	35.519 .35.	437 35.355 35.	273 35.193 35.112
35.030 \$34.952	34.871 34.792	.34.713 34.	632, 34,55,4 34.	476 34.397 34.320
34.243 34.155	34.090 34.013	33.936 33.	860 33.784 35.	709 33.634 33.559
33.484 33.410	- 33.33633.263 "	-33,190 33.	117 33.044 32:	971 32.898 32.826
32.755 32.694		-35:441:- 35:	400	590
32.053 .31.954	31.915 31.8475	31.780 31.	711 31.645.31.	577 31,510 31.442

- 162 -

TABLEAU 1 : suite

 $L = 2 \overset{o}{A} \qquad N_{\infty} = 2 .(242.380)$

Les valeurs de N¹⁴ sont divisés par un facteur 2

÷ 0.000 540.655 545.360 242.380 842.380 242.380 242.580 242.360 242.360 242.3	NU -
345.340 242.340 242.440 242.340 242.340 242.340 242.340 242.340 242.340 242.3	80
242.340 242.310 242.440 242.340 242.380 242.380 242.380 242.340 242.379 242.377 242.3	77
242.377 242.377 242.316 242.371 242.377 242.376 242.376 242.376 242.376 242.3	17
242. 16 242. 16 242. 376 242. 376 242. 375 242. 375 242. 376 242. 376 242. 375 242. 3	15
242.375 242.315 242.316 242.316 242.315 242.375 242.375 242.375 242.375 242.3	15
242.375 242.375 242.375 242.375 242.375 242.375 242.375 242.375 242.375 242.375	75
242.375 242.375 242.375 242.375 242.375 242.375 242.375 242.374 242.374 242.3	15
242.375 242.375 242.375 242.375 242.375 242.375 242.375 242.375 242.375 242.375	75
242.374 242.374 242.375 242.374 242.374 242.375 242.374 242.374 242.375 242.3	75
242.574 242.374 242.575 242.374 242.574 242.574 242.375 242.374 242.374 242.5	74
242.574 242.374 242.374 242.374 242.575 242.374 242.574 242.374 242.374 242.3	74
242.5/4 242.3/4 242.3/4 242.3/4 242.3/4 242.3/4 242.5/4 242.3/4 242.3/4 242.3	14
242.314 242.314 242.314 242.314 242.314 242.314 242.314 242.314 242.314 242.3	74
242.374 242.374 242.374 242.374 242.374 242.374 242.374 242.374 242.374 242.374 242.374	74
242.314 242.314 242.314 242.314 242.314 242.315 242.314 242.314 242.314 242.3	74
242.374 242.374 242.374 242.374 242.374 242.374 242.374 242.374 242.374 242.3	74
242.514 242.574 242.574 242.374 242.374 242.374 242.374 242.374 242.374 242.37	74
242.514 242.574 242.575 242.375 242.574 242.374 242.514 242.514 242.514 242.5	13
242.514 242.514 242.314 242.314 242.515 242.514 242.514 242.314 242.374 242.3	14
242.313 242.374 242.373 242.374 242.374 242.374 242.374 242.573 242.374 242.374 242.3	73
242.373 242.374 242.374 242.374 242.374 242.374 242.374 242.373 242.373 242.374 242.3	73
242.575 242.374 242.373 242.374 242.373 242.374 242.374 242.374 242.374 242.3	14
242.574 242.574 242.373 242.374 242.574 242.375 242.374 242.375 242.375 242.375	15
242.314 242.314 242.314 242.313 242.313 242.313 242.313 242.313 242.313 242.313 242.3	75
242.513 242.312 242.312 242.312 242.312 242.312 242.312 242.312 242.312 242.311 242.3	11
242.310 242.310 242.310 242.310 242.310 242.369 242.369 242.364 242.368 242.368 242.3	67
"242.367" 242.366 "242.366" 242.365" 242.364" 242.364 "242.364 " 242.362" 242.362" 242.3	61
242.360 242.359 242.359 242.357 242.356 242.356 242.355 242.354 242.352 242.351 242.3	50-
242.346 242.347 242.346 242.346 242.346 242.342 242.340 242.334 242.337 242.335 242.3	133
242.330^242.329 242.326 242.326 242.320 242.342 314 242 316 242.313 242.313 242.310 242.3	107
242.504 242.300 242.291 242 293 242.290 242.296 242.286 242.282 242.278 242.274 242.2	270
242.265 242.251 242.256 242.251 242.246 242.246 242.236 242.230 242.225 242.3	119
242.212 242.236 242.200 242.194 242.187 242.180 242.175 242.165 242.158 242.1	Sú
242.142 242.134 242.126 242.117 242.108 242.099 242.090 242.080 242.071 242.0	61
242.051 242.040 242.029 242.019 242.007 241.996 241.984 241.972 241.960 241.5	48
241.935 241.922 241.009 241.895 241.681 241.867 241.852 241.838 241.823 241.	107
241.791 241.716 241.759 241.743 241.726 241.709 241.691 241.673 241.655 241.6	36
241.51/ 241.598 241.578 241.559 241.539 241.513 241.49/ 241.476 241.454 241.4	132
241.409 241.54/ 241.354 241.540 241.310 241.292 241.268 241.243 241.218 241.1	91






FIGURE 2 : Etude du coefficient de normalisation en fonction de N .Evolution temporelle .

Molécule DCL , T = 300 K Hypothèses : L = 0.35 Å , ϵ = 0.95 , α = \forall



Usi C

ANNEXE 2

REALISATION DE L'INTERFACE D'UN SPECTROMETRE INFRAROUGE DISPERSIF PE.1330 AVEC UN ORDINATEUR POUR DES ETUDES DE DYNAMIQUE MOLECULAIRE

A.2.1. INTRODUCTION

A.2.2. DESCRIPTION DE L'INTERFACE REALISE

A.2.3. PROGRAMMES DE TRAITEMENT

- * Pour une exploitation de routine
- * Exploitation spécifique : Etude de dynamique moléculaire

A.2.4. EXEMPLE D'APPLICATION : ETUDE DU PROTOXYDE D'AZOTE N₂O DANS L'ISO-OCTANE

- * Spectre expérimental
- * Application du programme M1.F calcul des moments spectraux

A.2.5. INVENTAIRE DES PROGRAMMES

- * Programmes APPLE
- * Programme FORTRAN

A.2.1. Introduction

Comme nous l'avons déjà signalé précédemment, l'obtention d'un spectre sur papier est inadéquat à des études de dynamique moléculaire. En effet, mis à part les éventuels déplacements relevés sur l'échelle des fréquences, c'est le profil d'intensité qui contient l'essentiel des informations dynamiques (Chapitre I). Or celles-ci ne sont pas directement accessibles sur le profil enregistré. Quelle que soit la théorie utilisée, plusieurs transformations mathématiques seront nécessaires pour les révéler en tant que telles (expression en absorbance, application du théorème de Wiener-Khintchine, ...). Bien sûr, nous pouvons numériser le profil manuellement, en relevant cm^{-1} par cm^{-1} le pourcentage de transmission, mais cela constitue un travail fastidieux et toujours imprécis. Nous avons donc décidé de développer un système d'enregistrement informatisé qui nous permettra de disposer d'un spectre numérisé automatiquement, à même de tout traitement mathématique ultérieur. De tels interfaces commerciaux existent mais ils sont onéreux et orientés vers d'autres applications que la nôtre (banques de données, ...). Dans un premier temps, nous allons donc préciser l'interface réalisé entre un spectromètre Perkin Elmer 1330 et l'ordinateur du laboratoire. Puis nous donnerons un exemple d'application à l'étude de la dynamique d'une molécule en solution.

A.2.2. Description de l'interface réalisé

Dans une première étape, nous avons couplé le spectromètre dispersif (Fig. 1) à un microordinateur (Apple II.c) afin d'effectuer la saisie des données.

Le libellé d'interface est sans doute trop présomptueux car nous n'éffectuons en fait, qu'une prise d'information au niveau du spectromètre ; celui-ci n'est en aucune sorte asservi, ni piloté par le microordinateur.

Le montage électronique de la figure 2 permet le déclenchement d'une lecture APPLE à chaque cm⁻¹ ce qui constitue un pas d'échantillonnage largement compatible avec la résolution de l'appareil. Pour disposer du pourcentage de transmission à chaque fréquence, nous avons introduit (Fig. 3) une resistance variable de précision dans la chaîne mécanique d'optoasservissement. Nous avons



FIGURE 1 : Schéma optique du spectrométre Infrarouge.



FIGURE 2 : En Y (cm¹) Solution électronique.



FIGURE 3 : En X (% transmission) Solution mécanique.

proportionnellement au pourcentage de transmission (principe de fonctionnement en double faisceau). Les valeurs de résistance sont alors lues directement par l'APPLE, en utilisation la broche d'entrée "Joy Stick". Le spectre en transmission se trouve donc codé en un fichier de points disponible sur l'APPLE (8 bits - chaque valeur de transmission est comprise entre 0 et 256). Pour gérer l'acquisition de ce fichier ainsi que sa mise en forme, nous avons élaboré quelques programmes BASIC que nous allons présenter succintement.

A.2.3. Programmes de traitement

* Pour une exploitation de routine

Le programme PESPEC gère le fonctionnement de routine, il nous permet d'obtenir des spectres complets de 4000 à 200 cm⁻¹ et de les visualiser, avec une résolution limitée par les capacités graphiques de l'APPLE (Fig. 4). Des sous-programmes permettent d'observer une zone spectrale déterminée et de faire la conversion en absorbance (Fig. 5). Le principal avantage de l'interface est, dans ce cas, de disposer d'un spectre sur un support très commode (disquette) permettant toutes les manipulations ultérieures désirées.

* Exploitation spécifique : étude en dynamique moléculaire

Les études de dynamique moléculaire ne s'intéressent, en général, qu'à une vibration isolée. Nous pouvons donc limiter le domaine d'acquisition, à un intervalle restreint de fréquence autour du maximum de la bande d'absorption. Ainsi, au prix d'un léger aménagement de l'interface précédent, nous pouvons actuellement enregistrer, à partir d'un point quelconque du domaine spectral, le profil d'absorption d'une vibration sur 560 cm⁻¹. La vitesse de défilement des fréquences est choisie plus lente (vitesse de "SCAN" quatre fois plus lente) afin d'augmenter le rapport signal sur bruit et donc la définition du profil. Dans ce cas, nous utilisons un autre programme d'acquisition "SPEC". Les fichiers obtenus peuvent ensuite être conditionnés pour une étude de dynamique moléculaire par le programme dénommé "RATIO". Celui-ci permet de visualiser les spectres enregistrés, d'effectuer les soustractions de ligne de base, de convertir le spectre de transmission en absorbance, enfin d'enregistrer le fichier final obtenu sous une forme adéquate à l'opération de transfert.





FIGURE 5 : Conversion transmission → absorbance
 (région spectrale limitée -film de polystyrène)



En effet, le fichier convenablement dimensionné peut alors, être transférré vers l'ordinateur (MINI 6 -BULL) du laboratoire par le programme TRAN 1. Cette opération nécessite de plus de disposer pour l'APPLE utilisé, d'une carte série de transfert et d'un cable de jonction vers un terminal de l'ordinateur (POOL). Disponible en mémoire, le spectre peut alors être soumis à un traitement numérique afin d'en extraire les données dynamiques recherchées. Dans notre cas, nous avons implanté un programme FORTRAN, M1.F, qui analyse le spectre en terme de moments spectraux (Chapitre I, Théorie de GORDON). Le centre de la bande $\overline{\gamma}_0$, les différents moments pairs M(2), M(4), le temps de corrélation τ_c ainsi que la fonction de corrélation sont calculés (1).

A.2.4. Exemple d'application : Etude du protoxyde d'azote N2O dans l'isooctane

* Spectre expérimental

Le spectre expérimental, enregistré par SPEC sur le PE 1330 interfacé, est corrigé de la ligne de base par RATIO.



RESULTATS CALCULES POUR N₂O DANS L'ISO-OCTANE (Application du modéle M1.F).



* Application du programme M1.F. Calcul des moments spectraux

Le principe du programme M1.F se base sur l'annulation du premier moment M(1) afin de symétriser le spectre et d'en déduire le centre de la bande d'absorption $\overline{\gamma}_0$ (voir Chapitre I - Approximation classique). Le premier moment est calculé, à priori, par l'équation (I-24)

$$M(1) = 2 B1 + K \Delta$$

Elle suppose donc la connaissance de la constante vibrationnelle BI et de la correction pour l'interaction rotation-vibration .

Pour N_2^{O} , on peut trouver les constantes physiques suivantes :

I e 40 x 10 gcm ²	B _e cm ⁻¹	αe cm ⁻¹	T ⁰K
66.46	0.421	0.0068	298

on en tire

B ₀	B ₁	Δ	K(kT)
cm ⁻¹	cm ⁻¹		cm ⁻¹
0.4176	0.4108	-0.01628	207.0695

Le calcul de M(1) conduit à :

$$M(1) = -2,54949 \text{ cm}^{-1}$$

En prenant pour HB, (dans le programme M1.F), cette valeur calculée, nous obtenons :

^ω o	M(2)	M(4)	τ _c
cm ⁻¹	cm ⁻²	*10 ⁻⁶ cm ⁻⁴	ps
2211	145	1.14	0.428

On peut noter que ces valeurs ne sont pas trop éloignées de valeurs calculées antérieurement (2) bien qu'elles ne soient données qu'à titre d'exemple pour l'interfaçage réalisé.



