

50376
1991
268

N° d'ordre : 813



66356

50376
1991
268

THESE

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE
FLANDRE ARTOIS**

en vue de l'obtention du titre de
DOCTEUR DE L'U.S.T.L.F.A.
MENTION SPECTROCHIMIE

par

Mohammed ARROUME

**ETUDE DES PROFILS DES BANDES D'ABSORPTION
INFRAROUGE ν_3 DU DIOXYDE DE CARBONE ET DU
PROTOXYDE D'AZOTE DISSOUS DANS UNE SERIE
D'ALCANES LIQUIDES**

Soutenue le 29 novembre 1991 devant le jury:

Membres du Jury:

**MM G.TURRELL
Mme M.CONSTANT
MM M. PERROT
O.B.NAGY
M.DELHAYE
P.LEGRAND**

**Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur**

*A MA FEMME
TEMOIGNAGE D'AFFECTION*

*A MES PARENTS
TEMOIGNAGE DE RECONNAISSANCE*

A TOUS CE QUI ME SONT CHERS

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de spectroscopie Infrarouge et Raman du CNRS (L P 2641) à l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandre Artois

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur G.TURRELL, pour m'avoir accueilli dans son équipe de recherche. Au cours de ces années de travail, ses compétences scientifiques, son expérience et son optimisme, l'ambiance chaleureuse et la bonne humeur qu'il a fait régner m'ont permis de mener à bien mes travaux. Je lui exprime aussi ma gratitude d'avoir présidé ce jury.

Je remercie très respectueusement Monsieur le Professeur M.DELHAYE qui m'a fait l'honneur d'examiner ce travail.

Qu'il me soit permis de remercier Madame M.CONSTANT Professeur à Lille, qui a accepté avec beaucoup d'amabilité de juger ce travail, en prenant la responsabilité d'être le rapporteur et pour ses précieux conseils dont j'ai bénéficié.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur M.PERROT, Professeur à Bordeaux, d'avoir bien voulu prendre le temps de juger cette thèse et d'en être le rapporteur.

Je remercie très chaleureusement Monsieur O.B.NAGY. Professeur à l'université de Louvain-Laneuve qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury.

Je remercie vivement Monsieur P.LEGRANT. professeur à Lille d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Ma reconnaissance s'adresse à Madame S.TURRELL Maître de conférence à Lille, qui a joué avec une grande sympathie un rôle non négligable dans l'animation d'un esprit de camaraderie au sein de l'équipe au cours de ces années de travail.

Je remercie vivement J.ABOUIR ainsi que A.NAKRACHI pour leur importante contribution au développement numérique.

Je joins à ces remerciements tous les amis et tous le personnel technique du laboratoire, en particulier Monsieur J.P.LABAEYE ainsi Monsieur B.PAPILLON sans leurs soutiens, il m'aurait été difficile de mener à bien ce travail.

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	5
<u>CHAPITRE I:</u>	
<u>ABSORPTION INFRAROUGE DES SOLUTIONS: ASPECTS THEORIQUES</u>	8
<u>I.1. ANALYSE DES BANDES D'ABSORPTION</u>	9
I.1.1. PROFIL SPECTRAL	9
I.1.2. FONCTION D'AUTOCORRELATION	10
I.1.2.1. DISTINCTION DES CONTRIBUTIONS VIBRATIONNELLE ET ROTATIONNELLE DE LA FONCTION D'AUTOCORRELATION	
I.1.2.2. FONCTION DE CORRELATION VIBRATIONNELLE	
I.1.2.3. FONCTION D'AUTOCORRELATION ORIENTATIONNELLE	
<u>I.2. ANALYSE DE LA FONCTION DE CORRELATION ET INFORMATIONS DYNAMIQUES</u>	13
I.2.1. LES MOMENTS DE BANDES	13
I.2.2. APPROXIMATION CLASSIQUE	16
I.2.3. CORRECTION DE L'APPROXIMATION CLASSIQUE: INTERACTION ROTATION-VIBRATION	16
I.2.4. CORRECTIONS DUES A L'EFFET QUANTIQUE	18
<u>I.3. TEMPS DE CORRELATION</u>	19
I.3.1. DEFINITION	19
I.3.2. ROTATEUR LIBRE	19

I.3.3. CAS DU ROTATEUR QUELCONQUE	20
<u>CHAPITRE II:</u> <u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	21
<u>II.1.EQUIPEMENTS ET METHODES</u>	22
II.1.1. SPECTROMETRE	22
II.1.2. DESCRIPTION DE LA CELLULE ET DE SYSTEME DE REGULATION	23
II.1.3 SYSTEME SOLUTE-SOLVANT	26
II.1.3.1 CHOIX DES SOLVANTS	
II.1.3.2. CHOIX DES SOLUTES	
II.1.3.3. EVALUATION DE LA CONCENTRATION	
<u>II.2. TRAITEMENT DES DONNEES EXPERIMENTALES</u>	29
II.2.1. ALGORITHME GENERAL	29
II.2.2. NORMALISATION DU PROFIL	30
II.2.3. LES MOMENTS DE BANDES	31
II.2.3.1. LES BORNES D'INTEGRATION	
II.2.3.2. FREQUENCE A L'ORIGINE	
II.2.3.3. MOMENTS D'ORDRE 2 ET D'ORDRE 4	
II.2.3.4. FONCTION DE CORRELATION	
<u>CHAPITRE III:</u> <u>RESULTATS ET DISCUSSIONS</u>	37
<u>III.1.DESCRPTION DES SPECTRES.</u>	38
III.1.1. GENERALITES	38
III.1.2.CARACTERISTIQUES SPECTRALES	41

III.1.2.1.PROFIL DE LA BANDE	
III.1.2.2.BANDES CHAUDES	
III.1.2.3.LARGEURS DE LA BANDE	
III.2.LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE	79
III.2.1.INTRODUCTION	79
III.2.2. MOMENTS DE LA BANDE	79
III.2.2.1. MOMENT D'ORDRE UN	
III.2.2.2. MOMENT D'ORDRE DEUX	
III.2.2.3. MOMENT D'ORDRE QUATRE	
III.3.FONCTION DE CORRELATION	90
III.3.1.GENERALITES	90
III.3.2.TEMPS COURTS	93
III.3.3.TEMPS LONGS	93
III.3.4.EFFET DE LA TEMPERATURE	94
III.3.5.EFFET DE SOLVANT	98
III.3.6.TEMPS DE CORRELATION	99
CHAPITRE IV:	
<u>EXPLOITATION DES SPECTRES A L'AIDE D'UN</u>	
<u>MODELE DE SIMULATION NUMERIQUE</u>	102
IV.1.MODELE MATHEMATIQUE	103
IV.1.1.MODELE	103
IV.1.2.CHOIX DU MODELE	103
IV.1.3.ANALYSE DU MODELE	103
IV.2.IDENTIFICATION PAR LA METHODE DU MODELE	105
IV.2.1.IDENTIFICATION	105

IV.2.2.PRINCIPE DE LA METHODE	105
IV.2.3.CHOIX DES CRITERES ET DE LA METHODE D'OPTIMISATION	
IV.2.3.1.CRITERES	
IV.2.3.2.METHODE D'OPTIMISATION	
IV.2.3.3. PRINCIPE DE LA METHODE	
IV.2.4.APPLICATION	108
IV.2.4.1. DONNEES DU PROBLEME	
IV.2.4.2. ENONCE DE L'ALGORITHMME	
IV.2.4.3. INITIALISATION	
IV.2.4.4. MINIMISATION UNIDIMENSIONNELLE	
IV.2.4.5. CALCUL DE LA NOUVELLE DIRECTION	
IV.3.<u>RESULTATS</u>	115
IV.3.1.IDENTIFICATION	115
IV.3.2.ANALYSE DE SPECTRES	116
IV.3.2.1. SPECTRES NORMALISES ET MOMENTS DE BANDE	
IV.3.2.2.FONCTIONS DE CORRELATION	
IV.4.<u>CONCLUSION</u>	120
<u>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</u>	121
<u>ANNEXES</u>	124
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	130

INTRODUCTION GENERALE

A l'état gazeux, les spectres d'absorption vibrationnels des petites molécules présentent une structure fine de rotation dont l'analyse est relativement connue. A l'état liquide, par la suite des interactions moléculaires et de leurs fluctuations, le spectre vibrationnel ne se présente pas sous la forme de raies fines. On observe l'apparition d'une bande large dont le profil, parfois complexe, dépend du solvant utilisé, de la température et de la pression.

Dans les années 1964, GORDON (1) a proposé une théorie de ces profils permettant de relier les données expérimentales aux mouvements rotationnels des molécules au sein du liquide. D'autres auteurs (2, 4) ont proposé une théorie de ces profils basée sur l'étude des fluctuations vibrationnelles et rotationnelles, et des différents couplages.

De nombreux travaux expérimentaux ont été effectués sur des petites molécules en solution liquide (3,4,21). Le travail proposé dans ce mémoire, présente deux volets:

- Une première partie est consacrée aux résultats expérimentaux obtenus sur les molécules N_2O et CO_2 . Il nous a paru opportun de compléter les travaux antérieurs par une étude en fonction de la température grâce aux progrès techniques dans la conception, la réalisation des appareillages spectroscopiques et au développement de l'informatique. En effet, l'interaction soluté-solvant a été largement étudiée (3, 5, 6), mais jusqu'à présent peu de travaux concernant l'étude de la température ont été réalisés (7, 8). Dans notre travail, nous avons effectué une étude spécifique du comportement des principaux paramètres dynamiques avec la température. Ensuite, nous avons essayé d'expliquer l'évolution des bandes chaudes dans l'état liquide.

- Une deuxième partie, plus succincte est relative à l'utilisation d'un modèle de simulation numérique pour interpréter les spectres d'absorption infrarouge de la molécule HCl.

Dans le premier chapitre, nous rappelons les résultats théoriques dont nous avons besoin afin de mieux comprendre les phénomènes dynamiques intervenant dans les systèmes étudiés et gouvernant leur spectroscopie infrarouge en phase liquide.

Le deuxième chapitre décrit le matériel expérimental utilisé permettant le contrôle de la température au sein de la cellule ainsi que le choix des systèmes étudiés. Ensuite, nous allons développer des algorithmes numériques permettant la compréhension et l'amélioration des traitements des données expérimentales.

Le troisième chapitre est réservé à l'exploitation des spectres expérimentaux. Les résultats dynamiques obtenus concernant le dioxyde de carbone et le protoxyde d'azote dissous dans les alcanes (de l'hexane à l'hexadécane) seront discutés à la lumière des données théoriques précédemment rappelées. Dans ce chapitre, nous allons détailler le comportement des bandes chaudes du N_2O en solution liquide. Puis, nous calculerons les fonctions de corrélation à partir des moments de la bande afin d'accéder aux informations dynamiques.

Dans le dernier chapitre, nous proposons le développement d'un modèle mathématique original. Son principal intérêt réside dans l'extrapolation des données expérimentales dans les ailes de la bande, une région riche d'informations et où le rapport signal sur bruit devient inférieur à l'unité.

CHAPITRE I

**THEORIES DE L'ABSORPTION INFRAROUGE
DES SOLUTIONS**

Dans ce premier chapitre, nous proposons d'exposer brièvement les théories permettant l'analyse des profils des bandes infrarouge, en termes de dynamique moléculaire de l'état liquide. Nous examinons plus précisément l'influence des fluctuations orientationnelles.

I.1. ANALYSE DES BANDES D'ABSORPTION

I.1.1. PROFIL SPECTRAL

Dans le formalisme de DIRAC de la mécanique quantique, l'expression du profil d'une bande d'absorption infrarouge est:

$$I(\omega) = \frac{3\hbar c \sigma(\omega)}{4\pi^2 \omega [1 + \exp(-\hbar\omega/kT)]} = 3 \sum_{i,f} \rho_i \langle i | \vec{E}_0 \vec{\mu} | f \rangle^2 \delta[(E_f - E_i)/\hbar - \omega] \quad [I1]$$

où $\sigma(\omega)$ est la section efficace d'absorption.

ω est la pulsation en radians sec^{-1} .

i et f sont les états quantiques initiaux et finaux et E_i et E_f sont les valeurs propres de l'énergie pour ces états.

ρ_i est le facteur de BOLTZMANN pour l'état i .

\vec{E}_0 est un vecteur unitaire porté par le vecteur champ électrique de la radiation incidente.

$\vec{\mu}$ est l'opérateur moment dipolaire.

La fonction δ provient du fait que le vecteur électrique \vec{E} oscille.

Les crochets $\langle \rangle$ représentent une moyenne sur tous les degrés de liberté du système.

La représentation de DIRAC s'intéresse aux états d'énergie du système et aux transitions entre ces états. Dans les liquides, les niveaux de rotation s'élargissent pour former un continuum; la représentation de DIRAC devient alors mal adaptée. Par contre, le formalisme d'Heisenberg de la mécanique quantique est plus approprié. En effet, l'étude ne portera plus sur les probabilités de transitions entre un ensemble de niveaux stationnaires, mais sur l'évolution dans le temps des opérateurs. Une correspondance directe avec la mécanique classique est alors possible.

C'est à partir de cette relation que GORDON (9) a montré que la densité spectrale ainsi définie est la transformée de FOURIER de la fonction de corrélation du moment de transition.

Pour la suite, nous nous intéresserons au profil normalisé $\hat{I}(\omega)$ obtenu en divisant le profil expérimental $I(\omega)$ par l'aire de la bande, comme suit:

$$\hat{I}(\omega) = \frac{I(\omega)}{\int_{-\infty}^{+\infty} I(\omega) d\omega} \quad [I.2]$$

I.1.2. FONCTION D'AUTOCORRELATION

GORDON (1) a montré que la transformée de FOURIER du profil, permet le calcul de la fonction de corrélation:

$$G(t) = \langle \vec{\mu}(t) \cdot \vec{\mu}(0) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[i\omega t] \hat{I}(\omega) d\omega \quad [I.3]$$

où $\vec{\mu}(0)$ est le moment dipolaire au temps zéro, et $\vec{\mu}(t)$ celui au temps t .

Notons qu'une démonstration plus générale de celle-ci peut être obtenue à partir du théorème de fluctuation-dissipation de KUBO (10).

L'expression du profil de la bande d'absorption infrarouge devient par inversion de l'équation [3]:

$$\hat{I}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} G(t) \exp[-i\omega t] dt \quad [I.4]$$

Cette relation est valable quelles que soient les causes des fluctuations du moment dipolaire, même s'il y a couplage entre les mouvements de vibration et de rotation.

**I.1.2.1. DISTINCTION DES CONTRIBUTIONS
VIBRATIONNELLE ET ROTATIONNELLE DE LA
FONCTION D'AUTOCORRELATION**

BRATOS et ses collaborateurs (2) ont proposé une théorie dans laquelle ils ont traité les effets non corrélés des fluctuations vibrationnelles et rotationnelles. Pour cela, il ont envisagé l'existence simultanée de relaxations vibrationnelles et rotationnelles. S'il n'y a pas d'interaction entre ces mouvements, les variables sont séparables. La fonction d'autocorrélation peut donc se mettre sous la forme d'un produit de deux termes: un terme rotationnel et un terme vibrationnel. L'une des hypothèses proposées est relative au mouvement de translation qui doit être négligeable dans le cas de molécules peu polaires. De plus, la molécule de soluté se réoriente de façon aléatoire et exécute en solution des vibrations modulées par un potentiel stochastique dû au solvant.

Dans ce cas, si le couplage entre les mouvements vibrationnels et rotationnels est suffisamment faible pour être négligé, la fonction d'autocorrélation du moment dipolaire $G(t)$ se met sous la forme:

$$G(t) = \langle \vec{\mu}(t) \cdot \vec{\mu}(0) \rangle = \langle \mathbf{M}(t) \mathbf{M}(0) \rangle \langle \vec{U}(t) \cdot \vec{U}(0) \rangle = G_{\text{vib}}(t) G_{\text{rot}}(t) \quad [I.5]$$

$$\text{où } G_{\text{vib}}(t) = \langle \mathbf{M}(t) \mathbf{M}(0) \rangle \quad \text{et} \quad G_{\text{rot}}(t) = \langle \vec{U}(t) \cdot \vec{U}(0) \rangle = \langle \cos \theta(t) \rangle$$

$\vec{U}(t)$ est le vecteur unitaire porté par le moment dipolaire $\mu(t)$

$\mathbf{M}(t)$ est l'amplitude de $\vec{\mu}(t)$

$\theta(t)$ est l'angle entre l'axe moléculaire au temps zéro et l'axe moléculaire à l'instant t .

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

$$I(\omega) = I_{\text{vib}}(\omega) * I_{\text{rot}}(\omega) \quad [I.6]$$

Ainsi, pour l'étude des mouvements rotationnels, il faut choisir un système moléculaire simple et un milieu peu perturbateur. Ces conditions permettent de s'affranchir de la contribution vibrationnelle apportée par $G_{\text{vib}}(t)$.

I.1.2.2. FONCTION DE CORRELATION VIBRATIONNELLE

La fonction $G_{\text{vib}}(t)$ a été définie comme étant la fonction de corrélation de la norme du moment dipolaire et dépend uniquement des fluctuations des mouvements vibrationnels.

$$G(t) = \langle \mathbf{M}(t) \mathbf{M}(0) \rangle \quad [\text{I.7}]$$

Dans certains cas où les perturbations créées par le solvant sont petites et où la molécule de soluté possède un moment d'inertie faible, les mouvements rotationnels sont importants à l'inverse des fluctuations vibrationnelles qui deviennent suffisamment faibles pour que la fonction de corrélation vibrationnelle reste égale à 1 pendant un temps assez long par rapport à la relaxation rotationnelle (3).

Notons que cette hypothèse se vérifie en comparant les spectres expérimentaux d'un profil rovibrationnel à celui obtenu par rotation pure. S'il y a identité des deux fonctions de corrélation, nous avons donc $G_{\text{vib}}(t) = 1$. Ce résultat a été vérifié par spectroscopie RAMAN isotrope (11,12) dans un certains nombre de cas.

Pourtant, l'expérience montre que pour des petites molécules, les fluctuations vibrationnelles peuvent jouer un rôle (3); et donc dans un second temps, nous allons envisager une forme plus réaliste de cette fonction.

I.1.2.3 FONCTION D'AUTOCORRELATION ORIENTATIONNELLE

Nous pouvons assimiler la fonction de corrélation calculée par rapport à la fréquence ω_0 , barycentre de la bande infrarouge, à la fonction de corrélation rotationnelle, soit:

$$G(t) = G_{\text{rot}}(t)$$

$$\begin{aligned}
 \mathbf{G}_{\text{rot}}(t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{\mathbf{I}}(\omega) \exp[+i(\omega - \omega_0)t] d\omega \\
 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{\mathbf{I}}(\omega) [\cos(\omega - \omega_0)t + i \sin(\omega - \omega_0)t] d\omega \quad [\text{I.8}]
 \end{aligned}$$

Ainsi, la partie réelle de la fonction de corrélation est donnée par:

$$\Re_c[\mathbf{G}(t)] = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{\mathbf{I}}(\omega) [\cos(\omega - \omega_0)t] d\omega \quad [\text{I.9}]$$

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

L'analyse de la fonction $\mathbf{G}(t)$ en termes de moments spectraux (la définition sera donnée dans la partie II.1), proposée par GORDON (9), permet d'extraire de celle-ci certaines informations dynamiques en tenant compte de l'interaction soluté-solvant.

I.2.1. LES MOMENTS DE BANDES

GORDON (9) a effectué le calcul des moments de bandes dans le cas d'une molécule soluté linéaire. Les relations établies permettent ainsi de déterminer la fréquence moyenne des vibrations perturbées par le solvant, l'influence de l'interaction vibration-rotation, le couple moyen dû au solvant agissant sur la rotation, l'effet de la température sur les paramètres dynamiques et spectraux, etc... Mais l'application de ces théories est assez délicate. La difficulté réside dans la détermination des limites des ailes de la bande et dépend de la complexité de l'environnement de la molécule de soluté au sein du liquide.

En effectuant un développement en série de TAYLOR (9), la fonction de corrélation peut s'écrire sous la forme suivante:

$$\mathbf{G}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(it)^n}{n!} \mathbf{M}(n) \quad [\text{I.10}]$$

où les coefficients ne sont autres que les moments spectraux, $M(n)$ définis par:

$$M(n) = \int_{-\infty}^{+\infty} (\omega - \omega_0)^n \hat{I}(\omega) d\omega \text{ avec } n=0,1,2,\dots \quad [I.11]$$

Puisque le profil a été normalisé: $M(0)=1$

En utilisant l'expression de $M(n)$ dans l'équation [I.11] $G(t)$ devient:

$$G(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(it)^n}{n!} \int_{-\infty}^{+\infty} (\omega - \omega_0)^n \hat{I}(\omega) d\omega \quad [I.12]$$

Cette équation montre que la partie réelle de la fonction de corrélation est déterminée seulement par les moments pairs.

Aux temps courts, les premiers moments devraient donner une approximation de la fonction considérée. De plus, pour quelques géométries moléculaires, GORDON a montré l'existence de relations spécifiques entre ces premiers termes et le type de rotateur. Ainsi, il a développé des expressions théoriques pour les moments. Les résultats qu'il a obtenus pour le rotateur linéaire et rigide sont les suivants:

$$M_{\text{rot}}(1) = \frac{\hbar}{I} \quad [I.13]$$

$$M_{\text{rot}}(2) = \frac{2kT}{I} \left[1 + \frac{\hbar^2}{3IkT} + \dots \right] + \frac{\hbar^2}{12(IkT)^2} \langle (OU)^2 \rangle + \dots \quad [I.14]$$

$$M_{\text{rot}}(3) = \frac{4\hbar kT}{I^2} \left[1 + \frac{\hbar^2}{12IkT} + \dots \right] + \frac{\hbar}{2I^2} \left[1 + \frac{\hbar^2}{3IkT} + \dots \right] \langle O^2 U \rangle \quad [I.15]$$

$$M_{\text{rot}}(4) = 8 \left(\frac{kT}{I} \right)^2 \left[1 + \frac{7\hbar^2}{12IkT} + \dots \right] + \frac{1}{I^2} \left[1 + \frac{5\hbar^2}{3IkT} + \dots \right] \langle (\mathbf{OU})^2 \rangle \quad [L16]$$

$$\text{où } \langle (\mathbf{OU})^2 \rangle = \left\langle \left(\frac{\delta U}{\delta \theta} \right)^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\delta U}{\delta \phi} \right)^2 \right\rangle \quad [L17]$$

est la valeur moyenne du carré du couple agissant sur le rotateur .

$U(\theta, \phi)$ est l'énergie potentielle résultante de l'interaction soluté-solvant

θ et ϕ sont les angles polaires habituels.

$$\text{et } \langle \mathbf{O}^2 \mathbf{U} \rangle = \left\langle \left(\frac{\delta^2 U}{\delta \theta^2} \right) + \cot \theta \left(\frac{\delta U}{\delta \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\delta^2 U}{\delta \phi^2} \right) \right\rangle \quad [L18]$$

est la valeur moyenne du Laplacien opérant sur le potentiel $U(\theta, \phi)$

I : le moment d'inertie du soluté à l'état fondamental

\hbar : $h/2\pi$ (h est la constante de PLANCK)

k : constante de BOLTZMANN

T : la température en KELVIN

Dans ces expressions, nous voyons apparaître les quantités dynamiques caractéristiques du moment réorientationnel. En effet, suivant la théorie de GORDON (13), $M(2)$ est égale à $(2kT/I)$ qui sera une mesure de l'énergie cinétique orientationnelle moyenne dans la limite classique. $M(2)$ dépendra de la géométrie moléculaire au travers de I et de la température. $M(4)$ est à relier à la moyenne quadratique du couple $\langle (\mathbf{OU})^2 \rangle$. Celui-ci se déduit de l'énergie potentielle d'interaction soluté-solvant.

I.2.2 APPROXIMATION CLASSIQUE

Dans cette approximation, \hbar est négligeable, le spectre est symétrique par rapport au barycentre ω_0 et la fonction de corrélation est réelle. Il est donc normal que tous les moments impairs soient nuls.

Les expressions obtenues sont alors les suivantes:

$$M_{\text{class}}(1) = \lim_{\hbar \rightarrow 0} M(1) = 0 \quad [\text{I.19}]$$

$$M_{\text{class}}(2) = \lim_{\hbar \rightarrow 0} M(2) = \frac{2kT}{I} \quad [\text{I.20}]$$

$$M_{\text{class}}(3) = \lim_{\hbar \rightarrow 0} M(3) = 0 \quad [\text{I.21}]$$

$$M_{\text{class}}(4) = \lim_{\hbar \rightarrow 0} M(4) = 8 \left(\frac{kT}{I} \right)^2 + I^{-2} \langle (\mathbf{OU})^2 \rangle = 2[M(2)]^2 + I^{-2} \langle (\mathbf{OU})^2 \rangle \quad [\text{I.22}]$$

Bien que cette approximation soit très utile, elle représente mal les spectres des molécules de soluté à faible moment d'inertie. De plus, à basse température, on observe très souvent une assymétrie élevée des bandes d'absorption.

Ainsi, certaines corrections sont nécessaires pour tendre à rapprocher les valeurs calculées des mesures expérimentales.

I.2.3. CORRECTION DE L'APPROXIMATION CLASSIQUE: INTERACTION ROTATION-VIBRATION

Les corrections susceptibles d'être envisagées sont les corrections quantiques, les corrections du couplage rotation-translation (6,14) et les corrections de l'interaction rotation-vibration. Dans la suite du travail, nous développerons les corrections de l'interaction rotation-vibration ainsi que les corrections quantiques.

Nous avons déjà signalé que le profil expérimental d'absorption infrarouge de petites molécules n'est pas symétrique. Ces constatations font penser aux effets quantiques ainsi qu'à l'existence d'un couplage vibration-rotation en phase liquide

(6,15). Les moments impairs ne seront jamais nuls, en particulier l'existence du premier moment $M(1)$ entraînera un déplacement de l'origine des fréquences $\omega_0(1)$.

Une étude analogue a été faite en spectroscopie Raman afin de prouver l'existence des effets vibrationnels dans l'état liquide (3).

Dans le cas où l'on tient compte de l'interaction rotation-vibration, les différents moments sont donnés par les expressions suivantes:

$$M(1) = \int_{-\infty}^{+\infty} (\bar{\nu} - \bar{\nu}_0) \hat{I}(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = 2B_1 + K\Delta \quad [L23]$$

$$M(2) = 4KB_1 + 8KB_1\Delta + 2K^2\Delta^2 \quad [L24]$$

$$M(3) = 4KB_1^2(4+7\Delta) + 12B_1K^2\Delta(2+3\Delta) + 3K^3\Delta^3 + 2B_0^2\left(1+\frac{3}{2}\Delta\right) \langle O^2U \rangle \quad [L25]$$

$$M(4) = 32B_1^2K^2(1+6\Delta) + 48B_1K^3\Delta^2(3+4\Delta) + 24K^4\Delta^4 + 4B_0^2(1+4\Delta) \langle (OU)^2 \rangle \quad [L26]$$

$$M(4) = M^0(4) + 4B_0^2[1+4\Delta] \langle (OU)^2 \rangle \quad [L27]$$

et

$$\langle (OU)^2 \rangle = \frac{M(4) - 2[M(2)]^2 + C}{4B_0^2[1+4\Delta]} \quad [L28]$$

$$C = 64 \left[K^2B_1^2\Delta - K^3B_1\Delta^3 - 2K^2B_1^2\Delta^2 \right] + K^3B_1\Delta^2[48(3+4\Delta) - 32] \quad [L29]$$

où

$$B_1 = \frac{\hbar}{4\pi I_1 c} = \frac{h}{8\pi^2 I_1 c} \quad [L30]$$

$$K = \frac{kT}{2\pi\hbar c} \quad [L31]$$

et

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

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.

c est la vitesse de la lumière.

ω_0 est le barycentre de la bande.

I.2.4. CORRECTIONS DUES A L'EFFET QUANTIQUE

Les corrections quantiques seront appliquées essentiellement pour les basses températures et les molécules à très faible moment d'inertie. Par contre, les corrections rotation-translation ne seront envisagées que dans le cas des molécules diatomiques hétéronucléaires (7).

Lorsque nous tenons compte des contributions quantiques, les expressions de $M(2)$ et $M(4)$ deviennent:

$$M_{\text{quant}}(2) = \left[4KB_1 + 8KB_1\Delta + 2K^2 \Delta^2 \right] \left[1 + \frac{2B_1}{3K} \right] + \frac{B_0^2}{3K^2} \langle (OU)^2 \rangle + \dots \quad [L32]$$

$$M_{\text{quant}}(4) = \left[32B_1^2 K^2 (1+6\Delta) + 48B_1 K^3 \Delta^2 (3+4\Delta) + 24K^4 \Delta^4 \right] \left[1 + \frac{7B_1}{6K} \right] \\ + 4B_0^2 (1+4\Delta) \left[1 + \frac{10B_1}{3K} \right] \langle (OU)^2 \rangle \quad [I.33]$$

Nous remarquons d'après les équations [I.32] et [I.33] que le deuxième et le quatrième moment dépendent du couple moyen quadratique agissant sur la rotation de la molécule.

I.3. TEMPS DE CORRELATION

I.3.1. DEFINITION

Une fonction de corrélation traduit la perte de mémoire du système par rapport au temps origine. Très souvent, ces fonctions ont été étudiées globalement à l'aide des temps de corrélation. Ces derniers sont définis comme l'intégrale de la partie réelle de cette fonction:

$$\tau_c = \int_0^{\infty} \Re_c [\mathbf{G}(t)] dt = \pi \hat{I}(\omega_0) \quad [I.34]$$

Ainsi, τ_c sera une mesure directe de la hauteur normalisée du pic central. Cependant, il peut être utilisé comme une mesure grossière de la perturbation apportée par le solvant, même si la fonction de corrélation fournit des informations plus précises.

I.3.2. 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

$$\tau_c = \int_0^{\infty} \Re_c [\mathbf{G}(t)] dt = 0 \quad [I.35]$$

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

I.3.3. CAS DU ROTATEUR QUELCONQUE

Le temps de corrélation varie en fonction de l'interaction. L'expérience montre que celui-ci croît avec l'aspect perturbateur de l'environnement (6) caractérisant ainsi l'augmentation de l'interaction soluté-solvant. Ainsi, nous constatons que plus la température diminue, plus le temps de corrélation augmente et l'intensité spectrale de la branche centrale "Q" croît proportionnellement avec la valeur du temps de corrélation . RICHON (16) a trouvé une justification analogue en utilisant le rapport "Q/R" comme mesure de la perturbation.

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

Cette partie permettra de décrire et de discuter le système soluté-solvant adopté et de préciser les conditions expérimentales choisies. Par la suite, nous porterons notre attention sur les problèmes que pose le calcul numérique des transformées de FOURIER et des moments de bandes.

II.1.EQUIPEMENTS ET METHODES

II.1.1. SPECTROMETRE

Les profils des bandes ν_3 de N_2O et de CO_2 dissous dans les alcanes ont été enregistrés à l'aide d'un interféromètre de Michelson BOMEM (ref MB 122). Le Michelson MB 122 est un ensemble d'analyse infrarouge à transformée de FOURIER (IRTF) spécialement conçu pour opérer à des nombres d'ondes comprises entre 5000 et 400 cm^{-1} avec une grande stabilité de la source et une grande sensibilité. La résolution peut être choisie entre 1 et 128 cm^{-1} . La précision du balayage est de 100 microns et est contrôlée par un laser He-Ne interne.

Le système optique est composé d'une source céramique de haute intensité et stabilisée en température, d'un interféromètre de Michelson à balayage continu dont la séparatrice en KBr est recouverte de Germanium, d'un détecteur rapide DTGS (sulfate de triglycine deutéré) avec fenêtre infrarouge et des miroirs avec un revêtement en or. Le réglage optique peut être assisté par le micro-ordinateur qui affiche en temps réel l'amplitude de l'interférogramme. La stabilité est de +/- 0,1% pour des spectres consécutifs enregistrés sans diaphragmer le faisceau.

Dans le compartiment d'échantillonnage, un support réglable placé dans le trajet du faisceau optique, permet de mieux positionner l'échantillon. L'ensemble est recouvert d'un capot qui a été modifié à deux niveaux. La première modification sert pour faire passer le liquide thermostaté dans le compartiment afin d'assurer la stabilité de la température de la cellule. La deuxième modification est destinée à faire passer de l'azote sec pour purger ce compartiment.

Le système informatique contient un micro-ordinateur IBM PC couplé au spectromètre et des logiciels d'exploitations accessibles par un ensemble de menus déroulants. Les logiciels permettent le pilotage de l'instrument (BOMEM), l'acquisition des données, la visualisation des spectres et le transfert, dans le cas d'un nombre trop important de données, au centre de calcul "CITIL".

II.1.2. DESCRIPTION DE LA CELLULE ET DE SON SYSTEME DE REGULATION

La figure 1 représente le plan de la cellule conçue pour nos expériences. La cellule est en laiton et munie de deux fenêtres de fluorure de calcium. Ces dernières sont réunies à leur support par l'entremise d'anneaux de teflon et par des joints toriques en viton et des serre-joints en cuivre assurant l'étanchéité de la cellule. Comme les cellules commerciales à parcours variables pour les liquides, notre cellule est composée de deux parties qui se vissent l'une dans l'autre. La distance séparant les fenêtres peut être ajustée et conservée à l'aide d'une vis d'arrêt qui peut également servir à empêcher les fenêtres de se coller l'une sur l'autre et de s'érafler. La cellule que nous avons développée dans ce travail est entourée d'une cavité permettant de faire circuler un liquide thermostaté. Ce dernier permet de contrôler la température de l'échantillon à un degré près.

Après plusieurs essais, nous avons fixé le parcours optique à 2,7mm pour toutes les expériences afin de minimiser les modifications des propriétés optiques du milieu et certaines erreurs de mesure.

Pour étudier l'effet de la température sur les profils spectraux, nous avons utilisé un cryostat "FK" fonctionnant sur une gamme de température de part et d'autre de l'origine.

La régulation est assurée par un chauffage à puissance réglable que commande un thermomètre à contact. Le froid nécessaire aux basses températures est fourni par un groupe frigorifique incorporé. Le cryostat est muni à la fois d'un accès direct au bain marie et d'un système de pompage aspirant-foulant car il peut servir aussi bien de bain-marie que de thermostat à circulation. La variation de la température de la cellule est assurée par le liquide de circulation qui entoure la paroi de la cellule. Le liquide que nous

avons utilisé est l'éthylène glycol qui a un point de fusion aux environs de $-11,5^{\circ}\text{C}$ et un point d'ébullition vers $198,9^{\circ}\text{C}$.

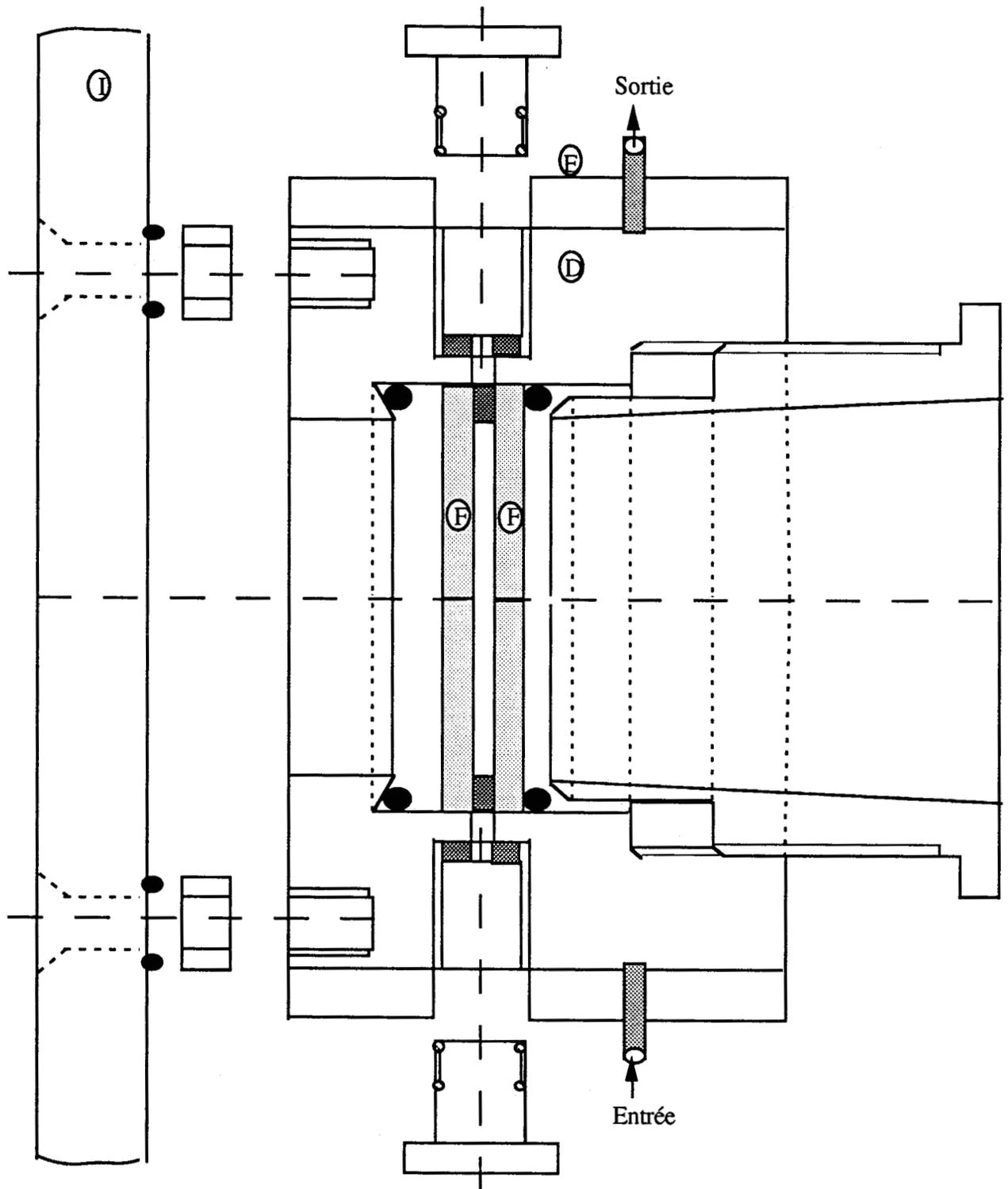


Figure 1: CELLULE

D: corps de la cellule en acier inoxydable
F: fenêtre en fluorure de calcium

E: tuyau de thermostatisation
I: boîtier en plexiglass

□ laiton
▨ CaF₂

▨ téflon
■ viton

II.1.3 SYSTEME SOLUTE-SOLVANT

Nous avons cherché un système de soluté et de solvant dans lequel nous pourrions vérifier les théories de GORDON (9,17), de BRATOS (2) et de TURRELL (14). Pour cela, nous avons choisi des molécules de soluté ayant un moment dipolaire faible afin que la rotation relativement libre en solution soit favorisée et des solvants quasiment inertes qui n'absorbent pas dans la région spectrale d'absorption du soluté.

II.1.3.1 CHOIX DES SOLVANTS

Les solvants doivent être relativement transparents dans tout le domaine spectral et inertes, c'est à dire qu'ils ne doivent produire aucune interaction spécifique avec les molécules des solutés au sein de ce domaine. C'est ainsi que la série d'alcanes choisie se prête bien à ce genre d'étude. De plus, l'idée est d'étudier les alcanes par une sonde moléculaire.

Pour chaque expérience nous avons enregistré un spectre de référence "alcane seul" permettant d'annuler les faibles absorbances des solvants et l'absorbance du CO₂ atmosphérique. Les conditions de travail utilisées sont identiques pour tous les échantillons étudiés.

Cependant, nous avons porté dans le tableau I quelques paramètres physico-chimiques des différents solvants étudiés pour mieux connaître leur comportement en fonction de la température. Les alcanes utilisés sont fournis par différentes firmes et sont d'une pureté supérieure à 99,9%.

II.1.3.2. CHOIX DES SOLUTES

Le protoxyde d'azote (N₂O) et le dioxyde de carbone (CO₂) ont été choisis pour deux raisons:

- La première raison est que ces molécules présentent des transitions vibrationnelles fondamentales très intenses dans la région où les alcanes sont presque transparents.
- La deuxième raison est que les bandes parallèles de vibration-rotation des molécules triatomiques linéaires présentent les mêmes caractéristiques que celles des molécules

SOLVANT	MASSE MOLECULAIRE	POINT DE FUSION (°C)	POINT D'EBULITION (°C)	DENSITE à 25°C (g/ml)
HEXANE	86,18	-95	68	0,659
HEPTANE	100,21	-91	98,4	0,684
OCTANE	114,23	-56,5	125,5	0,702
ISOCTANE	114,23	-107,41	99,3	0,691
NONANE	128,26	-51	150,8	0,718
DECANE	142,29	-29,7	174,1	0,730
DODECANE	170,34	-9,6	216,3	0,749
TRIDECANE	184,37	-5,5	243,7	0,756
HEXADECANE	266,45	18	287	0,773

TABLEAU I : Paramètres physicochimiques des solvants

diatomiques. Il existe cependant une exception, la molécule N_2O présente un épaulement du côté basses fréquences (Cela sera discuté dans le chapitre III.2.2).

Ces deux molécules possèdent toutes les deux des moments d'inertie assez faibles, mais seul N_2O a un moment dipolaire permanent. Nous avons étudié les spectres pour les bandes parallèles ν_3 de N_2O et de CO_2 dissous dans la série d'alcanes en faisant varier la température de la solution. Le protoxyde d'azote et le dioxyde de carbone utilisés proviennent de la Société Air Liquide et sont titrés à 99,99%.

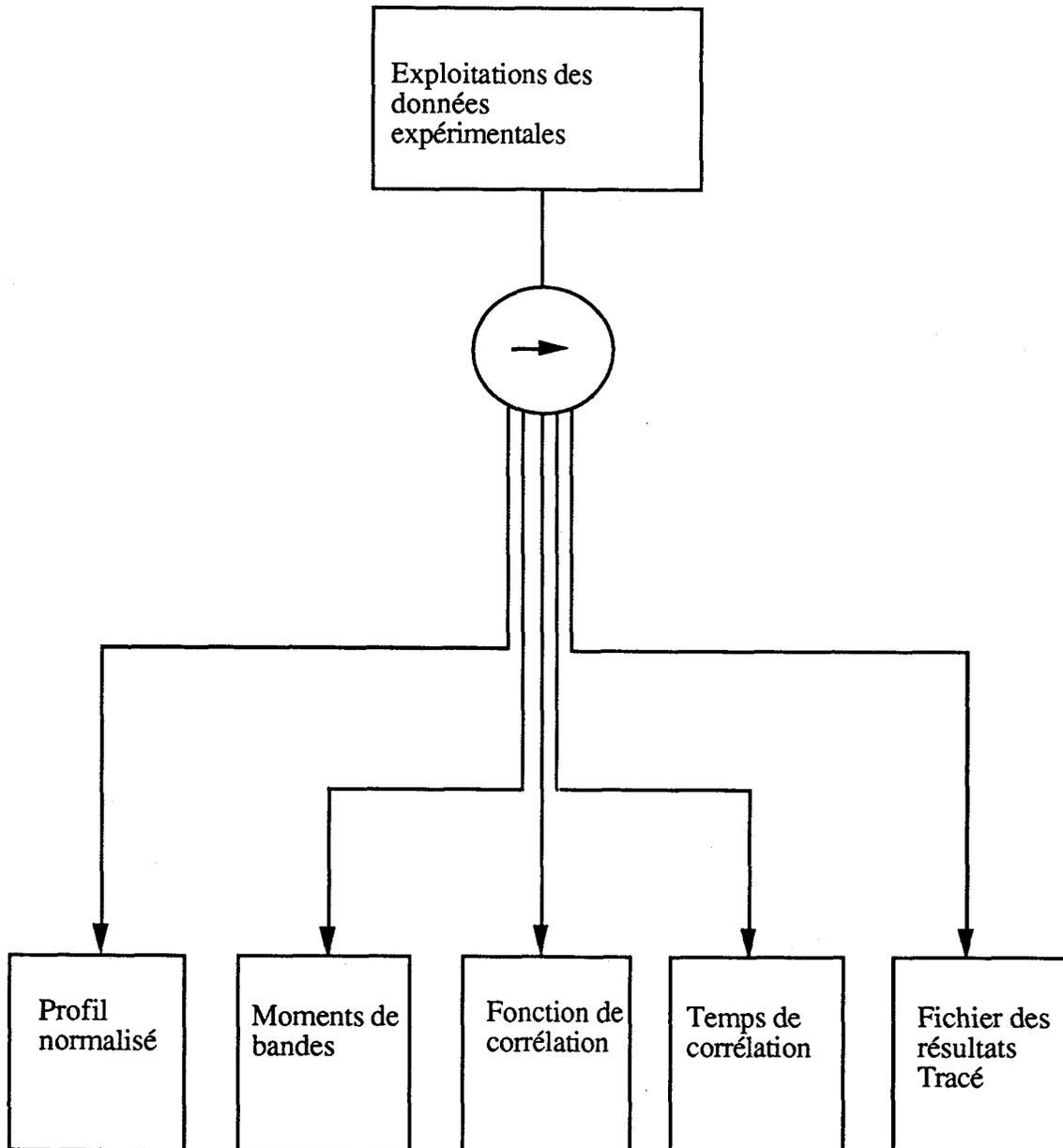
II.1.3.3. EVALUATION DE LA CONCENTRATION

Pour s'assurer que les interactions soluté-solvant mesurées ne soient pas masquées par les interactions soluté-soluté, il faut opérer avec une très faible concentration, afin que seules les interactions soluté-solvant soient dominantes. Ainsi, nous avons procédé à une série d'essais pour optimiser la concentration du soluté.

L'influence de la concentration sur le profil de la bande a été étudiée par PERROT (18) dans le cas de HCl. Il a montré que le profil normalisé n'est pas modifié pour des concentrations de soluté entre 0 et 0,1 en fraction molaire. De plus, il a constaté que l'auto-association du soluté est d'autant plus forte que le solvant est moins perturbant et que la température est plus basse. Nous signalons que HCl a un fort moment dipolaire et donc tendance à l'auto-association plus que CO_2 ou N_2O .

II.2. TRAITEMENT DES DONNEES EXPERIMENTALES

II.2.1. ALGORITHME GENERAL



Cet algorithme représente la structure générale du programme qui nous permet le traitement des données spectrales. Les différentes procédures du programme ont été effectuées en respectant les théories dynamiques citées auparavant. De même, nous

avons appliqué certaines approximations numériques afin d'améliorer les résultats de notre traitement.

Pour avoir une étude plus détaillée, nous allons expliquer étape par étape ce programme.

II.2.2. NORMALISATION DU PROFIL

Cette normalisation permet d'obtenir une fonction de corrélation normalisée à l'origine et conduit à une intensité absolue normalisée traduisant le moment d'ordre zéro: $M(0) = 1$.

Le traitement numérique de cette opération est effectué après avoir trouvé le domaine d'intégration (dont l'étude sera détaillée) ci-après. Le calcul de la normalisation est effectué en deux étapes:

- Le calcul de l'aire de la bande soit:

$$\text{Aire} = \int_{-a}^{+a} I(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$$

$$\text{avec } \bar{\nu} = \frac{\omega}{2\pi c}$$

où $-a$ et $+a$ sont les bornes d'intégration

$d\bar{\nu}$ est le pas d'intégration qui devient numériquement $\Delta\bar{\nu}$

- La normalisation du profil qui revient à diviser toutes les ordonnées du spectre par l'aire de la bande soit:

$$\hat{I}(\bar{\nu}_i) = \frac{I(\bar{\nu}_i)}{\int_{-a}^{+a} I(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}$$

L'aire de la bande a été calculée par la méthode des trapèzes qui est une approximation de l'intégrale. Elle consiste à effectuer la somme des surfaces élémentaires du trapèze dont les sommets supérieurs sont situés sur la courbe.

L'algorithme:

Nous considérons une subdivision de l'intervalle $[-a, +a]$ en n intervalles égaux. Pour minimiser les erreurs, nous avons choisi la largeur de l'intervalle égale au pas de l'échantillonnage du spectre. Ainsi, $n+1$ est le nombre de points dans le fichier spectral et $\bar{v}_0, \bar{v}_1, \dots, \bar{v}_n$ sont les nombres d'ondes correspondantes au spectre à étudier.

$$\bar{v}_j = -a + j\Delta\bar{v} \quad j=0, n$$

$$\text{d'où } \Delta\bar{v} = \frac{2a}{n}$$

II.2.3. LES MOMENTS DE BANDES

II.2.3.1. LES BORNES D'INTEGRATION

Les moments sont obtenus par calcul numérique à partir de la relation suivante:

$$M(n) = \int_{-\bar{v}_a}^{+\bar{v}_a} (\bar{v} - \bar{v}_0)^n \hat{I}(\bar{v}) d\bar{v} \quad [\text{II.1}]$$

\bar{v}_0 est le nombre d'onde à l'origine

\bar{v} est le nombre d'onde en chaque point

Nous remarquons que l'intégration ne se fera pas sur un domaine de fréquence infini, mais sur un intervalle fini. Dans ces conditions, selon l'importance des termes négligés pour $]-\infty, -a[$ et $] +a, +\infty[$, il n'est pas certain que la valeur numérique de l'intégrale soit proche de $M(n)$. Une étude pour la détermination des bornes d'intégration, le pas d'intégration et l'évaluation de certaines erreurs est nécessaire (19).

Nous avons fixé les bornes de l'intégrale tout en suivant la convergence asymptotique de $M(2)$ en fonction de a au fur et à mesure que l'on s'éloigne du centre de la bande ω_0 . Le choix de la borne $a = |\omega_{\max} - \omega_0|$ a été fixé lorsque la pente de la fonction $M(2) = f(a)$ est proche de zéro. Théoriquement la valeur de la pente doit être nulle, mais les conditions expérimentales, l'interruption des processus itératifs et les approximations ne le permettent pas.

CALOINE et GUILLAUME et coll. (20,47) dans leurs travaux ont expliqué le principe de la détermination des bornes d'intégration en s'appuyant sur l'étude de la convergence asymptotique. Ils ont étudié la fonction ci-dessous:

$$f_n(|\omega - \omega_0|) = \int_{-|\omega - \omega_0|}^{+|\omega - \omega_0|} (\omega - \omega_0)^n \hat{I}(\omega) d\omega \quad [\text{II.2}]$$

où $f_n(|\omega - \omega_0|)$ est une fonction croissante égale à $M(n)$ lorsque les bornes d'intégration deviennent infinies. La droite $Y = M(n)$ est donc une asymptote de cette fonction.

En étudiant cette fonction, CALOINE a pu suivre la convergence de l'intégrale vers la valeur de $M(n)$ ce qui lui a permis la détermination du domaine d'intégration.

Puisque les valeurs des moments sont très sensibles aux valeurs des limites d'intégration, nous avons cherché pour chaque soluté le domaine spectral large pour que la convergence des moments soit assurée. Les figures (2,3) montrent la convergence des moments d'ordre deux pour N_2O et CO_2 . Pour chaque molécule sonde, nous avons déterminé le domaine spectral correspondant:

pour N_2O , $a = \pm 110 \text{ cm}^{-1}$

pour CO_2 , $a = \pm 105 \text{ cm}^{-1}$

Nous constatons que l'allure de ces courbes est en accord avec les résultats de RICHON (16).

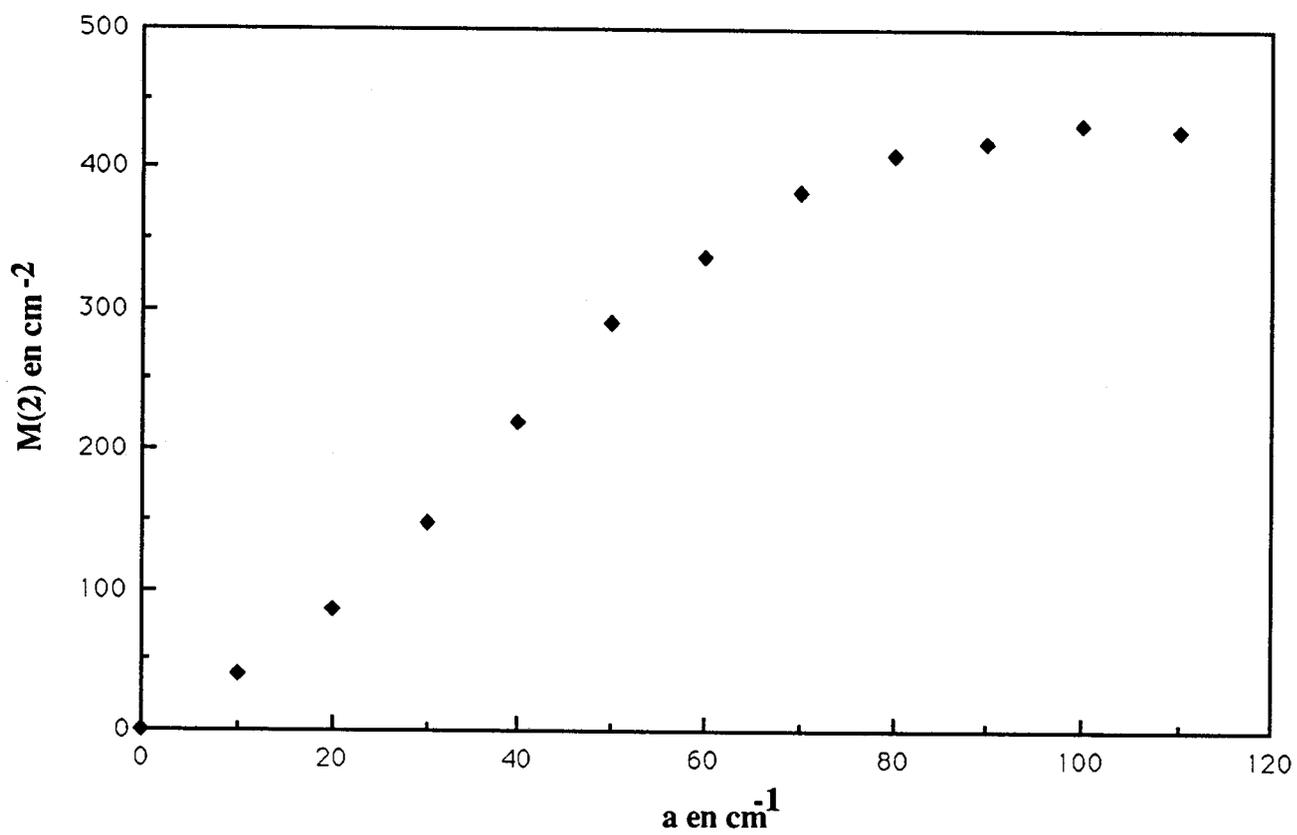


FIGURE 2: CO_2 DISSOUS DANS L'HEXADECANE

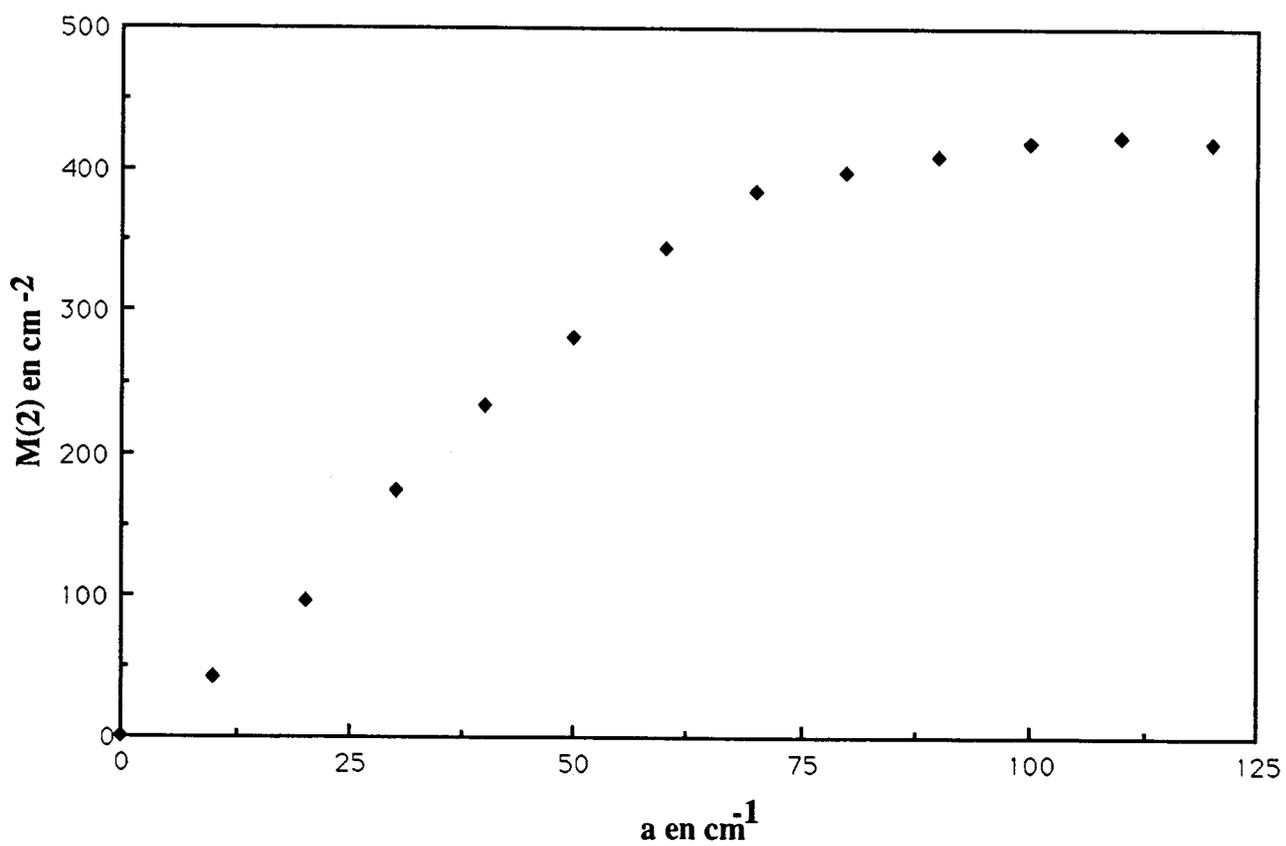


FIGURE 3: N_2O DISSOUS DANS L'OCTANE

Cette méthode d'intégration progressive, à partir du centre ω_0 de la bande, permet donc de s'assurer que la valeur expérimentale du moment est correcte. Quant aux erreurs expérimentales et numériques, elles ont été évaluées par TURRELL et coll (19).

Ces erreurs concernent les limites d'intégration, les moments de bande, la fonction de corrélation et d'autres paramètres expérimentaux.

II.2.3.2. FREQUENCE A L'ORIGINE

Ce paramètre a été calculé à partir de l'expression [II.3] qui tient compte de l'interaction rotation-vibration. En particulier, l'existence du moment d'ordre un "M(1)" entraînera un déplacement de l'origine des fréquences.

$$M(1) = \int_{-\infty}^{+\infty} (\omega - \omega_0) \hat{I}(\omega) d\omega = \hbar / I = (2B_1 + K\Delta) \quad [\text{II.3}]$$

et

$$\omega_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{I}(\omega) d\omega - (2B_1 + K\Delta) \quad [\text{II.4}]$$

Le programme d'exploitation des données calcule l'origine de la bande en cm^{-1} , en limitant les bornes d'intégration, à partir de l'expression suivante:

$$\bar{\nu}_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{\nu} \hat{I}(\bar{\nu}) d\bar{\nu} - (2B_1 + K\Delta) \quad [\text{II.5}]$$

Les valeurs des moments M(n) présentées ci-après sont exprimées en cm^{-n} . Pour cela, nous avons introduit dans notre calcul le facteur $(2\pi c)^n$ permettant la transformation d'unités de fréquence angulaire en unité de nombres d'ondes.

En phase gaz, le nombre d'onde à l'origine $\bar{\nu}_0$ pour la molécule à faible moment d'inertie correspond à peu près au minimum d'absorption parce que la branche "Q" ($\Delta J=0$) est interdite par les règles de sélection. Alors que le premier moment est assez important car l'enveloppe des branches P et R est asymétrique, par contre, à l'état liquide,

un pic central apparaît au détriment des ailes. Ce dernier est à peu près centré autour de la fréquence du barycentre. Nous allons étudier l'évolution de cette bande ci-après.

II.2.3.3. MOMENTS D'ORDRE 2 ET D'ORDRE 4

Après avoir déterminé les bornes d'intégration et la valeur du barycentre, nous pouvons calculer les valeurs de 2^{ème} et 4^{ème} moments par une simple sommation sur toutes les fréquences du domaine choisi.

La méthode numérique qui a été choisie est la formule du rectangle qui permet de calculer le 2^{ème} et 4^{ème} moment à partir de la somme des rectangles élémentaires dont la longueur choisie est le pas d'intégration. L'algorithme de la méthode est semblable à celui de la méthode du trapèze. Après avoir calculé les 2^{ème} et 4^{ème} moments, nous avons effectué le calcul du couple suivant la formule de GORDON (13).

II.2.3.4. FONCTION DE CORRELATION

Nous avons constaté au chapitre précédent que la fonction de corrélation est formée d'une partie imaginaire et d'une partie réelle. Dans la suite de nos calculs, nous ne nous sommes intéressés qu'au terme réel dont l'expression utilisée est la suivante:

$$\Re_e[G(t)] = \int_{-a}^{+a} \hat{I}(\bar{\nu}) \cos[(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0) 2\pi c t] dt$$

Notre raisonnement numérique est le suivant:

nous avons supposé que les molécules du système sont en équilibre thermique puis nous avons mesuré à un temps t la projection de $\vec{\mu}(t)$ sur $\vec{\mu}(0)$. Nous avons répété cette mesure plusieurs fois à différents temps de référence zéro, puis nous avons effectué la moyenne de toutes les projections $\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(t) \rangle$ de la molécule active.

L'algorithme que nous avons utilisé pour le calcul de la fonction de corrélation est basé sur le calcul d'intégrale décrit précédemment. La seule différence est que, pour les

fonctions de corrélation, l'itération sur les fréquences est imbriquée dans une première itération sur les temps.

La dernière étape du programme est le calcul du temps de corrélation dont la méthode numérique est semblable à la précédente.

Les résultats des programmes sont sauvegardés dans des fichiers résultats qui vont être utilisés pour d'autres exploitations dynamiques.

Pour plus de détails, nous avons réalisé les arbres programmatiques contenant les principales étapes de calcul (voir annexe A).

CHAPITRE III
RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans cette partie, nous présenterons l'ensemble de nos résultats concernant les sondes moléculaires N_2O et CO_2 dans différents alcanes en fonction de la température. Ces résultats seront analysés à la lumière des caractéristiques spectrales et des données théoriques précédemment rappelées (cf Chap I).

III.1. DESCRIPTION DES SPECTRES.

III.1.1. GENERALITES

Les molécules de N_2O et CO_2 linéaires possèdent chacune trois modes fondamentaux de vibration dont deux (ν_1 et ν_3) sont parallèles à l'axe de la molécule. Le troisième ν_2 est perpendiculaire à l'axe moléculaire et dégénéré. La vibration ν_1 est inactive en infrarouge pour la molécule CO_2 . Pour nos travaux, nous nous sommes intéressés seulement à l'étude de la bande ν_3 qui est la plus intense et dont les fréquences se situent dans les domaines où les alcanes sont relativement transparents.

Les spectres d'absorption infrarouge, obtenus pour le mode vibrationnel ν_3 de N_2O et CO_2 dissous dans différents alcanes, présentent des profils de bande similaires à l'enveloppe d'une bande de rotation-vibration d'une molécule diatomique pour laquelle la branche Q est devenue active. Ceci est dû aux effets du solvant. Deux exemples illustrés sur les figures 1 et 2 montrent que les maxima P et R sont très rapprochés (21), et que ne l'on discerne pas la branche centrale de ses épaulements. Ces spectres sont différents de HCl et DCl en solution (22, 23 et 24) qui présentent des bandes larges constituées de trois parties plus distinctes: deux ailes plus ou moins intenses qui se superposent à l'enveloppe des branches P et R du spectre de gaz et une branche centrale très intense.

Les profils des bandes de N_2O et CO_2 montrent que les bandes ne sont pas symétriques. Cette asymétrie est due en grande partie à l'effet quantique. Dans le cas de N_2O , il y a un autre effet lié aux bandes chaudes (cela sera discuté dans le paragraphe III.1.2.2). Pour mieux comprendre ces effets, diverses caractéristiques spectrales peuvent être étudiées en vue d'observer l'évolution en fonction de la température et de la

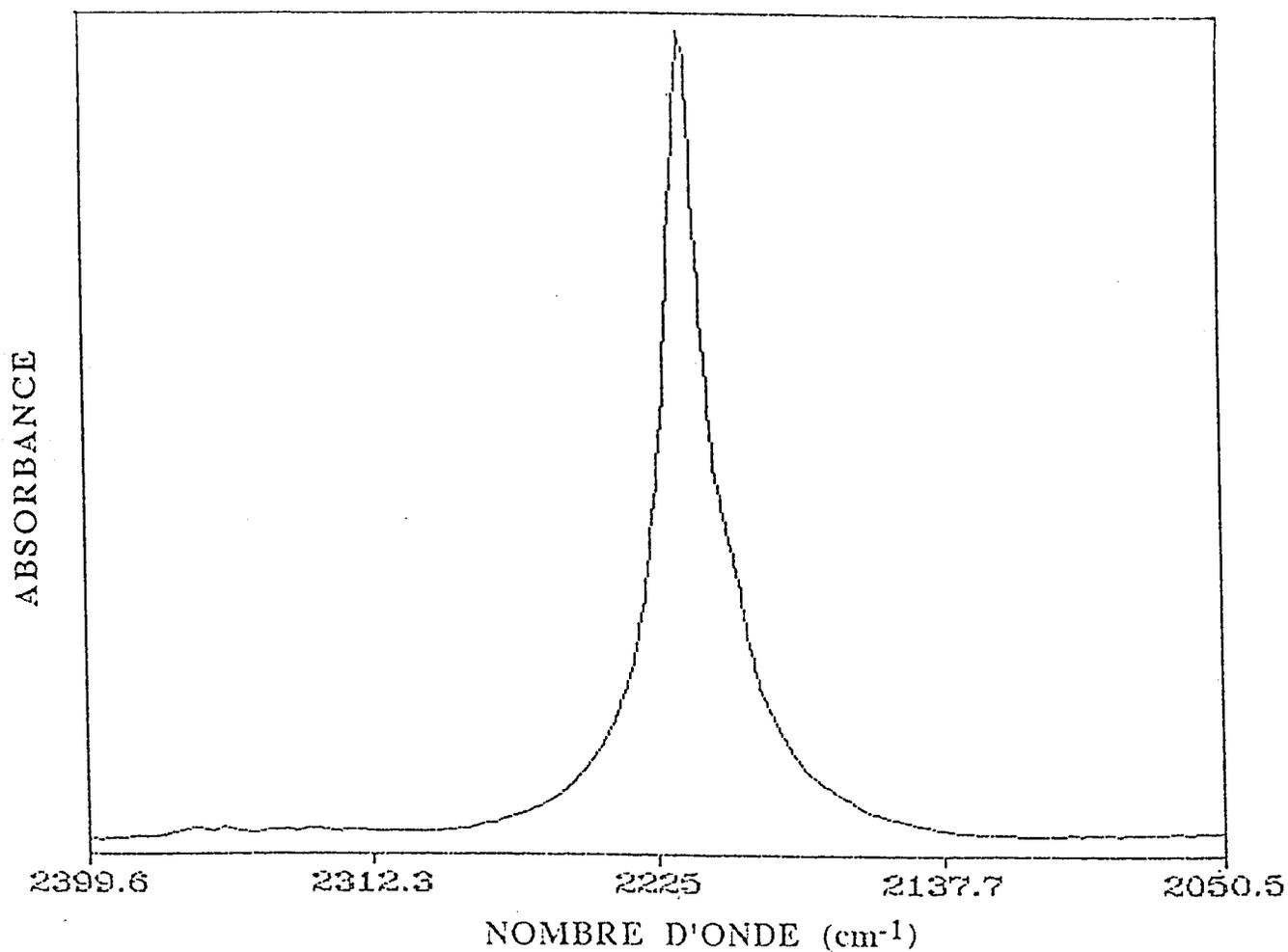


FIGURE (1.b): N₂O DISSOUS DANS LE DECANE A 303°K

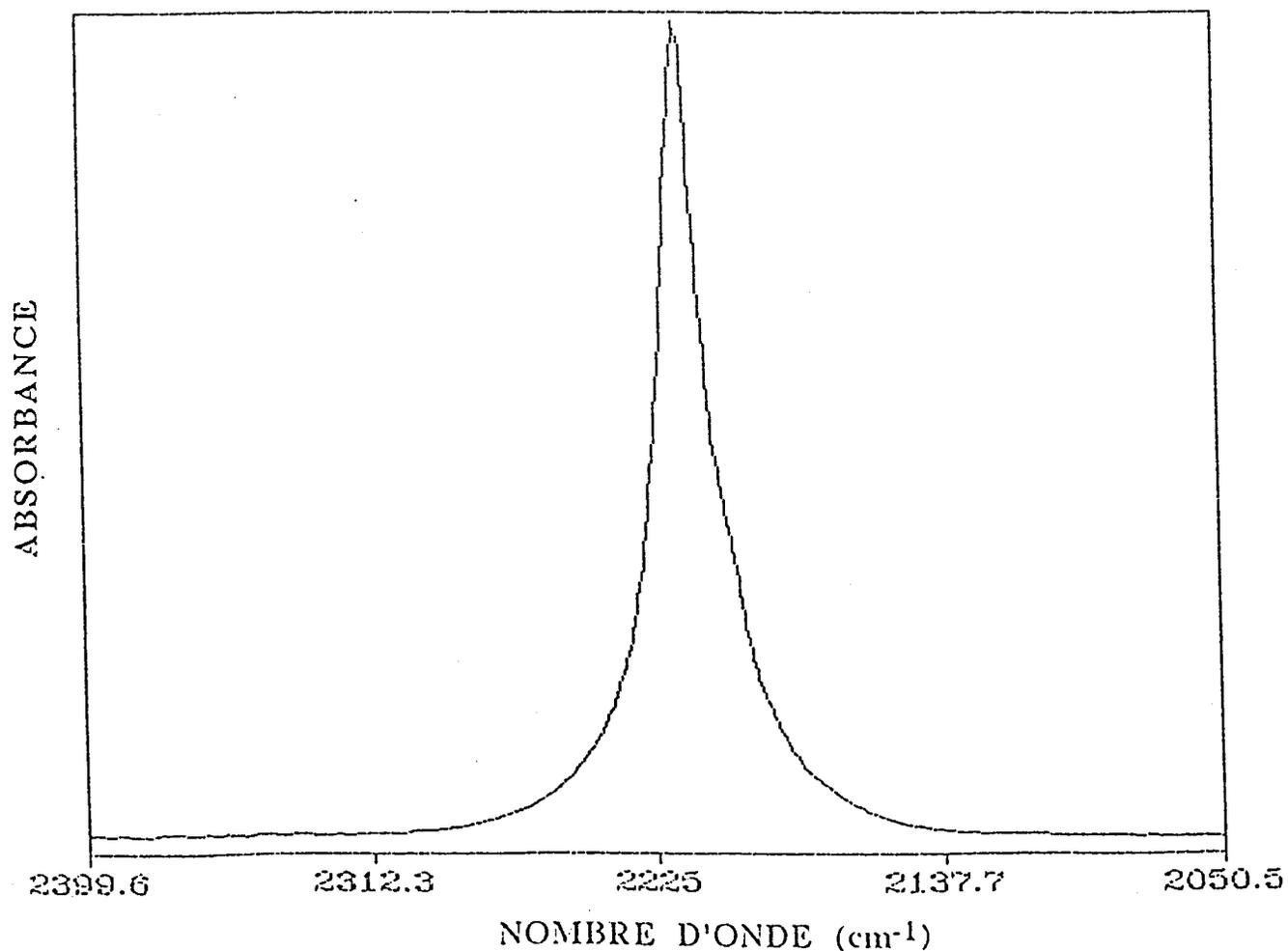


FIGURE (1.a): N₂O DISSOUS DANS L'HEPTANE A 293°K

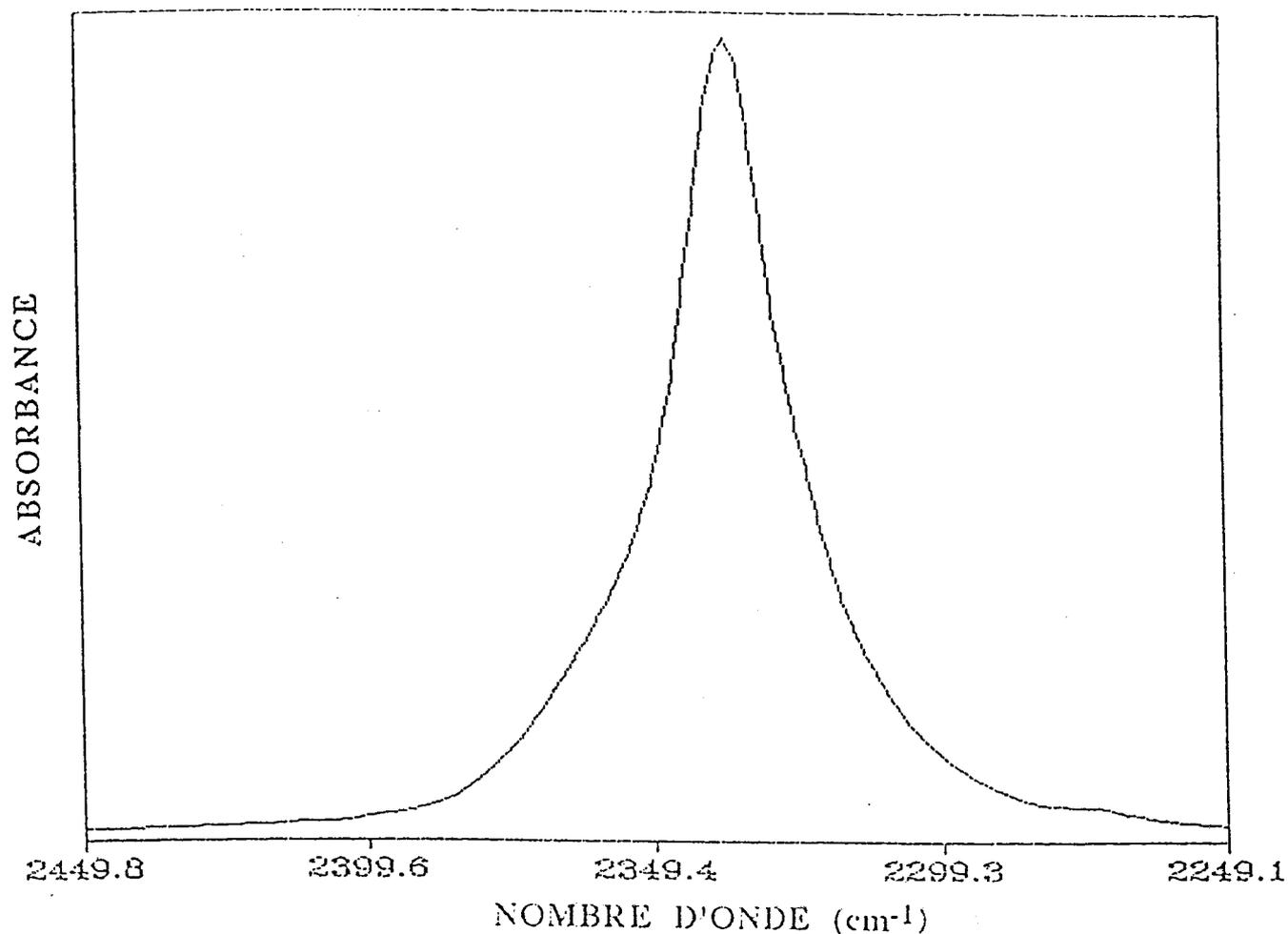


FIGURE (2.a): CO₂ DISSOUS DANS L'HEPTANE A 293°K

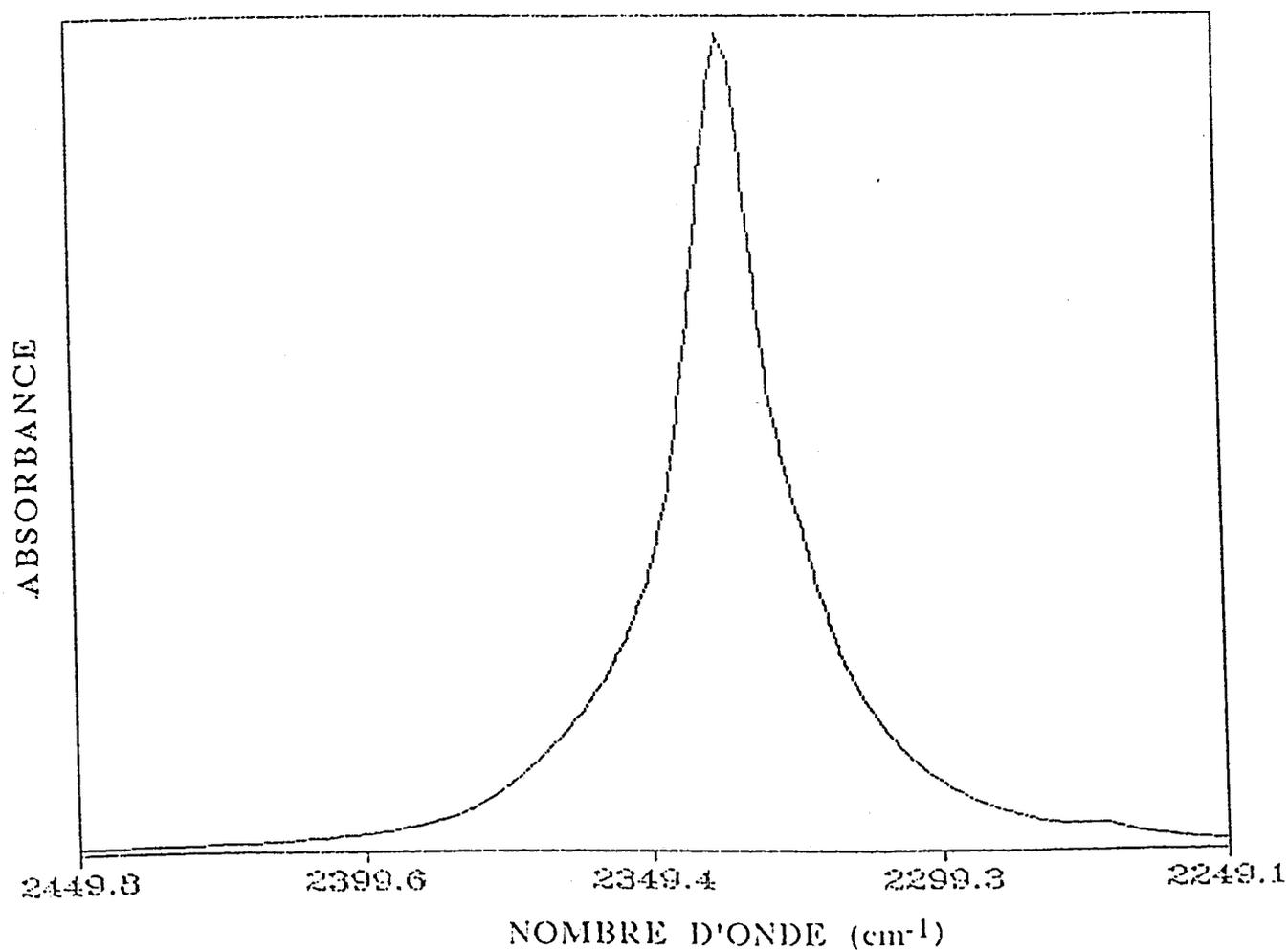


FIGURE (2.b): CO₂ DISSOUS DANS LE DECANE A 293°K

nature des solvants. Les principales déterminations sont:

- la hauteur du pic central
- la largeur à mi-hauteur de la bande
- le comportement des ailes

Une étude plus rigoureuse des profils est obtenue à l'aide de la théorie de GORDON. Elle permet d'interpréter les spectres en termes de dynamique moléculaire de l'état liquide. Nous nous intéresserons surtout aux moments des bandes, à la partie réelle des fonctions de corrélation et aux temps de corrélation.

III.1.2. CARACTERISTIQUES SPECTRALES

III.1.2.1. PROFIL DE LA BANDE

Effet du solvant

Nous avons étudié les bandes ν_3 de N_2O et CO_2 dissous dans la série d'alcane normaux "de l'hexane à l'hexadécane". Les alcanes se présentent comme des solvants inertes dans lesquels les actions intermoléculaires sont faibles et l'effet rotationnel nettement visible.

Pour analyser l'effet de la nature du solvant sur le profil de la bande, nous avons rassemblé dans les tableaux I et II, certains paramètres concernant les deux solutés dans les différents alcanes à une température constante T égale à $323^\circ K$. D'après ces résultats, nous observons un déplacement du côté de la basse fréquence de la branche centrale par rapport à l'état gazeux. Ce déplacement est de l'ordre de 13 cm^{-1} pour CO_2 et de l'ordre de 7 cm^{-1} pour N_2O .