BIBLIOGRAPHIE

- (1) D. RICHON, Thèse de Ph.D Chimie, Université Mc Gill Montréal, Québec (1977).
- M. AUBIN, D. LECLERC, G. TURRELL, Canadian J. of Spectroscopy, <u>24</u>, 3 (1979)

A.2.5. INVENTAIRE DES PROGRAMMES

* Programmes APPLE

PESPEC SPEC RATIO

TRAN1

* Programme FORTRAN

M 1 .F

Programme PESPEC : acquisition de spectres de routine (4000-200 cm⁻¹)

PESPEC

1 HIMEM: 34500 2 CALL - 936 30 = 04 B = 05A = 16 PRINT "BLOCK SAMPLE BEAM AND V ERIFY 0% TRANS- MISSION." 8 PRINT "" 10 PRINT WITH BEAM BLOCKED, PUS H 'SCAN'." 14 FOR K = 1 TO 20 16 Y = PEEK (-16287)18 IF Y > 127 GOTO 24 20 A = 022 GOTO 16 24 IF A = 1 GOTO 16 25 Q = Q + PDL (0)27 IF FDL (0) = 255 THEN 8000 28 A = 129 NEXT K 30 IF B = 1 GOTO 57 31 Q\$ = STK\$ (Q) 32 QR\$ = RIGHT\$ (Q\$,2) 33 QR = VAL (QR\$) 34 QL = (0 - 0 R) / 10036 POKE 34501,QL 37 POKE 34503,0R 38 CALL - 936 39 B = 140 PB = 0 / 2041 FRINT "" 42 PRINT "PUSH SCAN AND UNBLOCK SAMPLE BEAM." 43 PRINT "": PRINT "" 44 PRINT "(TO CONTINUE, HIT ANY KEY.)" 45 GET A\$; IF A\$ = "" THEN 45 48 CALL - 936 QU TRANS MUGUET 1998 TAMPANJAT ON." 52 PRINT "" PRINT "WHEN THE ADJUSTMENT HA 54 S BEEN MADE, PUSH 'SCAN 2 11 55 0 = 056 GOTO 14 57 Q\$ = STR\$ (Q) 58 QR\$ = RIGHY\$ (Q\$,2) 59 QR = VAL (QR\$) $60 \text{ } \Omega \text{L} = (\Omega - \Omega \text{R}) / 100$ 61 POKE 34502, QL 62 POKE 34504,0R 63 CALL - 935 64 PRINT "PUSH 'SCAN' TO STOP AN D RETURN INSTRU- MENT TO 40 00 CM-1.": FRINT "" 65 FRINT "PUT YOUR SAMPLE IN FLA CE.": PRINT "" 66 PRINT "(TO CONTINUE, HIT ANY KEY.)": PRINT "" 67 PT = 0 / 20 70 PRINT "THEN PUSH 'SCAN' TO RU N YOUR SPECTRUM." 72 GET A*: IF A* = "" THEN 72 88 D\$ = CHR\$ (4) 90 A = 1

```
95 CALL - 936
110 HGR
120 GOSUB 1500
250 FOR I = 1 TO 3783
260 X = FEEK ( - 16287)
270 IF X > 127 GOTO 300
280 A = 0
290 GOTO 260
300 IF A = 1 GOTO 260
310 P = PDL (0)
311 POKE (38400 - I),P
320 S = 100 * (P - PT) / (PB - PT
     )
325 S = 60 + INT (S)
326 IF I > 2000 GOTO 339
330 J = 1 + (I - 1) / 20
331 GOTO 340
339 J = 101 + (I - 2001) / 10
340 IF J > INT (J) 60TO 450
400 HPLOT J - 1,60 TO J - 1,5
450 A = 1
530 NEXT I
535 D = 3791
539 PRINT "TO CONTINUE, HIT ANY
      KEY."
540 GET A$: IF A$ = "" THEN 540
550 CALL - 936
560 POKE - 16303,0
      PRINT "WOULD YOU LIKE TO REC
570
      ORD THE ENTIRE
                            SPECTRUM
      ON DISKETTE?"
575 PRINT "": PRINT "Y(ES) OR N(
      0)?"
580 PRINT ""
590 INPUT A≸

      350
      INFOT A$

      600
      IF A$
      "Y" THEN GOTO 7000

      605
      IF A$
      > "N" GOTO 2550

      1000
      CALL
      - 936

      1005
      POKE
      - 16303,0

       VTAB 1
1007
1010 PRINT "WOULD YOU LIKE TO DI
      SPLAY A SMALLER
                            SPECTRAL
       REGION?"
1015 PRINT "": PRINT "'Y' OR 'N'
1020 INPUT A≆
1030 IF A# = "N" THEN 60TO 5000
1032 IF A$ < > "Y" GOTO 2560
1035 PRINT ""
1040 PRINT "PLEASE TYPE THE VALU
     E OF THE CENTER FREQUENC
     Y IN WAVENUMBERS."
1045 PRINT ""
1047 - CLEAR
1050 INPUT MID
1050 IF MID > 4000 THEN GOTO 40
    - 60
1070 IF M1D < 200 THEN GOTO 400
    Ŏ
1075 FRINT ""
1080 FRINT "FLEASE TYPE THE VALU
     E OF THE 'PAS' IN WAVENUMB
     ERS,"
1085 PRINT ""
1090 INPUT PAS
1099 IF PAS < 0 THEN 6010 3000
1100 IF PAS < > INT (PAS) THEN
       60T0 3000
                               .
```

Programme PESPEC (suite, 1)

IF (MID + 139 * PAS) > 4000 1101 GOTO 2500 IF (MID - 139 * PAS) < 200 6010 1102 2500 CALL - 936 1110 1120 HI = MID + 100 * PAS 1130 LO = MID - 100 * PAS 1140 GOSUB 2000 1150 VTAB 21 1170 PRINT ." "HI" MID" "LC 1182 QL = PEEK (34501) 1184 OR = PEEK (34503) 1196 PB = (QL + 100 + QR) / 201188 RL = PEEK (34502) 1190 RR = PEEK (34504) 1192 PT = (RL * 100 + RR) / 20 1200 FOR M = 0 TO 279 1205 G = 34399 + MID + (139 - M) * PAS 1210 N = PEEK (G) 1220 N = 160 * (N - PT) / (PB - P T) 1230 HPLOT M, N 1240 NEXT M 1245 D = 2801250 VTAB 22 1250 PRINT "TO CONTINUE, HIT ANY KEY." 1270 GET A: IF A: = "" THEN 127 0 1300 CALL - 936 1310 POKE - 14303.0 1315 PRINT "" 1320 FRINT "WOULD YOU LIKE TO RE FLOT THIS SPECTRUM IN ABSOR BANCE?" 1322 PRINT "" 1325 PRINT "'Y' OR 'N'?" 1330 PRINT " " 1340 INPUT B≢ 1350 IF B\$ = "N" THEN GOTO 6000 1355 IF B\$ < > "Y" GOTO 2570 1350 GOSUB 2000 1370 VTAB 21 1380 PRINT " "HI" MLQ" "LO 1400 FOR M = 0 TO 279 1402 G = 34399 + MID + (139 - M) * PAS 1403 N = PEEK (G) 1404 N = 160 * (N - PT) / WB - P T) 1405 IF N > 158.35 THEN N = 158. 35 1410 N = (160 - N) / 1601420 N = -(80 / 2.303) * LOG (14) 1430 N = 150 - N1435 HPLOT M,N 1436 NEXT H 1437 VTAB 22 1438 PRINT "TO CONTINUE, HIT ANY KEY."

1439 GET AF: IF AF = "" THEN 143 1443 CALL - 936: PONE - 16303. -Ô 1444 PRINT "WOULD YOU LIKE TO RE CORD THIS FORTION OF YOUR SPECTRUM ON DISKETTE?" 1445 PRINT "": PRINE "'Y' OR 'N' 1445 PRINT "" 1448 INPUT C\$ IF C\$ = "Y" THEN 7000 1450 IF C\$ < > "N" GOTO 2580 1452 CALL - 936 1455 1457 VTAB 1 PRINT "WOULD YOU LIKE TO DT 1430 SPLAY ANOTHER SPECTRAL REGION? 'Y' OR 'N'?" 1470 INPUT A\$: IF A\$ = "N" THEN 6000 1480 IF A\$ < > "Y" GGTO 1499 1485 CALL - 936: POKE - 16303. Ō 1490 6070 1040 PRINT "": PRINT "ANSWER 'Y' 1499 OR 'N'.": GOTO 1455 1500 HGR 1510 HPLOT 0,60 TO 279,60 TO 279 ,159 1520 HPLOT 0,60 TO 0,159 TO 279, 159 1530 HPLOT 100,155 TO 100,158 1540 HPLOT 200,155 TO 200,158 1550 HPLOT 50,157 TO 50,168 1560 HPLOT 150,157 TO 150,158 1570 HPLOT 250,157 TO 250,153 1580 HFLOT 1,110 TO 3,110 1600 VTAB 21 1610 PRINT "4000 2000 CM-1" 1000 1620 RETURN 2000 HGR 2010 HFLOT 0.0 TO 279.0 TO 279.1 59 2020 HPLOT 0,0 TO 0,159 TO 279.1 59 2030 HPLOT 40,155 TO 40,158 2040 HPLOT 140,155 TO 140,158 2050 HFLOT 240,155 TO 240,158 2060 HPLOT 90,157 TO 90,158 HPLOT 190,157 TO 190,158 2070 HPLOT 0,80 TO 3,80 2075 2080 RETURN CALL - 936 DELIT "THE DECIDE THAT YOU 2500 eser e a HAVE REDUESTED FALLSOUTSIDE THE RANGE OF THE SPECTROMETE R.": PRINT "" 2502 6010 1040 PRINT "": FRINT "ANSWER 'Y' 2550 GR 'N'.": GOTO 570 PRINT "": PRINT "ANSWER 'Y' 2560 GR 'N'.": GOTO 1010 PRINE "": FRIN: "ANSWER 'Y' OR 'N'.": GOTO 1315 2570 2580 PRINT "": PRINT "ANSWER 'Y' OF 'N'.": 60TO 1444 3000 CALL - 936 3001 FRINT "THE VARIABLE 'PAS' M UST BE A POSITIVE INTEGER.

Programme PESPEC (suite 2)

3005 GOTO 1075 4000 CALL - 936 * 4001 PRINT "THE CENTER FREQUENCY THAT YOU HAVE CHOSEN I S OUT OF THE RANGE OF THE SPECTROMETER.": PRINT "" 4002 GOTO 1040 5000 EN0 6000 PRINT "" 6005 PRINT "DO YOU WISH TO REPLO T THE ENTIRE SPECTRUM ? 'Y' OR 'N'?" 6010 INPUT A\$: IF A\$ = "Y" THEN 6030 5020 END-6030 CALL - 936 6040 GOSUB 1500 6045 QL = PEEK (34501) 6047 OR = PEEK (34503) 6050 PB = (QL * 100 + QR) / 20 6053 RL = PEEK (34502) 6055 RR = PEEK (34504) 6060 PT = (RL + 100 + RR) / 206070 FOR J = 1 TO 279 6072 IF J > 101 THEN 6078 6075 I = 1 + (J - 1) * 206076 GOTO 6080 $6078 \ 1 = 10 \star (J - 1) + 1001$ 6080 P = PEEK (38400 - I) 6090 S = 100 * (P - PT) / (PB - P)T) 6100 S = 60 + INT (S)6160 HPLOT J - 1,60 TO J - 1,5 6170 NEXT 6175 D = 3791 6180 GOTO 539 7000 CALL - 936 7010 PRINT "PLEASE TYPE THE FOLL OWING INFORMATION. ": PRINT " 7020 PRINT " (NOTE THAT THE NAME OF THE 'FICHIER' MUST NOT CONTAIN MORE THAN 25 CHARAC - TERS; IT MUST START WITH A LETTER AND NOT INCLUDE ANY COMMAS.)" 7030 PRINT "": PRINT "" 7040 INPUT "NAME OF OPERATOR: :N\$ 7045 FRINT "" 7050 INPUT "DATE: ; M\$ 7055 PRINT "" 7050 INPUT "NAME OF 'FICHIER' (A TICHTICHLARY PREVIOUS 'FICHIER' HAVING THE SAME NAME WILL BE ERASED.): 7 7 7

	";Z\$
7070	D = CHR \$ (4)
7090	PRINT D\$;"OPEN "Z\$""
7090	PRINT D\$;"DELETE "Z\$""
7190	PRINT D\$;"OPEN "Z\$",L200"
7110	FRINT D\$; "WRITE "Z\$", R1"
7120	FRINT NS: FRINT MS: FRINT Z
	¢ ·

7130 PRINT PB: PRINT PI: PRINT D : PRINT PAS: PRINT MID 7140 PRINT D\$;"CLOSE "2\$"" 7150 CALL - 936 7160 VTAB 10 7170 PRINT "YOUR SPECTRUM IS NOW BEING RECORDED ON DISKETTE . PLEASE BE PATIENT!" 7175 PRINT "": PRINT "(IT REQUIR ES 7 MINUTES AND 15 SECONDS TORECORD THE 3791 DATA POINT S OF AN ENTIRESPECTRUM.)" 7180 IF D = 3791 THEN F\$ = "PE" 7190 IF D = 280 THEN F\$ = "ZOOM" 7210 PRINT D\$;"OPEN "Z\$"/"F\$"" 7220 FRINT D\$;"DELETE "Z\$"/"F\$"" 7230 PRINT D\$;"OPEN "Z\$"/"F\$",L3 7240 FOR I = 1 TO D 7250 IF D = 280 THEN 7270 7250 G = FEEK (38400 - I): COTO 7280 7270 G = 34399 + MID + (139 - 1) *PAS 7275 G = PEEK (G) 7280 PRINT D\$; "WRITE"Z\$"/"F\$", R" ;1 7285 PRINT G 7290 NEXT I 7295 FRINT D\$;"CLOSE "Z\$"/"F\$"" 7300 IF D = 3791 THEN 1000 7310 GOTD 1455 8000 CALL - 935 8001 VTAB 10 8002 PRINT "THE POTENTIGMETER IN THE SPECTROMETER IS NOT S

ET CORRECTLY. ASK FOR HELP! ": END

SFEC

2 CALL - 936 30 = 04 B = 0:A = 15 PRINT "TO INITILIZE SPECTROMET ER:": PRINT "" 6 PRINT "BLOCK SAMPLE BEAM AND V ERIFY 0% TRANS- MISSION." 8 PRINT "" 10 PRINT "WITH BEAM BLOCKED, PUS "H 'SCAN'." 14 FOR K = 1 TO 20 16 Y = PEEK (- 16287) $18 \quad \text{IF} \ \text{Y} > 127 \ \text{GOTO} \ 24$ 20 A = 022 GOTO 15 24 IF A = 1 GOTO 16 26 Q = Q + PDL (0)27 IF PDL (0) = 255 THEN 8000 28 A = 1 29 NEXT K 30 IF B = 1 GOTO 57 31 Q\$ = STR\$ (Q) 32 QR\$ = RIGHT\$ (Q\$,2) 33 QR = VAL (QR\$). $34 \ QL = (Q - QR) / 100$ 36 POKE 34501,0L 37 POKE 34503,QR 38 CALL - 936 39 B = 1 40'PB = Q / 2041 PRINT "" 42 PRINT "PUSH SCAN AND UNBLOCK SAMPLE BEAM." 43 PRINT "": PRINT "" 44 PRINT "(TO CONTINUE, HIT ANY KEY.)" 45 GOSUB 9000 46 GET A\$: IF A\$ = "" THEN 46 48 CALL - 936 50 PRINT "ADJUST 100% TRANSMISSI ON." 52 PRINT "" 54 PRINT "WHEN THE ADJUSTMENT HA PUSH 'SCAN S BEEN MADE, * * **55 Q = 0** 56 GOTO 14 57 Q\$ = STR\$ (Q) $58 \ 0R = RIGHT (0 , 2)$ 59 QR = VAL (QR\$) 60 QL = (Q - QR) / 10061 POKE 34502,QL 62 POKE 34504, OR 63 CALL - 936:PT = Q / 20: GOSUB 9000 64 PRINT "PUSH 'SCAN' TO STOP.": PRINT "" 55 FRINT "FUT YOUR SAMPLE IN PLA CE.": PRINT "" 66 PRINT "(TO CONTINUE, HIT ANY KEY.)": PRINT "" 67 GET A\$: IF A\$ = "" THEN 67

68 CALL - 936: FRINT "SET INSTR UMENT AT STARTING FREQUENCY. ": PRINT "" PRINT "TYPE THE VALUE OF THE 69 STARTING FREQUENCY. ": PRINT "" 70. INPUT SF: PRINT "" 71 FRINT "DON'T FORGET TO PUSH " X4' SCAN TIME!": PRINT "" 80 PRINT "TO CONTINUE, HIT ANY K EY. THEN PUSH 'SCAN' TO RUN THE SPECTRUM. " 82 GET AS: IF AS = "" THEN 82 88 D = CHR (4)90 A = 195 CALL - 936 99 HI = SF - 80 100 MID = SF - 280101 LO = SF - 480110 HGR 120 GOSUB 2000 125 VTAB 21 130 PRINT " "HI" "M ID" "LO 132 VTAB 22 134 FRINT "PUSH 'SCAN' TO RUN TH E SPECTRUM." 136 X = PEEK (- 16286) 138 IF X < = 127 THEN 136 139 VTAB 22: PRINT " 140 FOR I = 1 TO 1200 150 NEXT I 250 FOR I = 1 TO 560 310 P = PDL (0)311 POKE (36500 - I),P 320 S = 160 * (P - PT) / (PB - PT) 330 J = 1 + (I - 1) / 2340 IF J > INT (J) GOTO 530 400 HPLOT J - 1,0 TO J - 1,5 420 VTAB 23 425 F = SF - 2 \star (J - 1) 430 PRINT F 460 FOR L = 1 TO 490 500 NEXT L 530 NEXT 1 531 VTAB 22 532 E = - 16336 533 FOR J = 1 TO 4 534 FOR I = 1 TO 100: X = PEEK (E): NEXT I 535 FOR L = 1 TO 100 536 NEXT L 537 NEXT J 539 PRINT "FUSH SCAN! , (HIT ANY KEY.)" 540 GET AS: IF AS = "" THEN 540 **550 CALL - 936 560 POKE - 16303,0** 570 PRINT "WOULD YOU LIKE TO REC ORD THIS SPECTRUM ON DISKET TE?": PRINT "" 575 PRINT "Y(ES) OR N(0)?": PRINT

575 PRINT "Y(ES) OR N(O)?": PRINT ""

Programme SPEC (suite 1)

```
590 ENPUT A#
500 11" A$ = "Y" THEN 7000
505 1F A$ < > "N" THEN 2550
1315 PRINT ""
1320 PRINT "NOULD YOU LIKE TO RE
     FLOT THIS SPECTRUM IN ABSOR
     BANCE?"
1322 PRINT ""
1325 PRINT "'Y" OR 'N'?"
1330 PRINT ""
1340 INPUT BF
1350 IF B$ = "N" THEN 7310
1355 IF B$ < > "Y" GOTO 2570
1360 GOSUB 2000
1370 VTAB 21
1380 FRINT "
                  "H·I "
                                 ۹M
                  "LO
     ID"
1400 FOR M = 1 TO 550
1402 G = 36500 - M
1403 N = PEEK (G)
1404 N = 160 * (N \pm PT) / (PB - P
     T)
1405 IF N > 158.35 THEN N = 158.
     35
1410 N = (150 - N) / 150
1420 N = - (80 / 2.303) * LOG (
    N)
1430 N = 160 - N
1432 J = 1 + (M - 1) / 2
1434 IF J > INT (J) GOTO 1436
 1435 HPLOT J - 1,0 TO J - 1,N
 1436 NEXT_M
 1437 VTAB 22
 1438 PRINT "TO CONTINUE, HIT ANY
       KEY."
 1439 GET AS: IF AS = "" THEN 143
 1443 TEXT : CALL - 936
 1444 PRINT "WOULD YOU LIKE TO RE
      CORD THIS SPECTRUM ON DISKE
      TTE?"
 1445 PRINT "": PRINT "'Y' OR 'N'
      ?"
 1446 PRINT ""
 1448 INPUT C$
 1450 IF C$ = "Y" THEN 7000
 1452 IF C$ < > "N" 60T0 2580
 1455 GOTO 7300
2000 HGR
 2010 HFLOT 0,0 TO 279,0 TO 279,1
     59
 2020 HPLOT 0,0 TU 0,159 TO 279,1
      59
 2030 HPLOT 40,155 TO 40,158
 2040 HPLOT 140,155 TO 140,158
2050 HPLOT 240,155 TO 240,158
 2050 HPLOT 90,157 TO 90,158
  2070 HPLOT 190,157 TO 190,158
  2075 HPLOT 0,80 TO 3,80
  2080 RETURN
  2550 PRINT "": PRINT "ANSWER 'Y'
        08 'N'.": GOTO 570
  2570 FRINT "": FRINT "ANSWER 'Y'
        OR 'N'.": GOTO 1315
  2580 PRINT "": PRINT "ANSWER 'Y'
        CR 'N'.": GOTO 1444
```

7000 CALL - 935 7002 PRINT "DON'T FORCET TO INSE RT YOUR DISKETTE "DATA"." : FRINT "" 7010 PRINE "FLEASE TYPE THE FOLL OWING INFROMATION. ": PRINT " 7020 PRINT "INDIE THAT THE HAME OF THE 'FICHIER' NUST NOT CONTAIN MORE THAN 25 CHARAC - TERS; IT MUST START WITH A LETTER AND NOT INCLUDE ANY COMMAS,) " 7030 PRINT ""; FRINT "" 7040 INPUT "NAME OF OPERATOR: "**;**N\$ 7045 PRINT ** 7050 INPUT "DATE: " (M# 7055 PRINT "" 7060 INPUT "NAME OF 'FICHIER' (A TTENTION: ANY PREVIOUS 'FICHIER' HAVING THE SAME NAME WILL BE FRASED.):"; Z\$ 7070 D\$ = ChR\$ (4) 7080 PRINT DA: "OPEN "Z#"" 7090 PRINT D\$; "DELETE "Z\$"" 7100 PRINT D\$; "OPEN"2\$"" 7110 PRINT D\$;"WRITE"Z\$"" 7120 PRINT N#: PRINT M#: PRINT Z \$ 7130 PRINT PE: PRINT PT: PRINT S F 7140 PRINT D#; "CLOSE "Z#"" 7150 CALL - 936 7160 VTAB 10 7170 PRINT "YOUR SPECTRUM IS NOW BEING RECORDED ON DISKETTE . PLEASE BE PATIENT!" 7180 F\$ = "SPEC" 7210 PRINT D#; "OPEN "Z#"/"F#"" 7220 PRINT D\$; "DELETE "Z\$"/"F\$"" 7230 PRINT D\$;"OPEN"2\$"/"F\$"" 7240 FOR 1 = 1 TO 560 7260 G = PEEK (36500 - 1)7280 PRINT D\$; "WRITE "Z\$"/"F\$"" 7285 PRINT G 7290 NEXT I 7295 PRINT D\$;"CLUSE "Z\$"/"F\$"" 7300 CALL - 936 7310 PRINT "": PRINT "DO YOU WIS H TO RUN ANOTHER SPECTRUM?": PRINT "" 7320 PRINT "'Y' OR 'N'? (THE RES PONSE 'N' WILL TERMINAT E THE PROGRAM.) " 7325 PRINT "" 7330 INPUT A\$ 7340 IF A\$ = "Y" THEN 7370 7350 IF A\$ < > "N" THEN 7310 7360 END 7370 PRINT "DO YOU WISH TO RE-IN ITILIZE THE SPECTRO-METER? ' Y' OR 'N'?": FRINT ""

Programme SPEC (suite 2)

7380 INFUT A\$ 7380 INPUT A\$ 7390 IF A\$ = "Y" THEN 2 7400 IF A\$ < > "N" THEN 7370 7410 CALL - 936 7420 Θ L = PEEK (34501) 7430 Θ R = PEEK (34503) 7430 Θ R = PEEK (34503) 7440 PB = (QL * 100 + QR) / 20 7450 RL = PEEK (34502) 7460 RR = PEEK (34504) 7470 PT = (RL * 100 + RR) / 20 7480 - GOTO, 65 8000 CALL - 936 8001 VTAB 10 8002 PRINT "THE POTENTIOMETER IN THE SPECTROMETER IS NOT S ET CORRECTLY. ASK FOR HELP! ": END 9000 E = - 16336 9005 FOR J = 1 TO 2 9010 FOR I = 1 TO 100:X = PEEK (E): NEXT I 9015 FOR L = 1 TO 100 9020 NEXT L 9025 NEXT J 9030 RETURN

.#

Programme de Traitement APPLE des données calculées par SPEC : RATIO

notons que dans cette version , la taille du programme limite les qualités graphiques des visualisations (APPLE 32 K)

RATIO

5 CALL - 935 7 DIM N(560) 10 D = CHR(4) 20 PRINT "PLEASE TYPE THE NAME O F YOUR 'FICHIER'." 25 PRINT "" 30 INPUT Z\$ 40 PRINT D\$; "OPEN" Z\$"" 50 PRINT D\$; "READ"Z\$"" 60 INPUT N\$,M\$,Z\$70 INPUT PB,PT,SF 80 PRINT D\$;"CLOSE "Z\$"" 90 CALL - 936: FRINT "" 100 PRINT "THIS FICHIER WAS RECO RDED "M\$" RY " N\$″." 101 FF = SF - 559 102 PRINT "" 104 FRINT "THE SPECTRAL RANGE WA S "SF" TO "FF"CM-1." 105 FRINT "": PRINT "TO PLOT SPE CTRUM, HIT ANY KEY." 107 GET A\$: IF A\$ = "" THEN 107 1120 HI = SF - 30 1125 MID = SF - 280 1130 L0 = SF - 4801140 GDSUB 2000 1160 VTAB 21 1170 PRINT " "HI" MID" ."LO 1172 F\$ = "SPEC" $1174 \ G^{=} = Z^{=} + "/" + F^{=}$ 1180 FRINT D\$;"OPEN"G\$"" 1200 FOR J = 1 TO 560 1210 PRINT D\$; "READ"G\$"" 1215 INPUT N(J) 1220 N(J) = (PB - N(J)) / (PB - P)T) 1222 S = 160 * (1 - N(J))1225 M = 1 + (J - 1) / 21227 IF M > INT (M) THEN 1240 1230 HPLOT M - 1,0 TO M - 1,5 1240 NEXT J 1245 PRINT D\$;"CLOSE "G\$"" 1250 VTAB 22 1260 PRINT "TO CONTINUE, HIT ANY KEY." 1270 GET A\$: IF A\$ = "" THEN 127 0 1280 CALL - 936: POKE - 16303, - 0 1290 PRINT "" 1300 PRINT "DO YOU WISH TO CORRE CT THE BASELINE?": PRINT "" 1315 PRINT "'Y' OR 'N'?" 1320 PRINT "": INPUT B\$ 1330 IF B\$ = "N" THEN 1819 1335 IF B\$ < > "Y" THEN 2570 1340 PRINT "" 1350 PRINT "PLEASE TYPE THE NAME OF YOUR REFERENCE SPECTRUM