Nous constatons d'après ces tableaux que les valeurs calculées du barycentre ne coïncident pas forcément avec le maximum de la branche centrale. Cette différence peut être justifiée par l'asymétrie du profil de la bande ν_3 des molécules N_2O et CO_2 à l'état liquide. L'écart entre ces valeurs est plus important dans le cas de N_2O . Ceci est dû aux bandes chaudes (qui vont être discutées plus loin) qui sont plus présentes dans le cas du

	C6	C7	C8	iso C8	C9	C10	C12	C13	C16
$\bar{\nu}_{0\max}$ (cm ⁻¹)	2335,9	2335,9	2335,9	2337,8	2335,9	2335,9	2335,9	2334	2334
$\bar{\nu}_0$ (cm ⁻¹)	2335,9	2335,9	2335,9	2335,9	2335,9	2335,9	2335,9	2335,9	2335,9
M(2) (cm ⁻²)	509	498	512	520	441	427	440	405	494
M(4).10 ⁻³ (cm ⁻⁴)	1584	1452	2180	2210	1063	1008	1504	982	1398
$\langle(\text{OU}')^2\rangle^{1/2}$ (cm ⁻¹)	1319	1385	1648	1654	1052	1028	1369	1035	1222

TABLEAU I: CO₂ DISSOUS DANS LES ALCANES (C₆ à C₁₆) à 323°K.

$$\bar{\nu}_{0\max \text{ gaz}} = 2349,1 \text{ cm}^{-1} \text{ (19)}$$

	C6	C7	C8	iso C8	C9	C10	C12	C13	C16
$\bar{\nu}_{0\max}$ (cm ⁻¹)	2216,3	2216,3	2216,3	2221,1	2216,3	2216,3	2216,3	2216,3	2214,4
$\bar{\nu}_0$ (cm ⁻¹)	2218,7	2218,7	2218,7	2221,8	2218,7	2218,7	2218,7	2218,7	2218,7
M(2) (cm ⁻²)	370	535	473	435	403	411	403	443	445
M(4) · 10 ⁻³ (cm ⁻⁴)	705	1546	1406	993	1107	964	577	1068	861
$\langle (OU')^2 \rangle^{1/2}$ (cm ⁻¹)	814	1308	1209	1069	1084	979	622	1018	844

TABLEAU II: N₂O DISSOUS DANS LES ALCANES (C₆ à C₁₆) à 323°K

$$\bar{\nu}_{0\max \text{ gaz}} = 2223,5 \text{ cm}^{-1} \quad (19)$$

protoxyde d'azote. Nous remarquons également que les valeurs de \bar{V}_0 et $\bar{V}_{0\max}$ sont presque identiques pour chaque molécule de soluté dissoute dans la série d'alcane, à l'exception du seul alcane ramifié: l'isooctane (25 et 26) dont les valeurs sont un peu déplacées vers les hautes fréquences. Ceci nous laisse penser que le profil de la bande est sensible à la nature des solvants et plus précisément à leur structure géométrique. De même, nous avons constaté que l'intensité des ailes de la bande centrale diminue avec l'accroissement du nombre de carbone dans le solvant. Les interactions diminuent et les alcanes deviennent de plus en plus inertes avec le développement de la chaîne carbonée. Ce résultat est en accord avec les travaux de RICHON et coll. (25) où le rapport Q/R augmente avec le nombre d'atomes de carbone. Nous pouvons également exprimer ce résultat en fonction du volume libre du solvant. Ceci a été étudié par RICHON et coll.(25) et VINCENT-GEISSE (27).

Effet de la température

Les figures 3 et 4 représentent respectivement, à titre d'exemple, l'évolution en fonction de la température des bandes ν_3 de N_2O et CO_2 dissous dans les alcanes. En examinant attentivement cette évolution, nous avons remarqué que les profils spectraux sont très sensibles à la variation de la température. La hauteur du pic central diminue avec l'augmentation de la température: quant aux ailes de la bande elles sont de plus en plus développées sous l'effet de l'accroissement de la température. Pour suivre cette évolution nous avons porté sur les figures 5 et 6, la hauteur de la branche "Q" en fonction de la température. Nous constatons que les courbes diminuent d'une façon monotone avec l'augmentation de ce paramètre. Si nous comparons les graphiques 5a et 5b ainsi que les graphiques 6a et 6b, nous constatons que plus la chaîne de l'alcane est courte, plus la chute de la courbe correspondante est importante. Cela peut être justifié par la nature du solvant et plus précisément par ses paramètres physicochimiques tels que la masse et la densité. Ces derniers augmentent avec l'accroissement du nombre d'atomes de carbone dans le solvant (voir le tableau I du chapitre II). Nous avons constaté qu'à des températures élevées et du même ordre, l'effet de la température est beaucoup plus prononcé dans le cas des premiers solvants de la série d'alcane. De même, nous avons observé un déplacement de la position de la branche centrale du côté des hautes fréquences et une légère augmentation de la valeur du barycentre de la bande pour les températures élevées. Ceci nous laisse penser que le développement de la partie centrale

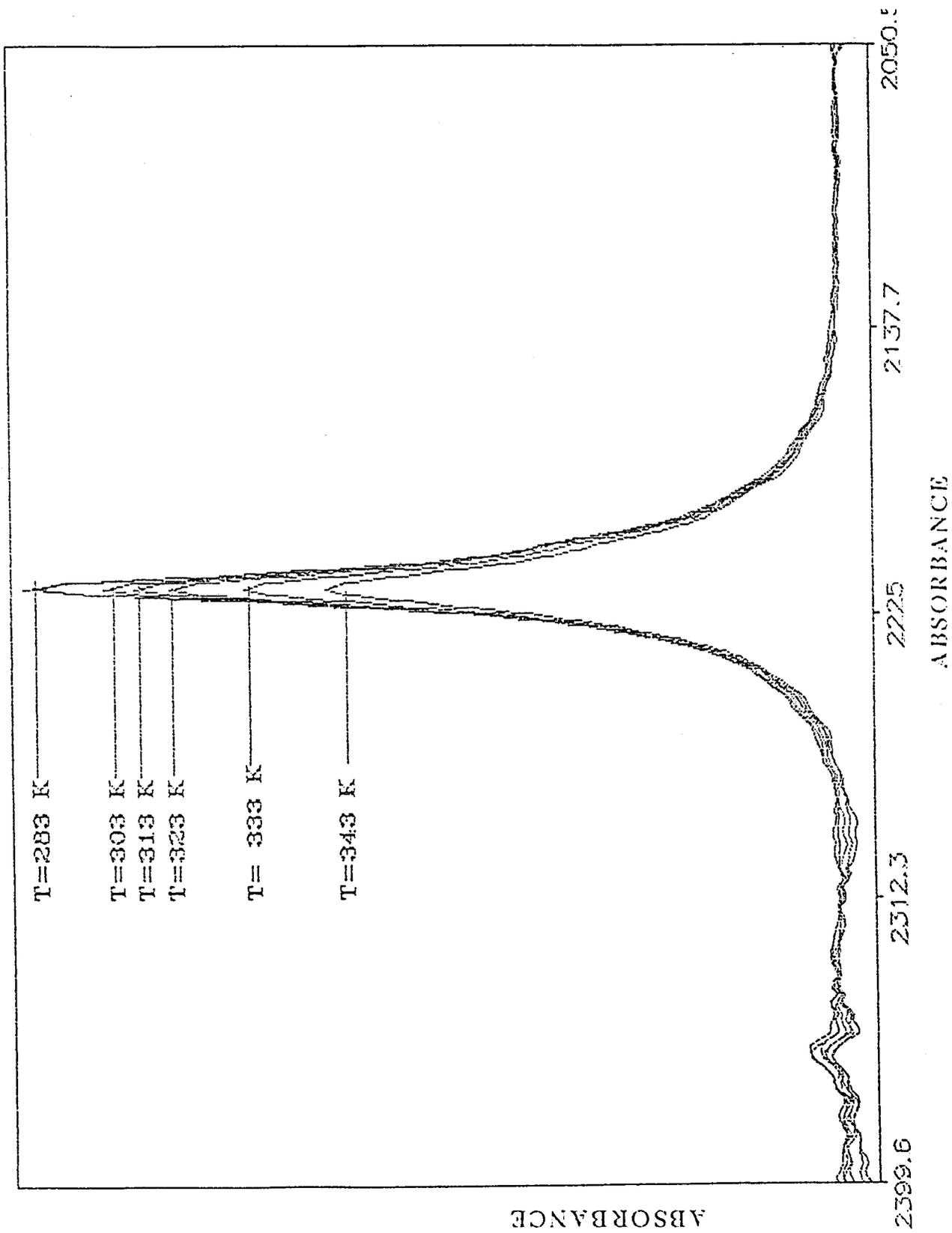


FIGURE (3.a): N_2O DISSOUS DANS L'HEXANE

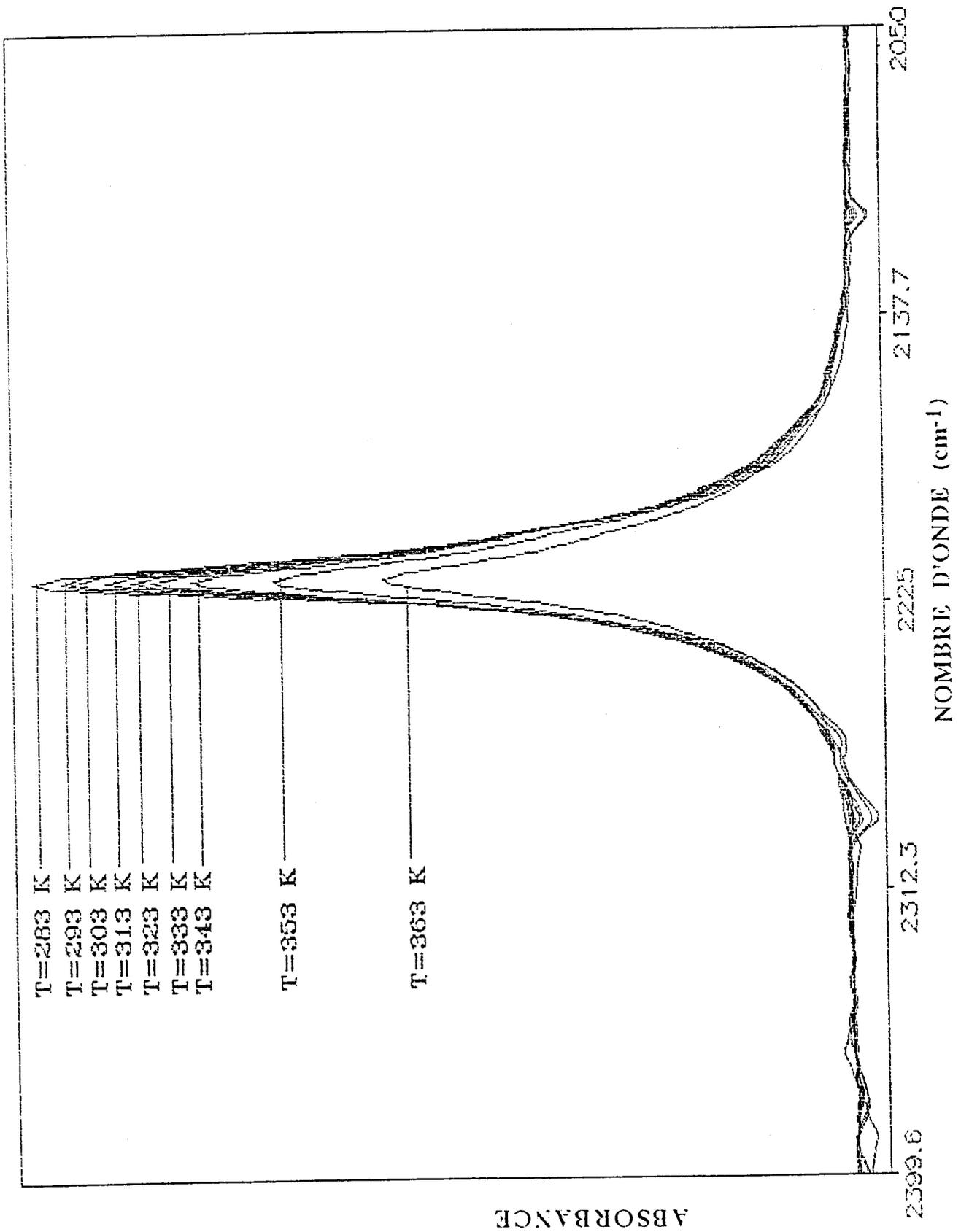


FIGURE (3.b): N_2O DISSOUS DANS L'OCTANE

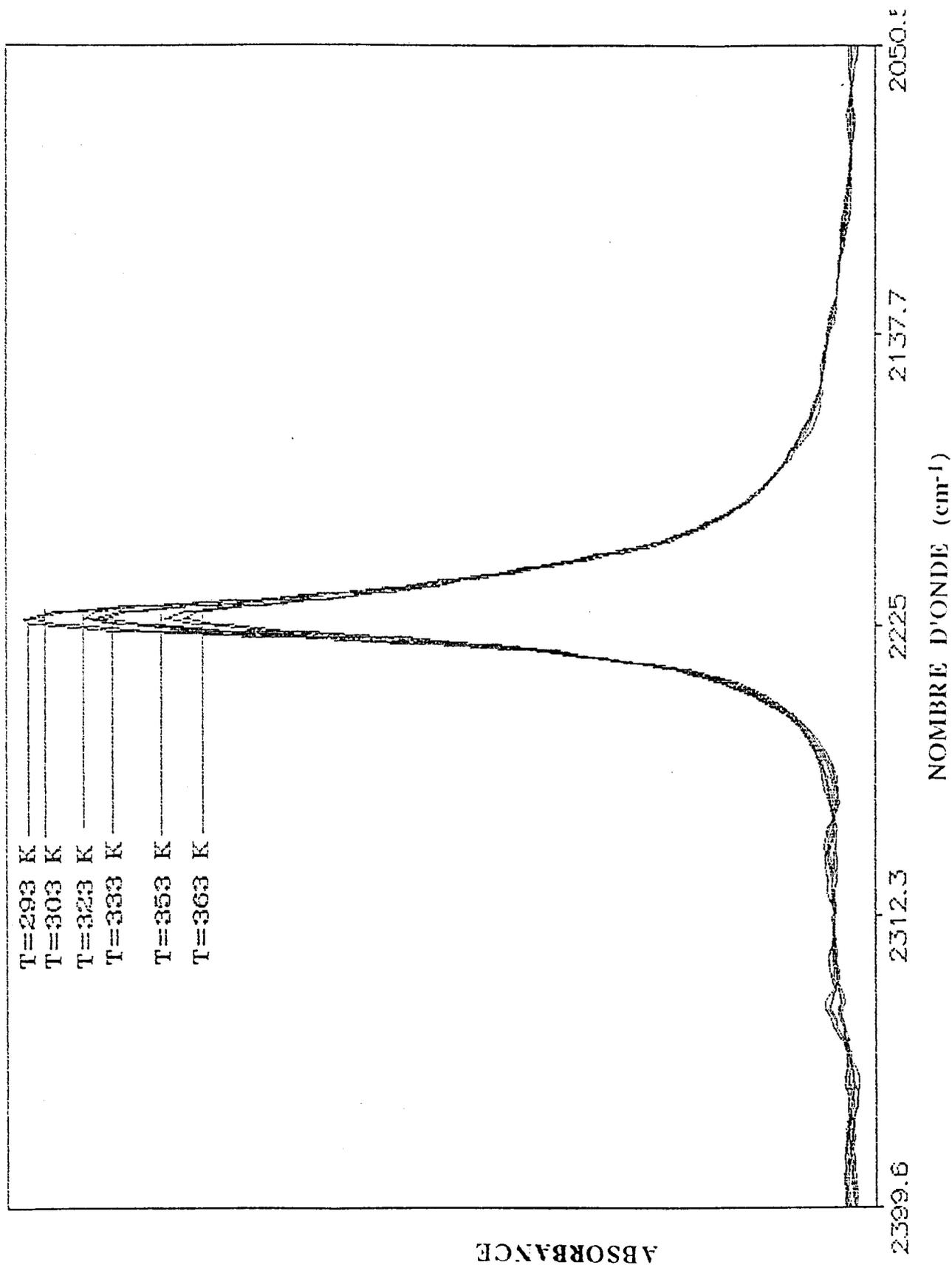


FIGURE (3.c): N₂O DISSOUS DANS L'ISOOCTANE

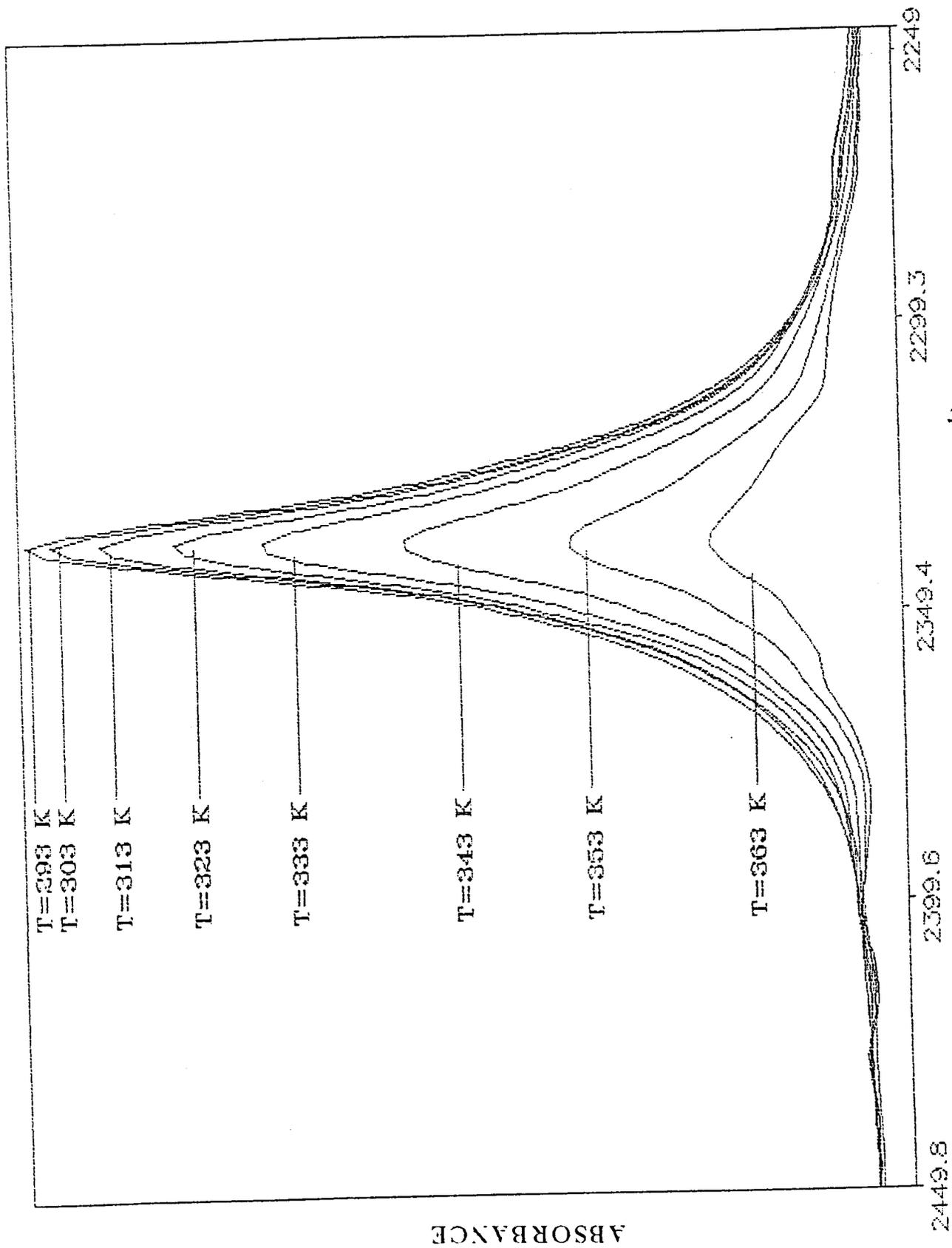


FIGURE (4.a): CO₂ DISSOUS DANS L'HEXANE

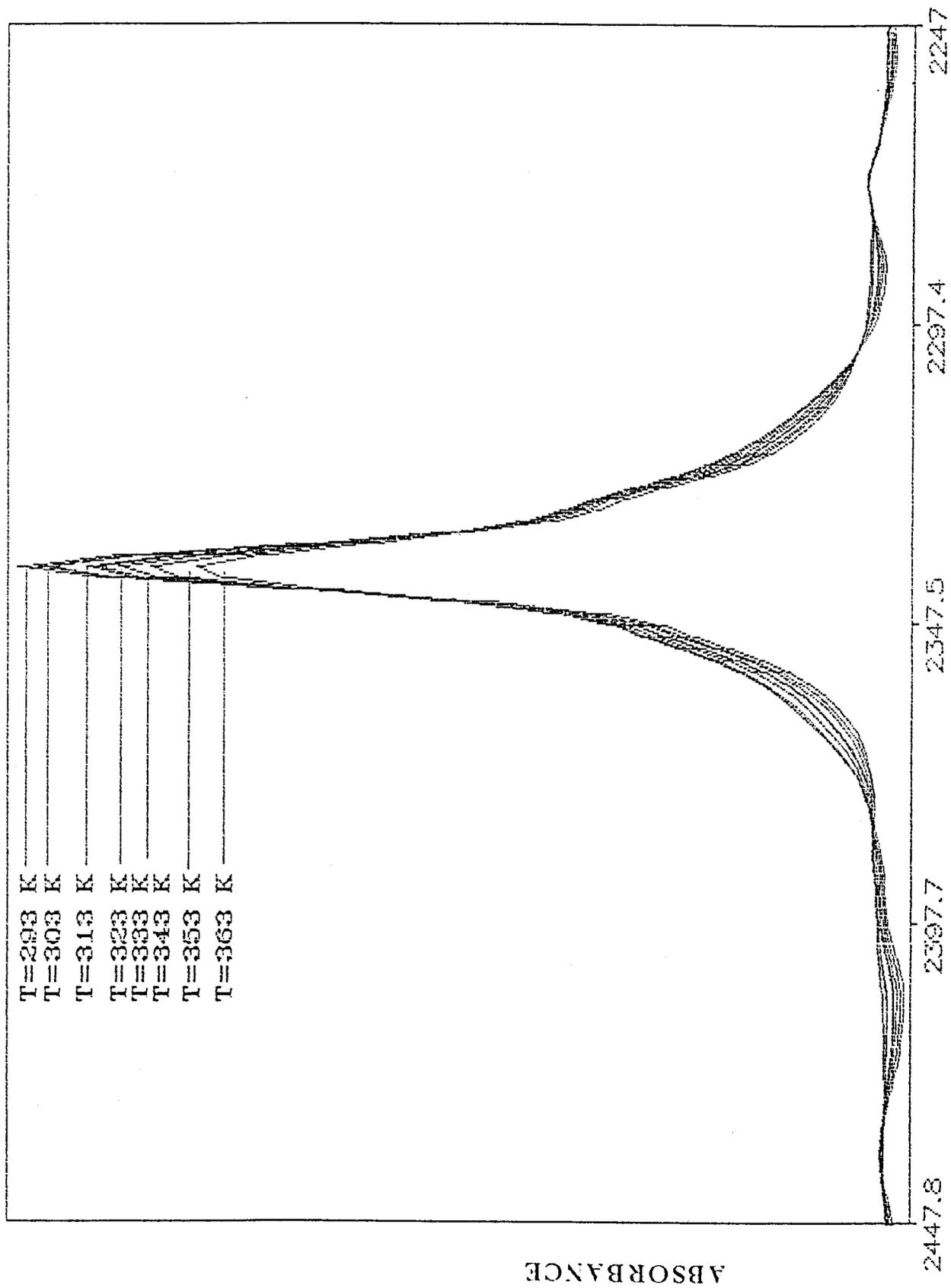


FIGURE (4.b): CO₂ DISSOUS DANS L'ISOOCTANE

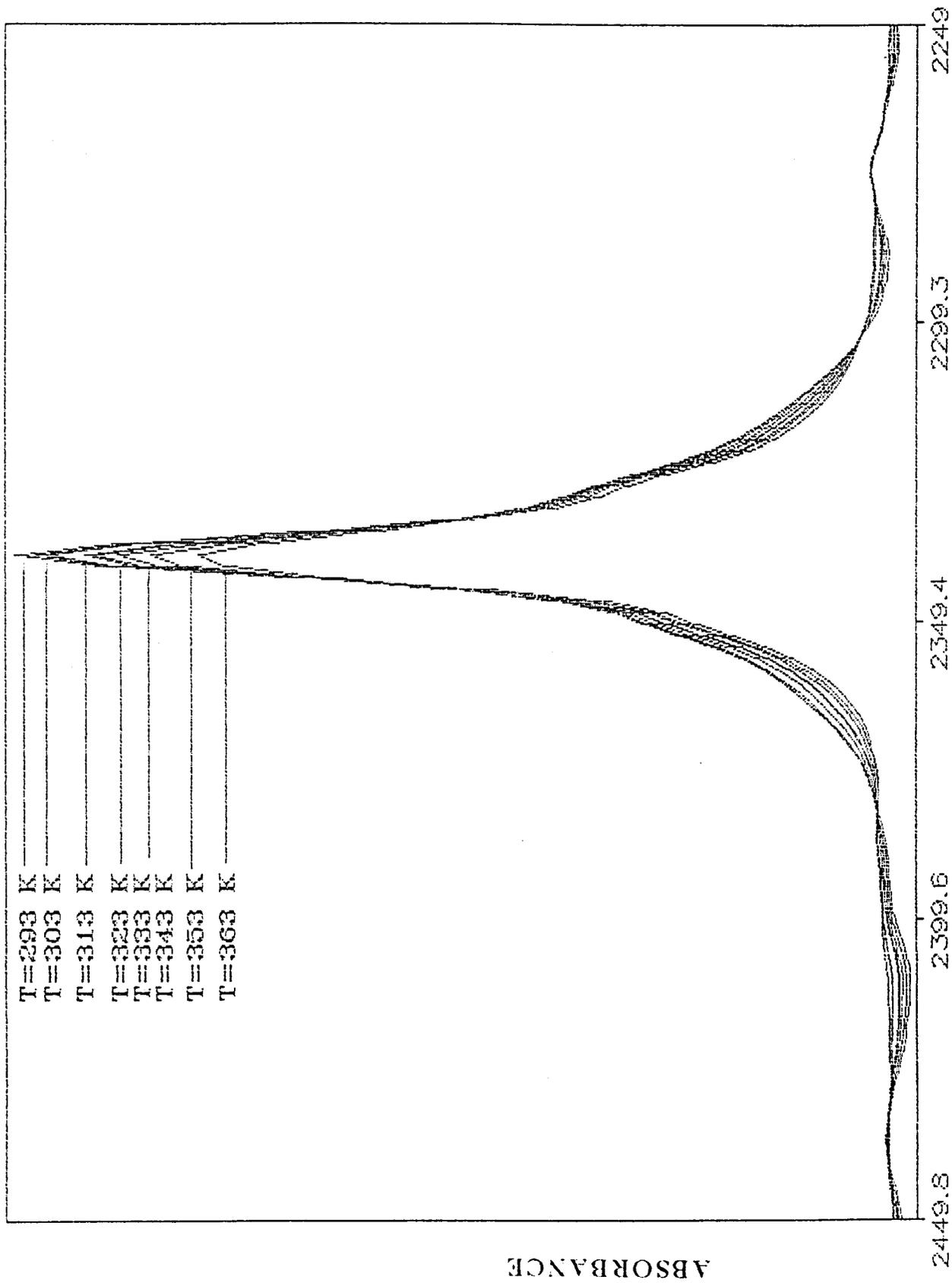


FIGURE (4.c): CO₂ DISSOUS DANS L'OCTANE

HAUTEUR RELATIVE DE LA BANDE CENTRALE

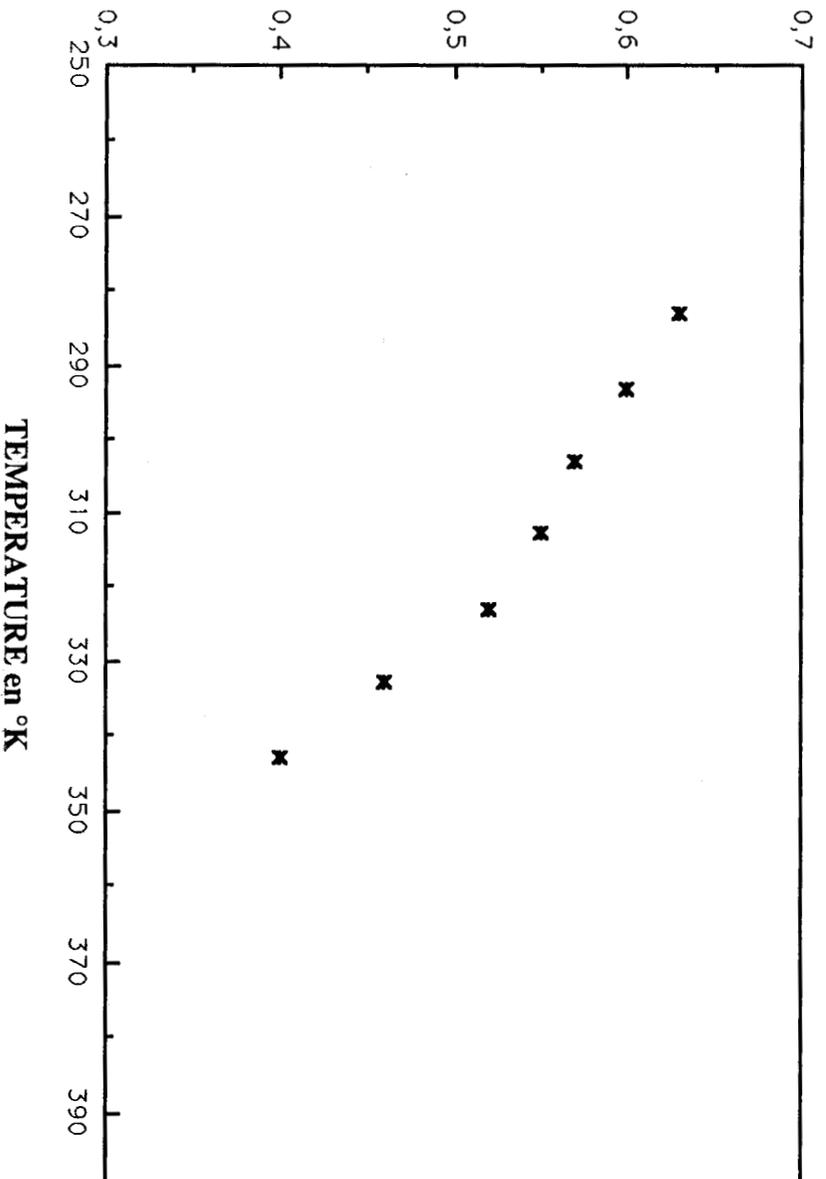


FIGURE (5.a): N_2O DISSOUS DANS L'HEXANE

HAUTEUR RELATIVE DE LA BANDE CENTRALE

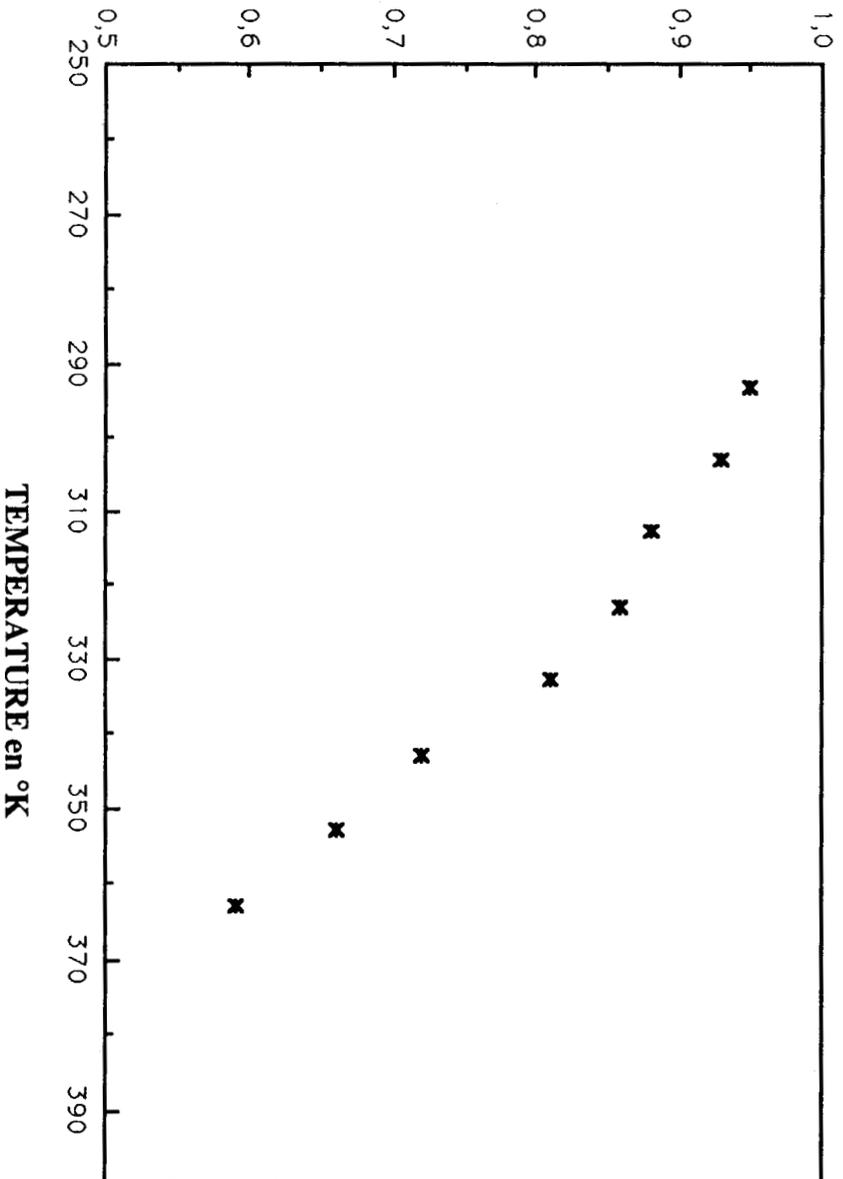


FIGURE (5.b): N_2O DISSOUS DANS L'HEXADECANE

HAUTEUR RELATIVE DE LA BANDE CENTRALE

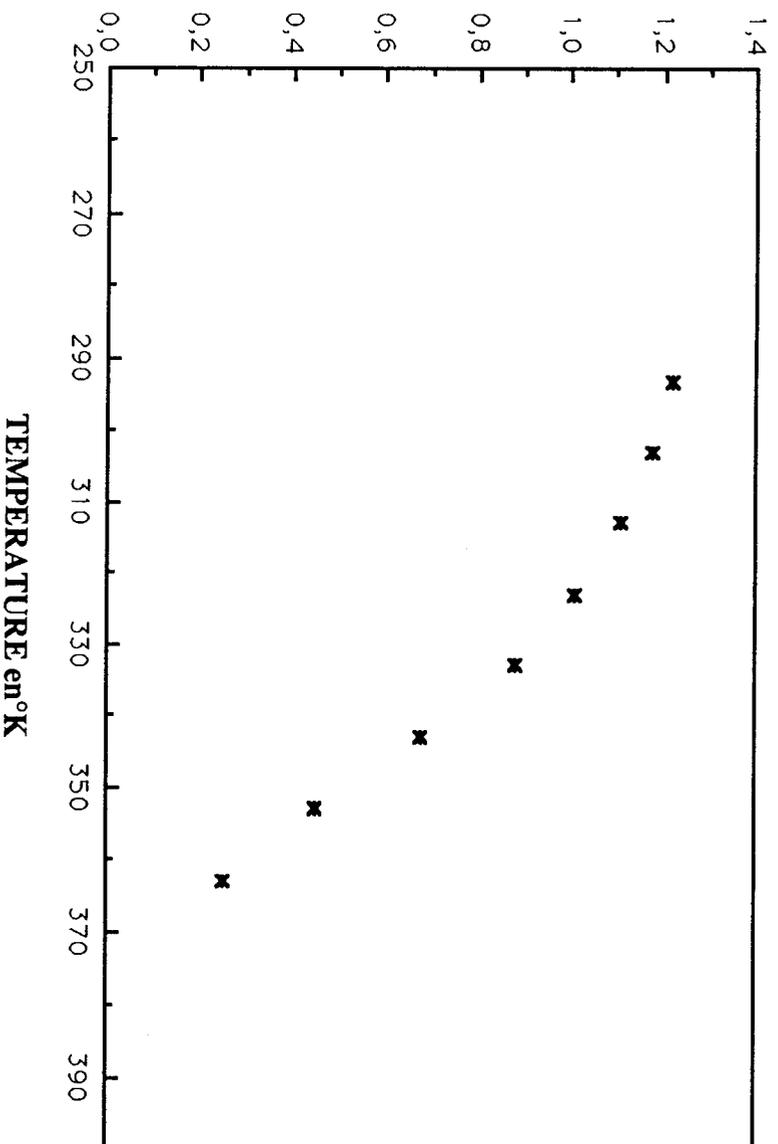


FIGURE (6.a): CO₂ DISSOUS DANS L'HEXANE

HAUTEUR RELATIVE DE LA BANDE CENTRALE

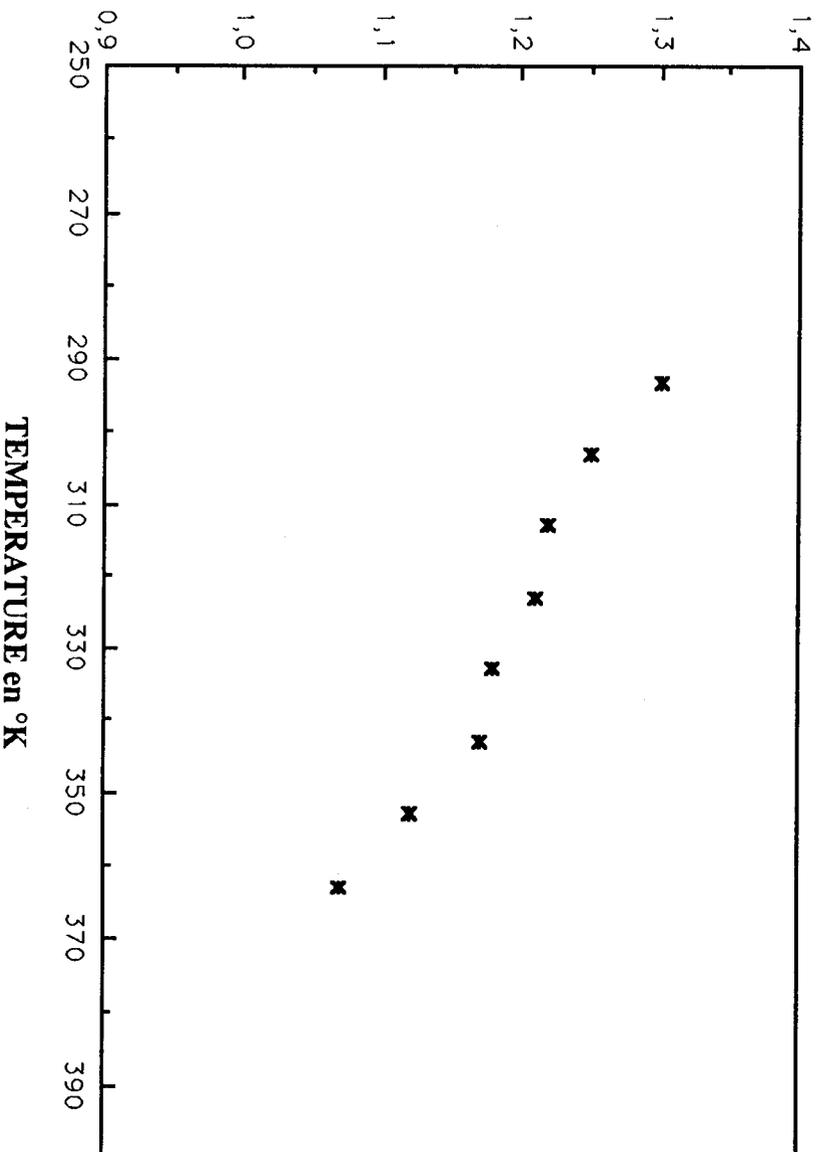


FIGURE (6.b): CO₂ DISSOUS DANS L'HEXADECANE

qui est lié essentiellement à l'effet du solvant est très sensible à la variation de la température.

III.1.2.2. BANDES CHAUDES

La bande de vibration-rotation ν_3 de la molécule N_2O dont le centre se situe à $2216,3 \text{ cm}^{-1}$ est accompagnée, du côté basse fréquence, d'une bande située vers 2203 cm^{-1} . Nous avons constaté que la forme de cet épaulement est presque identique pour tous les solvants. De plus, cette bande est accentuée avec l'augmentation de la température. Ceci est en accord avec les travaux antérieurs (21, 22, 36, 48) et avec la loi de Boltzmann qui permet de calculer la population n_i du niveau quantique $v=i$ par la relation suivante:

$$n_i = n_0 \exp[-(E_i - E_0) / kT] \quad [\text{III.1}]$$

où E_i et E_0 sont respectivement les énergies des niveaux $v=i$ et $v=0$
 n_0 est la population du niveau fondamental
 k est la constante de Boltzmann
 T est la température du système étudié

A partir de la formule [III.1], nous avons remarqué que les intensités relatives de la bande chaude augmentent d'autant plus rapidement que la température est élevée. De plus, elles dépendent des valeurs des écarts énergétiques ($E_i - E_0$) qui ne sont pas négligeables par rapport à kT dans le domaine spectral étudié. Il en résulte que le spectre d'absorption d'une molécule triatomique de symétrie $C_{\infty v}$ à l'état liquide est complexe surtout si la température est élevée.

Il nous apparaît important d'étudier l'origine de cette bande pour faciliter l'exploitation de nos résultats. L'interprétation la plus simple est de l'attribuer à la bande chaude correspondante aux transitions vibrationnelles liées au premier état excité. Pour la suite de notre travail, nous ne nous sommes intéressés qu'à la molécule N_2O car cette bande est interdite par les règles de sélection le cas de la molécule de CO_2 de symétrie $D_{\infty h}$.

Plusieurs techniques ont été employées pour connaître l'effet des bandes chaudes (21, 28 et 38). Pour étudier l'évolution de ces bandes, nous avons reproduit un spectre symétrisé. A la suite de celà, nous nous sommes intéressés uniquement au côté hautes fréquences. Ensuite, nous avons symétrisé la bande par rapport au pic central en multipliant les intensités par un facteur quantique.

$$I_R(i) = I_P(i) \exp[hc(\bar{\nu}_i - \bar{\nu}_{0\max})/kT] \quad [\text{III. 2}]$$

$\bar{\nu}_{0\max}$ est le nombre d'onde correspondant au maximum d'absorption

$\exp[hc(\bar{\nu}_i - \bar{\nu}_{0\max})/kT]$ est le facteur quantique

$I_P(i)$ est la hauteur correspondante à la fréquence i pour la branche P

$I_R(i)$ est la hauteur correspondante à la fréquence i pour la branche R

Afin d'évaluer l'influence de la bande chaude nous avons effectué une soustraction graphique (figures 7 et 8) du spectre expérimental et du spectre symétrisé. Pour cela nous avons supposé que l'asymétrie de la bande fondamentale est due uniquement à l'effet quantique. En observant ces figures, nous pouvons en première approximation négliger la contribution de la bande chaude sur le coté des hautes fréquences car l'effet perturbateur de cette bande est moins important. Ces graphiques confirment aussi que les effets des bandes chaudes et la perturbation aux niveaux des ailes évoluent nettement avec l'accroissement de la température. Cela confirme ce qui a été dit précédemment.

De même, nous avons comparé certains paramètres dynamiques des deux spectres, expérimental et symétrisé afin d'expliquer l'influence de cette bande supplémentaire. Leurs valeurs sont portées à titre d'exemple dans le tableau III. Nous remarquons que les valeurs des paramètres correspondant au profil symétrisé sont inférieures à celles du profil expérimental à l'exception de la valeur du barycentre de la bande qui est supérieure à la valeur calculée à partir du spectre expérimental. Cela semble être évident car la différence des valeurs est liée à l'asymétrie de la bande qui a été accentuée par les effets des bandes chaudes. La valeur du deuxième moment du spectre symétrisé est plus proche de la valeur théorique que celle calculée à partir de l'expérience. Cette différence montre que plus la température du milieu augmente plus les valeurs des

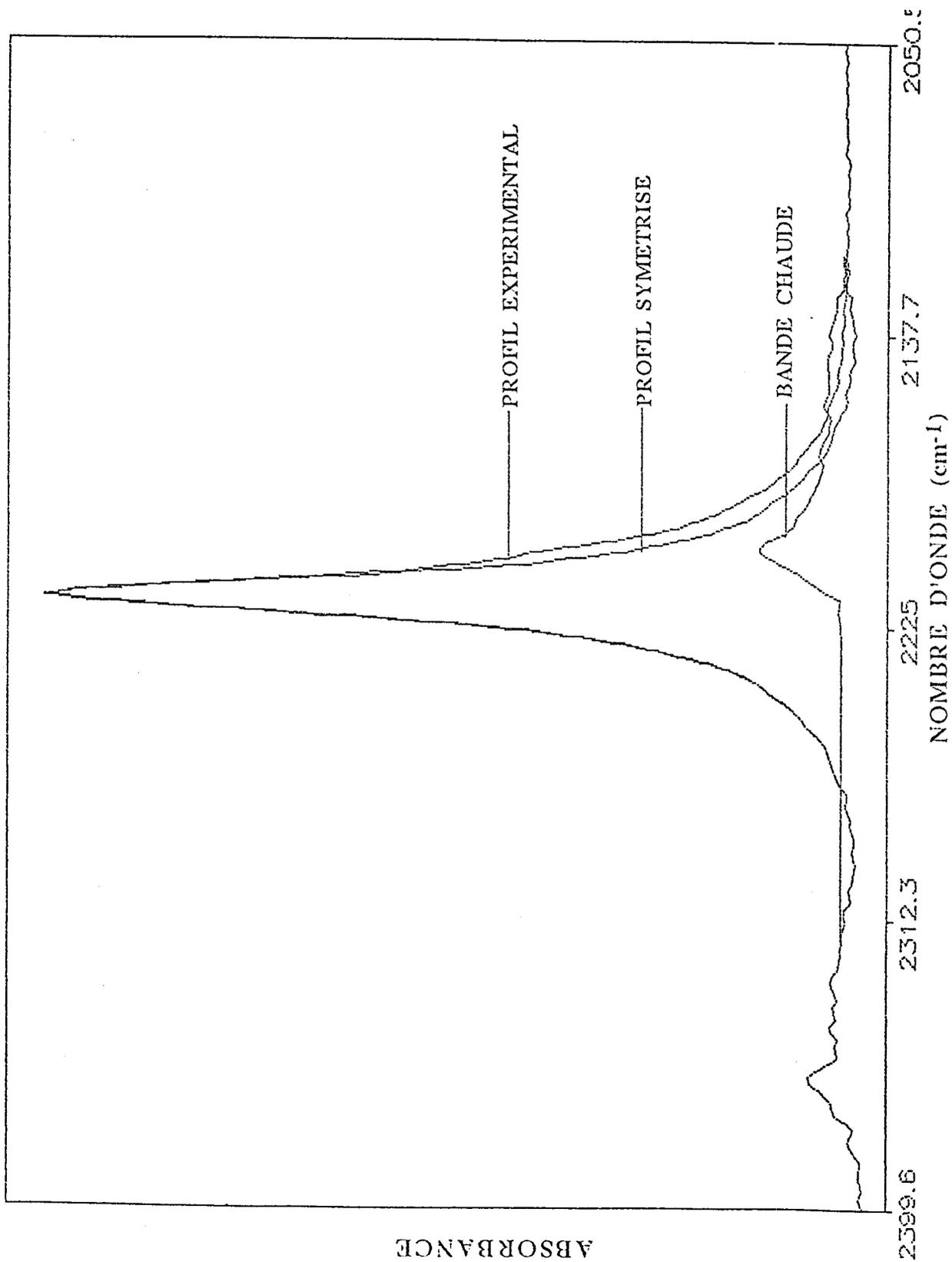


FIGURE (7.a): N₂O DISSOUS DANS L'HEXANE A 303°K

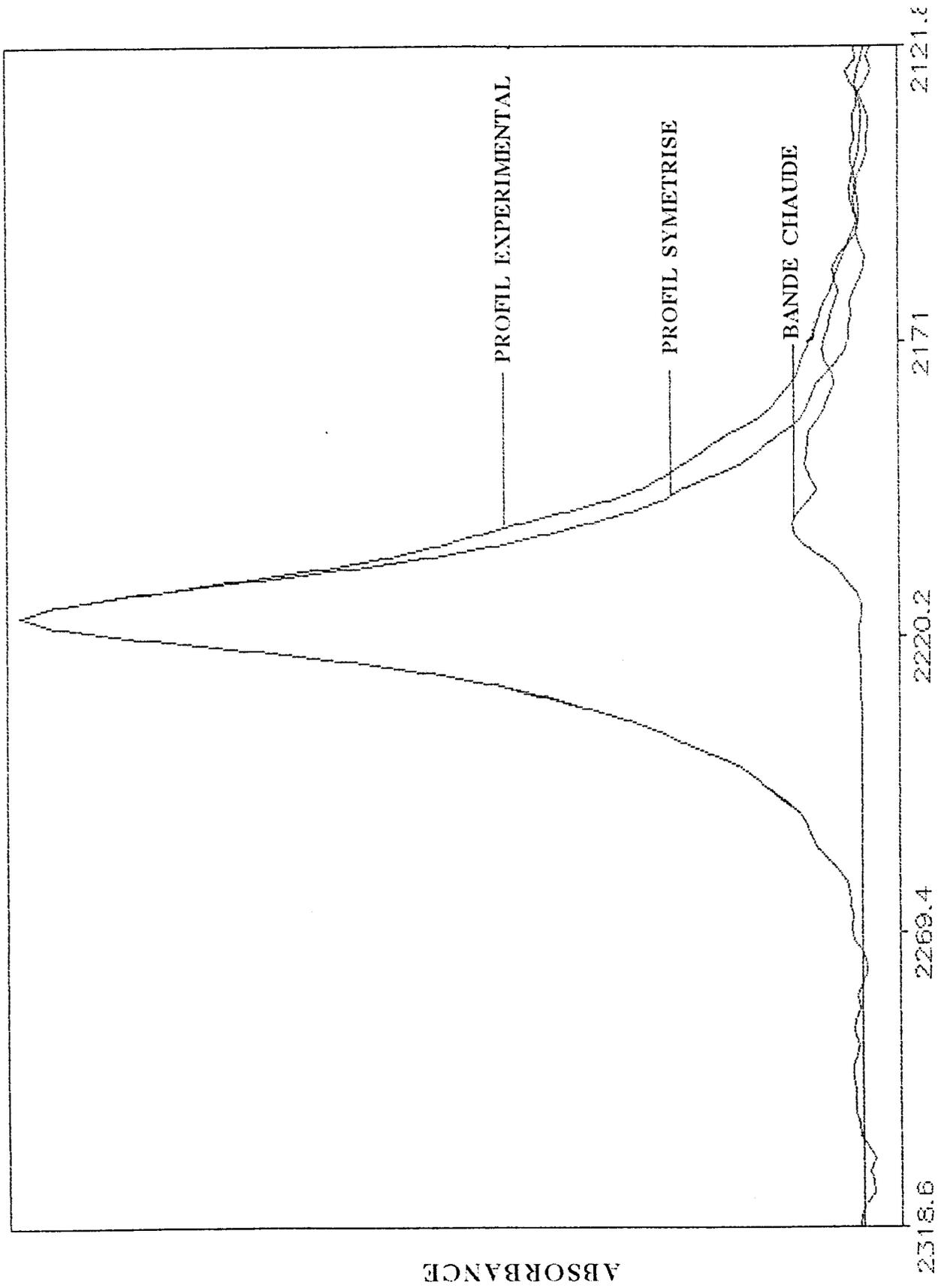


FIGURE (7.b): N_2O DISSOUS DANS L'HEXANE A 363 K

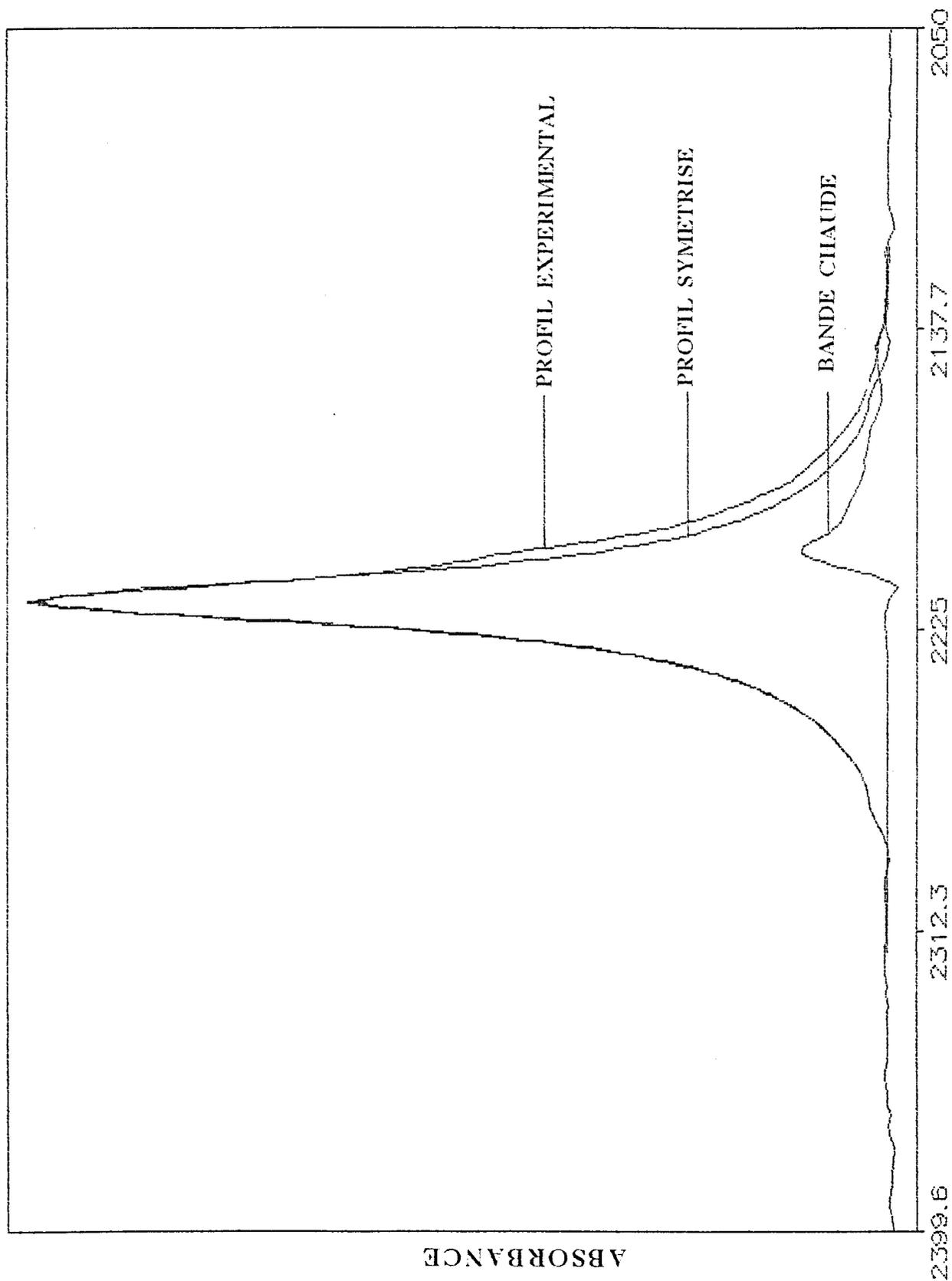


FIGURE (8) : N₂O DISSOUS DANS L'ISOCTANE A 323°K

	T°K	M(2) cm ⁻²	M(4).10 ⁻³ cm ⁻⁴	τ ps	$\bar{\nu}_0$ cm ⁻¹	Δν _{1/2} cm ⁻¹
Profil symétrisé	343	418	1004	0,47	2117,8	21,2
Profil expérimental	343	453	1077	0,50	2216,3	23

TABLEAU III: N₂O DISSOUS DANS L'ISOOCTANE

paramètres dynamiques s'éloignent des valeurs théoriques, ce qui confirme que l'effet des bandes chaudes est favorisé par la température.

En comparant les figures 7a, 7b et 8, nous remarquons que, vers les basses fréquences, le développement de la structure des bandes chaudes est plus important pour une température plus élevée (363°K). Il semble logique de penser que la hauteur de la bande chaude devrait augmenter avec la température. Toutefois c'est le cas inverse qui se produit, c'est à dire que cette hauteur diminue avec l'augmentation de la température. Afin d'essayer de comprendre ce phénomène, nous avons suivi l'évolution de ces bandes chaudes avec la température.

En observant la figure 9, nous avons constaté que la hauteur de la première bande diminue avec l'augmentation de la température au profit d'autres bandes qui apparaissent et dont les intensités évoluent d'une manière opposée à la première bande. Sur cette figure, nous remarquons, au fur et à mesure que la température augmente, que l'intensité de la première bande diminue. De plus, au delà de certaines températures, l'intensité de cette première bande devient inférieure à celles de certaines bandes dont les intensités ont été presque nulles à faibles températures.

Pour interpréter ces transitions, une analyse générale s'impose. En mesurant l'écart entre ces différentes bandes, nous avons obtenu des valeurs presque identiques (figure 10). Ensuite, pour attribuer ces bandes, nous avons calculé les énergies vibrationnelles des différentes transitions, à partir de l'expression générale (29). Pour N_2O , molécule possédant deux vibrations non dégénérées et une troisième doublement dégénérée et en appliquant l'approximation d'ordre deux, l'expression de l'énergie vibrationnelle devient (30):

$$\begin{aligned}
 E_{(v_1, v_2, v_3, l_2)} &= \omega_1 \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) + \omega_2 (v_2 + 1) + \omega_3 \left(v_3 + \frac{1}{2} \right) \\
 &+ X_{11} \left(v_1 + \frac{1}{2} \right)^2 + X_{22} (v_2 + 1)^2 + X_{33} \left(v_3 + \frac{1}{2} \right)^2 \\
 &+ X_{12} \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) (v_2 + 1) + X_{13} \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) \left(v_3 + \frac{1}{2} \right) \\
 &+ X_{23} (v_2 + 1) \left(v_3 + \frac{1}{2} \right) + g_{22} \ell^2
 \end{aligned}
 \tag{III.3}$$

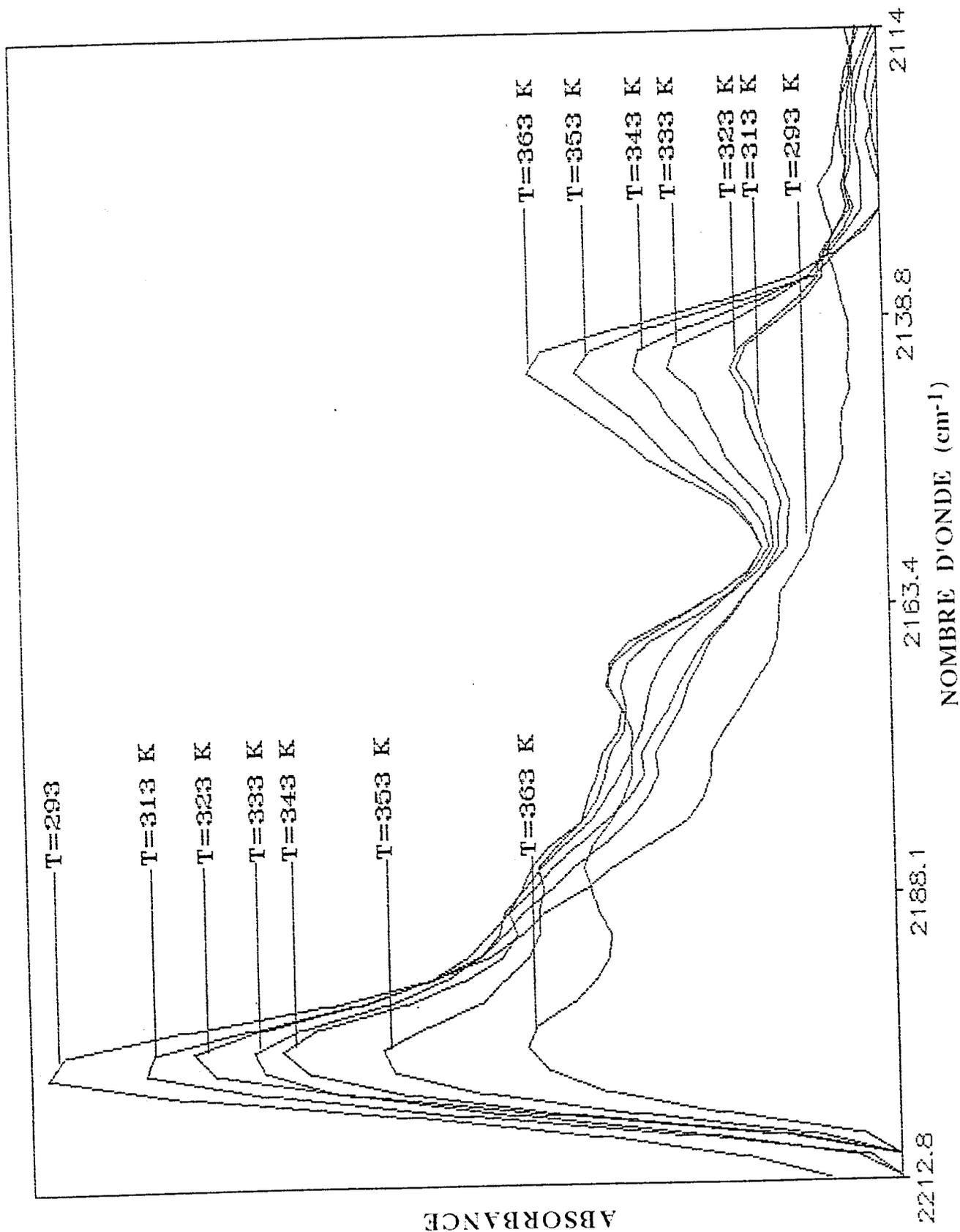


FIGURE (9) : EFFET DE LA BANDE CHAUDE DE N₂O DISSOUS DANS L'ISOOCTANE

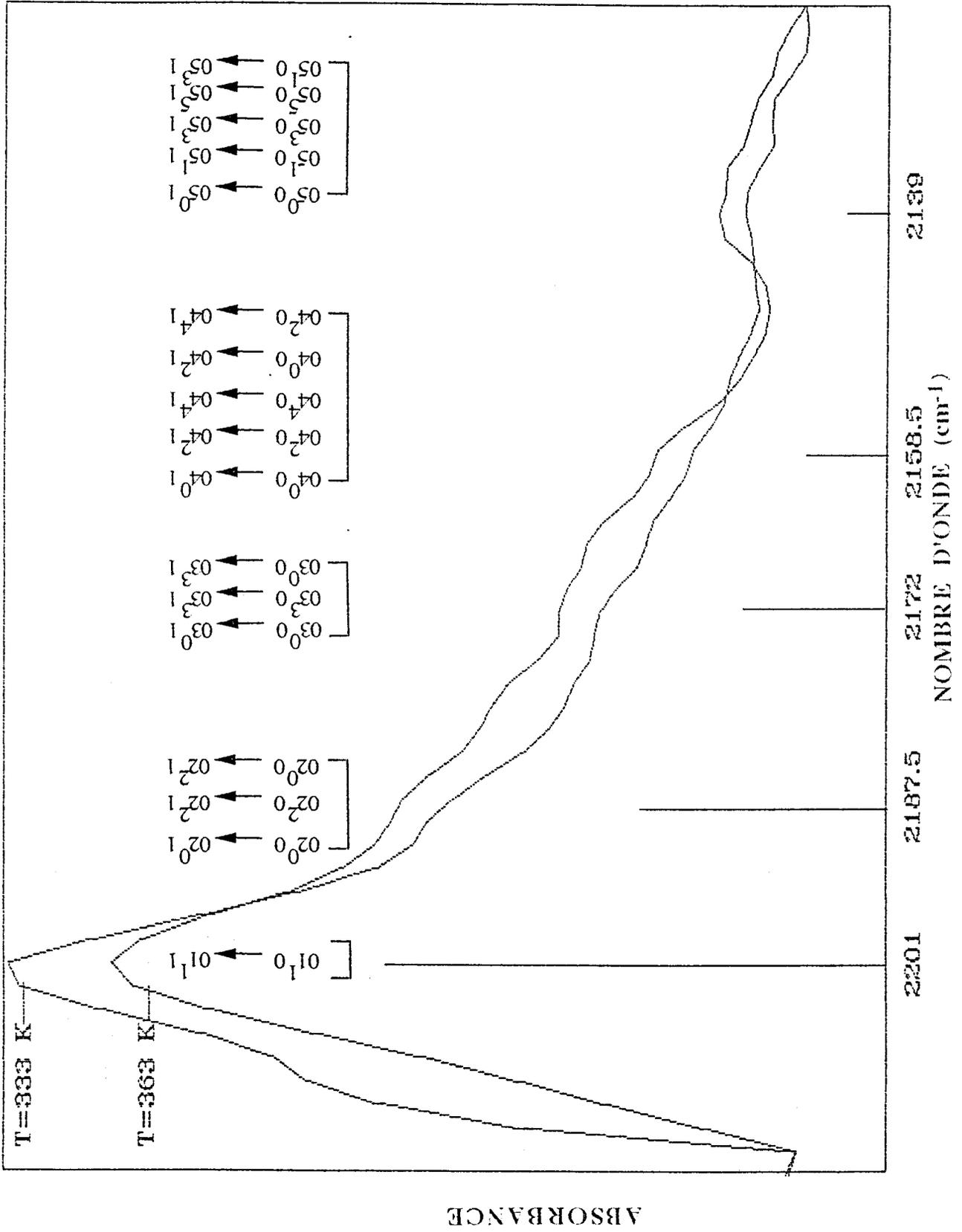


FIGURE (10): ATTRIBUTION DES BANDES CHAUDES DE N₂O DISSOUS DANS LE DECANE

- X_{ij} : ($i, j = 1, 2, 3$) sont les constantes d'anharmonicité
 v_i : ($i = 1, 2, 3$) est le nombre quantique du mode i
 ℓ_2 : est le nombre quantique; $|\ell_2| = v_2, v_2 - 2, \dots, 1$ ou 0
 g_{22} : est la mesure du moment cinétique autour de l'axe de la molécule

Nous avons constaté que les expressions de l'énergie calculées à partir de l'équation [III.3] dépendent essentiellement des deux paramètres ω_3 et X_{23} . De même, les écarts entre la bande fondamentale et les différentes bandes chaudes correspondent à des multiples de la constante d'anharmonicité X_{23} . En résolvant le système d'équations, on a pu calculer les valeurs de X_{23} et de ω_3 pour la molécule N_2O dissoute dans les alcanes. Ces valeurs obtenues sont de l'ordre:

$$\begin{aligned}
 X_{23} &\approx -14,4 \text{ cm}^{-1} \\
 \omega_3 &\approx 2274,33 \text{ cm}^{-1}
 \end{aligned}$$

Ces valeurs sont légèrement supérieures aux valeurs données par la littérature pour la molécule en phase gazeuse: $X_{23} = 14,22 \text{ cm}^{-1}$ et $\omega_3 = 2238,88 \text{ cm}^{-1}$ (31).

Les résultats de l'analyse énergétique confirment qu'il y a davantage d'états peuplés à haute température qu'à basse température, ce qui est en accord avec la distribution de Boltzmann.

III.1.2.3. LARGEURS DES BANDES

Effet du solvant

Nous avons étudié le comportement de la largeur à mi hauteur de la bande ν_3 de N_2O et de CO_2 dans les alcanes. M. PERROT (22) a montré que la dissymétrie du spectre semble d'autant plus marquée que le solvant est perturbateur, ce qui entraîne aussi une variation de la largeur de la bande. De même, PERCHARD et coll. (28) ont montré que pour une température donnée, la largeur de la bande dépend principalement de la nature des solvants. Pour cette raison, ils ont classé les solvants en deux groupes:

- Les solvants non polaires où la largeur à mi-hauteur de la bande du soluté est d'autant plus grande que le solvant est plus inerte. Ces auteurs ont supposé pour cette

catégorie que la largeur de la bande est due principalement à la diffusion rotationnelle. En outre, la présence d'une structure fine des profils d'absorption de HCl dissous dans l'hexafluorure de soufre (22) confirme cette supposition.

- La largeur de la bande des solvants polaires est essentiellement liée à l'effet vibrationnel, qui est dû principalement aux interactions dipôle-dipôle induit.

La contribution vibrationnelle a été justifiée par les spectres Raman (3) qui possèdent une largeur à mi-hauteur non négligeable, cette largeur augmentant lorsque les solvants deviennent plus perturbateurs.

D'autres travaux (28 et 32) confirment que la diffusion rotationnelle semble le processus prépondérant dans l'élargissement de la bande pour les solvants moins perturbateurs. Ces études nous permettent de supposer que la largeur de la bande ν_3 de N_2O et de CO_2 dissous dans les alcanes est due principalement au mouvement de rotation ou de réorientation de la molécule de soluté.

Effet de la température

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la largeur à mi-hauteur de la bande en fonction de la température. Les valeurs de ce paramètre sont rassemblées dans les tableaux (IV.1 à V.9). Nous constatons d'une manière générale que la largeur augmente avec l'accroissement de la température. Cette variation se trouve présentée sur la figure 11 où l'on a porté la valeur de la largeur à mi-hauteur en fonction de la température. Ces graphiques montrent que la largeur de la bande augmente d'une façon monotone avec la température. L'élargissement de la bande est beaucoup plus important pour les températures élevées.

De même, nous avons utilisé ce paramètre spectral pour expliquer les effets des perturbations dues aux bandes chaudes. Nous avons porté sur la figure 12 à la fois la largeur à mi-hauteur $\Delta\nu_{1/2}$ et la largeur symétrisée $\Delta^s\nu_{1/2}$ qui a été obtenue à partir de l'équation [III.2]. Nous observons que les deux courbes varient d'une façon monotone avec la température comme précédemment. Cependant, nous remarquons que l'écart entre les deux courbes augmente avec l'accroissement de la température. Ceci prouverait