1355 PRINT "* 1360 INPUT ZZ\$ 1370 PRINT D\$; "OPEN"ZZ\$"" 1380 PRINT D\$; "READ"ZZ\$"" 1390 INPUT NN\$, MM\$, ZZ\$ 1400 INPUT PC, PU, SG 1410 PRINT D\$; "CLOSE" ZZ\$"" 1420 CALL - 936: PRINT "" 1430 PRINT "THIS REFERENCE FICHI ER WAS RECORDED "MM\$" BY "NN\$"." 1440 IF SG < > SF THEN 7000 1445 PRINT "" 1450 PRINT "TO PLOT THE BASELINE -CORRECTED SPECTUM, HIT ANY KEY." 1455 X = FRE (0)1460 GET AS: IF AS = "" THEN 146 0 1465 GOSUB 2000 1470 GG\$ = ZZ\$ + "/" + F\$ 1480 FRINT D\$; "OPEN "GG\$"" 1485 FOR J = 1 TO 560 1490 PRINT D\$;"READ"GG\$"" 1510 INPUT NM 1511 IF N(J) < 0 THEN N(J) = 11520 N(J) = N(J) * (PC - PU) / (PC - NN) 1521 IF N(J) > 1 THEN N(J) = 1 1522 S = 160 * (1 - N(J))1525 M = 1 + (J - 1) / 21327 IF M > INT (M) THEN 1530 1527 HPLOT M - 1,0 TO M - 1,3 1530 NEXT J 1540 FRINT DS:"CLOSE"GG#"" 1550 VTAB 22 1560 FRINT "TO CONTINUE, HIT ANY KEY." 1570 GET 0\$; IF A\$ = "" THEN 157 - C 1530 CALL - 936: POKE - 16303. 0 1590 PRINT "" 1819 PRINT ** 1829 FRINT "WOULD YOU LIKE TO RE FLOT THIS SPECTRUM IN ABEOR BANCET" 1822 FRIMT "" 1925 FRINT "177 OF 7N"?" 1830 PRINT "" 1840 INPUT P\$ 1850 IF B# = "N" THEN 6020 1855 IF 8\$ < > "Y" THEN 2570 1860 GOSUB 2000 1870 - VEAB 21 1871 FRINT " "HI" "M [D" "L0 1873 FOR J = 1 TO 560 1875 IF N(3) < = 0 THEN N(J) = 1876 [IF N(J) > 1 [HEN N(J) = 1 1832 N(J) = - LOG (N(J)) / 2.30

Programme RATIO (suite)

```
1985 M = 1 + (J - 1) 7 2
1986 IF M - INT (M) THEN 1935
1920 8 = 30 + 6433
1925 IF S > 158.35 NHER S = 158.
   33
1930 5 = 169 - 6
1902 HOLUT M - 1.150 TO M - 1.5
1935 N(J = INT (N(J) * 1000)
1935 REM UN FACTEUR 1000 *
             UN FACTEUR 1000 * L
     ECHELLE D ARSORBANCE
1937 NEXE J
1740 PRINT TO CONTINUE, HIT ANY
                 KEY."
1941 GEL GET IF AT = "" THEN 194
     1
1942 1EX1
1945 CALL - 936
1945 PRINT "NO YOU WISH TO CREAT
     E A FICHIER FOR THE MINIA?":
     FRINT ""
1959 PRINT "Y' OR 'N'?": PRINT
     .....
1960 PRIMT " (THE RESPONSE 'N' WI
    LL TERMINATE THE PROGRAM.
     ) "
1965 FRINT "": INFUT BE
1970 IF B$ = "Y" THEN 8000
1975 IF B$ = "N" THEN END
1980 CALL - 936
1985 PRINT "ANSWER 'Y' OR 'N'.":
      PRINT ""
1990 GOTO 1943
1999 PRINT ""
2000 HGR
2010 HELOT 0,0 TO 279,0 TO 279,1
     59
2020 HFLOT 0,0 TO 0,159 TO 279,1
    59
2030 HPLOT 40,155 TO 40,158
2040 HFLOT 140,155 TO 140,158
2050 HPLOT 240,155 TO 240,158
2060 HPLDT 90,157 TO 90,158
2070 HPLOT 190,157 TO 190,158
2075 HPLOT 0,80 TO 3,80
2080 RETURN
2570 PRINT "": PRINT "ANSWER 'Y'
      OR 'N'.": 60TO 1820
2670
      FRINT "": FRINT "ANSWER 'Y'
      OR 'N'.":60T01300
6020 END
7000 FRINT "": PRINT "ATTENTION!
      THE FREQUENCY SCALE OF THIS
       REFERENCE IS NOT COMPATIBL
     E WITH YOUR
                  SPECTRUM. "
7010 GOTO 1300
8000 CALL - 936
8005 \text{ PT} = 0:\text{PB} = 1
8010 X = FRE (0)
8020 INFUT "NAME OF OPERATOR:
    ";N$
8030 PRINT "": INPUT "DATE:
               ":M$
```

9035 PRINT "": INFUT "NAME OF FU CHIER: ";Z\$ 8036 PRINT D\$;"OPEN"Z\$"" 8037 PRINT D\$; "WRITE"Z\$"" 8038 FRINT NS: PRINT MS: PRINT Z \$ 8039 FRINT FB: PRINT FT: PRINT G F 8040 PRINT D\$;"CLOSE"Z\$"" 8042 VTAB 10: PPINT "YOUR SPECTR UM IS NOW BEING RECORDED ON DISKETTE, PLEASE BE PATIEN TENE 8045 F\$ = "SPEC" 8050 FRINT D#;"0PEN"Z#"/"F#"" 8060 FOR I = 1 70 560 8070 PRINT D#; "WRITE" Z#"/"F#"" 8080 FRINT N(I) 8090 NEXT 8100 FRINT D\$;"CLOSE"Z\$"/"F\$"" 8110 END

Programme de Transfert APPLE pour des spectres infrarouges

1RAN1

```
10 H0//E
20 PRINT "TRANSFERT DE SPECTRE A
    PPLE II VERS MINI6"
30 FRINT : PRINT
40 PRINT "PARAMETRE MINI6"
50 PRINI "-----"
60 PRIME
TO INPUT "WHITERO DE COMPTE :";
     43
80 INFUT "NOM OU FICHIER
                             :";
    Fi⊈
70 F≢ = " UTIL01>USERS>"
100 D = CHEE (4)
110 PB = P8 + A$ + ">" + B$
120 FOR 1 = 1 TO LEN (P$)
1.30 IF MID$ (P$,1,1) = " " GOTO
     160
140 NEXT I
150 GOTO 200
160 HOME : PRINE : PRINT : PRINT
170 PRINT "ERREUF DANS LE NOM DU
      ETCHIER"
 180 INVERSE : PEINT P$: NORMAL
 190 STOP
 200 FRIME
 210 PRINT "FARAMETRE APPLE2"
220 FRINT "-----"
 200 PRINT
240 INFUT "NON DU FICHIER
                              : "
     (NAM)
 250 HOME : FRINT "LECTURE"
 280 DIM R#(6)
 770 FRINI D$;"@PEN ";NAM$;",D2"
 280 PRINT D$;"READ ";NAM$
 290 FUR F = 1 TO 6: INPUT R#(F):
      NEXT T
 291 N$ = NAM$ + "/SPEC"
292 FRINT D$;"OPEN ";N$;",D2"
293 FRINT D$;"HEAD ";N$
300 \text{ N1} = 566: \text{N2} = 557
 3(0 DIM A$(NI), A%(N2)
 320 FOR 1 = 0 TO N2: INPUT A%(I)
      : NEXT I
SOU PRINT DS; "LEUSE "; NAMS
333 FRINT D$; "CLOSE ";N$
340 \cdot A = (1) = P = ""
350 FOR I = 1 TO 80:P$ = P$ + "
     ": NEXT I
355 FOR I = 1 TO 6:A$(I + 1) = R
    $(I): NEXT I
550 HOME : FRINT "FORMATTAGE": PRINT
```

570 N3 = 8 730 FOR I = 0 TO (N2) STEP 10 740 A\$(N3) = "" 750 FOR J = 0 TO 9 760 L = I + J762 C\$ = STR\$ (A%(L) + 10000) 763 E\$ = RIGHT\$ (C\$,4) + ". 770 IF L > N1 GOTO 780 · 775 L = N1 - 1 $780 \ A$(N3) = A$(N3) + E$$ 790 NEXT J 800 N3 = N3 + 1810 NEXT I 815 ZZ = N3 820 A\$(ZZ) = "!F" 830 HOME : PRINT "CONNEXION" 840 POKE 49312,3; POKE 49312,1 850 K = 0 860 POKE 49313,76 870 C = 0880 IF C > 10 GOTO 860 890 C = C + 1:B = PEEK (49312) 900 IF B = INT (B / 2) * 2 GOTO 880 910 Z = PEEK (49313) 920 IF Z = 20 GOTO 1130 930 IF Z < > 19 G010 880 940 POKE 49313,83: POKE 49313,13 950 B = PEEK (49312) 960 IF B = INT (B / 2) * 2 GOTO 950 970 1F PEEK (49313) = 20 GOTO 1 130 980 IF PEER (49313) < > 19 GOTO 950 990 FOR 1 = 1 TO N3 1000 K = K + 1 1010 FOR J = 1 TO LEN (A\$(I)) 1020 POKE 49313, ASC (MID\$ (A\$(I),J,1)) 1030 NEXT J 1040 POKE 49313,13 1050 B = PEEK (49312) 1060 IF B = INT (B / 2) * 2 GOTO 1050 1070 Z = PEEK (49313) 1080 IF Z = 20 GOTO 1130 1090 IF Z < > 19 GUTO 1050 1100 NEXT I 1110 PRINT "NOMBRE DE BLOCS ";K -2 1120 GOTO 1140 1130 PRINT "ERREUR" 1140 END

Ľ PROGRAMME FORTRAN : M 1

F034AT(']',4IX,'THE'VALUE JF MU DRIGIN IS EXACTLY MUH',T6) Musics-1)+delta Prive 49,40 PRINT 602, 42.M2C F034at (25x,'200 MJ4ENT#',E10.3,2x,'C4-2 03', +E10.3,2x,'840. PER SQUARE PICOSECOND',/) Pq[vT 603, 44, Mac 503 F0941 (251, 141H 404ENT=1, 210, 3, 2X, 1CH-4 0R', +E10-3,2X, 16RD-PER. PLCOSECOMD 41H'./) CALL LOURDE [NH.Y.NP.1.4.50.121.1.IEAR! 42=42+7([]=66€LTA=([4(1)=40)=+2) P[C=0.1854955 42C=42=2[C=P12 Ча±Ча+Y (1)+DELTA*((#(1)-40)+49) Часеча*(PIC++4.0) Continue ИАЖИДАЧЦ?' If(<u>+4</u>.LT.0.U) GD TD 703 FOR4AT (25%, "HU# " . F10.4) IF (22.LT.2) GD TO 705 ЧU([)=DELfA+([−1−AA) YYY(I)=Y([)+4U([) Ч1А#Ч14+YYY([)+DELTA CALCHLATE 2ND MOMENT CALCULATE ATH MOMENT Print 709 x([) =0ELTA+([-1) 2 Z = I 4 8 5 (4 4 - 8 8) UU 702 I=1.NP QO 701 [=1,NP CC= (AA+B3)/2 PRIVE 706.C3 HB=-2.5474 10 6 [=1, VP IEH+VIWZVIH 9V 1 = 1 00 83=CC 60 10 704 30 13 704 CONTINUE C=3.0 99=250 0-0=0% 42=0.0 A 4 = 5 0 AARCC 502 202 • 6 101 702 103 æ u o i. U 00 o 0000 • e 00 o INTEGER AA, **B.CC.** 22 WEAL CC1, 15, AA, MU DIYENSTOY Y (600), YYY (600), U (600), G (600), A (640), AII (500) DIYENSTOY X (600) XXI EST LA FRED MIN DONC EST = FHED DE DEPART - NP PKIVE 550.nELIA.NP 530 FRAME (141.17x, SPECTRIM1.5x, DELTAE', F10.4, PX: C411'5X, MP2', [3] PXI'1 354,5 CALL CUNIZEE (XX,Y,YP,1,1,50,121,1,1ERP) I WEASION ON FICHTER SFRED CROISSANTES 353 FORMAT(24x,' BANN) AREAz'.E13.6.//) READ(5,4) XX1 REAU(5,3) DELTAT, DELTA, YT, NP NYTTE(6,2) XX1 NYTTE(6,3) DELTAT,DELTA.VT,VP C34T1VUE 0011121214 10121214 112214 1121214 F:)??AAT(2F10.4.2T3) F:!??AAT(F5.3) FU24AT(10F6.3) F024AT(10F6.3) PLOT VORMALIZED SPECTRUM P4141 709 A41TE(6,49)(7(1),[=1,NP) HEAU(5,47)(7(1),1=1,40) FORMAT(FA.3) HEAL 414,41C 4Eal 42,42C, 49, 44C 4Ea_1 XX1 [f(VP-[)509.504,90] \$=9+7([]=)FLTA CALCULATE JAND AREA 501 \$=\$+Y([]+)ELTA 504 \$=\$+Y([)+)ELTA/2.0 NOM44.172 PHOFILE 03 502 141,4P 7(1)17(1)/9 8#Y(1)+0ELTA/?.0 01 501 1=2,4P TV.1=> 0111 UU J (X) = X 601 IN164 3=0.0 5.12 1110 1112 1111 5 u ño