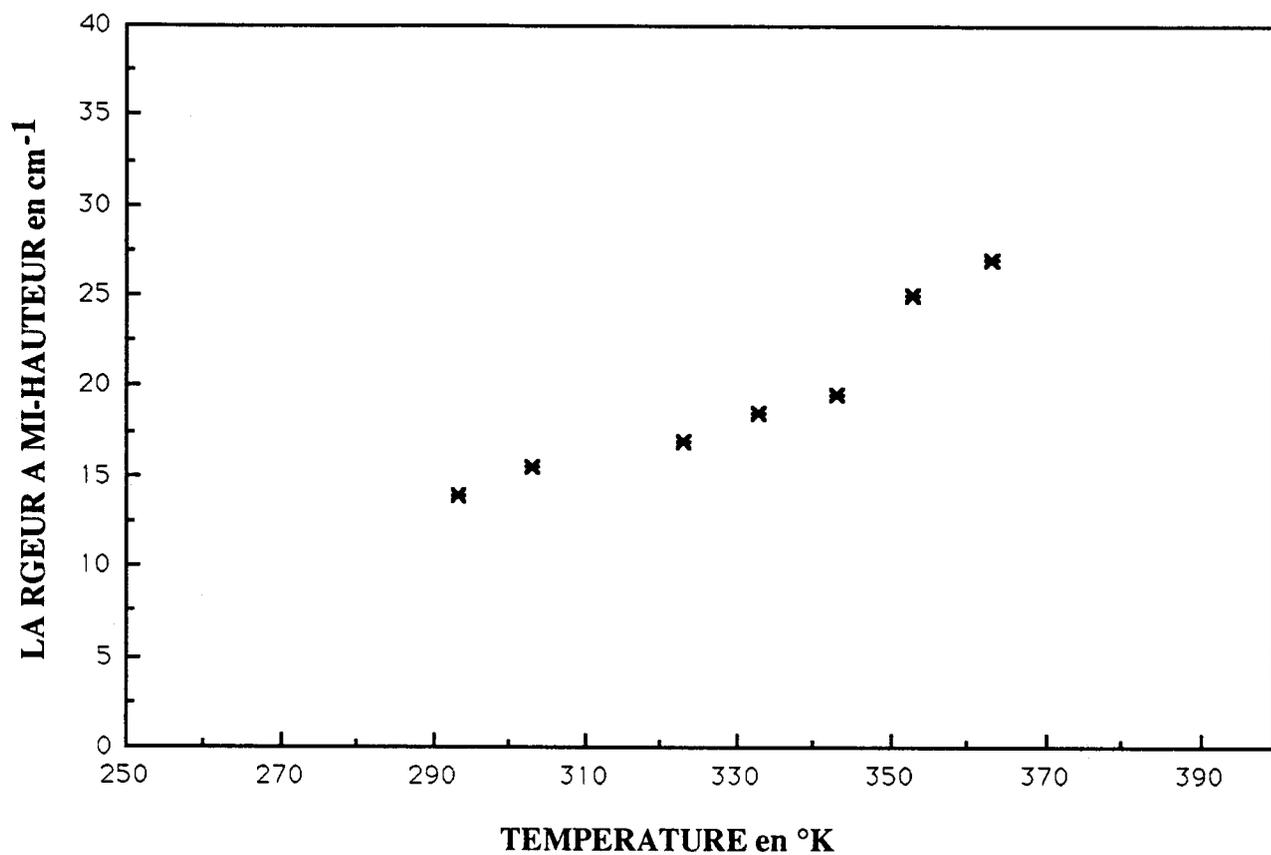


FIGURE (11.a): N_2O DISSOUS DANS L'HEXADECANE

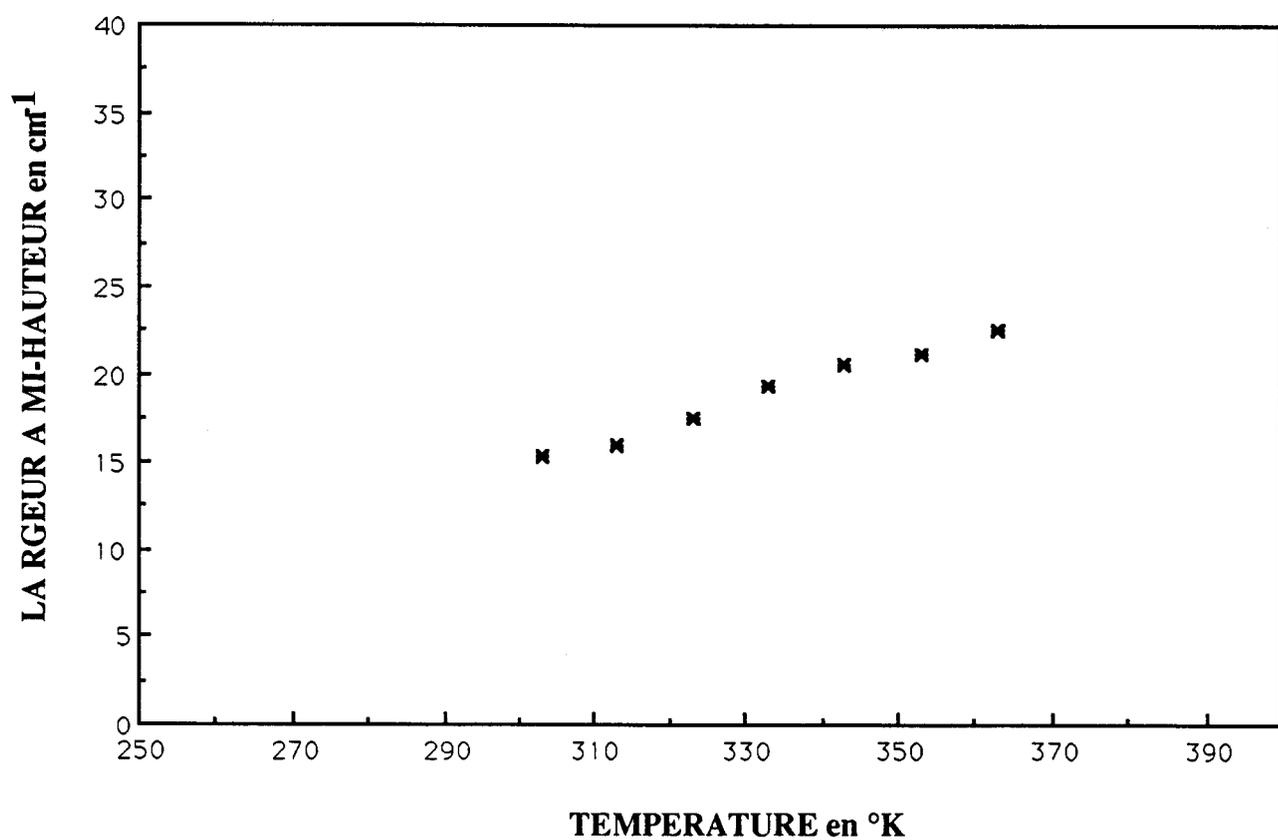


FIGURE (11.b): CO_2 DISSOUS DANS L'HEXADECANE

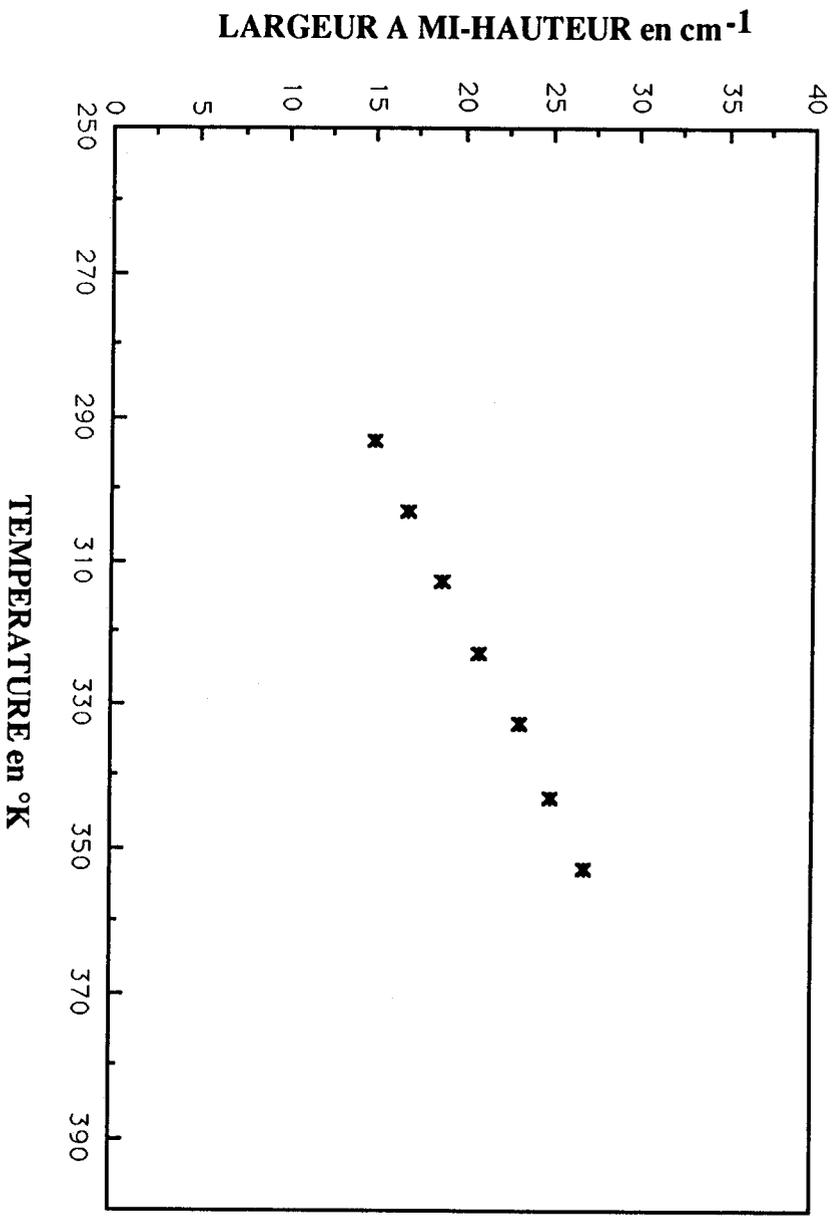


FIGURE (11.c): CO₂ DISSOUS DANS L'ISOOCTANE

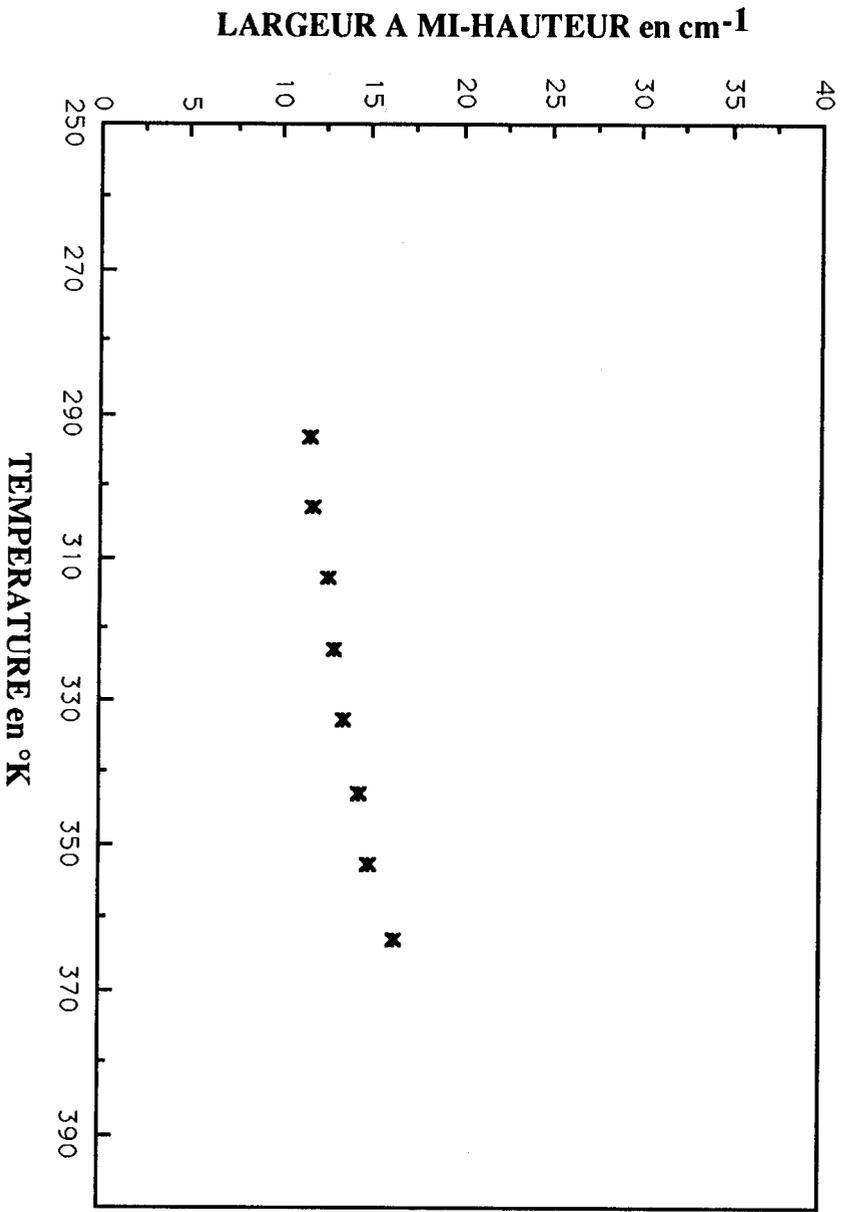


FIGURE (11.d): CO₂ DISSOUS DANS L'OCTANE

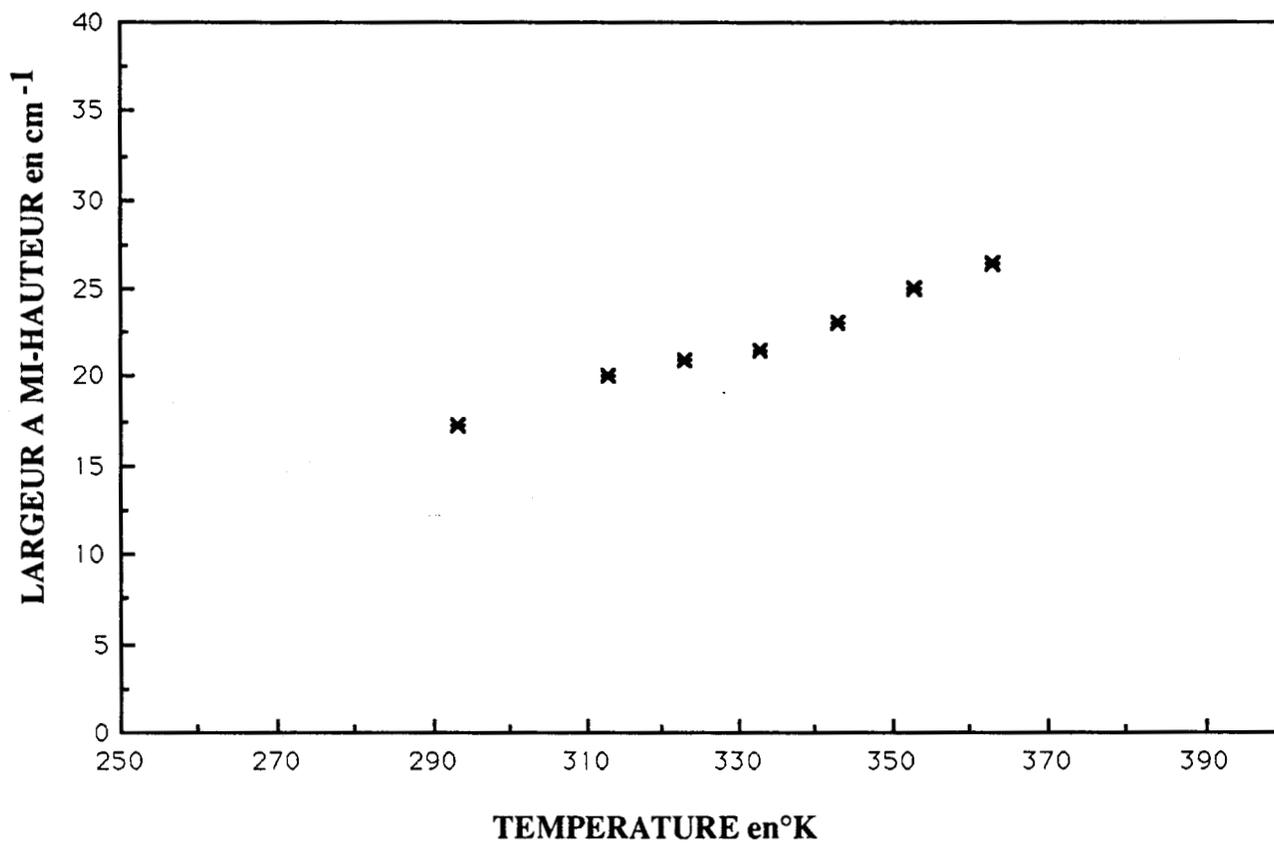


FIGURE (11.e): N₂O DISSOUS DANS L'ISOOCTANE

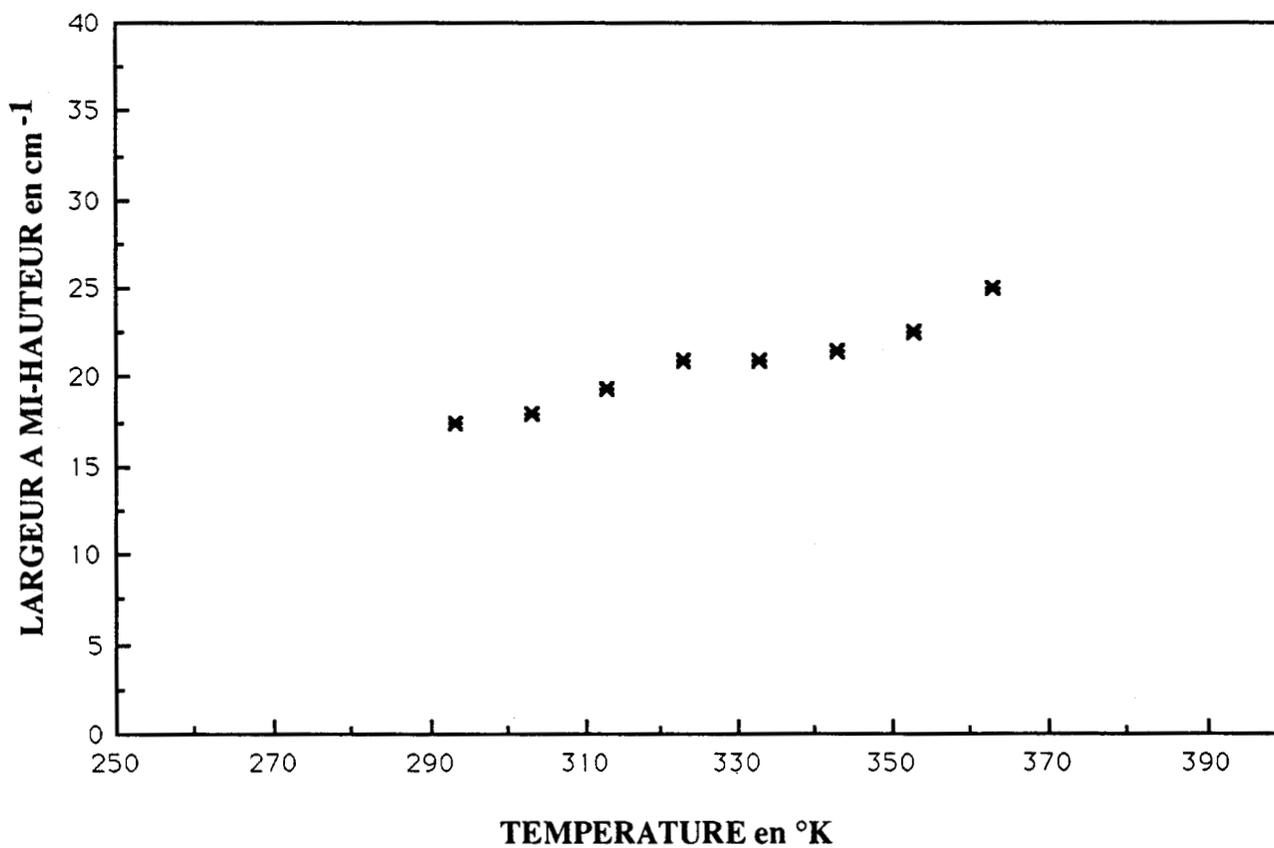


FIGURE (11.f): N₂O DISSOUS DANS L'OCTANE

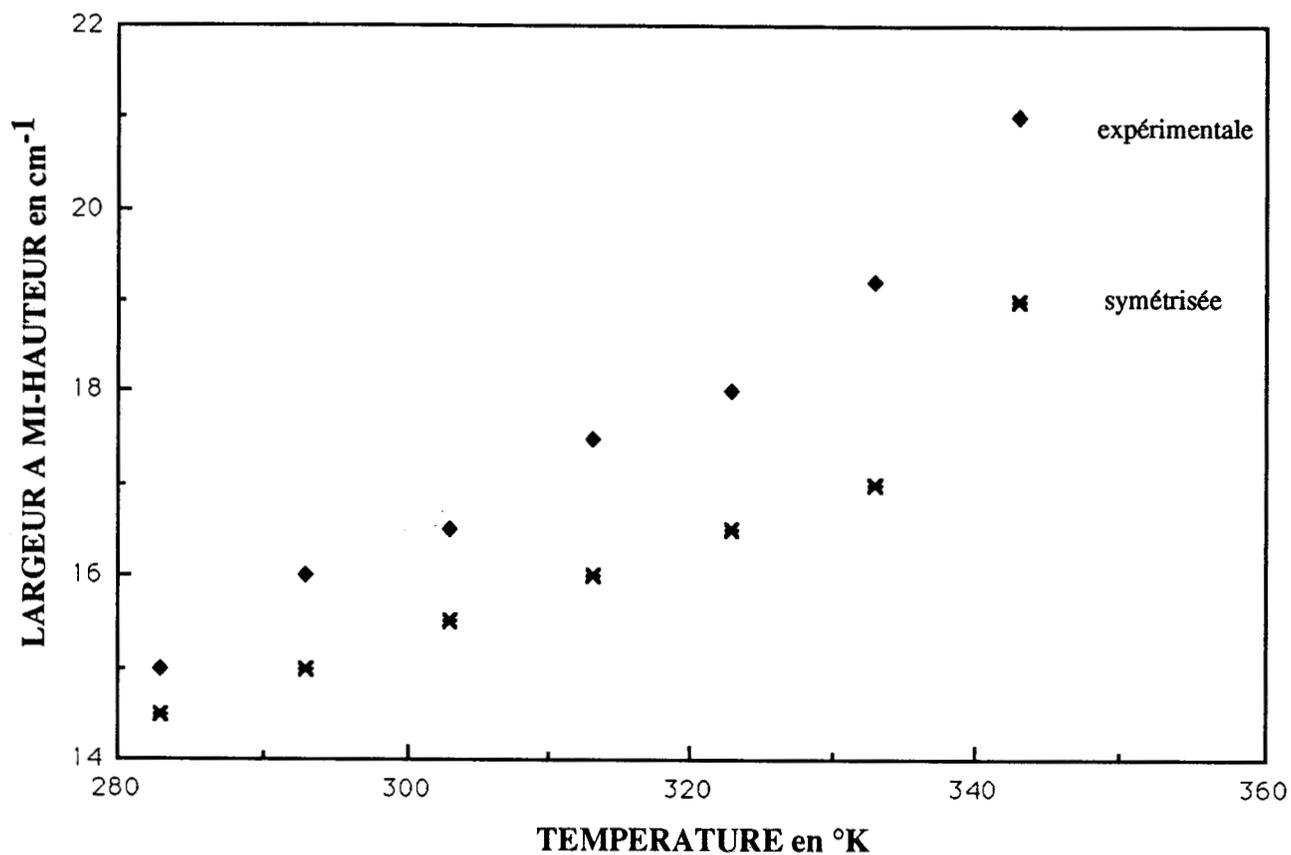


FIGURE (12.a): N₂O DISSOUS DANS L'HEXANE

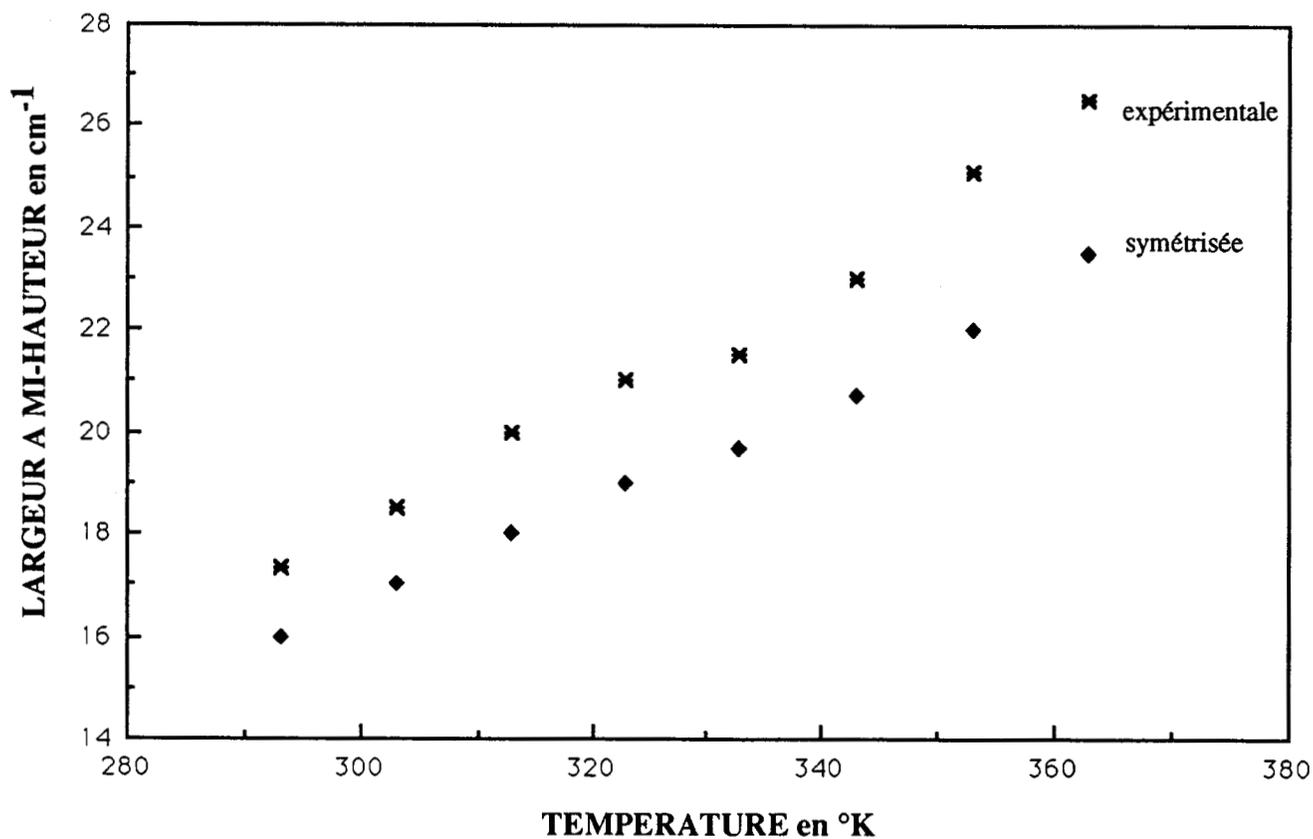


FIGURE (12.b): N₂O DISSOUS DANS L'ISOOCTANE

que l'effet des bandes chaudes se développe avec l'augmentation de la température.

Comme les alcanes sont des solvants non polaires, nous avons négligé les effets vibrationnels. Dans ce cas; la largeur de la bande est dûe essentiellement aux mouvements rotationnels. Nous nous sommes appuyés sur le modèle de RAKOV (34) des molécules polyatomiques à l'état liquide. Suivant ce modèle, la largeur de la bande est donné par l'expression suivante:

$$\Delta\nu_{\frac{1}{2}} = A \exp\left[\frac{-U}{kT}\right] + \delta \quad [\text{III.4}]$$

où U est la barrière de potentiel opposée à la rotation de la molécule.

L'équation [III.4] contient deux termes, le premier représente l'effet rotationnel et le second δ représente l'effet vibrationnel. Cette expression suppose que la largeur rotationnelle est une fonction de la température et que le deuxième terme est indépendant de cette dernière. Cette méthode donne de bons résultats lorsque la largeur vibrationnelle reste négligeable par rapport au terme rotationnel (10 et 11). Pour déterminer les constantes U, A et δ plusieurs méthodes numériques et graphiques ont été utilisées (8 et 12). Cela nous laisse supposer que la largeur de la bande provient principalement des fluctuations rotationnelles. De même, la linéarité des courbes de la figure 13 correspondante au logarithme de $\Delta\nu_{1/2}$ et $\Delta^S\nu_{1/2}$ en fonction de l'inverse de la température, permet de confirmer que les alcanes se présentent comme des solvants peu perturbateurs. Ces derniers ont des actions intermoléculaires faibles d'où l'effet rotationnel nettement important observé dans les solutions.

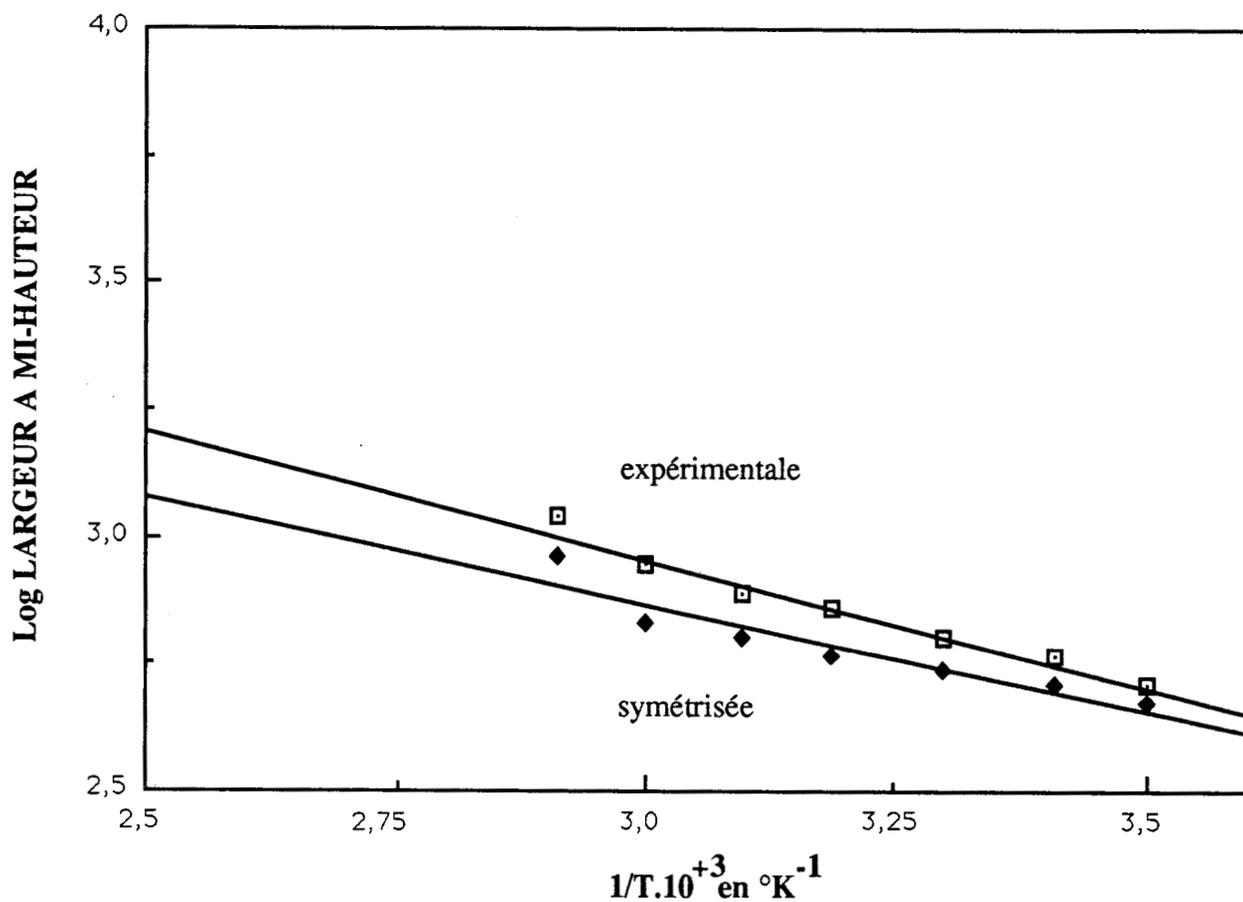


FIGURE (13.a): N₂O DISSOUS DANS L'HEXANE

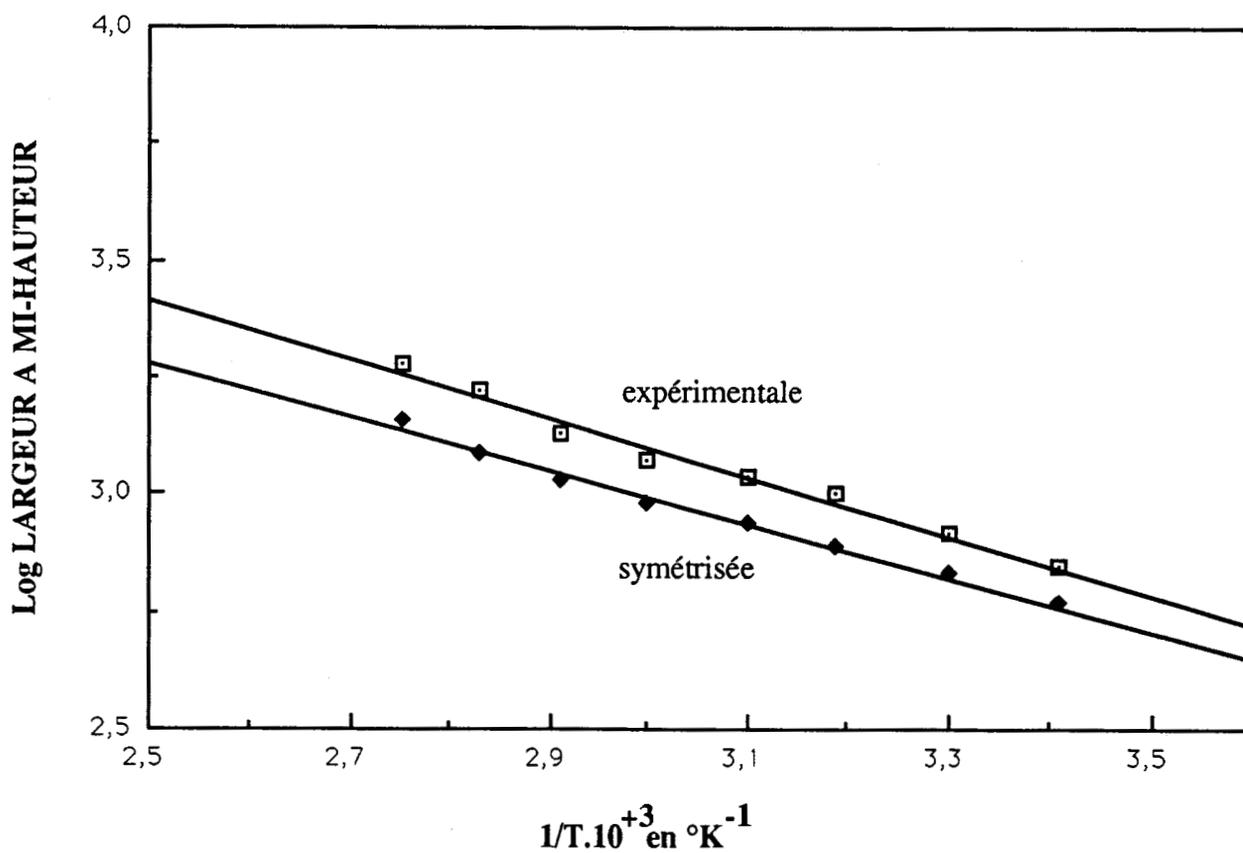


FIGURE (13.b): N₂O DISSOUS DANS L'ISOCTANE

T (°K)	M(2) cm ⁻²	M(4).10 ⁻³ cm ⁻⁴	$\bar{\nu}_0$ cm ⁻¹	$\bar{\nu}_{0max}$ cm ⁻¹	τ ps	$\Delta\nu_{1/2}$ cm ⁻¹	$\langle(OU')^2\rangle^{1/2}$ cm ⁻¹
283	297	303	2218,7	2216,3	0,670	15,0	441
293	305	387	2218,7	2216,3	0,646	16,0	556
303	319	538	2218,7	2216,3	0,634	16,5	716
313	353	583	2218,7	2216,3	0,601	17,5	767
323	370	705	2218,7	2216,3	0,591	18,0	814
333	409	839	2218,7	2216,3	0,562	19,5	879
343	461	1322	2218,7	2216,3	0,533	21,0	1193

TABLEAU IV.1: N₂O DISSOUS DANS L'HEXANE

T (°K)	M(2) cm ⁻²	M(4).10 ⁻⁴ cm ⁻⁴	$\bar{\nu}_0$ cm ⁻¹	$\bar{\nu}_{0max}$ cm ⁻¹	τ ps	$\Delta\nu_{1/2}$ cm ⁻¹	$\langle(OU')^2\rangle^{1/2}$ cm ⁻¹	$\langle(OU)^2\rangle^{1/2}$ cm ⁻¹
293	444	115	2218,7	2216,3	0,599	17,3	1076	1186
303	480	134	2218,7	2216,3	0,550	18,0	1160	1294
313	504	145	2218,7	2216,3	0,540	21,0	1203	1349
323	535	154	2218,7	2216,3	0,520	21,2	1308	1468
333	565	174	2218,7	2216,3	0,490	23,0	1393	1577
343	612	208	2218,7	2216,3	0,490	23,5	1431	1646
353	656	247	2218,7	2216,3	0,450	27,0	1571	1810
363	679	260	2218,7	2216,3	0,440	29,0	1605	2021

TABLEAU IV.2: N₂O DISSOUS DANS L'HEPTANE

T (°K)	M(2) cm ⁻²	M(4).10 ⁻⁴ cm ⁻⁴	$\bar{\nu}_0$ cm ⁻¹	$\bar{\nu}_{0max}$ cm ⁻¹	τ ps	$\Delta\nu_{1/2}$ cm ⁻¹	$\langle(OU')^2\rangle^{1/2}$ cm ⁻¹
283	424	132	2218,7	2216,3	0,610	16,5	1216
293	437	135	2218,7	2216,3	0,582	17,4	1219
303	449	137	2218,7	2216,3	0,569	18,0	1221
313	461	139	2218,7	2216,3	0,561	19,3	1217
323	473	141	2218,7	2216,3	0,537	21,0	1209
333	480	147	2218,7	2216,3	0,532	21,0	1237
343	491	150	2218,7	2216,3	0,530	21,5	1248
353	516	157	2218,7	2216,3	0,522	22,5	1260
363	564	183	2218,7	2216,3	0,500	23,0	1256

TABLEAU IV.3: N₂O DISSOUS DANS L'OCTANE

T (°K)	M(2) cm ⁻²	M(4).10 ⁻³ cm ⁻⁴	$\bar{\nu}_0$ cm ⁻¹	$\bar{\nu}_{0max}$ cm ⁻¹	τ ps	$\Delta\nu_{1/2}$ cm ⁻¹	$\langle(OU')^2\rangle^{1/2}$ cm ⁻¹
293	408	890	2221,8	2222,1	0,58	17,3	924
303	419	948	2221,8	2222,1	0,56	18,5	957
323	435	993	2221,8	2222,1	0,53	21,0	971
333	440	1015	2221,8	2222,1	0,52	21,5	981
343	453	1077	2221,8	2222,1	0,50	23,0	1011
353	477	1232	2221,8	2222,1	0,48	25,0	1091
363	493	1348	2221,8	2222,1	0,46	25,5	1150

TABLEAU IV.4: N₂O DISSOUS DANS L'ISOCTANE

T (°K)	M(2) cm ⁻²	M(4).10 ⁻³ cm ⁻⁴	\bar{v}_0 cm ⁻¹	\bar{v}_{0max} cm ⁻¹	τ ps	$\Delta v_{1/2}$ cm ⁻¹	$\langle(OU')^2\rangle^{1/2}$ cm ⁻¹
283	351	758	2218,7	2216,3	0,695	13,5	885
293	364	850	2218,7	2216,3	0,661	15,0	947
313	387	980	2218,7	2216,3	0,635	17,0	1021
323	403	1107	2218,7	2216,3	0,660	18,0	1084
333	413	1104	2218,7	2216,3	0,579	19,5	1082
343	427	1105	2218,7	2216,3	0,557	21,0	1066
353	445	1163	2218,7	2216,3	0,526	23,0	1084
363	450	1228	2218,7	2216,3	0,518	25,0	1123

TABLEAU IV.5: N₂O DISSOUS DANS LE NONANE

T (°K)	M(2) cm ⁻²	M(4).10 ⁻³ cm ⁻⁴	\bar{v}_0 cm ⁻¹	\bar{v}_{0max} cm ⁻¹	τ ps	$\Delta v_{1/2}$ cm ⁻¹	$\langle(OU')^2\rangle^{1/2}$ cm ⁻¹
293	372	776	2218,7	2216,3	0,670	13,5	875
303	379	804	2218,7	2216,3	0,650	14,5	890
313	389	839	2218,7	2216,3	0,620	15,4	907
323	411	964	2218,7	2216,3	0,597	17,3	979
333	432	1060	2218,7	2216,3	0,567	18,0	1026
343	452	1159	2218,7	2216,3	0,546	19,3	1072
353	473	1259	2218,7	2216,3	0,529	21,2	1116
363	502	1435	2218,7	2216,3	0,464	23,5	1195

TABLEAU IV.6: N₂O DISSOUS DANS LE DECANE

T (°K)	M(2) cm ⁻²	M(4).10 ⁻³ cm ⁻⁴	\bar{v}_0 cm ⁻¹	\bar{v}_{0max} cm ⁻¹	τ ps	$\Delta v_{1/2}$ cm ⁻¹	$\langle(OU')^2\rangle^{1/2}$ cm ⁻¹
293	367	492	2218,7	2216,3	0,695	13,5	585
303	379	518	2218,7	2216,3	0,670	14,0	595
313	391	536	2218,7	2216,3	0,652	15,0	595
323	403	577	2218,7	2216,3	0,620	15,5	622
333	421	677	2218,7	2216,3	0,584	17,0	703
343	438	708	2218,7	2216,3	0,560	18,0	705
353	460	750	2218,7	2216,3	0,537	18,5	708

TABLEAU IV.7: N₂O DISSOUS DANS LE DODECANE

T (°K)	M(2) cm ⁻²	M(4).10 ⁻³ cm ⁻⁴	\bar{v}_0 cm ⁻¹	\bar{v}_{0max} cm ⁻¹	τ ps	$\Delta v_{1/2}$ cm ⁻¹	$\langle(OU')^2\rangle^{1/2}$ cm ⁻¹
303	408	950	2218,7	2216,3	0,667	13,5	973
313	430	1026	2218,7	2216,3	0,643	14,5	1003
323	443	1068	2218,7	2216,3	0,616	15,0	1018
333	458	1161	2218,7	2216,3	0,604	17,5	1066
343	472	1165	2218,7	2216,3	0,573	19,0	1051
353	498	1267	2218,7	2216,3	0,531	20,5	1088
363	531	1408	2218,7	2216,3	0,497	21,0	1137

TABLEAU IV.8: N₂O DISSOUS DANS LE TRIDECANE

T (°K)	M(2) cm ⁻²	M(4).10 ⁻³ cm ⁻⁴	\bar{v}_0 cm ⁻¹	\bar{v}_{0max} cm ⁻¹	τ ps	$\Delta v_{1/2}$ cm ⁻¹	$\langle(OU')^2\rangle^{1/2}$ cm ⁻¹
293	373	638	2218,7	2214,4	0,610	14,0	742
303	411	689	2218,7	2214,4	0,567	15,5	733
313	432	758	2218,7	2214,4	0,563	16,0	768
323	445	861	2218,7	2214,4	0,561	17,0	844
333	459	976	2218,7	2214,4	0,556	18,5	922
343	488	1084	2218,7	2214,4	0,543	19,5	1033
353	520	1239	2218,7	2216,5	0,501	25,0	1108
363	561	1352	2218,7	2216,5	0,469	27,0	1127

TABLEAU IV.9: N₂O DISSOUS DANS L'HEXADECANE

T (°K)	M(2) cm ⁻²	M(4).10 ⁻⁴ cm ⁻⁴	\bar{v}_0 cm ⁻¹	\bar{v}_{0max} cm ⁻¹	τ ps	$\Delta v_{1/2}$ cm ⁻¹	$\langle(OU')^2\rangle^{1/2}$ cm ⁻¹
293	468	123	2335,9	2335,9	0,561	21,0	1142
303	467	125	2335,9	2335,9	0,550	21,5	1158
313	472	128	2335,9	2335,9	0,547	23,0	1167
323	509	158	2335,9	2335,9	0,485	23,5	1319
333	550	180	2335,9	2335,9	0,460	24,0	1403
343	592	208	2335,9	2335,9	0,452	25,5	1507
353	667	229	2339,0	2335,9	0,440	27,0	1516
363	948	441	2339,0	2335,9	0,370	30,5	2070

TABLEAU V.1: CO₂ DISSOUS DANS L'HEXANE

T (°K)	M(2) cm ⁻²	M(4).10 ⁻⁴ cm ⁻⁴	\bar{v}_0 cm ⁻¹	\bar{v}_{0max} cm ⁻¹	τ ps	$\Delta v_{1/2}$ cm ⁻¹	$\langle(OU')^2\rangle^{1/2}$ cm ⁻¹	$\langle(OU)^2\rangle^{1/2}$ cm ⁻¹
293	457	105	2335,9	2335,9	0,497	23,0	1022	1162
303	464	118	2335,9	2335,9	0,490	23,2	1112	1239
313	473	128	2335,9	2335,9	0,480	23,2	1165	1288
323	498	145	2335,9	2335,9	0,475	23,5	1252	1385
333	515	155	2335,9	2335,9	0,450	25,1	1297	1435
343	528	165	2335,9	2335,9	0,423	27,0	1340	1480
353	564	180	2335,9	2335,9	0,415	28,5	1381	1578
363	664	208	2335,9	2335,9	0,380	31,0	1403	1683

TABLEAU V.2: CO₂ DISSOUS DANS L'HEPTANE

T (°K)	M(2) cm ⁻²	M(4).10 ⁻⁴ cm ⁻⁴	\bar{v}_0 cm ⁻¹	\bar{v}_{0max} cm ⁻¹	τ ps	$\Delta v_{1/2}$ cm ⁻¹	$\langle(OU')^2\rangle^{1/2}$ cm ⁻¹
293	354	115	2335,9	2335,9	0,585	11,6	1212
303	310	121	2335,9	2335,9	0,568	11,8	1238
313	415	141	2335,9	2335,9	0,558	12,6	1321
323	512	218	2335,9	2335,9	0,557	13,0	1648
333	535	234	2335,9	2335,9	0,511	13,6	1697
343	601	276	2335,9	2335,9	0,485	14,4	1829
353	664	315	2335,9	2335,9	0,480	15,0	1930
363	766	411	2335,9	2335,9	0,480	16,4	2194

TABLEAU V.3: CO₂ DISSOUS DANS L'OCTANE

T (°K)	M(2) cm ⁻²	M(4).10 ⁻⁴ cm ⁻⁴	$\bar{\nu}_0$ cm ⁻¹	$\bar{\nu}_{0max}$ cm ⁻¹	τ ps	$\Delta\nu_{1/2}$ cm ⁻¹	$\langle(OU')^2\rangle^{1/2}$ cm ⁻¹
293	377	101	2335,9	2337,8	0,635	15,0	1088
303	420	147	2335,9	2337,8	0,590	17,0	1349
313	491	191	2335,9	2337,8	0,547	18,5	1528
323	520	221	2335,9	2337,8	0,515	21,0	1654
333	740	365	2335,9	2337,8	0,470	23,2	2043
343	838	432	2335,9	2337,8	0,430	25,0	2186
353	947	475	2335,9	2337,8	0,415	26,5	2809
363	1061	542	2335,9	2337,8	0,386	27,5	2908

TABLEAU V.4: CO₂ DISSOUS DANS L'ISOOCTANE

T (°K)	M(2) cm ⁻²	M(4).10 ⁻³ cm ⁻⁴	$\bar{\nu}_0$ cm ⁻¹	$\bar{\nu}_{0max}$ cm ⁻¹	τ ps	$\Delta\nu_{1/2}$ cm ⁻¹	$\langle(OU')^2\rangle^{1/2}$ cm ⁻¹
293	410	806	2335,9	2335,9	0,571	15,0	849
303	422	887	2335,9	2335,9	0,525	15,4	933
313	427	943	2335,9	2335,9	0,476	15,4	974
323	441	1063	2335,9	2335,9	0,470	15,8	1052
333	464	1347	2335,9	2335,9	0,465	16,5	1185
343	491	1991	2332,9	2335,9	0,450	17,8	1573
353	500	2054	2332,9	2335,9	0,438	20,0	2036
363	521	2113	2332,9	2335,9	0,405	21,0	2059

TABLEAU V.5: CO₂ DISSOUS DANS LE NONANE

T (°K)	M(2) cm ⁻²	M(4).10 ⁻³ cm ⁻⁴	\bar{v}_0 cm ⁻¹	\bar{v}_{0max} cm ⁻¹	τ ps	$\Delta v_{1/2}$ cm ⁻¹	$\langle (OU')^2 \rangle^{1/2}$ cm ⁻¹
293	377	594	2335,9	2335,9	0,520	15,4	713
303	395	507	2335,9	2335,9	0,515	17,0	811
313	409	939	2335,9	2335,9	0,515	18,5	1003
323	427	1008	2335,9	2335,9	0,510	21,0	1028
333	444	1086	2335,9	2335,9	0,501	21,5	1065
343	459	1189	2335,9	2335,9	0,470	23,2	1122
353	490	1382	2335,9	2335,9	0,450	24,0	1216
363	507	1510	2335,9	2335,9	0,400	25,0	1272

TABLEAU V.6: CO₂ DISSOUS DANS LE DECANE

T (°K)	M(2) cm ⁻²	M(4).10 ⁻⁴ cm ⁻⁴	\bar{v}_0 cm ⁻¹	\bar{v}_{0max} cm ⁻¹	τ ps	$\Delta v_{1/2}$ cm ⁻¹	$\langle (OU')^2 \rangle^{1/2}$ cm ⁻¹
293	368	49	2332,9	2335,9	0,600	19,5	896
303	385	100	2332,9	2335,9	0,557	20,0	1070
313	430	125	2332,9	2335,9	0,540	21,0	1204
323	440	150	2332,9	2335,9	0,530	21,5	1369
333	472	179	2332,9	2335,9	0,515	21,5	1483
343	509	223	2332,9	2335,9	0,500	22,0	1677
353	548	265	2332,9	2335,9	0,480	23,5	1828
363	510	319	2332,9	2335,9	0,470	25,0	1998

TABLEAU V.7: CO₂ DISSOUS DANS LE DODECANE

T (°K)	M(2) cm ⁻²	M(4).10 ⁻³ cm ⁻⁴	\bar{v}_0 cm ⁻¹	\bar{v}_{0max} cm ⁻¹	τ ps	$\Delta v_{1/2}$ cm ⁻¹	$\langle(OU')^2\rangle^{1/2}$ cm ⁻¹
293	386	686	2335,9	2334	0,596	17,5	798
303	390	743	2335,9	2334	0,590	18,0	855
313	397	889	2335,9	2334	0,587	18,5	970
323	405	982	2335,9	2334	0,572	19,3	1035
333	422	1134	2335,9	2334	0,560	20,0	1128
343	475	1516	2335,9	2334	0,503	23,0	1321
353	541	2049	2335,9	2334	0,499	23,0	1549
363	552	2189	2335,9	2334	0,480	23,5	1577

TABLEAU V.8: CO₂ DISSOUS DANS LE TRIDECANE

T (°K)	M(2) cm ⁻²	M(4).10 ⁻⁴ cm ⁻⁴	\bar{v}_0 cm ⁻¹	\bar{v}_{0max} cm ⁻¹	τ ps	$\Delta v_{1/2}$ cm ⁻¹	$\langle(OU')^2\rangle^{1/2}$ cm ⁻¹
293	409	97	2335,9	2334	0,531	15,0	1032
303	436	104	2335,9	2334	0,512	15,4	1041
313	447	109	2335,9	2334	0,492	16,0	1063
323	494	140	2335,9	2334	0,490	17,5	1222
333	545	174	2335,9	2334	0,460	19,3	1369
343	564	190	2335,9	2334	0,450	20,5	1439
353	604	225	2335,9	2334	0,450	21,2	1581
363	649	271	2335,9	2334	0,400	22,5	1749

TABLEAU V.9: CO₂ DISSOUS DANS L'HEXADECANE

III.2.LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE

III.2.1.INTRODUCTION

Les informations dynamiques contenues dans le profil spectral sont accessibles, via la fonction de corrélation et par le calcul des moments des bandes. Particulièrement, les moments d'ordre 1, 2 et 4 sont intéressants, compte-tenu que le premier permet de calculer le barycentre de la bande, tandis que le deuxième exprime l'énergie cinétique de rotation et le quatrième permet d'accéder au couple agissant sur le rotateur. De même nous allons calculer le temps de corrélation, cette variable présentant l'avantage de relier directement la variation de la fonction de corrélation à l'évolution du spectre.

III.2.2. MOMENTS DE LA BANDE

En s'appuyant sur la théorie de GORDON (35) citée précédemment, l'analyse de nos résultats nous a permis d'évaluer les moments des bandes fondamentales ν_3 de N_2O et de CO_2 dissous dans les alcanes en fonction de la nature du solvant et en fonction de la température.

III.2.2.1. MOMENT D'ORDRE UN

La valeur du premier moment est calculée à partir de l'expression théorique (I.23). Les valeurs obtenues pour chaque molécule de soluté dissoute dans les différents solvants, sont identiques puisqu'on fixe le premier moment de façon égale à son expression théorique. Cette dernière est légèrement influencée par la température. Le moment d'ordre un est une mesure du déplacement ou "shift" du spectre. On s'en sert pour déterminer le nombre d'onde à l'origine de la bande $\bar{\nu}_0$. Les tableaux (IV.1 à V.9) donnent les résultats du barycentre pour N_2O et CO_2 dissous dans la série d'alcane. Nous remarquons que les valeurs $\bar{\nu}_0$ calculées sont supérieures aux fréquences correspondantes au maximum de la bande ($\bar{\nu}_{0_{max}}$). Ceci nous fait croire que la branche centrale induite est située en plein centre des ailes et que les corrections quantiques que nous avons effectuées pour le calcul du premier moment tiennent compte de l'asymétrie du profil de N_2O et de CO_2 .

III.2.2.2. MOMENT D'ORDRE DEUX

Le deuxième moment est à priori insensible à l'effet du solvant car il est essentiellement une mesure de l'énergie cinétique rotationnelle de la molécule active. Suivant l'approximation classique, nous avons $M(2) = 2kT / I$ pour une molécule linéaire. Si la molécule est légère, le moment d'inertie de la molécule dans le premier état excité diffère de celui de la molécule dans l'état fondamental et une correction quantique s'impose. Les calculs théoriques du deuxième moment que nous avons effectués en tiennent compte.

Les résultats expérimentaux montrent que le deuxième moment augmente avec l'accroissement de la température, ce qui est en accord avec la théorie de GORDON. En effet cette théorie démontre que le deuxième moment ne dépend que de la température et du moment d'inertie de la molécule. Les valeurs calculées de ce paramètre sont supérieures aux valeurs théoriques (calculées à partir de l'équation I.20) ce qui est en accord avec les travaux concernant DCI dans les alcanes (24 et 25). Cet écart peut être dû à plusieurs facteurs tels que:

- les approximations qui ont été faites dans le calcul de $M(2)$ théorique.
- la contribution vibrationnelle de la bande.
- les erreurs expérimentales et les erreurs des traitements numériques. TURRELL et coll. (18) ont étudié ces erreurs tout en les évaluant.

La figure (14) montre à titre d'exemple que le deuxième moment est une fonction linéaire de la température, ce qui permet de confirmer que ce paramètre dépend essentiellement de la température. Nous remarquons également que l'écart entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales augmente avec l'accroissement de la température. Cette évolution nous laisse croire que l'écart est lié au coefficient de la température dans l'expression classique de $M(2)$, car ce coefficient ne tient pas compte des effets vibrationnels et des interactions dans le milieu. Ensuite, nous avons porté sur le graphique (15), les valeurs de $M(2)$ où nous avons ajouté les corrections quantiques (28). Nous avons constaté une très faible amélioration par rapport aux valeurs de $M(2)$ classiques. Ceci nous permet de supposer que l'effet quantique dans notre travail est négligeable par rapport aux autres facteurs qui interviennent. Cela peut être dû à la symétrie des molécules de soluté. De plus, MUSHAYAKARARA (4) qui a travaillé sur

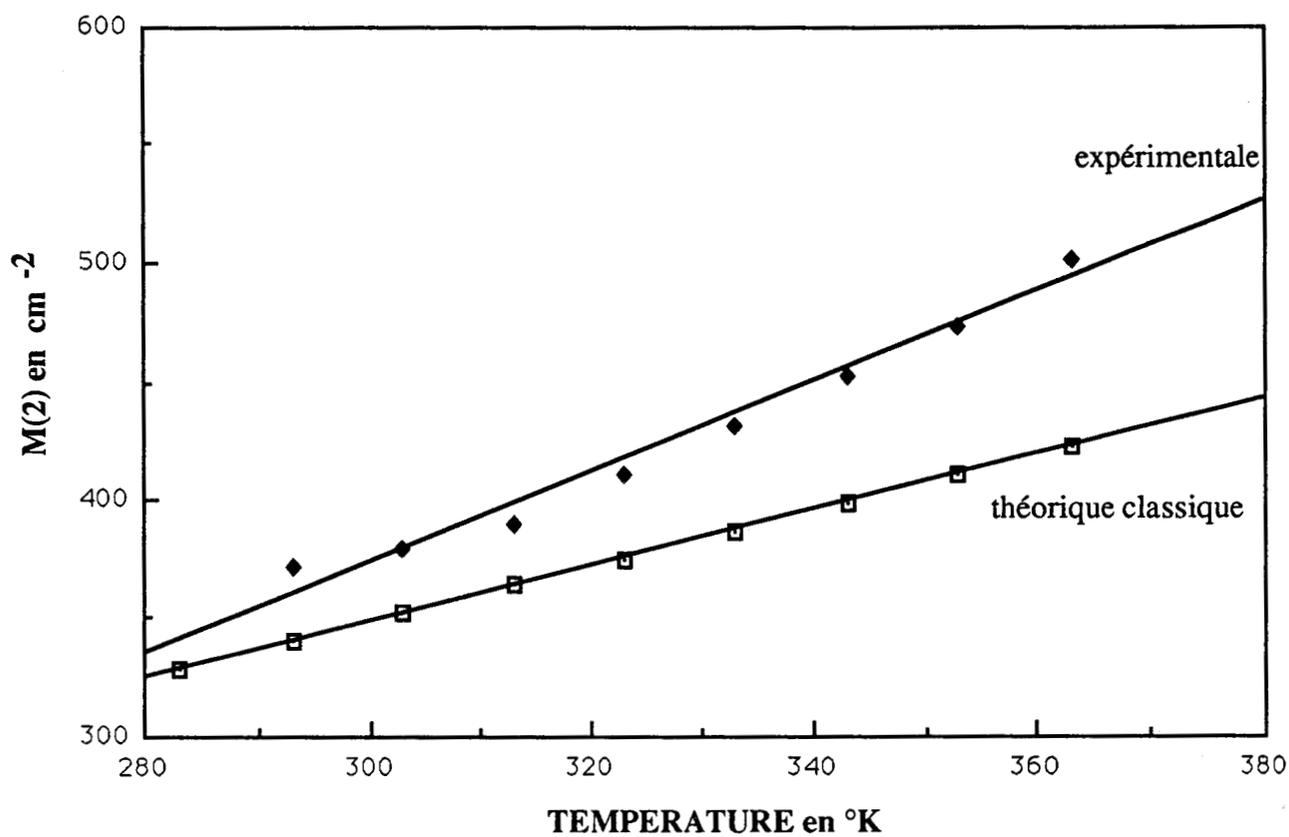


FIGURE (14.a): N₂O DISSOUS DANS LE DECANE

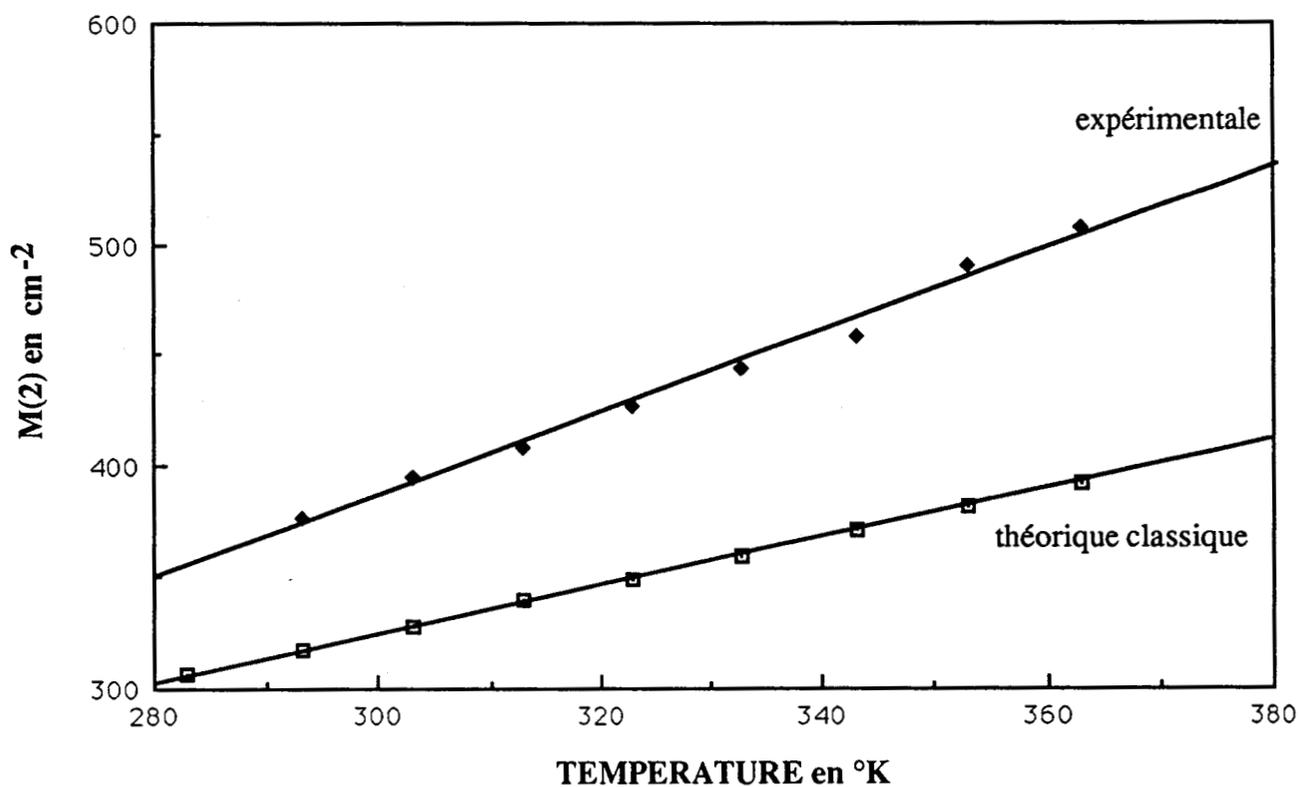


FIGURE (14.b): CO₂ DISSOUS DANS LE DECANE

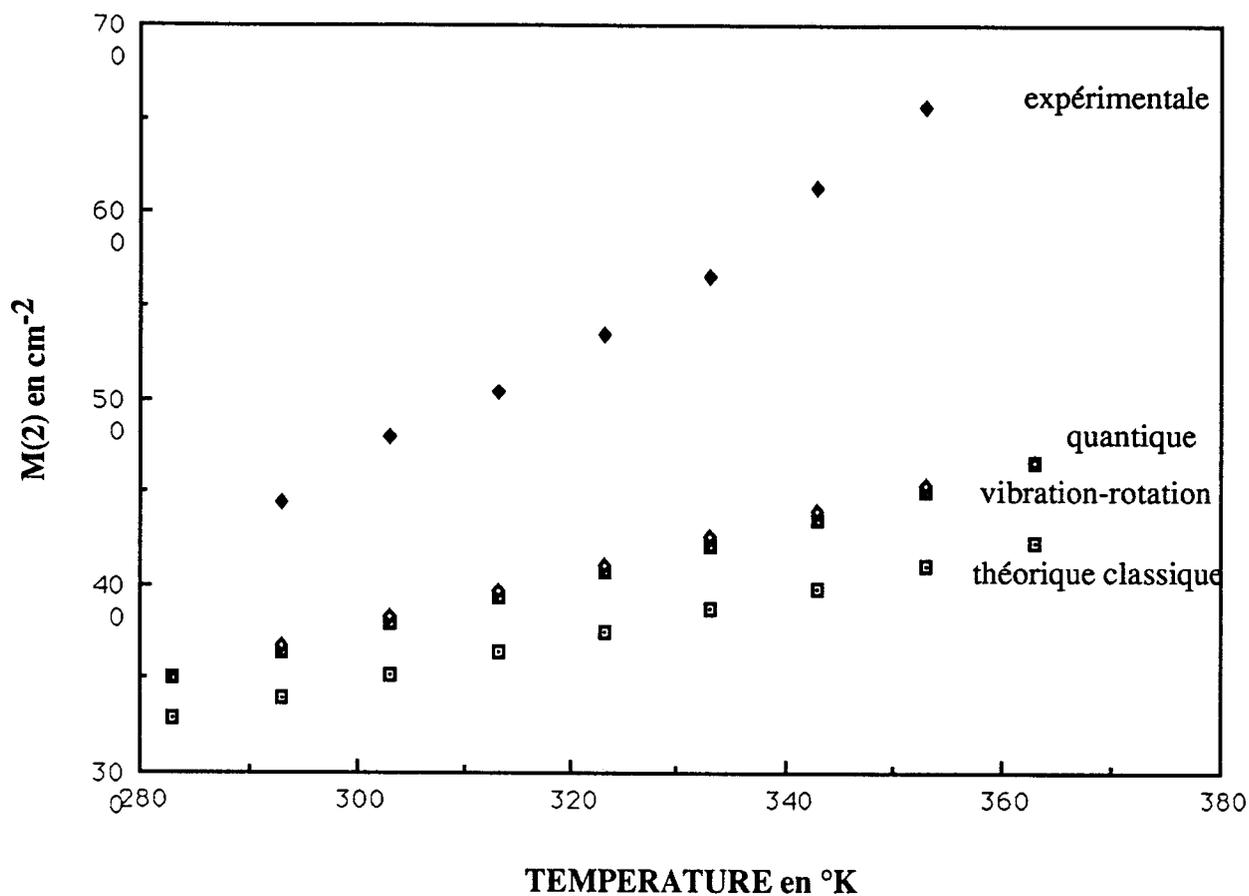


FIGURE (15.a): N_2O DISSOUS DANS L'HEPTANE

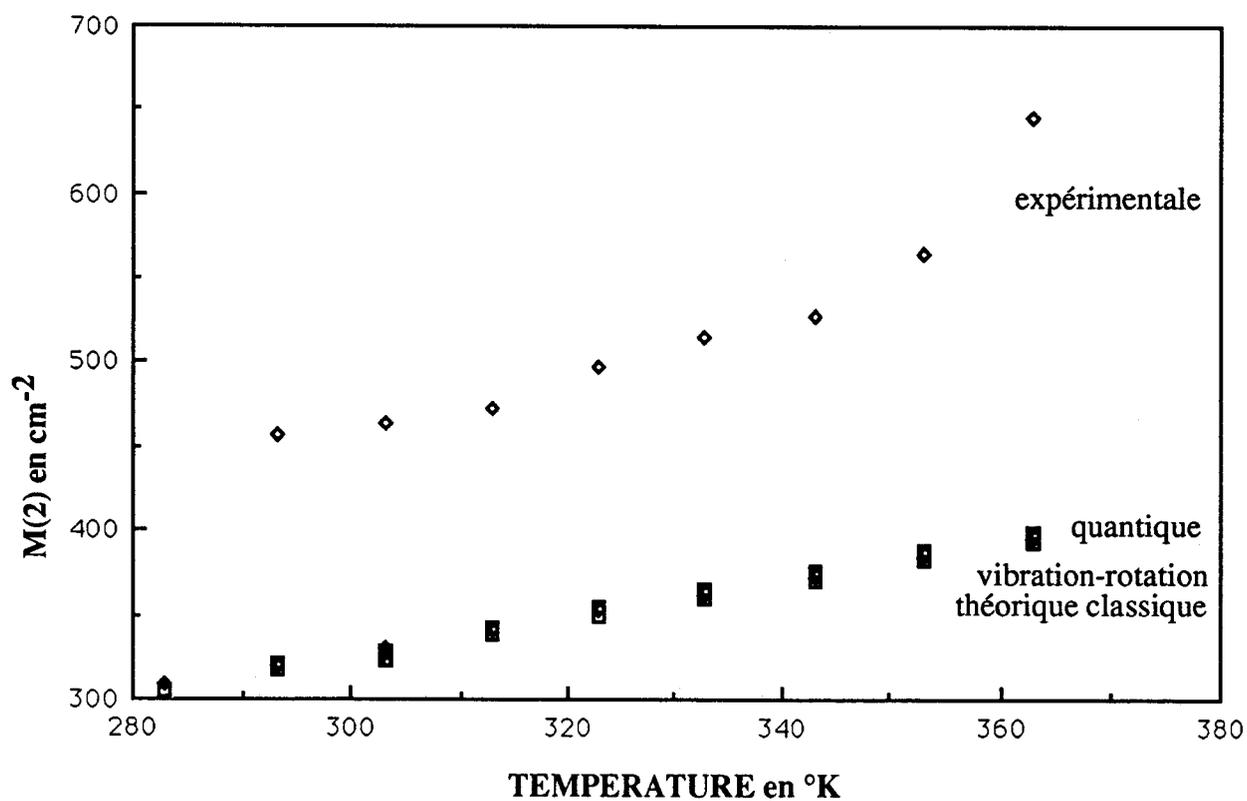


FIGURE (15.b): CO_2 DISSOUS DANS L'HEPTANE

les molécules polaires HCl et DCl, a montré que l'effet quantique est assez significatif dans ce cas.

III.2.2.3. MOMENT D'ORDRE QUATRE

L'expression [III.5] pour le quatrième moment contient des termes d'interactions intermoléculaires. Elle permet d'évaluer la valeur du couple quadratique moyen agissant sur le rotateur. Le quatrième moment est influencé non seulement par la géométrie moléculaire et la température mais aussi par les interactions moléculaires. Les valeurs expérimentales du quatrième moment données par les tableaux (IV.1 à V.9) montrent que ce paramètre augmente avec l'accroissement de la température, comme on peut s'y attendre à partir de l'approximation de GORDON donnée par l'expression suivante:

$$M_{\text{class}}(4) = \lim_{\hbar \rightarrow 0} M(4) = 8 \left(\frac{kT}{I} \right)^2 + \frac{1}{I^2} \langle (OU)^2 \rangle \quad [\text{III.5}]$$

Le pourcentage des erreurs évalué (19) pour le moment d'ordre quatre est beaucoup plus important par rapport à celui du deuxième moment. Nous avons porté sur la figure (16) l'évolution du $M(4)$ en fonction de la température, pour N_2O et pour CO_2 . En comparant les courbes du même soluté entre elles, nous constatons que l'évolution de ce paramètre diffère suivant le solvant. Les courbes correspondantes à l'hexane présentent une nette augmentation à partir de $353^\circ K$. Par contre, dans le cas de l'hexadécane le comportement de $M(4)$ en fonction de la température pour les deux solutés est presque régulier. Cette différence peut être due à l'effet de la nature du solvant. Nous remarquons que cette variation du $M(4)$ est plus complexe que la variation du deuxième moment. Afin d'étudier le comportement de ces deux paramètres, nous avons porté sur la figure (17) les valeurs expérimentales de $M(4)$ en fonction des valeurs correspondantes de $M(2)^2$. Nous constatons que $M(4)$ varie d'une façon complexe selon la relation [III.6]:

$$M(4) = \lambda [M(2)]^2 + \gamma \quad [\text{III.6}]$$

D'après l'approximation classique :

$$\lambda = 2$$

γ : est un paramètre qui dépend de la température et qui contient le couple.

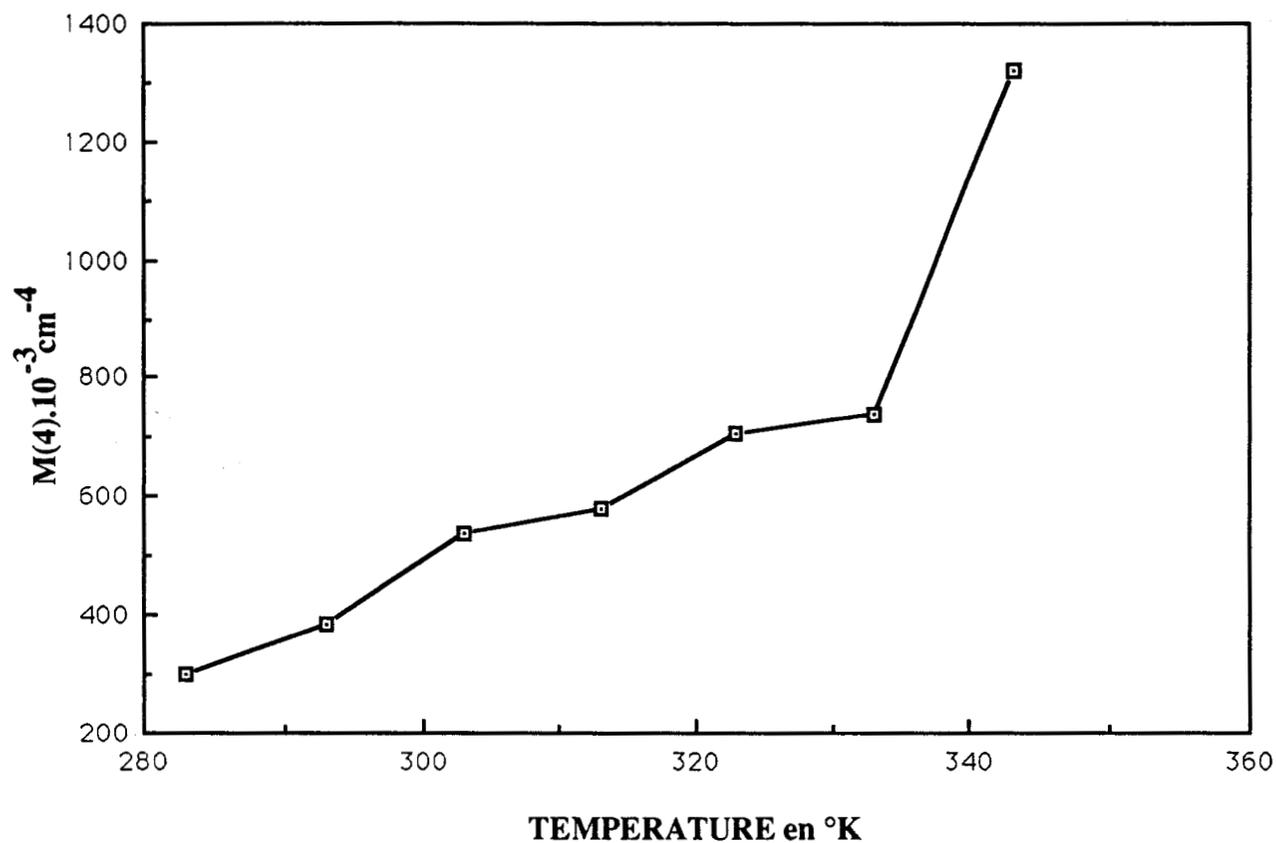


Figure (16.a): N₂O DISSOUS DANS L'HEXANE

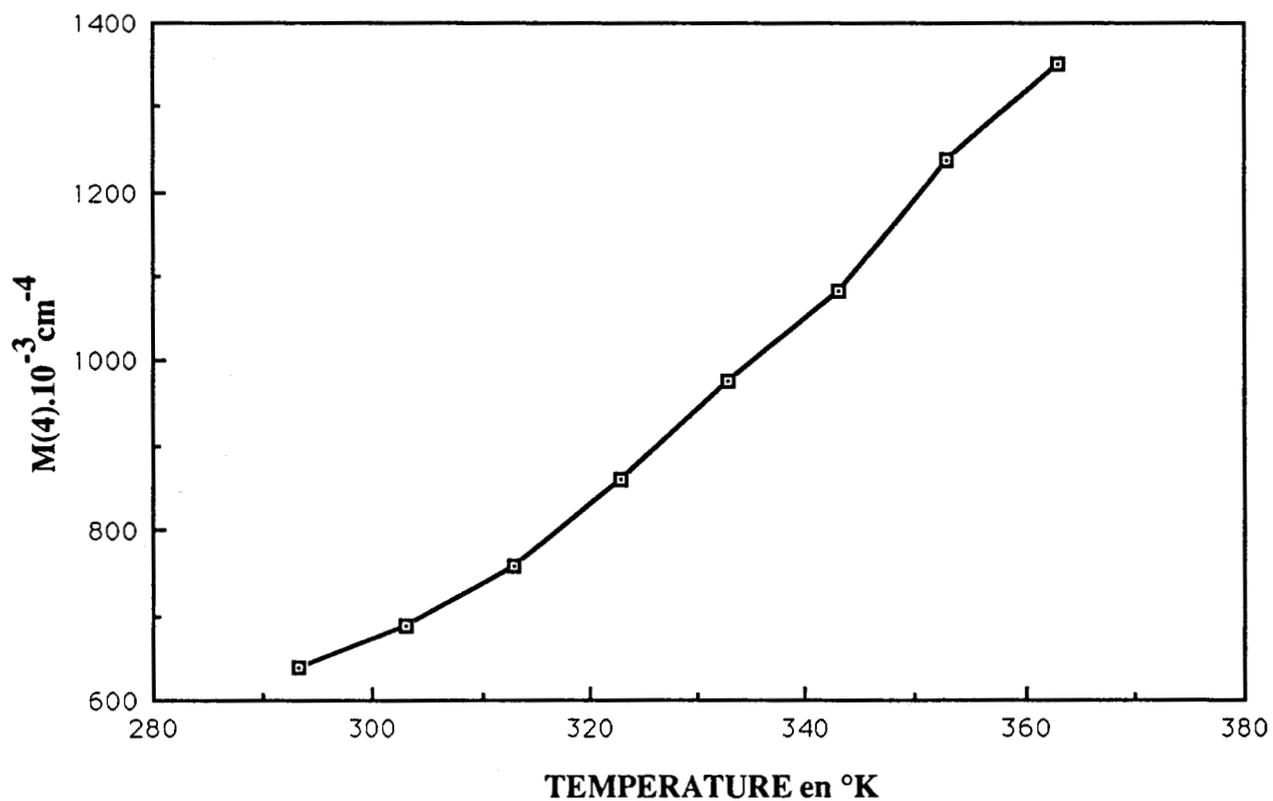


FIGURE (16.b): N₂O DISSOUS DANS L'HEXADECANE

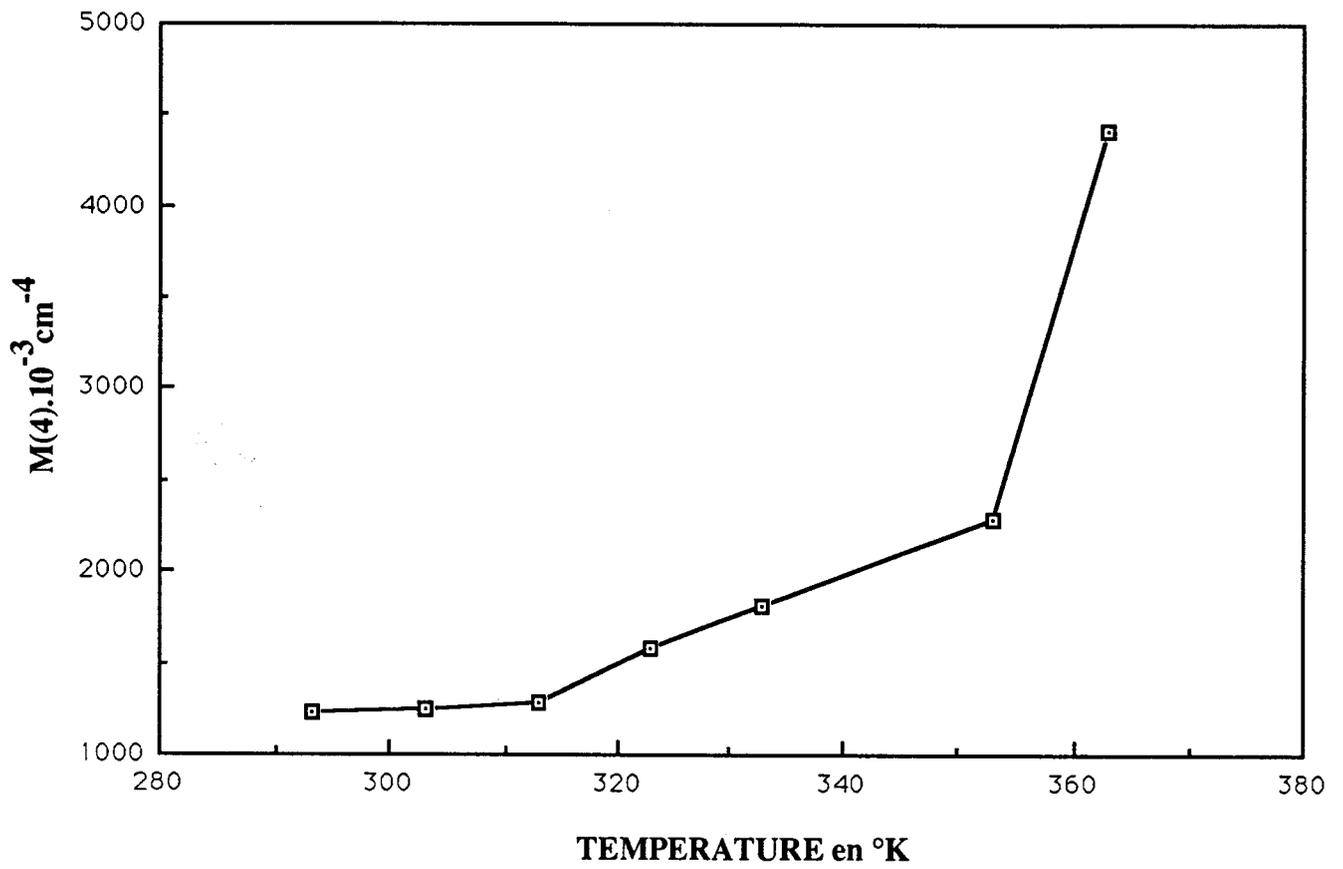


FIGURE (16.c): CO₂ DISSOUS DANS L'HEXANE

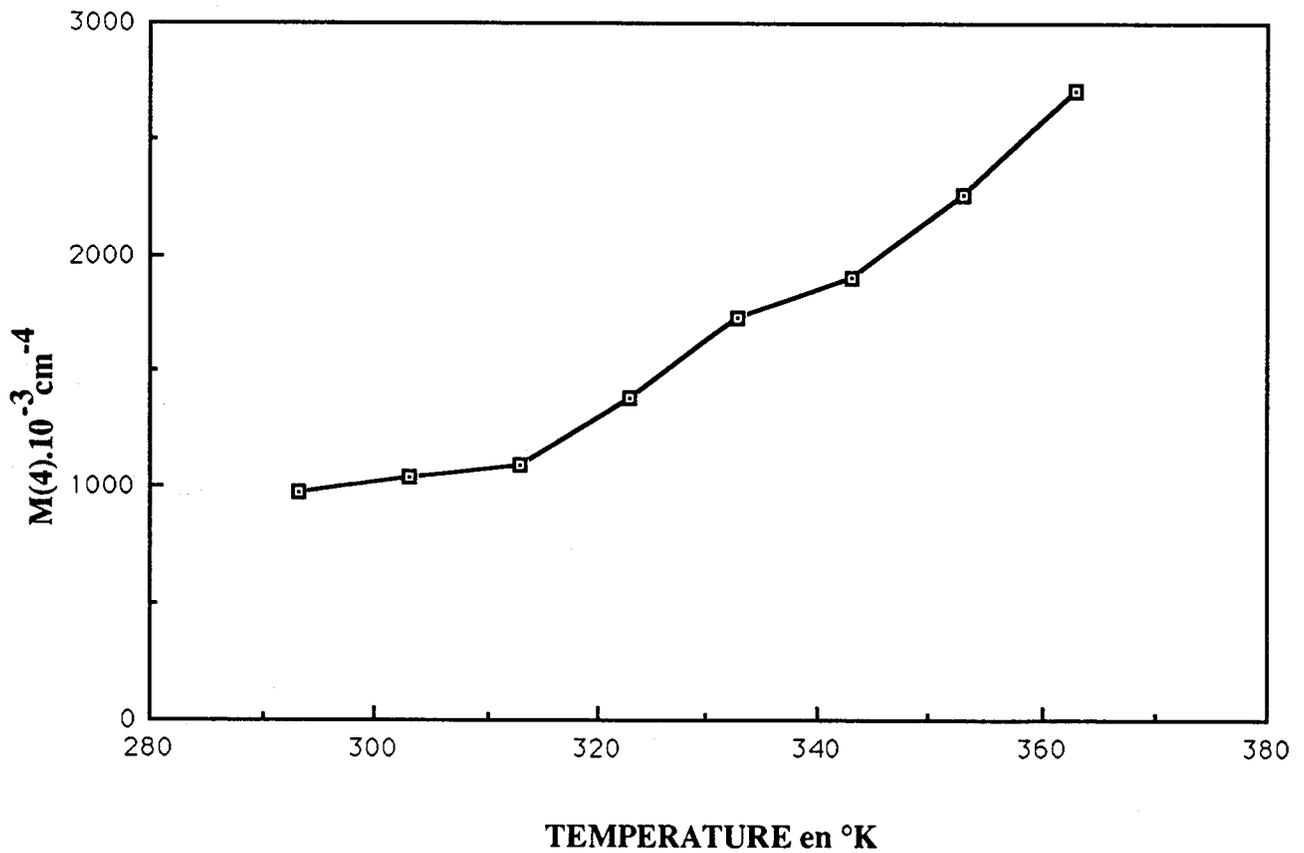


FIGURE (16.d): CO₂ DISSOUS DANS L'HEXADECANE

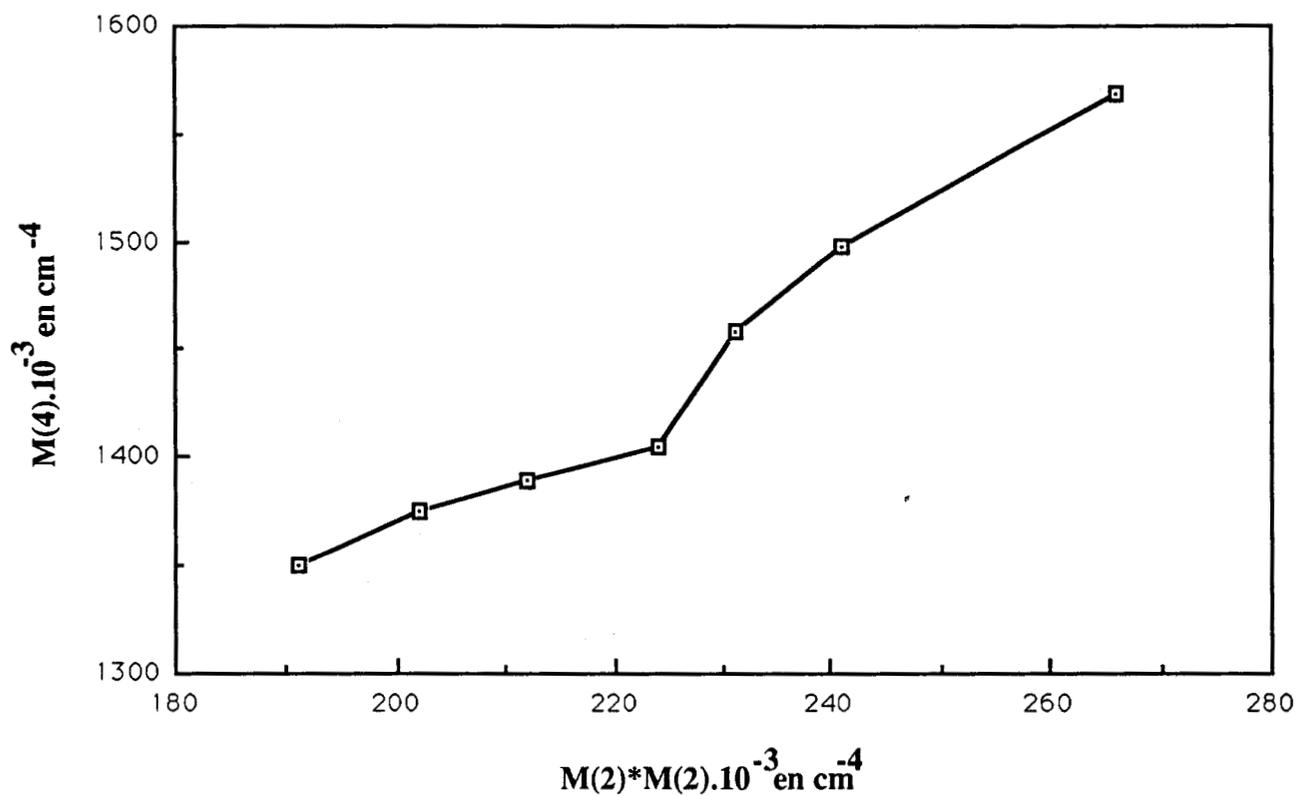


FIGURE (17.a): N_2O DISSOUS DANS L'OCTANE

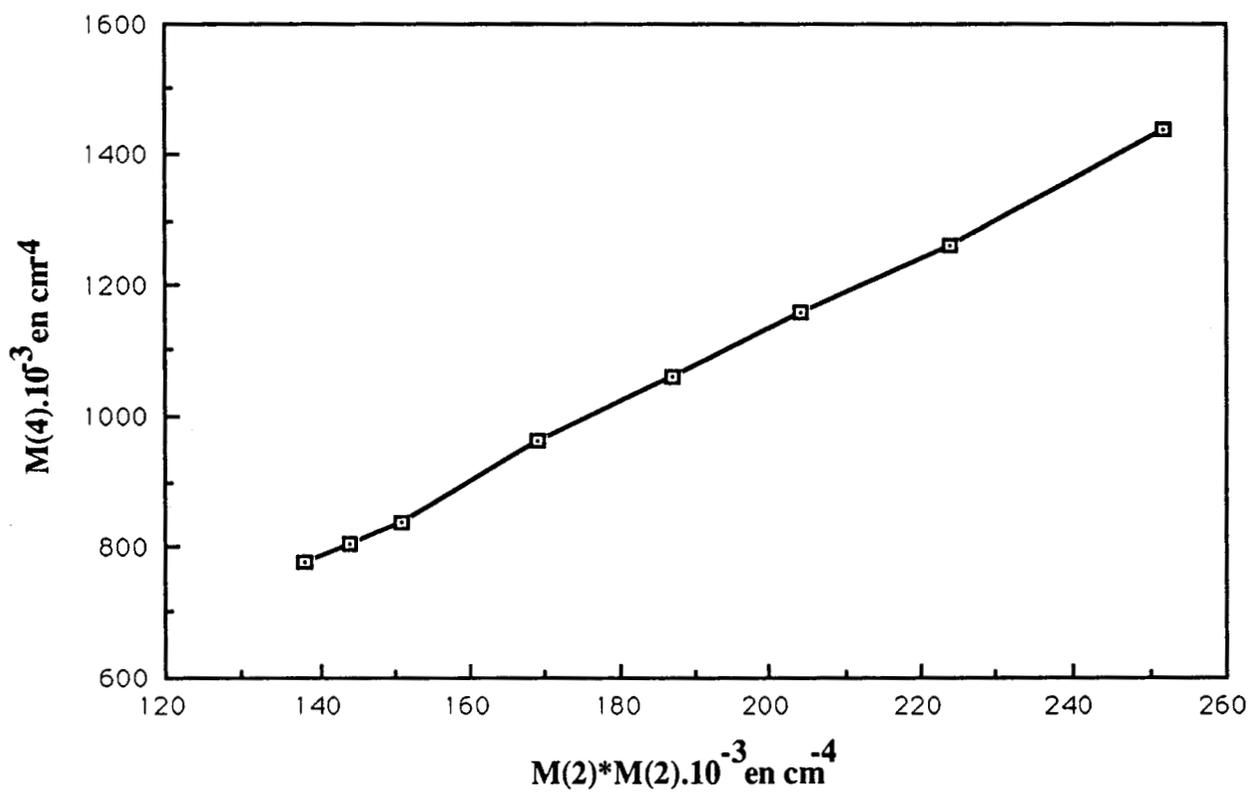


FIGURE (17.b): N_2O DISSOUS DANS LE DECANE

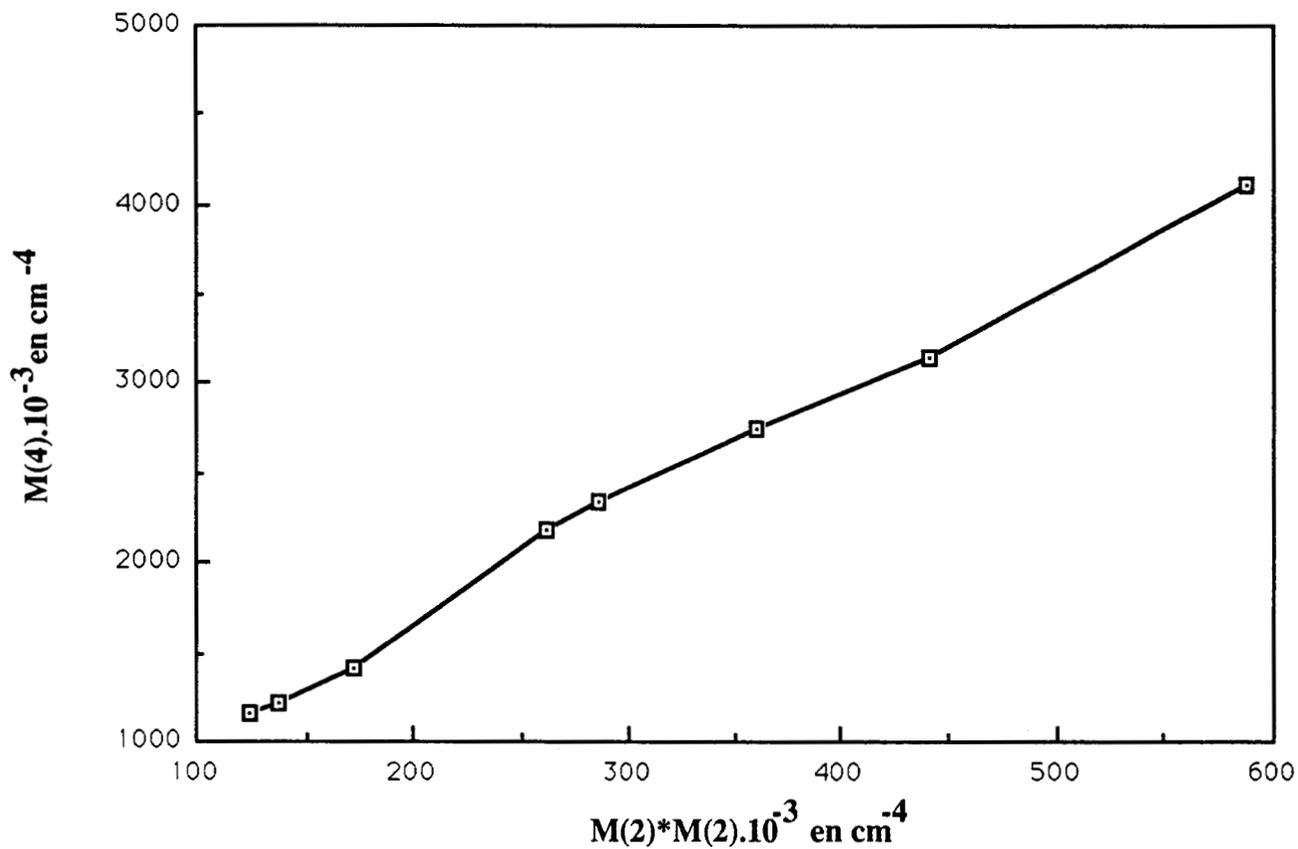


FIGURE (17.c): CO_2 DISSOUS DANS L'OCTANE

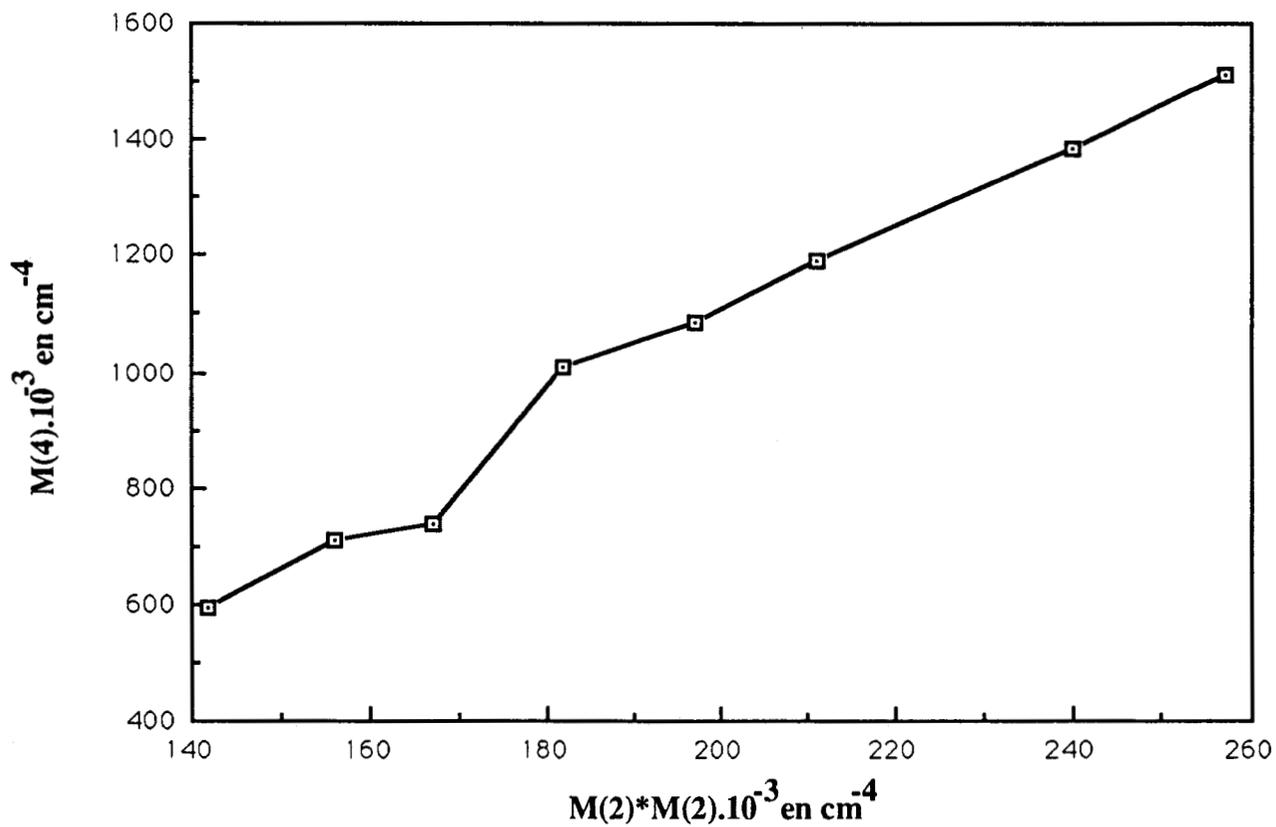


FIGURE (17.d): CO_2 DISSOUS DANS LE DECANE

La non linéarité de cette variation montre que $M(4)$ est une fonction à la fois de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle résultant de l'interaction soluté-solvant. Cela nous conduit à l'évaluation du couple empêchant la libre rotation des molécules.