FURMAT(//,19X,'CURRELATION TIME=',FA.3,2X,'PICOSECONDS') PROGRAMME DE FRACE DE COURBE SUR IMPRIMANTE 132 COLONNES Ecsif par mitermiter anore - CMRS lasik Lille L N'Y A DU'UV POINT A TRACER(N=1 OU N<≡L) L Y A PLUS DE 10 COURBES A TRACER (M>10) 5 : IL N'Y A PAS DE VARIATION'EN X (XSCALED) 7 : IL N'Y A PAS DE VARIATION EN Y (YSCALE1) LES VALE 12, PAR DEFAUT (#0 A LA THANSHISSIOV) SONT 2 PLUS DE 121 COLONNES (NC+121) NL = 120 NC = 1120 258 Valej79 NE 30NT PA3 4001FIEES AU RETJUR 35UL Les Jecteurs X et y 30NT 4001FIES 31 NS = 1 CALCULATE CORRELATION FJNCTTON PRINT SOC: NELTAT. MT 202 FAWAIGA: CORRELATION FUNCTION',5X,'DELTAT='. +F5.3.2X,'PICUSECOND',5X,'NT=',I3) PLUS DE 649 LIGNES (NL>649) APPEL PAR CALL COURBE(X,Y,N.M.L.NL,NC,NS,TERR) T=DELTAT+(J−1) G(J)=Y(1)ADELTA/2.0+CJS((-HU)+T+PIC) D0 302 1=2.4P SUAROUTIVE COURBE (X,Y,N,4,L,NL,NC,NS, IERR) 6(J)=6(J)+Y([)+0ELTA+COS((#[I)-#0)+T+PIC) SIGNIFICATION DES PARAHETRES TRANSMITS X i vecteur des Absidses Y : vecteur des Drounies PAS D'INCREMENT EN POINTS PLOT CORRELATION FUNCTION Call Courre(U.G.NT,1,1,1,121,1.1ERR) Stod VAMBRE DE LISNEG DU TRACE Vambre de colonies du trace INJICATEUR DE TRI -> 0 : PAS DE TRI SUR X -> 1 : TRI SUR X U'ERREUR DE RETOUR VIJ484E DE POTATS VA494E DE POTATS PAS DES PUTATS CALCULATE CORRELATION TIME 403 PRIVI 334.(G(J),J¤1.NT) 334 FOQ44T(L0F8.3) IF. (J-NT) 402,402,403 DU 205 J=2.4T PRIVT 606, CT 109 FURMAT [11] CODE CT#CT+DEL'TAT CT*CT+6(J) PRINT 709 I C1=0.5 1544 6 X 3 23 302 402 203 606 υu o U U u ບບ

DATA PLUYIT/5/ DATA ANG/IHI/IHZ.IH3.IH4.IH4.IH4.IH4.IH4.IH4.IH4. IH .IH1.IH2.IH4.IH4.IH4.IH4.IH4.IH4.IH4.IH4. IF(U.E.L) 3010 901 IF(U.E.L) 3010 902 IF(L.E.L.0) 6010 903 JP=[WI((Y(LL)-YMIN)/YSCAL)+1 If(Ouf(J=).eq.ang(13).dr.dut(JP).eq.ang(14)) 6010 34 Ouf(JP)=ayg(11) YSCAL=(Y44X-Y474)/FLOAT(4CC-1) ARIIE(PLUVI1,1000) X41N,X44X,XSCAL,Y4IN,Y4AX,YSCAL IMIS' EN ORORE-CROISSANT) MAITE(PLUNIT,1010) (OUT(J),J=1,NCC) 212 DI4EN3EON X(1),Y(1),YPR(12) Characte?*1 Out(121),Avg(16) Integer Plinit (X44X_LE_THIN) 6070 90 (Y44X__E_THIN) 6373 90 (SCAL#(X4AX=XHIN)/FLOAT(1.649) GOTO 904 IF(X(L1)-XPH) 32,40,40 00 6 J=1,V IF(X(I)-X(J)) 6,6,2 I'' VL_LE2.0) VLL#120 IF (VCC.E2.0) VCC#121 NI=IVT((V=1)/L) If(N3.E0.0) 60T0 8 0UT(J)=AVG(15) DD ?2 J=1, VCC, 10 DUT(J)=AVG(12) 00 24 J=1.MCC 017(J) = AVS(13) 00 26 J=1.VCC.10 XPREXMIN+I+XSCAL ([+NY]) # (]+NY] K44XEX(N1+L+1) 0UT(J)=AYS(14) D0 10 J#1,4.L 00 20 Jat. NCC 00 35 J=1,4 LL=L1+(J=1)+4 DO 10 K=1.4 ·> = (| = >) = ?) V.I=I 8 00 P. [= X = DO [] * X (J) X 4+ J) = F. ([]X=7[FX NB((-)) + (I) A=AIN YAXSYNT IFCVLL.61 200000 DV 1 140: **JUNI INUD** CONTINUE 3=(1) [])×=: L R N . .1*1

2

 6010 36

(n) 40(n)	,	
T(3P)=A	ATINUE	-1141
3	ទ	
7	£	

- LIELIAL 38,38,42 [f[L1=N] 38,38,42 [f[L1]-XPR] 32,40,40 [f[L1]-14[T,1020] XPR,(JU[[]),J±1,NCC) £ 8
 - 1+1=1
- ŝ
- - 44
- 46
- 610 23 610 23 0017(J)#4/9(15) 00 46 J#1.4CC 00 46 J#1.4CC 00 15(J)#4/9(15) 00 46 J#1.4CC 017(J)#4/9(12) ARITE(PLUYIT,1010) (OUT(J).J#1.ACC) 4CCE14T(PLOAT(ACC)/10.)+1 15(YCC.6EL33) ACCE12 00 43 J#1.4CC 178(L).*114(L-1)*10.*73CAL 158(L).*114(L-1)*10.*73CAL 4TTE(PLUYIT,1030) (TPR(J).J#1.ACC,2) 4TTE(PLUYIT,1031) (TPR(J).J#2.ACC,2) 4TTE(PLUYIT,1031) (TPR(J).J#2.ACC,2) 4TTE(PLUYIT,1031) (TPR(J).J#2.ACC,2) 8
 - ARITE(PLUVIT,1040) TERR RETURY 006
 - ae tua +
 - 1648=1 6010 900 106

 - 1644#2 6313 900 506
- IER4#3 6010 900 IER2#4 6313 900 IE92#5 \$0¢
 - 904
- 50 E
 - 6010 900 1542#6
- 90E
- 105
- 6373 900 6373 900 1688-7 6010 900 6911 905 ** 1088 1(141./354.' X41Ma',615.0.' X44Xa',615.0.' 508441(14 .128.12141) 608441(14 .128.12141) 608441(14 .128.123141) 608441(14 .128.123141) 608441(14 .128.123141) 608441(102.612.51) 608441(102.612.51) 608441(102.612.51) 6086) 6886 URAUNACRO '.13) 1000
 - 1010

 - 1030

ANNEXE 3

PROGRAMMES FORTRAN

.

Calcul des fonctions de corrélation dans le cadre de notre modèle

ARITE(6,20) EPS,RAMISO Formati(10%,"Le coef de restitution #",Fq.2,"Raman ISO #",F5.2) FORMAT (10%, MASSE PARTICULER, F5.2, MOMENT D INERTIER, F5.2) ARTTE(6,26) L.T Format(10%,"015Tance",,F6.3,10%,"Temperature",F9.2) ARITE(6,25) Format(*Programme* : gener3.f alpha.p<u>t</u>e eps=var") 0 C INTITALISATION DE LA FONCTION ELEMENTAIRE D'ORDRE GV(NT)=EXP(=CST+RAM+TPS+TPS) C C.3J(VT) EST.JTLLISE POUR SPEC #PROG DE TRACE G0(1)=1. E+03 ARTTE(6,29) WMAX FORMAT(10%,"WMAX MODULE LE DM',13) #RIFE(6,24)(TE2+1).N.071.DELTAT F024AT(15,I2,F10.3,F10.3) L[41=0.775406+L+SAR[4/T) TP3=FL0AT(TE)/100. MS=50RT(-AL0G(0.01)/X1) D#=#\$/WMAX VE(YOMBRE DE PIS TEMPORELS)=IE2+1 30 10 TE#TE1.TE2 CALCUL DE, LA FONCTION GO(TPS) C91=32.0373 E=04 Ray2Ramisnaris0 X1=91+0.362156/T READ(5,23) MMAX Format(13) C=0.6016/T/M PLOT THE VARIABLES ATTE(6.27) M.DI KC=3987 (CC) CC=100./C 60(1)*1. GV(1)=1. *************** 6(1)=1. C LES CONSTANTES : 41×2 ŝ a N 5 ŝ 52 26 57 ۲ų PROGRAMME FORTRAN : GENER3 PULL UTILISATION DU LACE SPEC (N INDMARE DE CANTES COMMENTAIRES) 444150 EBT LA 1/2 LANSEUR A 1/2 HAUTEUR DU RAMAN ISOTROPE E'SE E'ST TEL ALE 41=MA+EPSIEPS EST LE COEF DE RESTITUTION LONGHEUR DE LA HUETE, 1 L'EN ANGSTROME(VAL-REELLE) Temperature 15 en K AA44NI4G INTM DE MJANP(4NMARE DE PIS DU SPECTAE) Inte 2014 des 6 ant INTEGE* **, TE.TE1, TE2 INTEGE* 94P., SUPI, RANG, AMAXI, BURN, CT INTE3E* **, M 4485E DE LA PAMTICULE : 4 EV 1944 4946NI J IVENTIE : DI EN CG3 +E+40 4EALI MU.VJT 4EAL 4.LL4.LL41.L142.L.LAM30A 4EAL 1E9T L' [NTERVALE DE TPS SERA TET>>>TE2 4EAU(5,22) W.U41.NELTAF F041Af(12,2F5,2) UI4EY910Y 9(500), D0(500) 7640(5,19) 444[3]: Futtat(55,2) REAU(5,14)TE1,TE2 FUR4AT(213) 114243104 6(504) 014643104 30(504) 014643104 30(504) 01464104 649(504) 11464104 649(504) RÉAD (5,15) L.T Foquat(Fh.3,F9.2) (002)105 NUISA3410 4EA0(5,16) 4,11 F044AT(2F5_2) **REAN(S,17) EPS** FORMAT(FA.2) ************** ************** EP3 EST VARIA1LE 5 4 17 ¥ . 14 ž uñu

C 245 GEVERAL: G(1)360+2.*(461+++462++463++	C C AANG EST LE DEGRE DE LA DERNIERE FOYCTIJN ELEME	C LAFTODUCTION O UN PARAVETTE DE FRICTION 2000	REAU(5,99) RANG 99 FORMAT(12)	C PIE=3,1415927 Avgrii=2,*Xi+L/SGRT(PIE)*SGRT(C)*M	C C1=C*(4+C)*+2	C 20 1000 [=1,34,46,1	C INITIALISATION DE LA FONCTION ELEMENTAIRE	C EPSII#1. EFSII#1. EPSII#1.		5333 ASESSYF(-ALOG(0.01)/X1/EPSII/EPSII)		61(1)#0. C MT#2 C	-LIM2)))	NN=(INT(4/2°)+1)+2	C TEST SUR LA PARITE DE T 2 C Resed.	RE5=FLQAT(1)/2.=LINT(1/2)	ANDRIEANDRII/FLDAT(NN) C	[F(EP3.EQ.1.4W0.RE3.EQ.0.) GDTO 161 C	C CALCUL'DES PARAMETRES VARIANT EV EPS 2 C	5#1. If(I.EG.I) 3010 160	C 00 150 K=1.(1-1)	**************************************		1413404040 0	31=1.=CI C C E TEA4E(91)531 MUL POUR I 1PAIR ET EPS =1
	(x)	PS)*03*EXP(=X1*3*2)	5	2		601/) 50	60TD 50 2*C)) 6010 52 10.		0P+2+504T (C/3.14159)	41/TPS [W4LIM 12.651.100.) 5070 60	(2*X1*H)*(ERF=(0.564/LIM)*(1-EXP((11)	R LE TRACE PAR SPEC G0(41)#1. E+03		(2*X1*H)*(ERF-(0.564/L[4))	J(NT)	0(NT)+1. E+U3			6,80)TE1,TE2 ('TE1 #',15,'TE2=',13)	6.Al) 6.83) (\$V(K),K=1,(NT-1))	6,82) 6,84) (GO(K),K21,(NT-1))	('LES VALEUMS DE GV(T) SONT 1') ('LEA VALEUMS DE GO(T) SONT 1') ('DEA.T)