Cependant, nous avons tenté d'évaluer la moyenne quadratique du couple qui s'exerce sur la molécule de soluté en appliquant la formule suivante:

$$\langle (OU)^2 \rangle = \frac{M_{\text{class}}(4) - 2[M_{\text{class}}(2)]^2 + C}{4B_0^2(1+4\Delta)} \quad [\text{III} . 7]$$

où C est la constante dérivée par l'interaction rotation-vibration dont l'expression est donnée par l'équation [I.29] du chapitre I.

Le calcul du couple quadratique moyen agissant sur les molécules de soluté a été effectué à partir des valeurs expérimentales du deuxième et du quatrième moment de deux façons. Dans la première, nous avons négligé la valeur de C : $\langle (OU)^2 \rangle$, et dans la deuxième, nous avons tenu compte de ce terme: $\langle (OU)^2 \rangle$. Sur la figure (18), nous avons porté les valeurs du couple quadratique obtenues à partir de ces deux méthodes en fonction de la température. Nous observons sur ce graphique que le couple augmente avec l'accroissement de la température et qu'il a une variation un peu similaire à celle de $M(4)$ en fonction de $(M(2))^2$. Ceci confirme que le quatrième moment ne dépend pas seulement de l'énergie cinétique, mais aussi des interactions soluté-solvant qui se développent avec la température. Cependant, nous constatons que l'écart entre les valeurs du couple incluant le terme C et celles qui n'en tiennent pas compte augmente avec la température. Ceci nous a permis de penser que l'effet quantique est aussi favorisé par l'accroissement de la température.

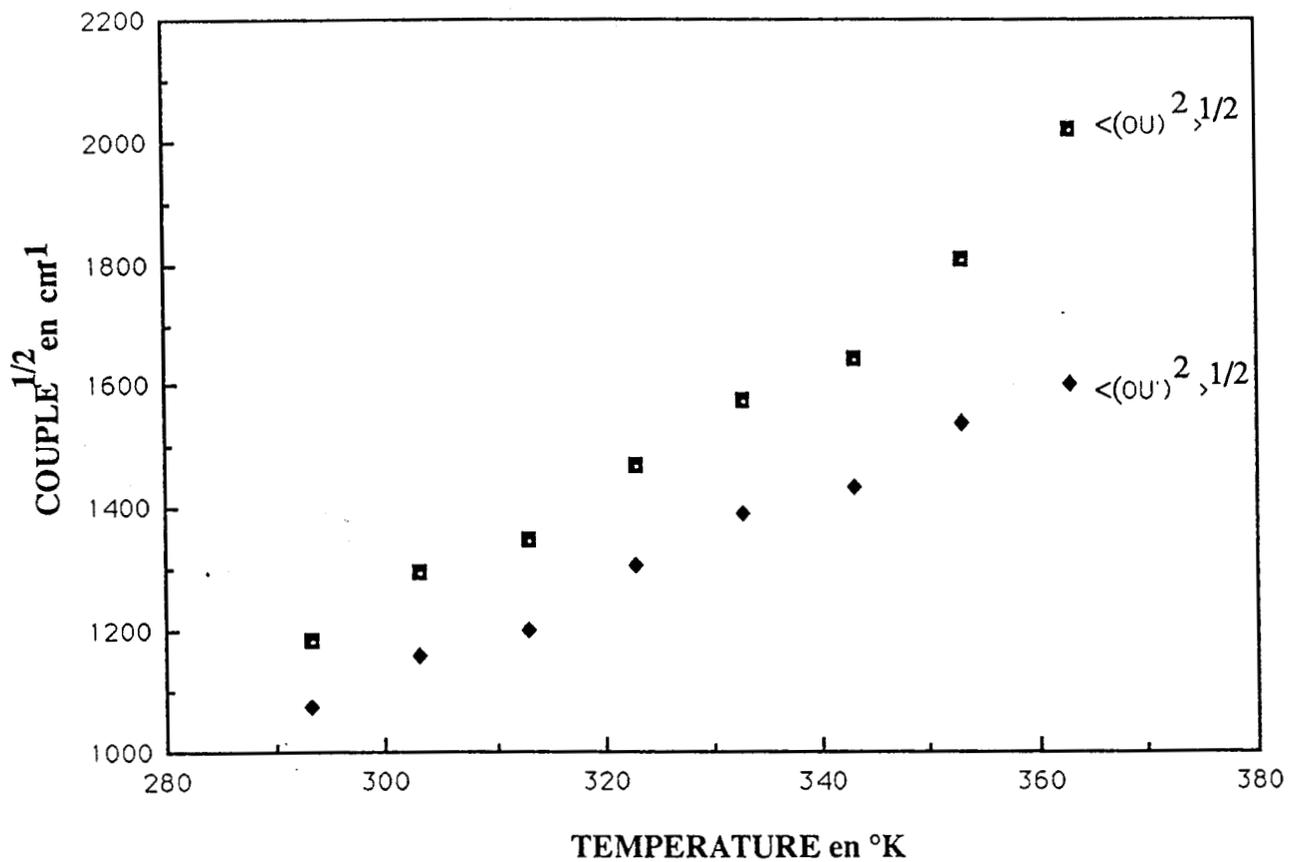


FIGURE (18.a) : N₂O DISSOUS DANS L'HEPTANE

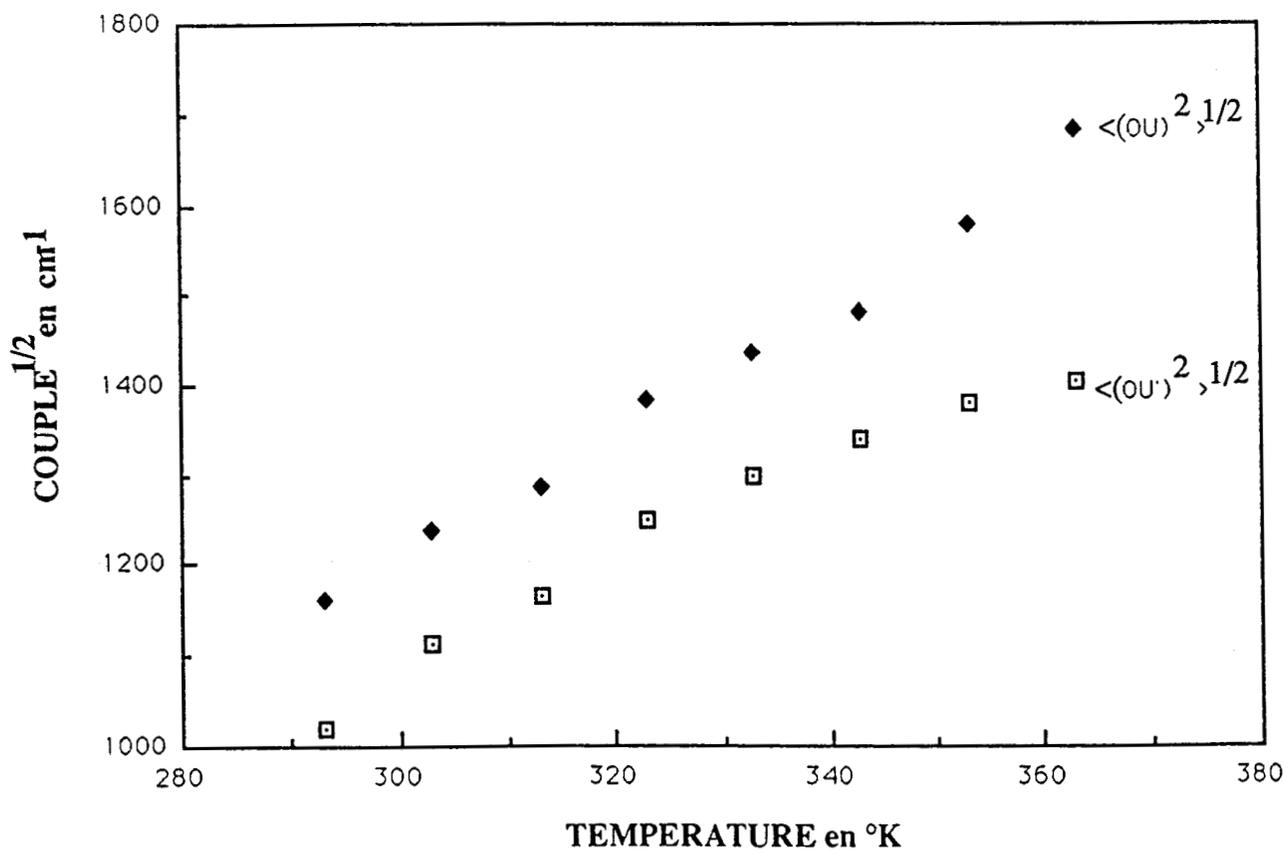


FIGURE (18.b): CO₂ DISSOUS DANS L'HEPTANE

III.3.FONCTION DE CORRELATION

III.3.1.GENERALITES

La fonction de corrélation du moment dipolaire de la molécule active est obtenue par transformée de Fourier du profil de la bande d'absorption. Sa signification physique est la suivante (9): imaginons que l'on puisse observer la réorientation microscopique d'une molécule dans un système composé de plusieurs molécules en équilibre thermique. Supposons qu'au temps zéro, le dipôle vibrant de cette molécule pointe le long de la direction $\vec{\mu}(0)$. Dans ce cas, nous suivons le mouvement thermique des molécules et nous mesurons à un temps t , la projection de $\vec{\mu}(t)$ sur la direction originale $\vec{\mu}(0)$. $\vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(t)$. Par la suite, nous répétons cette mesure à plusieurs reprises en choisissant différents temps de référence zéro. Finalement, nous faisons la moyenne de toutes ces trajectoires $\vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(t)$. pour obtenir la fonction de corrélation $\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(t) \rangle$.

La fonction de corrélation $G(t)$ nous fournit des renseignements sur la dynamique des molécules dissoutes dans le liquide (13). Le comportement de la corrélation varie en fonction du temps avec la nature du solvant et la température .

Les figures 19 et 20 représentent à titre d'exemple la partie réelle de la fonction de corrélation expérimentale du dioxyde de carbone et du peroxyde d'azote dissous dans les alcanes pour la transition ν_3 ainsi que celles des rotateurs libres correspondants. Ces dernières sont obtenues selon l'expression suivante:

$$G_{\text{rot libre}}(t) = \langle \cos \omega_i t \rangle = (I/kT) \int_0^{\infty} \omega_i \cos(\omega_i t) \exp[-I\omega_i^2 / 2kT] d\omega_i \quad [\text{III.8}]$$

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 l'équation suivante:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \cos \omega_i t \rangle = 0 \quad [\text{III.9}]$$

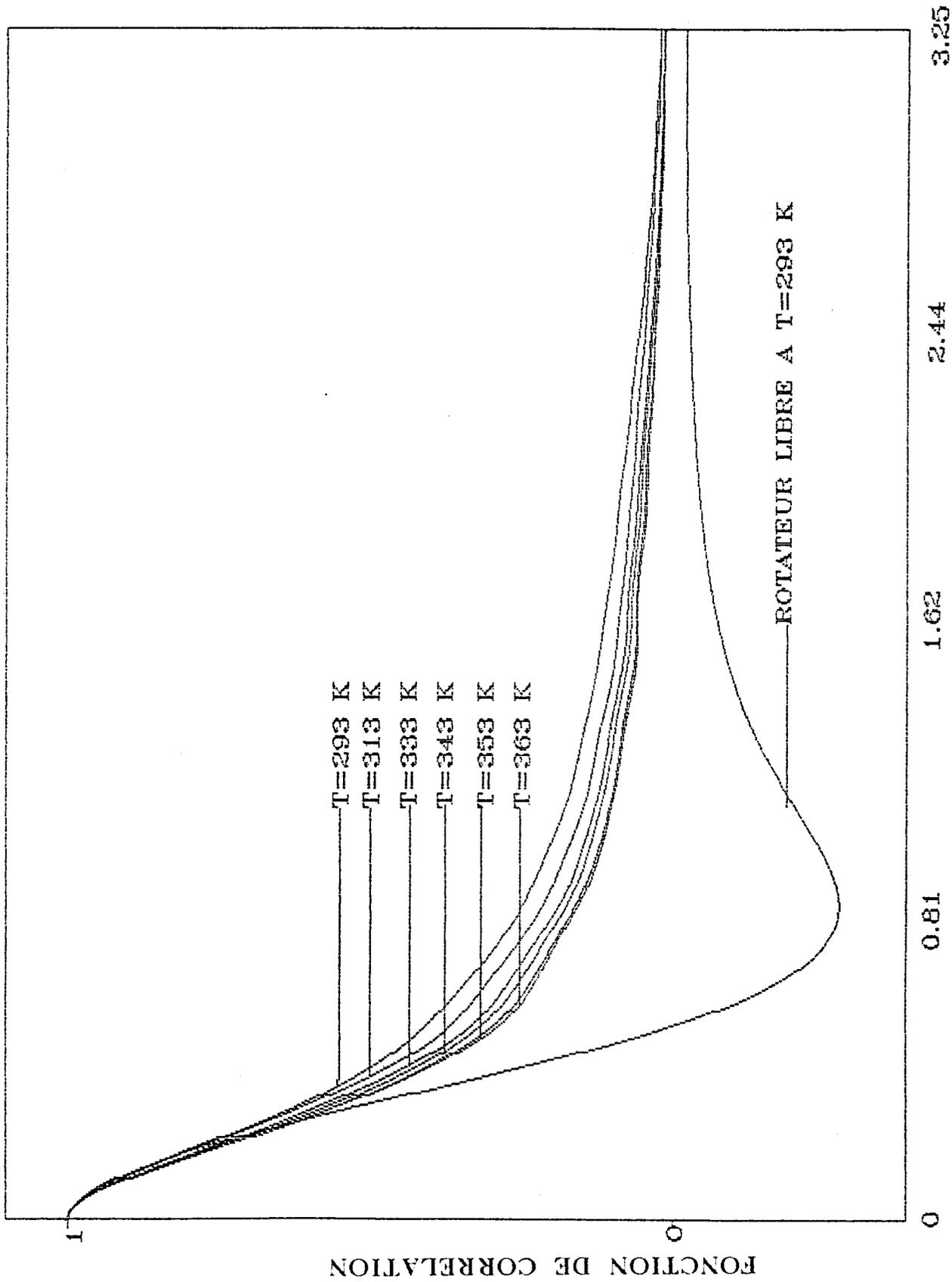
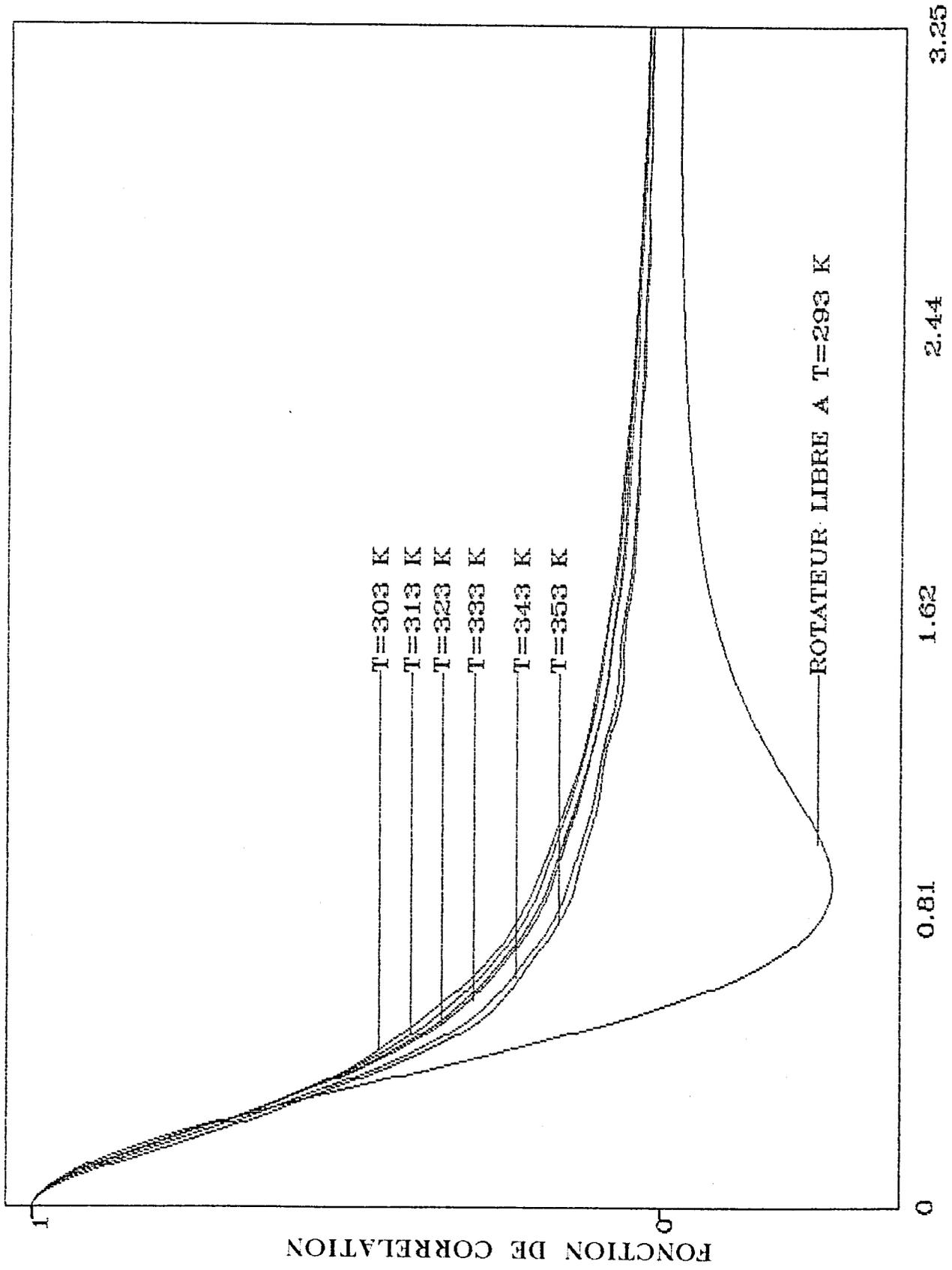


FIGURE (19): N₂O DISSOUS DANS LE NONANE



TEMPS DE CORRELATION (ps)

FIGURE (20): CO₂ DISSOUS DANS LE TRIDECANE

La partie négative de la fonction de corrélation du rotateur libre signifie que l'angle moyen de rotation est supérieur à 90° .

Aux temps courts, les fonctions de corrélation des molécules N_2O et CO_2 dissoutes dans les alcanes coïncident avec la fonction de corrélation du rotateur libre. Par contre aux temps longs, ces fonctions s'écartent de celle du rotateur libre.

III.3.2. TEMPS COURTS

Aux temps courts, l'environnement de la molécule fluctue peu, la fonction de corrélation est influencée principalement par le comportement des ailes de la bande d'absorption (37). Les valeurs de cette fonction sont très peu différentes de 1. Les graphiques des figures 19 et 20 confirment ces considérations. Ils présentent une dérivée nulle à l'origine, et les fonctions de corrélation des solutions sont pratiquement confondues avec celles du rotateur libre. Ce temps est de l'ordre de 0,22ps pour CO_2 et N_2O , dissous dans les alcanes à la température ambiante. Nous pouvons en déduire que les molécules des solutés tournent librement pendant ces temps.

III.3.3. TEMPS LONGS

Les courbes de la fonction de corrélation de la transition ν_3 des molécules N_2O et CO_2 dissoutes dans les alcanes, s'écartent progressivement de celle du rotateur libre. Ceci traduit l'existence du couple gênant la rotation des molécules actives. La décroissance des fonctions de corrélation orientationnelle devient exponentielle, et ensuite elle a pour asymptote: $G(t)=0$, comme le prévoit la théorie de DEBYE (20),

$$G_R(t) = K' \exp(-Dt) \quad [III.10]$$

où D est le coefficient de diffusion rotationnelle.

DEBYE a étudié les grosses molécules dans les liquides en supposant que la molécule active est dans un milieu visqueux continu et qu'elle effectue des angles infiniment petits. Dans ces conditions, la loi reste valable pour tout intervalle de temps.

Dans le cas des petites molécules, celle-ci n'est valable que pour des intervalles de temps longs à partir duquel la courbe de la fonction de corrélation orientationnelle devient exponentielle.

III.3.4.EFFET DE LA TEMPERATURE

Pour pouvoir illustrer l'effet de la température sur la fonction de corrélation, nous avons rassemblé sur le même graphique les courbes d'un système choisi à différentes températures (figures 19 et 20). Nous remarquons que ces fonctions diminuent progressivement avec l'augmentation de la température, c'est à dire qu'elles se rapprochent de plus en plus de la courbe du rotateur libre aux températures élevées. Ces courbes convergent toutes vers zéro pour des temps supérieur à 1.5 ps . En effet, pour obtenir d'autres renseignements supplémentaires sur les mouvements des molécules de N_2O et CO_2 , nous avons porté sur les figures 21 et 22, les valeurs du logarithme $G_{rot}(t)$ en fonction du temps de corrélation en faisant varier la température. D'après cette figure, nous constatons que chaque courbe a une partie parabolique au voisinage de l'origine qui est confondue avec le rotateur libre. Ensuite, nous observons une partie linéaire qui s'écarte progressivement de celle du rotateur libre. Cet écartement est ralenti avec l'accroissement de la température en faveur du développement de la partie parabolique. Nous avons attribué, comme prévu, la première partie à la libre rotation et la partie linéaire à la diffusion rotationnelle.

Nous avons classé dans les tableaux (VI et VII), les valeurs de quelques paramètres dynamiques que nous avons calculées à partir des graphiques (Figures 21 et 22).

τ_d : est le temps à partir duquel commence la diffusion rotationnelle

τ : est le temps de corrélation calculé à partir de la pente des droites dont l'expression analytique est:

$$\ln(G(t)) = -Dt + \ln K' = -\frac{t}{2\tau} + \ln K' \quad [III.11]$$

D: est le coefficient de diffusion rotationnelle

θ_d : est l'angle moyen de rotation qui correspond à τ_d

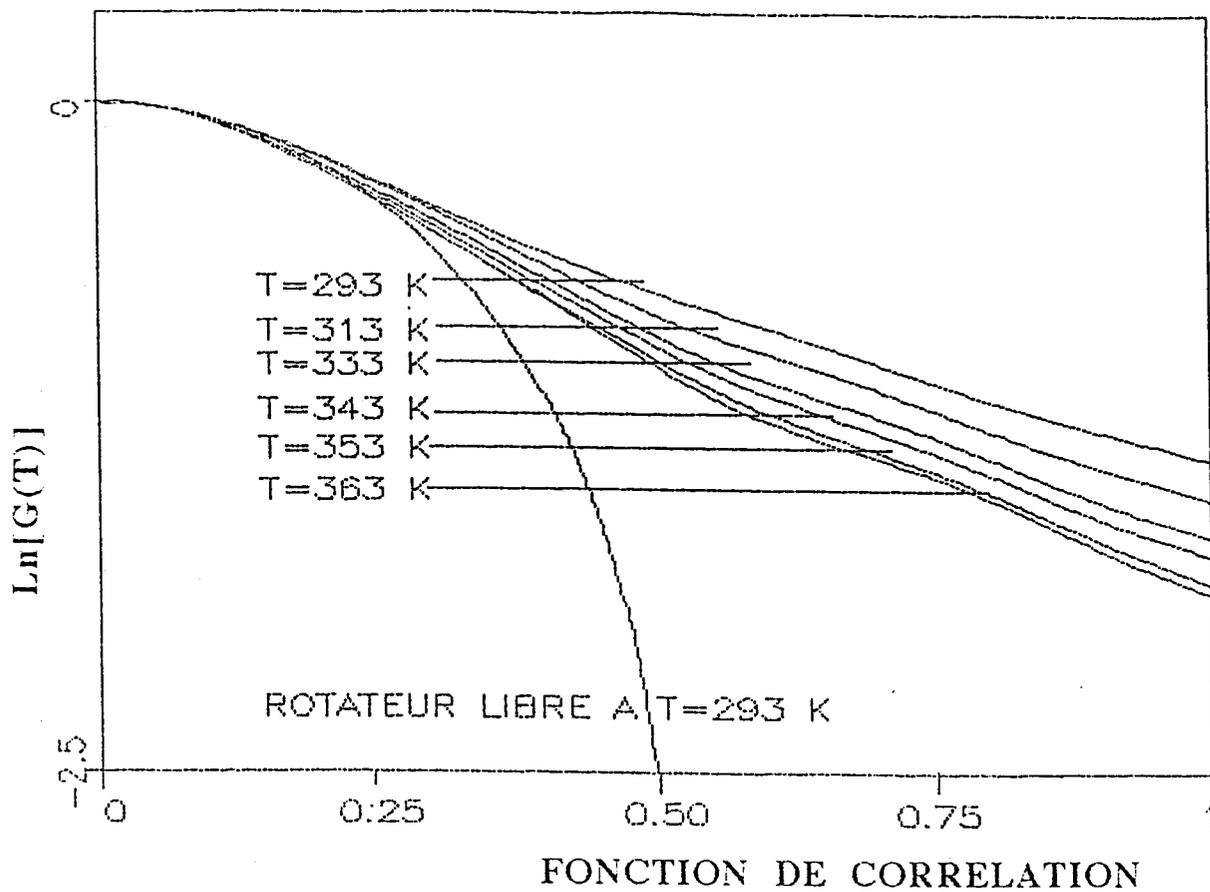


FIGURE (21.a): N₂O DISSOUS DANS LE NONANE

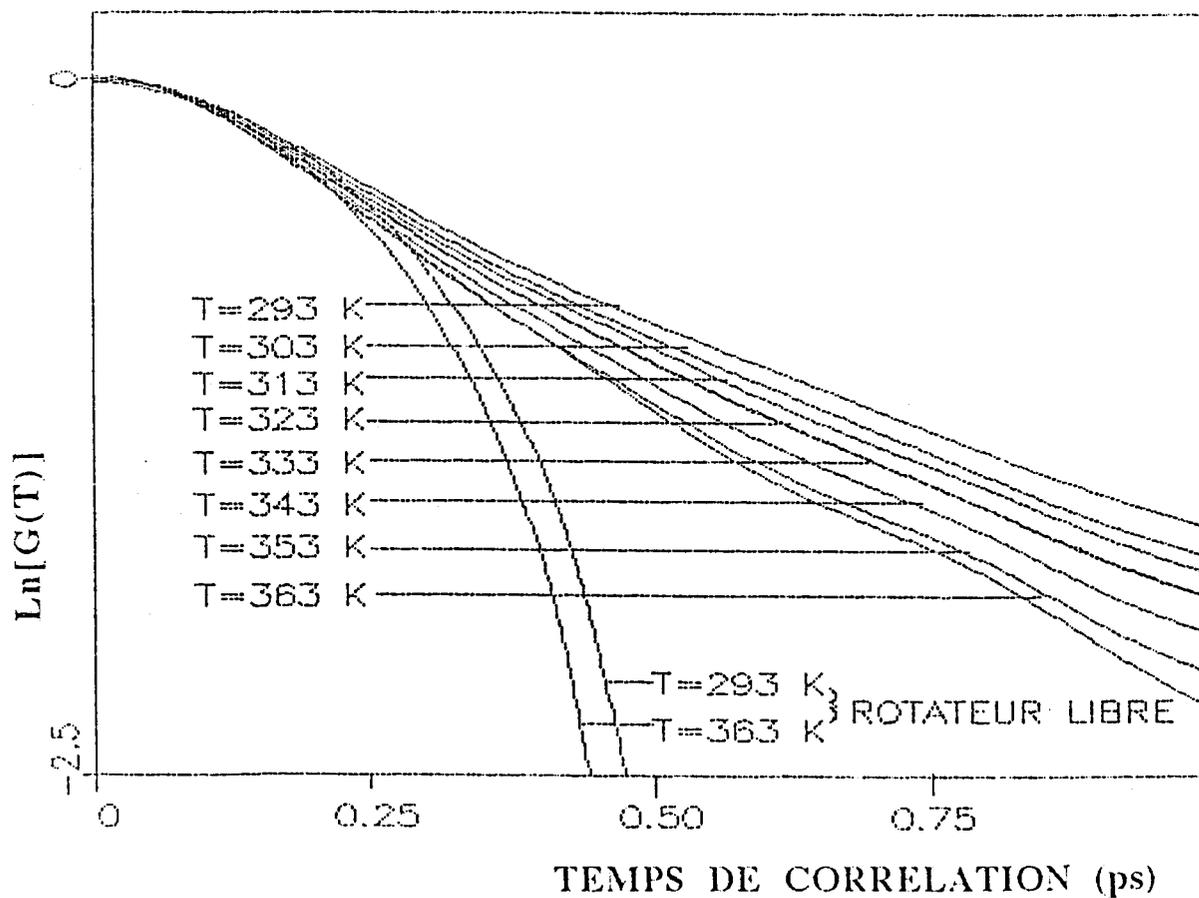


FIGURE (21.b): N₂O DISSOUS DANS LE TRIDECANE

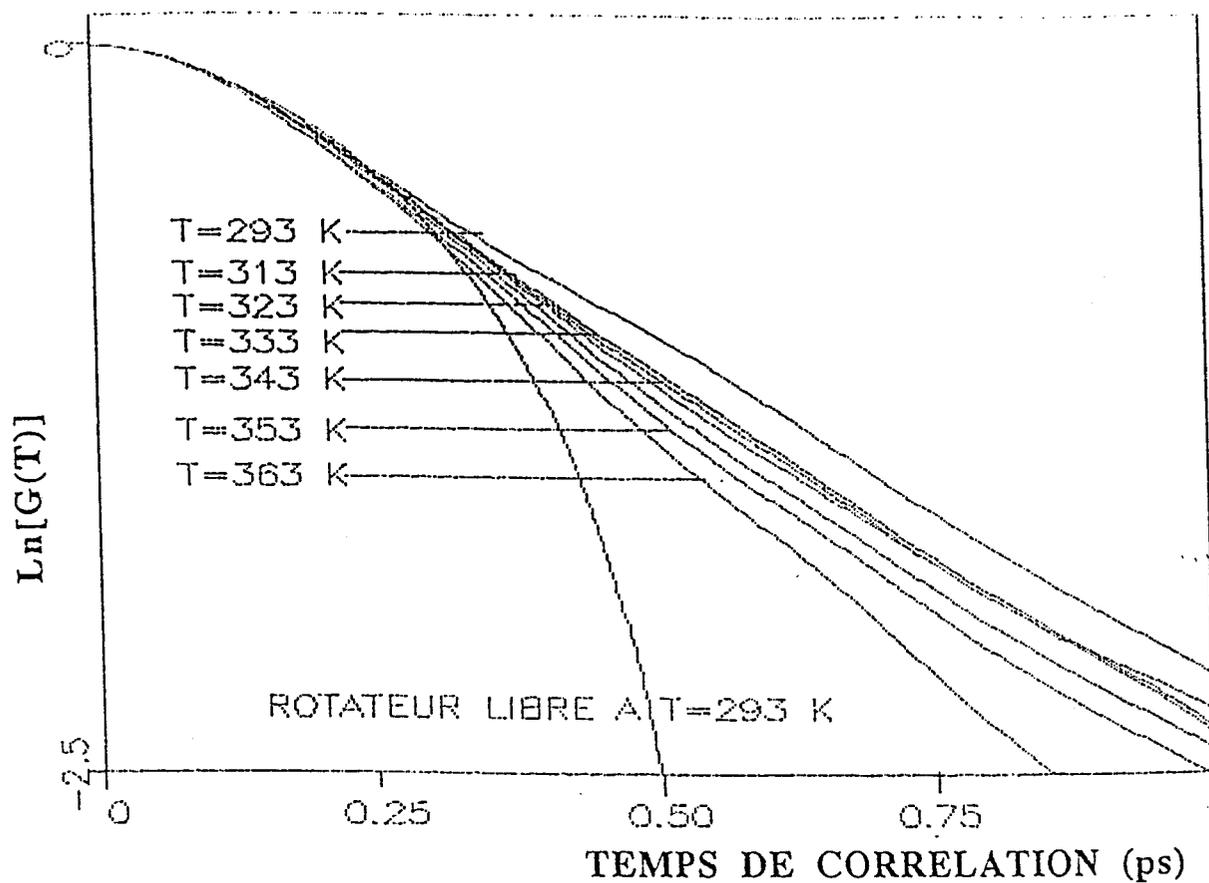


FIGURE (22.a): CO₂ DISSOUS DANS LE NONANE

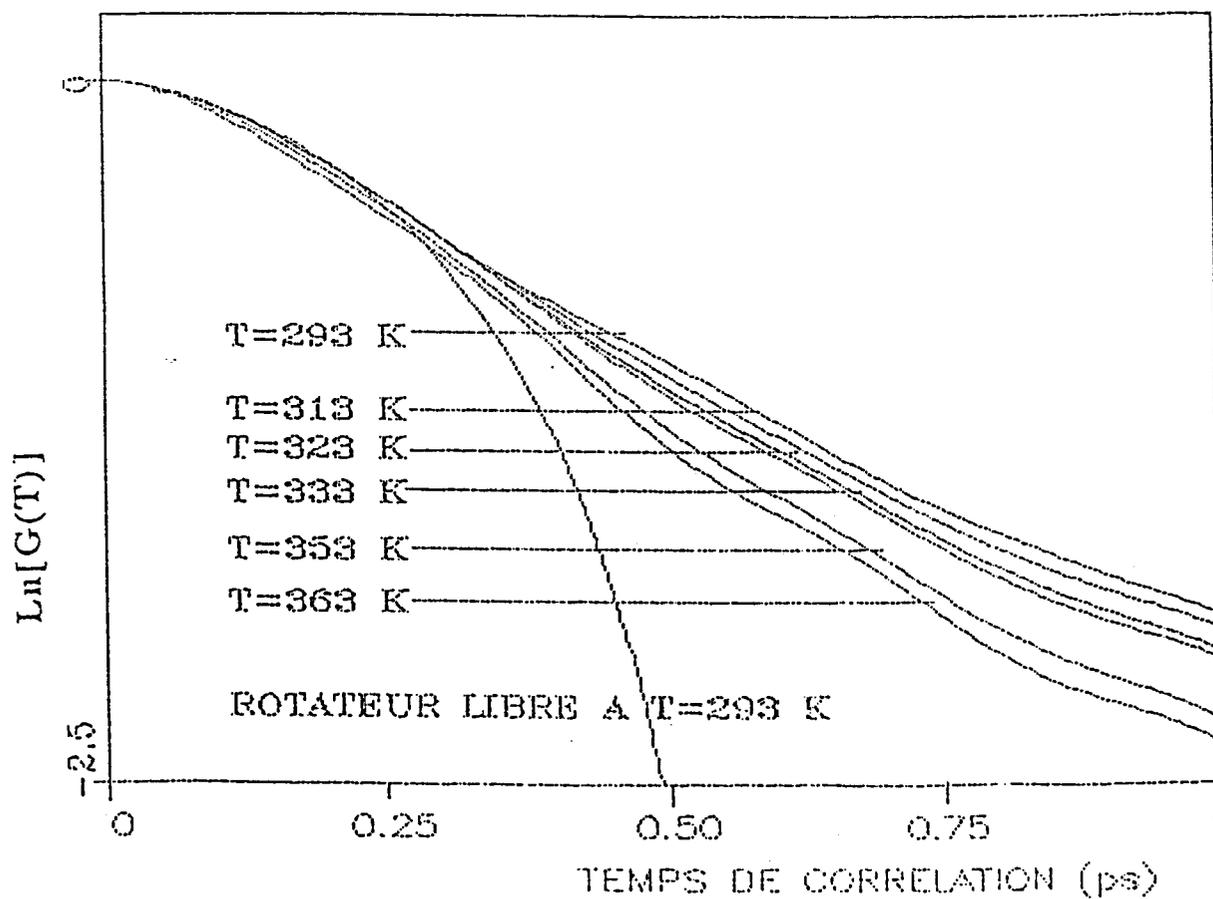


FIGURE (22.b): CO₂ DISSOUS DANS LE TRIDECANE

T°K	τ_d (PS)	τ (PS)	D (PS)-1	θ_d°
293	0,24	0,48	1,04	44
303	0,25	0,42	1,19	46
313	0,26	0,40	1,25	48
323	0,28	0,36	1,49	51
333	0,28	0,29	1,72	54
343	0,31	0,28	1,78	58
353	0,36	0,26	1,92	62
363	0,39	0,25	2,00	63

TABLEAU VI: CO₂ DISSOUS DANS L'HEXADECANE

T°K	τ_d (PS)	τ (PS)	D (PS)-1	θ_d°
293	0,21	0,45	1,11	42
303	0,23	0,42	1,19	44
313	0,25	0,39	1,28	48
323	0,27	0,34	1,47	51
333	0,27	0,32	1,56	54
343	0,29	0,31	1,61	55
353	0,32	0,29	1,72	59
363	0,33	0,27	1,85	63

TABLEAU VII: N₂O DISSOUS DANS LE DECANE

Il est évident que ces calculs ont été effectués dans le cas où la partie vibrationnelle est négligeable et où les courbes $\ln(G_{\text{rot}}(t))$ présentent une partie linéaire suffisante. C'est le cas pour les hydrocarbures.