01116). QI2=0.	C PZ#FLOAT(T*NV+J) AAI/PZ+CI) ARG2#AT(F(LOAT(YN)AAI/PZ+CI) 	AT CONTRACTOR CONTRACTOR AND A	PZM=FLOAT(T=WY=J) arg53=mt=(CI+(aI=BI)=FLOAT(NN)/PZW) arg3=mt=(CI+(nY*AI=BI=J)/PZW)	C q11s(fLOat(J)/fLOat(MY)+1)/B1s(SIN(ARG2)+SIN(ARG22)) 312f(FLOat(J)-fLOat(J)/fLOat(MY))/B1s(SIN(ARG3)-SIV(ARG33))	C ARG4=C2+(FLOAT(1)+FLOAT(1)/FLOAT(MN))++2 +9C4=C3+14 04T(1)/FLOAT(MN))++2	EXN2HTEST(ARG) C	PLEPT+ERN.=40.11+60.426144.0 C	250 CUNIITUE C INTROJUCTION DE EPS DAMS LA DISTRIBUTION EN M	180 ARGOLXX1×4×4×EPSII×EPSII Exn6=TEST(ARGOL) C	C IF(EXNA.EG.O.O) GDTO 290 C AIEMI+PI+EXN6+DA+EPSII	C 285 COVTIVJE	230 51(NT)#AV0R42.04	C CALCULIDE LA FCT DE CORR ROT FOTALE GEGO+G1+G2+ G (MT)=3(NT)+G1(MT)	C 35PEC(VI) EST INTRODUIT POUR L'UTILISATION DE'SPEC'(PROG DE TRACE) Gi(NI)#gi(VI)*1. E+03	C IF(GI(WT).GT.10.) GDTO Z78 WWXXT3M4AX/2	30FD 279 C ANNXEANAX 278 ANNXEANAX	C 279 VIENT+1 C 279 VIENT+1 C 211 CONTIVIE	C #417E(6,298) I	ARITE(5,399) (GI(X),KE1,(NT-1))	296 FURMAT('POUR I =',IZ) 296 FURMAT('LES VALEURS DE GT(NP) SONT 1') 299 FORMAT('LES VALEURS DE GT(NP) SONT 1')	539 FORMAT(10F8.3) C	1000 CONTINUE r taitui de la fet de corr totale(rot+v):g(t)/gsp(t) pour spec	C DO 2003 Jal, (NT+1)
	ALONALANOATTPS	×1=0.	C OA SEMBLE JOUER PEU SUR LES INTEGIALESIIL EST KESPONSABLE DE L'ALIASING C da semble joutespation 24ms , 3445Joue sur la precision du resultat	DAEMS/FLOAT(MMAXI) D	00 245 4441.4WAX1	C L'IVIEGRALE EN P SE FAIT AVEC DPAL/NN 2	C LINTEGRALE EN A EST EFFEJTUEZI	C IVITIALISATION DE LINTEGRALE EN P(JªO ET J¤NN) C IVIEGRATION EV J¤NN EGALE O C IVIEGRATION EV J¤D METMODE DES TRAPEZES	AG1#20#1+1 Exwafest(arg1)	C IF(EPS.ME.1.) G0T0 170 IF(RES.WE.0.) G0T0 170	C IVITIALISATION DE GI(T) PAIR C IVITIALISATION DE GI(T) PAIR		C 00 175 JEL (NV-1)	2	C & 43600=M1*(FL0AT(J)/FLUAT(I*NN-J)) 312=CUS(ARG00)	C	C	C CONTINUE	C 6010 140	2 2 2	\170 ARG113WT+(A[/*LOA7(1)+CI) ARG122MT+((A[-81]/FLOAT(1)+CI)	C Di#fLDAT([]/8[*(3]N(ARG1])-8[N(ARG12)) Piaijieka	C DO 250 JE1.(NV-1)

*** CALCUL UU SPECTRE COMPLET ******** ON SUPPOSE #PAS OE COUPLAGE RDIATION/VIDRATION (ALPHA #0) DISSTHETRIE #CARACTERE GUANTIOUE #qite(6,3006)nelta.neltat.np.nt foq4at('nelta='.f3.i,'deltat='.f3.e,'yp='.f4.'nt='.f3) #RITE(4,3005) TC FUR4AT(10X,*TPS DE CDRRELATION TOTAL TAU #1.E10.3) CALCUL IS LA T DE FOURIE? SBANDE CENTREE SUR MO 00 4000 J=1.(NP+1) 401(J) = 200(40+1-J) = EXP(-48+FL04T(N3-1)) WRITE(\$,3040) Format('LES VALEURS DU SPECTRE SONT :') T=JELTATA(I-1) VU(L)=VU(J)+5(T)+CJS(PIC+T+M)+DELTAT #RITE(5,4020) #RITE(6,4030) (NUT(J),J¤1,(2+NP+1)) FO3MAT(111%, LE SPECTRE COMPLET =') F04MAT(10F8, 3) C C SJUS PROG DE CALCUL DE L'EXPOYEVIIELLE C IF(A.GT.20.) 63TU 10 ARITE(5,3050)(NU(J),J#1,YP) FORMAT(10F4,3) 00 4010 J=VP, (2+VP+1) NUT(J)=VU(J=NP+1) RELECTURE DE LA TEMPERATURE 00 3004 1=2, NT TF(J-VP) 3010, 3010, 3030 NU(J)=3(1)+DELTAT/2.0 4U(J)=4H(J)+I. E+02 6010 20 86 TURN N0 = 0 READ(5/3005) NP FORMAT(14) READ(5,3060) 7 DO 3100 1=2,NT #=0FL [4+(.1-1) IC=IC+0ELIAT FORMAT(F9.2) HB=1.4384/T TESTEEXP(*A) 510P Evo [C=[C+3(1) C 413E A L'ECHELLE **DULINE** TE3T=0. rc=0.5 REAL A TAU 1=7 ****** 30.0.1 3050 4030 30.05 3100 3:0:5.0 4.0.00 40.20 3.0.4.0 9.0.10 30,04 3.3.0.5 3010 30.30 - 2 ų жжжжжжжжжжжессос DES MOMENTS 4(2),M(4) жжжжжжжжжжжжжжжжж ARITE(5,2060) Furmat('LES Valeurs de: 4(4) =f(T) en e-d2 3-4 30nT 4') #RITE(5,2030) Format("Les valeurs de "(2)=F(T) en 9-2 sont:") CARARARARCALCU., DU 7PS DE CORRELATION TAU RARARARARAR CARANNANCALCU.I DU SPECTRE PAR TRANSFORMEE DE FUURIER C PJUR AVDIR M(CM-1) EN RD PER PICUS, DN & PAK PIC Picho, 1884955)ELTA 1PAS OJ SPECTREIEN CM-1 92a0(5,3u00) delfa \$034at(f3.1) VONARE DE PIS POUR LE SPECIRE FURMAT("LA FCT DE CORR TOTALE G(T): ") FURMAT(10F6.3) NOMBRE DE PTS TEMPORELS 4RITE(6,2001) 44ITE(6,2002) (68P(J),J±1,(VT-1)) #41TE (4.2040) (00(J), J#1.30) #RITE(6,2040) (DD(J),J=1,30) FORMAT(10F8,3) 00 2050 I=1.(NT-4) DG 2020 1#1, (NT-2) 00(1) #(0(1+1)-D(1))+1.E+02 CONTINUE C C C4LCUL DE ∩(G)/D(T) 0(1)=(39P(I+1)-G\$P(I)) 0(1+1)=(G\$P([+2)-G\$P([+1)) C C C4L2UL JE 03(G)/03(T) 0(1)=(00([1+1)-00([1)) 0(1+1)=(00([1+2)-00([1+1)) >> DE D2(5)/02(T)
>> 00([)=(3(I+1)=0(L))+10. 6(2)=6(3)=6V(J) 65P(J)=6(J)=1. E+03 CONTINUE C C CALCULI DE D4(G1/D4(T) C C 4(2) E9T EN 1 3+2 C C 4(4) EST EN 2 3-4 NT=TE2+1 ב כירכחר 2060 2000 C 2001 2030 2040 2050 3000 2020 U u v

e v o

	Саралалалалалалалалалалалалалалалалалала
G 24LCUL UE LA FO4CTIØ# G(F8)sGO(TPS)+GI(TPS)+G2 C 31(1)=2.*S1+(1) 52(1)=2.*G2+(1)	С акатататататататататататататататататата
114EvS134 \$(500)	23 FOAMAT(13) C [viiialisa(19+)5 La Fovctiov Elementaire d'Ordre g
014542104 51(500) D14642104 53P(500)	G 6u(1)=1.
ULKENS[]+ GV(500] ULKENS[]+ GV(500] JISTERIA DIZKEN]	د (۱)=۱. ۲
	c (1)=1.
UIAEVSIUN VUI(700) C AANVING SUIA DE AUSAPRE DE PIS DU SPECIRE)	Č SU(NP) EBI UTILISE PUUR SPEC 1PROG DE TRACE Guiliai. E+03 Mirz
C	2: C Leg coustantes : Liyisc.739086.#Sort(4/T)
LATEORY GUP.GUP.MAYO.AAAA.AAAA.AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA	C #3=30kT(-aLD6(0.01)/x1)
C LI LYIERVALE DE TAS SEMA TEI>>>IEZ	C Ca0.6016/1/4
C 4EAU(5,14)[E1,TE2 19 FUAAA(213)	CC=100./C AC=5047(CC)
C LJNGIEUR JE L BUITE F L EN ANGSIRU4E(VAL-HEELLE)	C CS[=32.0373 E=04 Ka424a1506RA4150
	C VI(NUWSHE DE PIS TEMPURELS)=TE2+1
HEAU (5,15) L.T 15 FU444((F4,5,F9,2)	C ARITE(6,24)(TE2+1),M,ORL,OELTAT
C 4455 C LA PARTICULE & 4 EV UAA Lungert o I leatic soi ev cg8 AEVAU	RA FURNITION (LUTINOUS) CONTROLOGY CONTROLOG
C 45,405,16,14, 4,01 16 fu4441(265,4)	CARATARATARATARATA Antif(6,25) 25 Fohmat(*Ph)Gramme i Geners_f 4005(a)>=0 ep9 va?')
C EP3 EST TEL JJE 1124446731635 EST LE COEF DE 2ESTITUTION	C PLOT THE VARIABLES
	C 41[[6[6,26] L,] 25 FORMAT(101,"DISTANCE#",F6.3,10X,"TE4PERATURE=",F9.2]
с 4EAU(5,19) МАЧ19U 15 гожча(765,2)	C ARITE(6.27) M.DI 27 furmat (101,"Masse Particules", F5.2,"Moment D inertie"', F5.2)
C Carransanaranaranaranaranaranaranaranaran	C ARITE(6,28) EPS 24 FURMAT(1U1,'LE COEF DE RESTITUTION EST #',F4.2) 2
	C #8ITE(6,29) MMAX 29 F034AT(2X,4MAX 400ULE LE 04',13)
	C 31LJUL DE LA FOVCTIUN GO(1P3)
C PUUM UTILISAIIUM DU TRACE SPEC	C 00 10 TE#TE1,TE2
	21 TP3=FLDAT(TE)/100.

PROCRAMME FORTRAN : CENERS.F

JA SEABLE JAUER PEU SJR LES INTEGRALESTIL EST RESPONSABLE DE L'ALIASING Espace d'integration 2003 , 3003....Jue sur la precision du resultat EN FAIT DPEL'NN 194 EST PRIS PAIR POUR LA STMETRIE OU PS Li integration ev do est realgsee RANDIEST LE DEGRE DE LA DERVIERE FONCTION ELEMENTAIRE CALCULÉE CAS GENERAL: 6(1)=60+2.*(<G1+>+<G2+>+<63+>....) DARAS/FLOAT (AMAXI) INTRODUCTION D UN PARAMETRE DE FRICTION SEPS #S=3041(-4L06(0.01)/X1/EPSI1/EPSI1) FP3=FLOAT(TE)/100. PIE=3.1415327 AVOR11=2.ak1+L/33RT(PIE).40RT(C)#4 INITIAL (SATION DE LA FUNCTION ELEMENTATRE ANJ91=A'UR11/FLOAT (NN)/FLOAT (NN) C L'INTESPALE EN P SE FAJT AVEC DPRE/YN 00 1000 I=1, 3446,1 30 310 TE#TE1.TE2 ANUREANDRI/[PS/TPS • IF(EP3.E4.1.) GOTO 305 EPSIEP3#AI C2=C1/TP5++2 X4=([1[(1],4/2])+])*2 UD 285 4451,444XI ATENATPS **READ(5,99) HANG** FORMAT(I2) MUSANAL C1=C+ (4+L)++2 M1=0. [##Sd]#]]6d] CONTINUE XTERATION GI(1)=0. 11=2 . 66 305 มกีบ 0 GU(NT)=(2*X1*H)+(EKF+(U.564/LIM)+(1*EXP(+LTM2))) FORMAT('LES VALEURS DE GV(T) SOMT#') FUMMAT(1070.3) FUMMAT('LES VALEJRS JE GO(T) SJNT 1') 60(nf)=(2+x]+H)+(ERF=(u_564/LIM)) #kITE(6,81) #eITE(6,82) (gv(4),K=1,(NT-1)) #k[fE(6,83) A411E(6,42) (30(K),K=1,(NT=1)) azınaUn HzH+naCUS (na1PS) aDnaExP (axlana) GV (NT)=EXP (+CGT+RAM+TPS+TPS) AKITE(6,40)TE1,TE2 Fukmat("1E1 #',13,"TE2#',13) ERF=A+0P+2+50RT (C/3.14159) C C 20() EST UTILISE POUR LE TRACE PAR SPEC G0(NT)=1. E+03 LIM2=LIM+LIM If(LIM2.61.20.) 6010 60 GU(NT)=GO(NT)+1. E+03 -03 50 MAR1. (2+44AX) IF(CT.GT.10) 60T0 52 IF (3P.61.CC) 2010 50 IF (P.61.P3) 6010 50 LIM=LIM1/IPS P32MeL/1P5 0P21./1P3 420.5 A # 4 + E X P (- P P + C) G(NT)=60(VT) 0P=0P/10. (1x)=C(1)= 601U 51 PPaPeP G010 70 CDATINUE 1+1×=1× PaDP .0 = F 12U. C T = 0 C1=C1+1 50TO 40 PEP-0P ŝ 20 25 3 53 2 2 3 100 u U

C 35PEC(MP) EST IMTROUNIT POUR L'UUTILISATION DE'SPEC'(PRUG OE TRACE) Gi(MT)agi(MT)ai, E+03 ARG1≤C2*(FLOAT(I)+FLOAT(J)/FLOAT(NN)) **2. ARG2=C2*(FLOAT(I)-FLOAT(J)/FLOAT(AV)) **2 PI#PI+(EXN1#PR1#011+EX12#012#PR2)#C0 ЭII=([«ЧИ+J)«(НІІ+0ГІ2)/2. ЭІ2¤(]«ЧҮ-J)«(ЕРЗІ«SIY(АЯ65)-ЕРЗ2«SIN(АЯ65)) × C CALCUL DE LA FGT DE CORR TOTALE G=G0+61+62+++++ 3(Mf)=6(M1)+61(MT) / EPS EST INTRODUIT DANS LA DISTRIBUTION EN FD344f(PDUR 1 #',12) FD344f(LES VALEURS DE ĜI(NP) SONT 1') FD444f(10F8,3) #J=#I+PI#EXN6#D##EPSII#EPSII AZITE(6,299) AZITE(5,399) (GI(K),K=1,(MT=1)) IF(EXN6.EJ.0.U) 50T0 290 ARGOJEXJAAAAEPSIJAEPSIJ Exvetest(Argul) E 55P([) IF(GI(41).3T.10.) 3UTD 278 AMAX1=44AX/2 ARG5=WT+(FL0AT(NN-J)/P24) ARG6=44G5+EPSI EX 41 = TES F(ARG1) EXN2= TES T (ARG2) DJ 2000 J±1,[M1-1] G[J]±6(J]+6V[J] GSP[J]±6(J)*1. E+03 [f(].VE.0) GOTU 120 CU2U.5 C CALCUL DE G(T) POUR SPEC C Calcul de G(T) Pour Spec C GI (NT) ANORAZ ANI X317E(6,298) I CONTINUE XAMESIXER 6014 279 **JUVIIVUD JUNITUD** CONTINUE 1+1×=1× 2.9.0 1.0 0.0 1.9.4 279 295 2.7.6 31.0 8:6:2 5.4.8 25.0 1.20 119 د ں ت u u υ JIJ#PZ/2.*(#[#DI1=CO5[#T*(NN+J)/P2)+9IN[#T=011)) JIZ#PZ4/2.*(#[#922#CO5[#T#UL1]+9IV[#T#022]) 2[[]=[./([.=EPSI)*(SIN(ARG33)=SIN(ARG34)) 3112#1./(EPS1+1)*(\$1N(ARG43)-\$1v(ARG44)) C POUR JED 011±012, 011±6P31+3IY(ARG3)-EP32+3IM(ARG4) C POUR JED 011±012, 011±6P31±6P31 C 4434±M1/FL0AT(1) ARG4±A8G31±6P31 C 4434±M1/FL0AT(1) ARG4±A8G31±6P31 AKGY 1 XMT# (FLOAT (YN)/P2)#EP3##Y A4GY2#MT# (FLUAT (YN)/P2M)#EP3##Y AH643±#1+(FLUAT(YY)-EPSI+FLUAT(J)}/PZ AR2#4#41+(FLUAT(J)-EPSI+FLUAT(NN))/PZ ARG33#4f#(FLUAT(4N)+EP31#FLDAT(J))/P2 A4G34#4f#(FLUAT(J)+FLJAT(AN)#EPSI)/PZ J=0 011=212 FORY GENERALE MARCHE CALCULI DE L IVIEGRALE EN 21 POJR PRO(JRO) C INTEGARITON EN JROIMETHODE DES THAPEZES C SI. ISI 1PAS DE TERME PHJDJIT If(I.NE.1) 5370 100 JEUK CONTRIBUTIONS P ET (-P) 11 ET 2 00 101 YRI. (I-1) EP31=1./(EP31+1.)/(1.-EP31) EP32=EP31=EP31 PR1#PR1#COS (ARGY1) PR2#PH24COS (ARGY2) C INITIALISATION DE L INTEGRALE EM P C INTITALISATION DES DIAR PUUR J=0 PZ#FL0AT(1+44+J) PZ#±FL0AT(1+44+J) 00 250 J=0.(NN-1) 111 ' IF(EPS.NE.1.) GOTO 102 CONTINUE A JENN _I INTEGNALEI EST VULLE 60T0 111 PR1=1. Px2=1. P[=0. PR2=PR1 211=(1/~1)/P2 22=(1/~])/P2M P8121. 6010 119 INTEGAALE EN 3 100 102 101 u U ۰

AAAAAAGALCUL OU SPECTRE COMPLET ± ON SUPPOSE IPAS DE COUPLAGE Adiation/vibration (alpha =0) dissymetrie =caract quantique #ÅITE(6,3UU9)DELTAT,NP,NT Fokmat('deltam',F3,1,'deltatm',**F5.2,'npm',I4,'NTm',13**} #411E(5,3003) TC furtat(10x,17PS de correlation fotal =',610,3) · FORMAF(10X,"LE SPECTRE COMPLET SYNEFRISE #") Format(10F8.5) HUT(J) = NU(NP+1-J) = ExP(=H3+FLUAT(NP+J)) KRITE(5,3040) Format("Les Valeurs ou Spectre Sont 1") T=DELTAT*(I-1) NU(J)=VU(J)+G(I)=COS(PIC=T*M)=DELTAT COVTIVUE WR[[E(5,4020) WR[[E(5,4030] (YUT(J),JE1,(2=NP=1)] C 53US PRJG DE CALCUL DEI LI EXPONENTIELLEI C 5500 - 5500 DE CALCUL DEI LI EXPONENTIELLEI ARITE(5,3050)(NU(J),J=1,NP) Fox441(10F6.3) RELECTURE DE LA TEMPERATURE IF(A.GT.20.) GJfU 10 DO 3002 1=2,NT IF(J-4P)3010,3010,3030 UU 4010 JEAP, (244P-1) Huf(J)EAU(J=4P+1) NU(J)=5(1)+0ELTAT/2.0 C 4156 A L'ECHELLE VU(J)#10(J)#1. €+02 UD 4000 Ja1, (NP-1) C CALCULI DE LA FI DE FUURTER C AJEO 0U 5U20 [=2,N] TC=TC+6(I) FC=TC+0ELTAT #=0EL [4+(J-1) READ (5, 3060) FOMMA [(F9.2) A5=1.4386/T 3070 20 310P 840 FUNCTION TEST (A) RETURN 12=0.5 [E3T=[KP(-Å) 1=7 1551=0. REAL A 4,0.2 0 e v o 4.0.30 3005 \$ 0.C.E 3.020 3040 5050 4010 3,030 3.0 U.2 1010 3060 0.0.0.4 ับ 22 POUR AVOIR A(C4-1) EN RO PER PICOS,ON & PAR PIC Pic=0,1084955 ARITE(5,2060) Fonwar('LES VALEURS DE 4(4) #F(T)EN E-02 3-4 SDNT 8') CARARARARCALCJL OU SPECTRE PAR TRANSFORMEE DE FOURIER RARARAR CARARARARCALCUL DU TEMPS DE CORRELATION TAU RERRERRARARARARA MAITE(5,2020) Format("LES Valeurs de m(2)=f(t) en 3-2 80M[:") DELIAT=0.01 Deliat=0.01 0ELTA 2PAS DU 5PECTRE. EN C4-1 Read(5,3000) delta Foqmat(f3.1) YUMBLE DE PIS POUR LE SPECIAE FOMMAT("LA FCT OE CORA TJFALE G(T): ") FJMMAT(10F8.3) ARITE(6,2002) (65P(J),J#1,(NT-1)) NUMBRE DE PIS TEMPORELS #4ITE (6,2030) (00(J),J#1,30) DU([) =(D([+1)+U([))+1. E+02 CONTINUE) DU 2010 1=1, (NT-2) DO 2050 1=1,(NT-4) #RITE(6,2030) (DO(J),Jm1,30) FORMAT(LUF8,3) C C1LJUL DE D(G)/J(I) D(1)#(55P(1+1)=65P(1)) D(1+1)#(55P(1+2)=65P(1+1)) C C CLJUL DE U3(6)/D3(T) 0(1)=(D0(1+1)-D0(1)) U(1+1)=(D0(1+2)-DD(1+1)) C C Calcuj de d2(6)/02(1) 00(1)=(0(1+1)-0(1))+10. CUNTINUE 4(4) EST EN 1 .E-02 5-4 C C CALCULI DE 04(5)/04(T) C ARLTE(5,2001) 4(2) EST EN 1 3-2 CONTINUE 11531=14 2000 2002 2010 2020 2030 2050 2064 3000

ATITE(6,27) H,DI Fuwat (10x,"Masse Partijules",f5.2,"Moment o Inerties",f5.2) м-11Е(6,29) ММАХ,8АМG Funmat(2x,"мчах чоdule [€ ом",13,5x,"Le Rang ou dev =",13) ARITE(6,25) L,T Format(10x,"distance=",f6.3,10x,"temperature=",f9.2) FURANT ("PHOGRAMME I GENERA.F: <205 (A) >= 0 EPS VAR') 4411E(6,20) EPS FURMAT(101,'LE COEF DE RESTITUTION EST #',F4.2) C INITIALISATION DE LA FONCTION ELEMENTAIRE D'ORDRE U C 63(4P) EST UTILISE POUR SPEC 1PRUG DE TRACE ARIFE(6,24)(TE2+1),M,DRI,DELTAT FO4MAT(15,12,F10,3,F10,3) AT (AUMBRE UE PIS TEMPURELS) = TE2+1 #5=344T(-ALOG(0.01)/X1) D#=13/#44X BEFARL+SUNT (PIE/C)/2. KEAD(5,22) N,UKI,DELTAT Format(12,2f5,2) X1=01+0.362156/T WRITE(6,50) BETA 6V(1)=1. 6V3P(1)=1. E+03⁷ G(1)#1. 65P(1)#1. E+03 P1E=3.1415927 C1 = C = (4+ C) + + 2 6U(1)=1.E+03 4T(1)=1000. READ(5,23) W4AX Furmat(13) PLOT THE VARIABLES C=U.6016/T/H **************** AZITE (6,25) C LES CUNSTANTES : x1=01=0 x1=01=0 5 1 55 5 ŧ s b 25 2 58 i. <u>.</u> E-S EST TEL 21E "IMMO-EPSIEPS EST LE COEF DE RESTITUTION LONGUEUR DE LA BOITE : L EN ANGSTRUME(VAL-REELLE) Ieapearijge :t en 4 REAL MU, 4UT, MURO, MORDO, MOROI, MURI, MOR2, MOR3, MURI MEAL 4 LLLA4994 Imtegen 4P, Am, Te, Tei, Te2, CT Imteger 9DP, Supi, Rang, Amax, Amaii, Born, T SALCUL DE LA FOMCTION G(TPS)=GD(TPS)=G1(TPS)=G2.... 31(f)=2.=f1+(f) G2(f)=2.=62+(f) AANVING IDIN DE NUENP (NONBRE DE PIS DU SPECIKE) MASSE DE LA PANTICULE : 4 EN U4A Mutevi u inerite :di en c63 +E+40 LI INTERVALE DEI 1PS SERA TEL»>>TE2 PJUR UTILISATION DU TRACE SPEC 3EAD(5,18) HAMIS): FU44AT(F5.2) 4EAD(5,14)TE1.TE2 F044AT(213) D14145104 6(540) 114645104 6(544) 014645104 61(540) D14645104 659(540) U14645104 645P(540) U14645104 645P(540) DIMEMSION AU(350) DIMEMSION AUT(700) DIMEMSION AURI(700) DIMEMSION AURI(500) READ (5.15) L.T Format(f6.5.f9.2) READ(5.16) M.DI FOR4AT(2F5.2) READ(5,17) EPS UIMENSION D(500) DIMENSION D(500) (nns) At UI4EVSIDY 2V(500) DI4ENSIDY RT(500) FUXMA F(F4.2) EPS EST VARIABLE REA_I TEST • 2 1 51 *

Εų.

PROGRAMME FORTRAN : GENER 6

FURMAT(!LES VALEURS DE GV(!) SONT!!) Format('LES Valeurs du rutateur libre sont !') Format('LES Valeurs de go(t) sont !') Furmat(10f8.3) CA_CUL DE GIZ2*(GI+) FCT DE CORRELATION APRES LE 167 3402 + Le secono Gmuc 6222*(G2+) *************** NOAI (VI) = H+L/TPS+ (NOR1+(fLOAT (RANG)+1) + NOR2) + NOR3 NURO (YT) #MALAL/TPS/NNA 40301+TPS+NOROU/ (C+2.+M) CAS GEVERAL: G(T)=(G0+<G1+>+<G2+>+<G3+>+++G3+>+++)/NORI MAITE (6,49) Formalite Coeff de Normalisation Est Mul') Stop 60 (NT) =NDR0 (NT) +60 (NT) /NORI (NT) ARITE(6,83)
ARITE(6,82)(NORI(K),4=1,(NT-1)) 4811E(6,82) (GV(K),Kal,(MT-1)) 441TE(6,80) AHITE(0,82) (?T(X),SEL,(NT-1)) ARITE(6,82) (60(K).K=1,(NT=1)) FURMAT("_ES VALEJRS DE NJRI') MRITE(5,78)TE1,TE2 FORMAT('TE1 a',I3,'TE2a',I3) AHG 3=C2+ (FL0AT (RANG)+1) ##2 4RG4=C2+ (FLDAT (RAN3)) ##2 C 63() 65f UTLISE POUR LE.TRACE, PAR SPEC C 63() 65f UTLISE POUR LE.TRACE, PAR SPEC 60(MT)=60(MT)=1. €+03 **************** IF(NUKI(NT).ME.0.) 6010 39 NJR1=ND71+L/FLOAT(YY) NURZ=NDR2+L/FLJAT(NK) MOR3=(EXN3-EXNA)+TPS/(C+2.44) N()H01=N0401+EXN0+C0 YUN2=1012+E4N2+C0 EXN3=TEST (ARG3) EXN4=TEST (ARG4) ARITE (6.79) MRITE (6,81) NURIWORL I+1N=1N CONTINUE NDA00-EXN0-1. C JULINUE 83 20 01 62 20 ££ 52 19 ç 33 5 u ... Germanningouction U une fot de correlation vibrationnelle ana Cermannariana 6(t)sgrot(t)atvib(t) arranarianaria ARAAAAA CALGUL DU FACTEUR DE NORMALISATION AAAAAAAAAAAAAAA FORMAT ('NORMA /2.ª L'INFINIE 'EST', FIQ.3) ****CALCUL DE LA FCT URIENTATIJMMELLE: ********* 48 4+ MACUS (X# 1 PS) #0 A+ EXP (= X 1 # M+ A) GV (NT) #EXP (~CST = RAM=1 PS=TP3) GVSP (NT) #EV (NT) = 1 - ·E +0 3 ANJ71122.0X10LNLWH ANJ712ANDR11/FLDAT(YY)/FLDAT(NN) CUEL. IF(J.NE.V.ANV.J.NE.NN) 6010 37 Akgoazze(FLUAT(J)/NN) **2 Exno#fest(Argu) ANG2#C2+(FLUAT(J)/NN+RANG)##2 Exw2#fest(Ang2) [F(J.WE.NN) GOTI) 3A 00 36 AAHO, (RA46-1) HT (NT) #60 (NT) #1. E+03 AKG1#32#(FLUAT(J)/NN+AA)*#2 Exn1#TE3T(AHG1) TPS=FL0AT(TE)/100. C2=C1/1PS/TPS . (XAPA45),[IHW US CO 0U 10 TE=TE1, TE2 GU(NT)=(2+X1+H) C CALCUL DE LA FONCTION GO(TPS) NN=[[N][M/2.]+1]+2 CS[±32.U373 E=04 Ra4=2a4[SU+Ram[30 NORIE VORI+EXNI+CO 00 35 J=0.NN CU=1. NEU. MOARAA N09380. N020020. N020120. 4U32E0. 404150. 35 2 36 31 0 0 0

KANS ESI .E DEGHE DE LA DERVIERE FONCTION ELEMENTAIRE CALCULEE

AKG7=C2+ (FLOAT (1)+FLOAT (J)/FLOAT (NN))==2 AK68=C2+ (FLOAT (1)-FLOAT (J)/FLOAT (NN))==2 J11=F2/2,= (M1+011+COS(AT+(NN+J)/P2)+51N(M1+011)) 0[2=F24/2,=(H1+322+COS(AT=011)+51N(AT+022)) J[11=1./(1.+EPSI)+(SIN(ARG33)+SIN(ARG34)) PI=PI+(EXN1=+RIN=IVI)+IM=AB=DI=00 0112x1./(EPS1+1).(SIN(AR643)-SIY(AR644)) C C Poum Jeu Jilajiz, WileEPSiasim(ARG3)-EPS2aSin(ARG4) C A463ami/fLuai(I) ARG4aA63aEPSI u[1=(1=+++-)=(u[1]+0[12)/2。 J[2=(1+++-)=(EP31=SIV(ARG5)=EP32=SIN(ARG5)) AKGY1##T+(FLOAT (YN)/PZ)=EP3=+Y ARGY2##T=(FLOAT (YN)/PZH)=EP3=+Y AR335=#14(FLIAT(NN)+EPSIAFL04T(J))/PZ ARG34=#14(FLUAT(J)+FL0AT(NN)&EPSI)/PZ 4×643±47+{*LUAT(*N)-EP31+FLOAT(J))/P2 4×644*47*{FLUAT(J)-EP31+FLUAT(NN))/P2 JEU GIIEUIZ FOR4 GENERALE 4ARCHE CALCUL DE L INTEGHALE EN O POUR PRO(JRO) (1-1) 1=L H. 00. EPS1=1./(EPS1+1.)/(1.-EPSI) EPS2=EP31*EP3I PH1=PR1+C35 (A 4671) PH2=PR2+C05 (A 8672) C C IVÉTIAL:[SATIO+ DES 91,92 POUR Ja0 AKG5#4f* (FLOAT (4N-J) /PZ4) A266#4305+EPSI EXN7=TEBT (4867) EXN5=TEST (4865) IF(EP3.NE.1.) 6010 102 CONTINUE 20#1. If(J.YE.0) GDTU 130 CJ#0.5 211=(14-J)/P2 222=(14-J)/P24 6010 119 SULL I LOS LATEGAALE EN G 111 102 101 113 G DA SEMALE JUJEM PEU SUR LES INTEGRALESILL EST RESPONSABLE DE L'ALLASING 2) Egpace d'Integration 2048 / 3045...Joue sur la precision ou resultat c EN FAIT DP±L/MM INN EST PAIS PAIN POUR LA STMEARIE DU PB Li Integration en de est realisee assort (-alojk0.01)/X1/EPsari/EPsar]) Dws#S/FLOAT (44aX1) C INFRUDUCTION 2 UN PARAMETRE DE FRICTION 16PS TP3=FLOAT(TE)/100. C INTIALISATION DE LA FUNCTION ELEMENTAIRE C LYFEGAATION EY JADIMETHODE DES TRAPEZES IF([.ve.1) 50TU 100 C L'INTEGNALE EN P SE FAIT AVEC DPALINN DEUX CONTRIBUTIONS P ET (-P) 11 ET 2 DD 1000 IM1.RAYG,1 C INITIALISATION DE L'INTEGRALE EN P 30 310 TE=TE1, TE2 PZ=FLUAT(I+44+J) PZM=FLUAT(I+44+J) ANUREANOH1/1PS/TPS UU 254 J#0, (NN+1) IF(EP3.EU.1.) 6010 305 EP31=EP3e4I Comitvué PR151. Pr25P91 \$UTO 111 A JONN _I INTEGRALS EST VULLE C SL 1=1 1PAS DE TENME PRJOUIT C SL 1=1 1PAS DE TENME PRJOUIT 22=C1/TP3++2 DO 285 AMEL, MAXI PRISI. PH2=1. aless PS PIE0. RUALNER wlev. 31(1)×0.00 X42541X42X N 1 = 2

305
W WI STATE AND TAIL	C. CALCULI DE "DZIGJ/0714") DDILJ±(U([+1]-U(1])+10.
EP311aEP3a+1	C 2010 CONTIVUE
IF(EPS.ME.I.) GOTO 251 EPS.IIal.	
ARGU18X19W9AREPS11eEPS11	C 4(2) EST EN 1 3-2
EXN9=1631(ARGU1) If(EXN9_E4_0.0) 6010 289	C MAITE(6.2450) (DD(J),J=1,30) 2450 FORMAT(10F8.3)
	C 00 2050 [#1-4)
SUTIND.	C CALCUL JE D3(1)/U3(7) 0(1)=(00(1+1)-U0(1))
FACTEUM 2 * PUUR GI- EST DEJA SIMPL DS LE FACTEUR DE NURMALISATIUN	0(1+1)=(U0(1+5)=00(1+1)) 5
GI(Mt)=AYDR+AI/HORI(NT)	C CALCUL DE D4(1)/04(1)
G (MT) #G (MT) +GI (MT)	
EC(MP) EST IMIRUDUIT POUR L'UTILISATION DE'SPEC'(PROG DE TRACE) bilationie: [*0]	C ARIFE(6,2060) 2060 Format('Les Valeurs de 4(m) fríf)em E-02 3-4 Sont f')
IF(GI(*I).GI,10,) 6010 278	C 4(4) EST EN 1 «E-02 3-4
6010 2/9	C ARITE (6,2030) (00(1),J=1,30)
xtat s (xta)	
X=1+1x=1x	CAPARARARACALCUL OU TEMPS DE CORRELATION IAU RARARARARARARARARARARARARARARARARARAR
CONTIVUE	CARABABABABACACOL OU GACTAR: PAR TRANSFORMER ON FOURIER HANNER
ARITE(6,290)] ARITE(6,299)	C PICEULIDSAUS AVOIR ACCH-1) EN RO PER PICUSSUR F ME FIC PICEULIDSA955
##ITE(6,399) (GI(K),K#1,(NT+1))	C DELTA SPAS DU SPECTRE EN CH-1 C Delta spas du Spectre En CH-1
FORMAT("DOUR 1 #",12) 1 Format("LS Valeurs Oe: G1(NP) Sonts") 1 Format(10fr.3)	SUCU FORMAI(F3.1) SUCU FORMAI(F3.1) C
CONTIVIE	DELTATED.01 1433 VE LA TEL OF CONTENTED.
.CUL DE G(1) PUUR SPEC \$ 63P(1)	C NUMBRE DE PIS TEMPORELS Mistezal
D0 2000 J=1.(MT-1) 6(1)=6(1)=6(1) 6\$P(J)=6(J)=1. E+D3 6\$P(J)=6(J)=1. E+D3	C NUMBRE DE 243 POUR LE SPECTRE C 4EAU(5,3001) NP 3001 FURMAI(14)
AKITE(5,2001) Arite(5,2002) (63P(J),Js1,(HT-1))	Casaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaaa
FURMAT('LA FCT DE COMR TOTALE G(T)1 ') Pomyat(1078.3)	3002 1C=1C+6(1)
	ARITE(6,5003) IC 3005 FURMAT(10X,'IPS DE CARRELATION TOTAL E',E10.3)
UU 2010 I=1,[41-2]	C ANTIE(6,3004)DELTA,DELTA[,NP,N]
.GuL DE 0(B)/D(T) D(1)±(58P(1+1)-65P(I)) D(1+1)±(59P(1+2)-65P(I+1))	5004 FORMAILUELIANTITUELIANTITUELIANT C 2alguui de la T. de Fourier

U

Č ******CALCUL'DU SPECTRE COMPLET * ON SUPPOSE 1PAS DE COUPLASE 2. ajtatijv/vibratiov (alpma #0) disstmetrie =caract guavitoue FURANT(101,"LE SPECTRE COMPLET STMETRISE =') FORMAT(1076.3) DU 4003 JE1,(NP-1) aut(J)ENU(NP+1-J)*EXP(-HB*FLOAT(NP-J)) ARITE(6,3040) Furat("Les Valeurs du spectre" somi :") ARITE(6,4020) ARITE(6,403U) (YUT(J),JS1,(24NP-1)) DD 3U2U [#2,44] fe6[[taie(1-4] vu(j)e4u(j)+6(1)*CO3(PIC+fe4)*DELTAT coviivuE IF (A.61.100.) 50T0 10 C SJUS JROG DE CALCUL DE L'EXPONENTIELLE 21 21 AZITE(5,3050)(NU(J),JE1,YP) Format(10f8.3) HELECTURE DE LA TEMPERATURE 3020 Eu... C 413E A L'ECHELLE Au(1)atu(1)atu E+02 124+1 15(1-VP)3010,3010,3030 17(1-VP)3010,5010,3030 00 4010 Janp, (24NP-1) Nut(J)=Nu(J-NP+1) J#1 NU(J)#2(1)*0ELTAT/2.U #20ELT44(J-1) 60T0 20 FUNCTION TEST(A) Real a RETURN 3EAD(5,3060) T F044A1(F9.2) TESTSEXP(=A) H421.9386/1 310P E40 1631=0. END 4010 C 0 8 0 8 0 8 0 8 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 3260 C 0=0= U 1050 000¥ U 3040 202 501 J u u • •

.

RESUME

La considération des profils d'absorption infrarouge de petites molécules en solution dans des solvants inertes permet l'étude des mouvements orientationnels existant en phase liquide. Aussi bien au plan théorique qu'au plan expérimental, nous avons cherché à caractériser, par spectrométrie infrarouge les effets de densité sur le mouvement moléculaire.

Dans une première partie, nous proposons un modèle simple et original de l'interaction soluté-solvant. En effet, le solvant y est réduit à un paramètre de cage dont la variation sera susceptible de représenter une modification de densité. Le mouvement du soluté s'exprime en fonction des coordonnées de rotation et de translation.

Par comparaison avec des résultats expérimentaux antérieurs, nous montrons qu'il représente assez bien le comportement de molécules, diatomiques ou linéaires, en solution dans différents solvants.

Dans une seconde partie, nous détaillons l'ensemble expérimental réalisé afin d'étudier la dynamique du chlorure d'hydrogène en solution diluée sous des pressions variables. Une approche qualitative des résultats est entamée à la lumière de notre modèle.

Mots clefs : Liquide - Dynamique moléculaire - Infrarouge - Hautes pressions -Molécules diatomiques - Fonction de corrélation.