L'examen de ces tableaux montre que:

- ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles trouvées par J.VINCENT-GEISSE et coll.pour N_2O (21) et par J.SOUSSEN-JACOB et coll. pour C_2H_2 et C_2D_2 (39). Ces valeurs sont aussi en accord avec les travaux de PERCHARD et coll. (28) pour la molécule OCS dans différents solvants.

- τ diminue avec l'augmentation de la température, il converge vers la valeur du temps de corrélation du rotateur libre.

- l'angle moyen de rotation et le paramètre τ_d augmentent avec la température.

Ces considérations nous font dire que l'accroissement de la température favorise la rotation de la molécule active. Ceci est en accord avec le comportement de la fonction de corrélation pour les différentes températures. Tous ces éléments nous confirment aussi que l'influence des effets de rotation se manifeste essentiellement par la forme des ailes et les effets de la température. L'absence d'effets vibrationnels dans la forme du profil de la bande se traduit dans la fonction de corrélation par le fait que sa composante vibrationnelle (28) reste égale à l'unité jusqu'à ce que le terme rotationnel de la fonction de corrélation soit quasiment nul.

III.3.5.EFFET DE SOLVANT

D'après la littérature (28 et 40), la fonction de corrélation varie avec la structure géométrique du solvant. Si les solvants sont plus ou moins inertes comme dans le cas des alcanes, la fonction de corrélation présente une partie parabolique au voisinage de l'origine qui est confondue avec la courbe du rotateur libre correspondant. Pour les solvants polaires, la fonction de corrélation se place au dessus de celle du rotateur libre. Cela nous montre que l'effet vibrationnel est assez important dans le cas des solvants perturbateurs.

Ce comportement est mieux caractérisé avec les $\text{Ln } G(t)$. Dans les systèmes inertes, aux temps courts les fonctions de corrélation des solutés sont confondues avec celles du rotateur libre. Ensuite, nous observons une partie linéaire qui est due à la diffusion rotationnelle. Cependant, dans les systèmes qui ne sont pas inertes, les courbes correspondantes à $\text{Ln } G(t)$ diminuent plus rapidement par rapport aux courbes des systèmes inertes, ce qui peut être expliqué par la perturbation du milieu.



III.3.6. TEMPS DE CORRELATION

Ce paramètre est très souvent utilisé pour caractériser les processus dynamiques. Il présente aussi l'avantage de relier directement la variation de la fonction de corrélation à l'évolution du spectre. Le temps de corrélation est facilement calculé (équation [III.8]) à partir de la fonction de corrélation rotationnelle réelle.

$$\tau = \int_0^{+\infty} \text{Re}[G_{\text{rot}}(t)] dt = \pi \hat{I}(\omega_0) \quad [\text{III.12}]$$

Signalons que le temps de corrélation du rotateur libre en infrarouge est nul. Cette caractéristique est liée à l'absence de processus de relaxation rotationnelle mis en jeu. 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" ($\Delta J=0$).

L'expérience montre que la valeur du temps de corrélation pour un système donné croît avec l'abaissement de la température. Pour suivre cette évolution nous avons sur la figure (23) les temps de corrélation expérimentaux en fonction de la température correspondante. Cette variation est en accord avec celle des temps de corrélation calculés à partir des courbes de corrélation correspondantes (tableaux VI et VII). La valeur du temps de corrélation varie en fonction de l'interaction soluté-solvant. Dans les travaux antérieurs (21, 28 et 39), nous avons vu que dans les solvants inertes la fonction de corrélation est très semblable à celle du rotateur libre et dans certains cas peut présenter une partie négative. Par contre, dans les solvants actifs, le $\text{Log } G(t)$ demeure linéaire.

Cependant, nous pouvons conclure que le temps de corrélation peut être considéré comme une mesure de la perturbation apportée par le milieu.

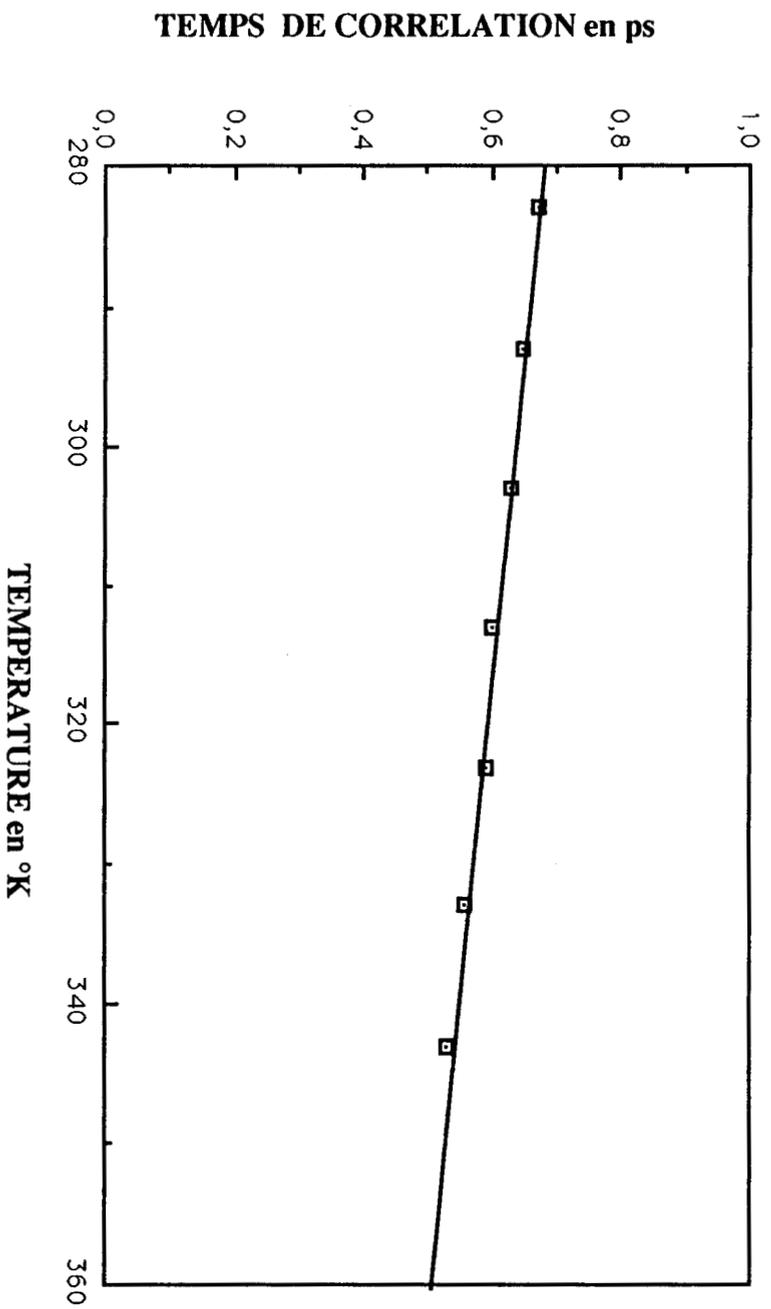


FIGURE (23.a): N₂O DISSOUS DANS L'HEXANE

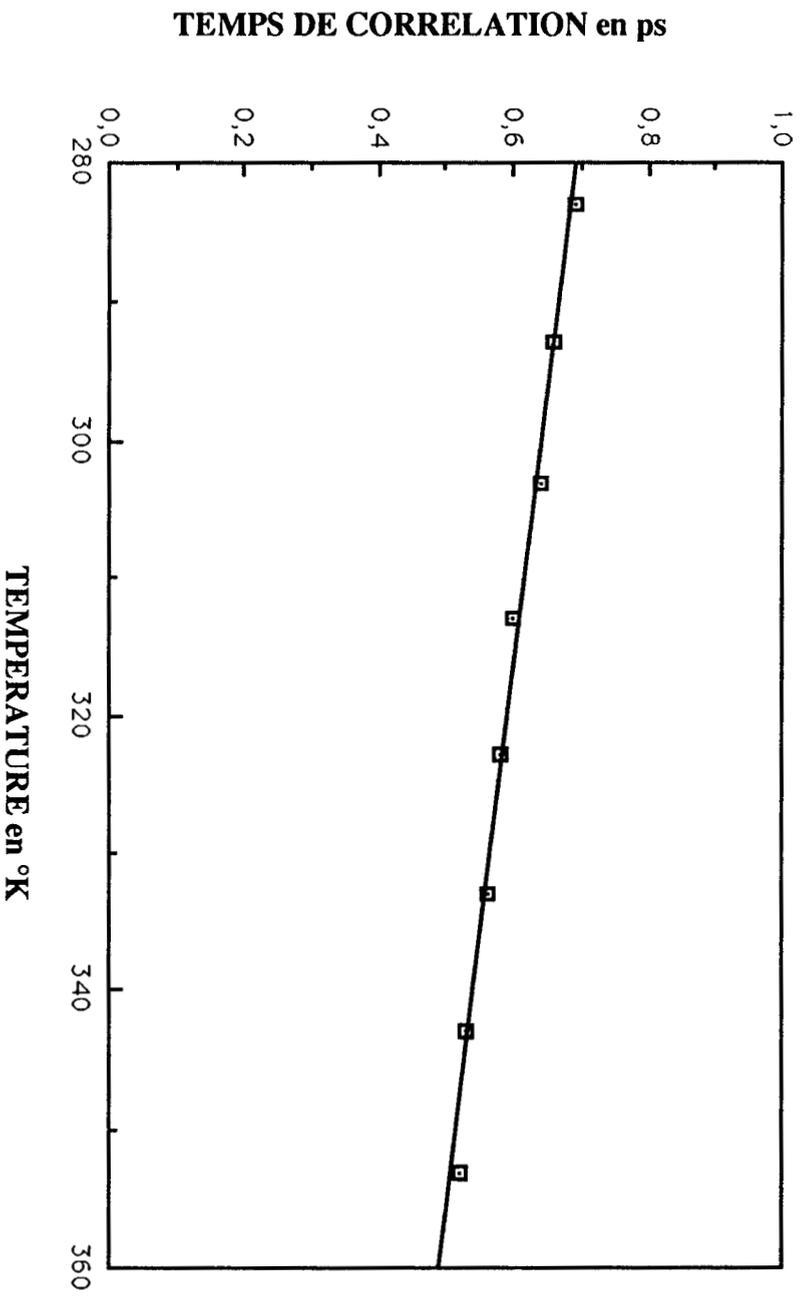


FIGURE (23.b): N₂O DISSOUS DANS LE NONANE

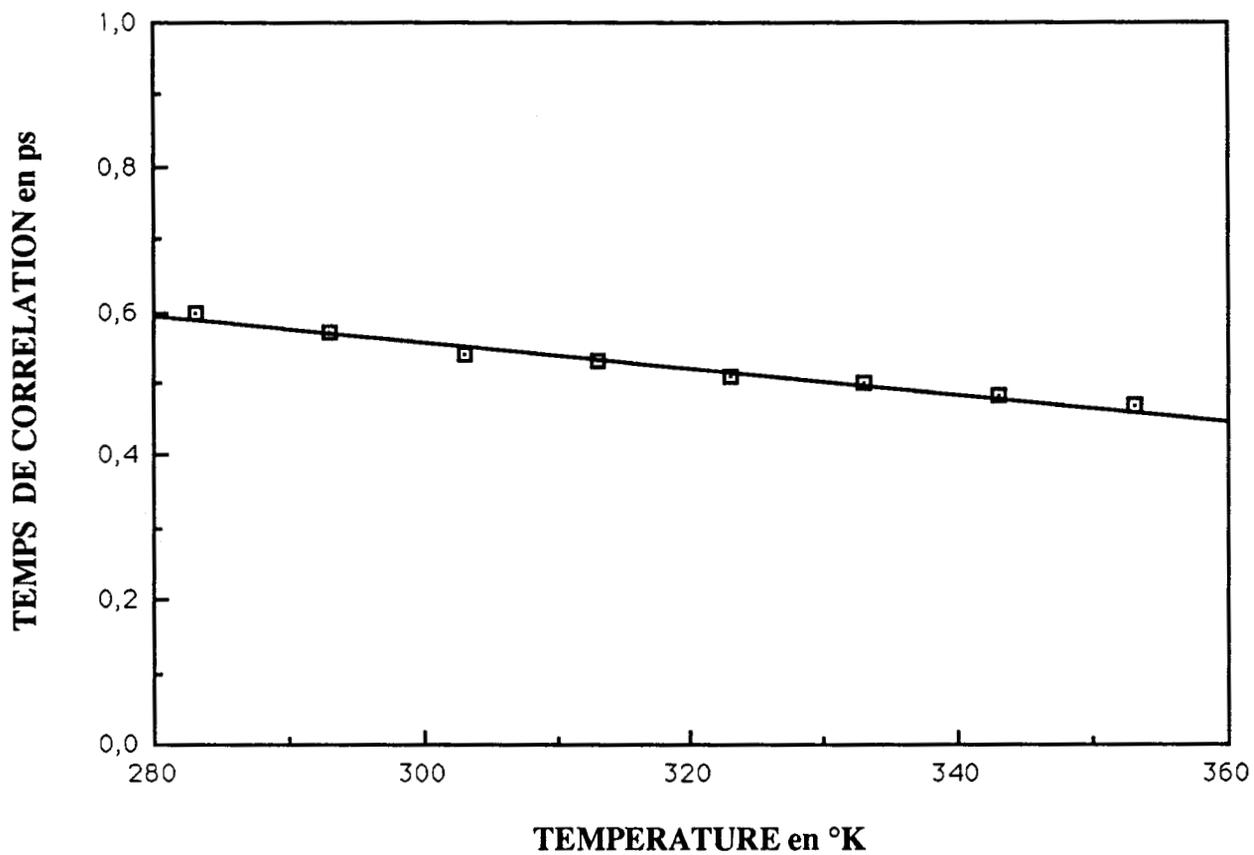


FIGURE (23.c): CO₂ DISSOUS DANS LE DODECANE

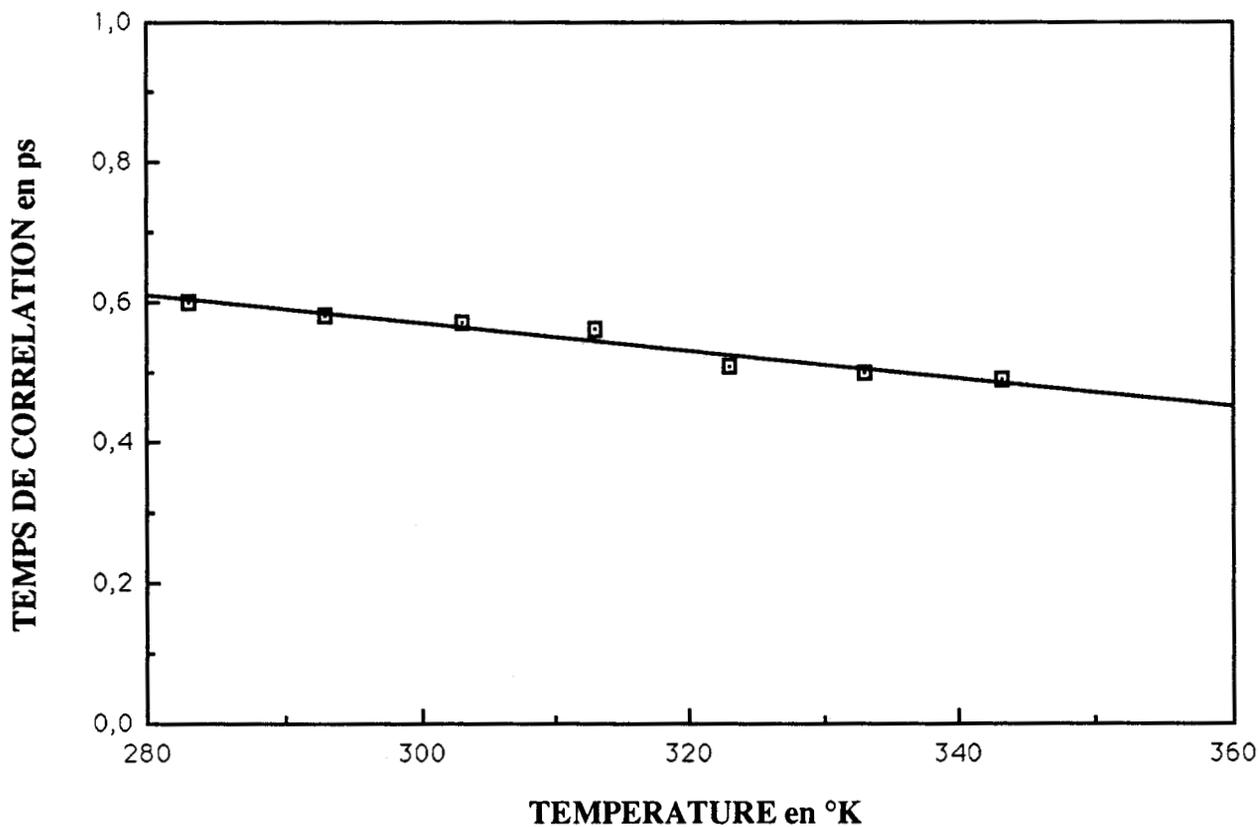


FIGURE (23.d): CO₂ DISSOUS DANS LE TRIDECANE

CHAPITRE IV

**EXPLOITATION DES SPECTRES A L'AIDE
D'UN MODELE DE SIMULATION NUMERIQUE**

Les différents termes:

I : lié au rotateur libre en mécanique classique.

II. ce terme représente le pic central (branche "Q") qui résulte de la perturbation par le solvant.

III. ce terme tient compte des effets quantiques d'où l'asymétrie du profil; il peut être modifié par la perturbation du milieu.

Significations physiques des paramètres:

U_1 : sert à normer le profil ("normalisation")

U_2 : varie avec la température et le moment d'inertie effectif de la molécule solutée.

U_3 : est lié à la hauteur relative de la branche Q ou le rapport Q/R qui est souvent donné comme mesure de la perturbation.

U_4 : est lié à la largeur à mi-hauteur de la branche centrale et à la durée de la vie de la "structure" du solvant.

U_5 : est lié à la température et à l'effet quantique qui donne lieu à l'asymétrie de la bande spectrale et à la partie imaginaire de la fonction de corrélation.

Les variables et les constantes:

ω : est la fréquence angulaire (cm^{-1}).

ω_{01} : est le déplacement de l'origine pour le rotateur libre.

ω_{02} : est le déplacement de l'origine pour la branche centrale.

B_0 : est la constante rotationnelle dans l'état fondamental.

$$B_0 = \frac{\hbar}{4\pi I c} = \frac{h}{8\pi^2 I c}$$

où I est le moment d'inertie de la molécule.

c est la vitesse de la lumière

Le modèle choisi est un modèle mathématique dont les fonctions sont non linéaires et dont les paramètres sont sans contraintes.

Le vecteur paramètre est de la forme:

$$U = (U_1, U_2, U_3, U_4, U_5)$$

d'où la représentation suivante du modèle:

$$I(\omega) = f(U_1, U_2, U_3, U_4, U_5)$$

IV.2. IDENTIFICATION PAR LA METHODE DU MODELE

IV.2.1. IDENTIFICATION

Identifier un système réel ou un système objet, c'est trouver une représentation mathématique qui le décrit en permettant une meilleure compréhension de son comportement (41). L'identification est une discipline qui se prête à l'introduction de la technique d'optimisation et à l'élaboration d'algorithmes concrets. Cependant, le choix de la méthode à utiliser dépend principalement du type de modèle représentant le système et de l'objectif à atteindre.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'identification des paramètres du modèle mathématique à partir des mesures expérimentales du profil d'une bande spectrale.

IV.2.2. PRINCIPE DE LA METHODE

Il résulte de la comparaison des comportements du système objet (spectre) et de la représentation mathématique ou modèle (42 et 43).

S'il y a identité de l'évolution entre les deux systèmes, on peut dire qu'on dispose dans les conditions de l'expérience d'un modèle du processus objet; sinon, on modifie le modèle. Le principe de cette méthode est représenté schématiquement ci-dessous :

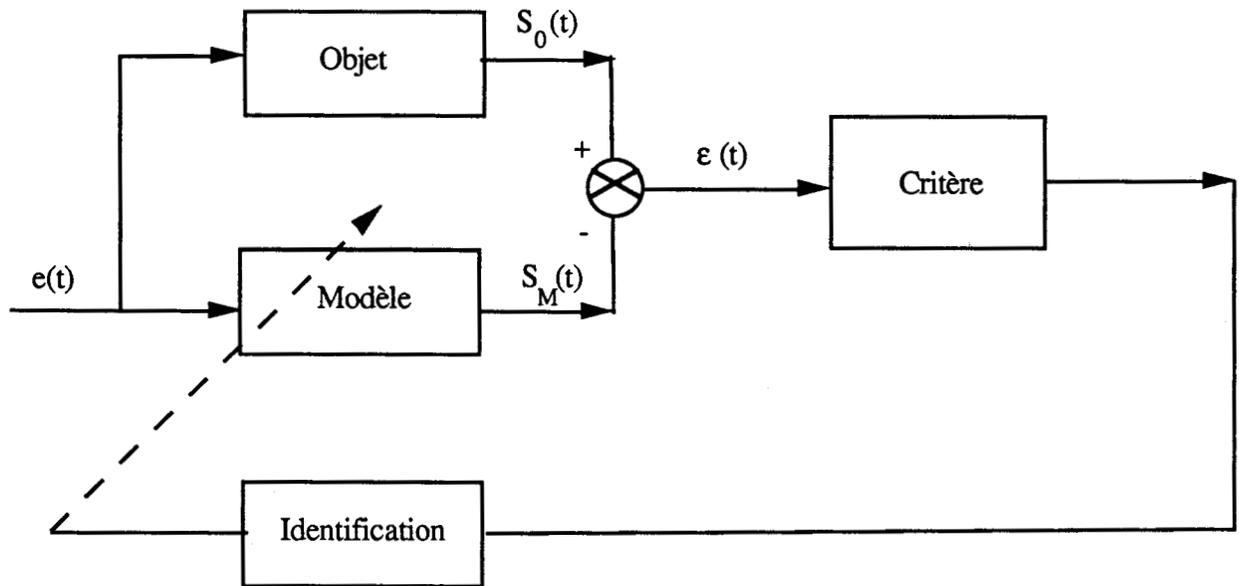


Schéma de l'identification par la méthode du modèle

La qualité de l'identification est liée au critère et à la méthode d'optimisation utilisée (44).

IV.2.3. CHOIX DES CRITERES ET DE LA METHODE D'OPTIMISATION

Ce choix dépend essentiellement de la nature du modèle mathématique.

IV.2.3.1. CRITERE

Soit T le critère choisi dont l'expression est la suivante :

$$T = \sum_{i=1}^n [f_M(\omega_i) - f_E(\omega_i)]^2$$

- n : le nombre des mesures expérimentales
- $f_M(\omega_i)$: la valeur du modèle pour ω_i
- $f_E(\omega_i)$: la valeur expérimentale pour ω_i

Le critère T est une méthode de moindres carrés, et la meilleure approximation f_M de f_E sera donc celle qui minimisera T .

IV.2.3.2 METHODE D'OPTIMISATION

Le critère adopté est exploité moyennant une méthode d'optimisation. Ce critère étant à plusieurs paramètres (5) : U_1, U_2, U_3, U_4, U_5 ; la méthode d'optimisation utilisée permet d'en trouver l'optimum en résolvant une suite de problèmes d'optimisation à une variable, elle génère une suite de points U^k qui converge vers la solution cherchée.

Dans la littérature spécialisée, nous rencontrons plusieurs de ces méthodes, citons la méthode du gradient, du gradient conjugué, la méthode de Newton etc...

La méthode utilisée (FLETCHER-REEVES) est une des méthodes d'optimisation pour les problèmes non linéaires et sans contraintes. Elle utilise la notion de directions conjuguées. Son application à des fonctions différentiables demande peu d'espace-mémoire et a une vitesse de convergence supérieure à celles des algorithmes de gradient classique (45).

IV.2.3.3. PRINCIPE DE LA METHODE

Il s'agit de construire progressivement des directions : $d^0, d^1, d^2, \dots, d^k$ et des points U^0, U^1, \dots tels qu'à chaque étape k , la direction est obtenue par une combinaison linéaire du gradient $-\nabla f(U^k)$ et des directions précédentes d^0, d^1, \dots, d^{k-1} .

Algorithme de la méthode :

- a) étape 0 : - choix de U^0
- b) étape k : - choisir λ^k minimisant $g(\lambda) = f(U^k + \lambda d^k)$
 - poser $U^{k+1} = U^k + \lambda^k d^k$
 - calculer $\nabla f(U^{k+1})$
 - calculer

$$B_k = \frac{\left\| \nabla f_M(U^{k+1}) \right\|^2}{\left\| \nabla f_M(U^k) \right\|^2}$$

$$\text{- poser } d^{k+1} = -\nabla f_M(U^k) + B_k d^k$$

c) "test" d'arrêt :

- si test stop
- si non $k = k + 1$, aller à b)

IV.2.4. APPLICATION

IV.2.4.1. DONNEES DU PROBLEME

Nous avons une fonction à cinq paramètres :

$$Y = f_M(U^K) \text{ avec } U^K = (U_1^K, U_2^K, U_3^K, U_4^K, U_5^K)$$

L'espace d'étude est un espace de dimension 5; les directions seront donc de la forme :

$$d^k = (d_1^k, d_2^k, d_3^k, d_4^k, d_5^k)$$

Le critère :

$$T = \sum_{i=1}^n [f_M(\omega_i) - f_E(\omega_i)]^2$$

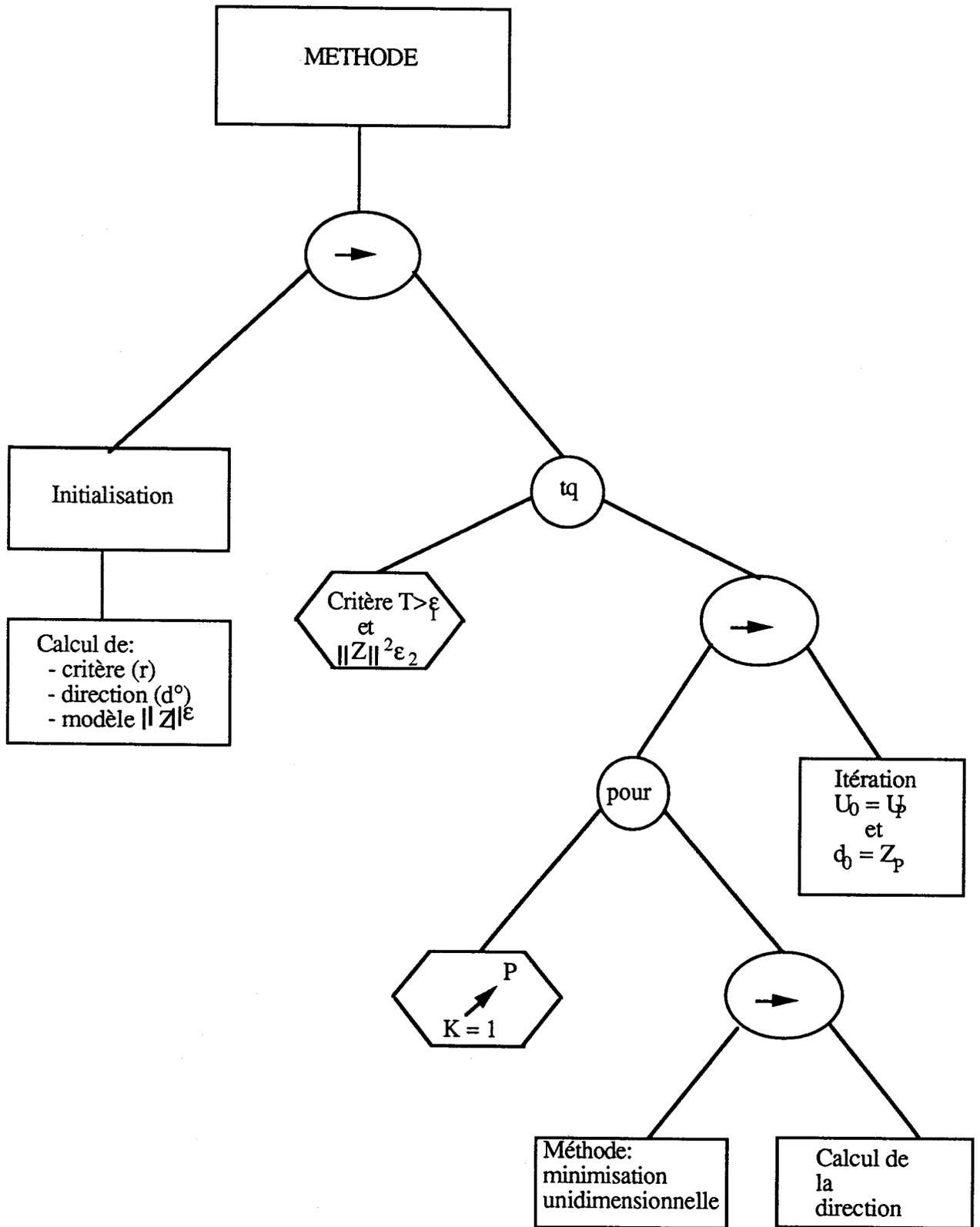
et ses dérivées partielles sont de la forme :

$$Z_i^k = \frac{1}{2} \frac{\partial T}{\partial U_i^k} = \sum_{i=1}^n [f_M(\omega_i) - f_E(\omega_i)] \frac{\partial f_M(\omega_i)}{\partial U_i}$$

d'où Z^k est un vecteur de dimension cinq : $(Z_1^k \dots Z_5^k)$

IV.2.4.2. ENONCE DE L'ALGORITHME

Nous avons utilisé un algorithme permettant de calculer les paramètres du modèle. Il peut se schématiser sous la forme suivante :



IV.2.4.3. INITIALISATION

Dans cette étape, le point de départ est choisi selon des considérations physiques intrinsèques au problème des paramètres.

Nous avons effectué le calcul de : critère T, Z et son module $\|Z\|^2$. Pour une première approximation, nous avons pris $\omega_{01} = \omega_{02}$. C'est à dire : nous avons confondu les deux déplacements d'où :

$$f_M(\omega_i) = U_1 \left\{ \frac{\omega_i}{B} \exp[-U_2(\omega_i)^2] + U_3 \exp[-U_4(\omega_i)^2] \right\} \exp(U_5 \omega_i)$$

$$T = \sum_{i=1}^{NP} [f_M(\omega_i) - f_E(\omega_i)]^2$$

$$Z_1^k = \sum_{i=1}^{NP} [f_M(\omega_i) - f_E(\omega_i)] \left\{ \frac{\omega_i}{B} \exp[-U_2(\omega_i)^2] + U_3 \exp[-U_4(\omega_i)^2] \right\} \exp(U_5 \omega_i)$$

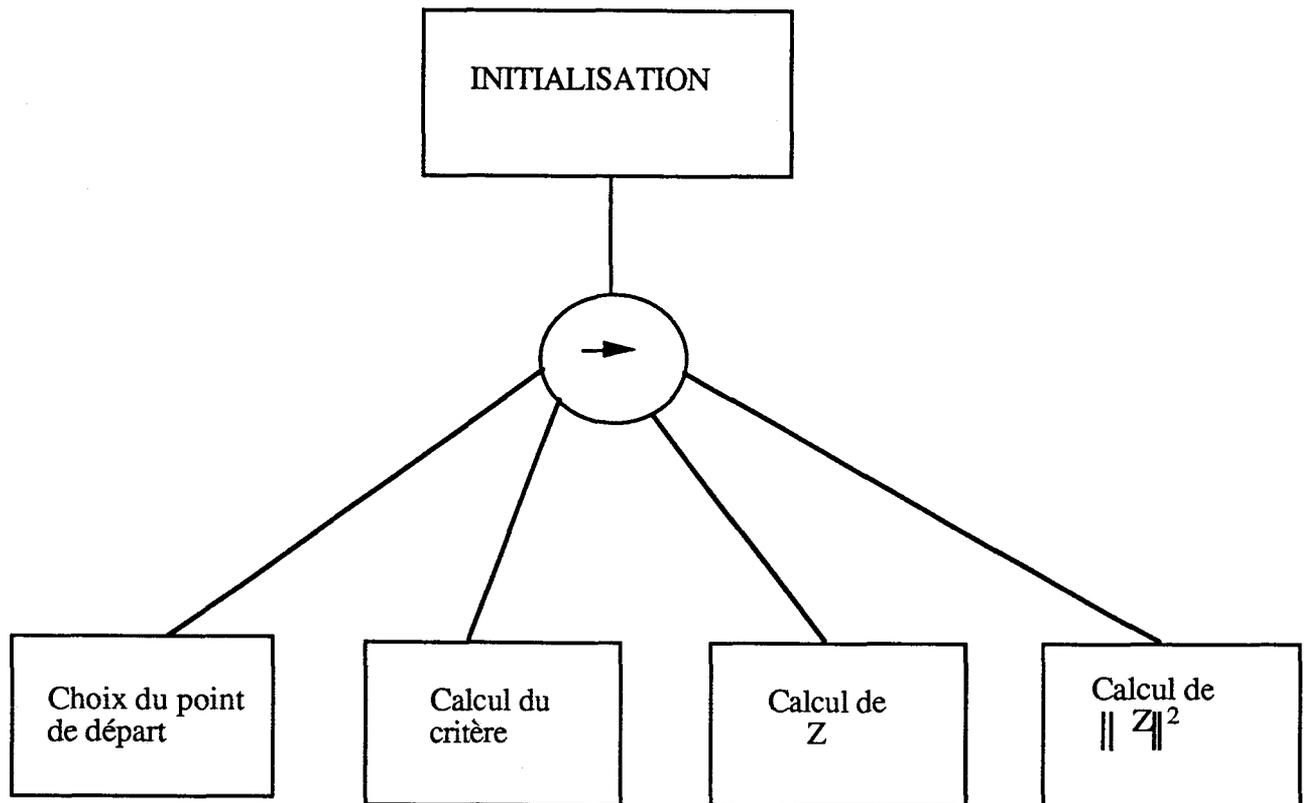
$$Z_2^k = \sum_{i=1}^{NP} [f_M(\omega_i) - f_E(\omega_i)] \left\{ \frac{\omega_i}{B} \exp[-U_2(\omega_i)^2] \right\} U_1 \exp(U_5 \omega_i)$$

$$Z_3^k = \sum_{i=1}^{NP} [f_M(\omega_i) - f_E(\omega_i)] \exp[-U_4(\omega_i)^2] \exp(U_5 \omega_i) U_1$$

$$Z_4^k = \sum_{i=1}^{NP} [f_M(\omega_i) - f_M(\omega_i)] \exp[-U_4(\omega_i)^2] \exp(U_5 \omega_i) U_1 \omega_i^2$$

$$Z_5^k = \sum_{i=1}^{NP} [f_M(\omega_i) - f_E(\omega_i)] U_1 \left\{ \frac{\omega_i}{B} \exp[-U_2(\omega_i)^2] + U_3 \exp[-U_4(\omega_i)^2] \right\} \omega_i \exp(U_5 \omega)$$

$$\|Z^k\|^2 = \sum_{i=1}^P (Z_i \cdot Z_i)^2$$

Algorithme:**IV.2.4.4. MINIMISATION UNIDIMENSIONNELLE**

Pour optimiser la fonction à n paramètres, nous avons une méthode itérative nécessitant, à chaque itération, la résolution du problème à une seule variable.

Pour notre problème $n=5$, à chaque itération, nous devons déterminer $\lambda \geq 0$ minimisant $g(\lambda) = f(U^0 + \lambda d)$ où $U^0 = (U_1^0, U_2^0, U_3^0, U_4^0, U_5^0)$ est le dernier point obtenu et $d = (d_1, d_2, d_3, d_4, d_5)$ est une direction de déplacement.

Il s'agit de trouver l'optimum de la fonction f_M en partant de U^0 dans la direction de descente d .

$$\nabla f^T(U^0)d = \frac{dg}{d\lambda}(\lambda = 0) < 0$$

$$U^{k+1} = U^k + \lambda^k d^k$$

Calcul de $q^j(\lambda)$:

$$\begin{aligned} g^j(\lambda) &= \left\langle \frac{\partial f_M}{\partial U_1}(U^0 + \lambda d), \frac{\partial f_M}{\partial U_2}(U^0 + \lambda d), \dots, \frac{\partial f_M}{\partial U_5}(U^0 + \lambda d), (d_1, d_2, d_3, d_4, d_5) \right\rangle \\ &= d_1 \frac{\partial f_M}{\partial U_1}(U^0 + \lambda d) + d_2 \frac{\partial f_M}{\partial U_2}(U^0 + \lambda d) + \dots + d_5 \frac{\partial f_M}{\partial U_5}(U^0 + \lambda d) \end{aligned}$$

Principe de la méthode de minimisation :

- détermination de l'intervalle

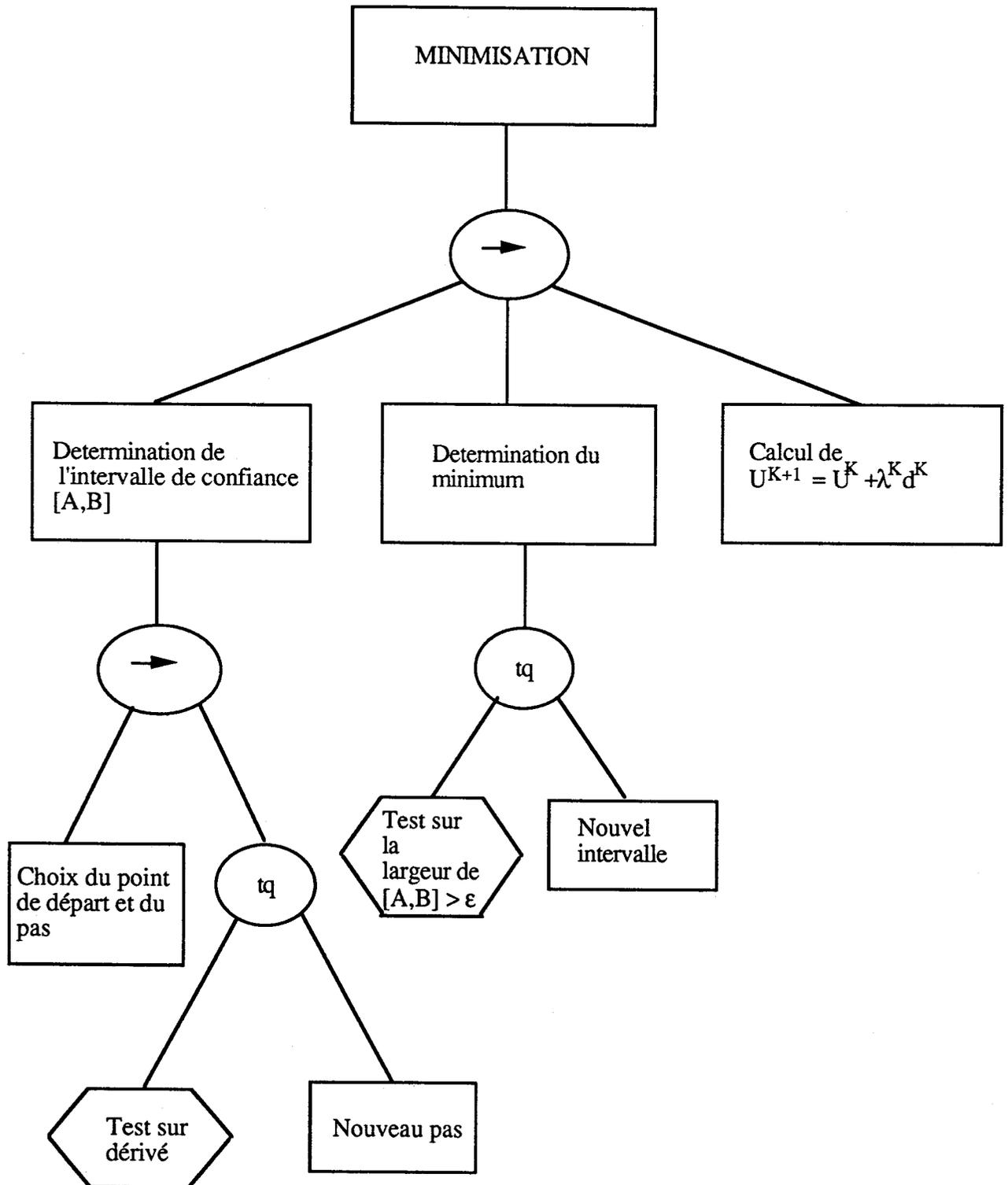
Nous partons d'un point de départ vers le minimum en prenant un pas fixe que l'on multiplie par deux, à chaque fois que le test sur la dérivée est valable.

- détermination du minimum

Nous testons la longueur de l'intervalle ainsi que la dérivée de la fonction de minimisation. Tant que le test est vérifié, nous réduisons l'intervalle jusqu'à ce que nous trouvions le minimum.

- calcul de U^{k+1}

$$U^{k+1} = U^k + \lambda^k d^k$$

Algorithme :

IV.2.4.5. CALCUL DE LA NOUVELLE DIRECTION

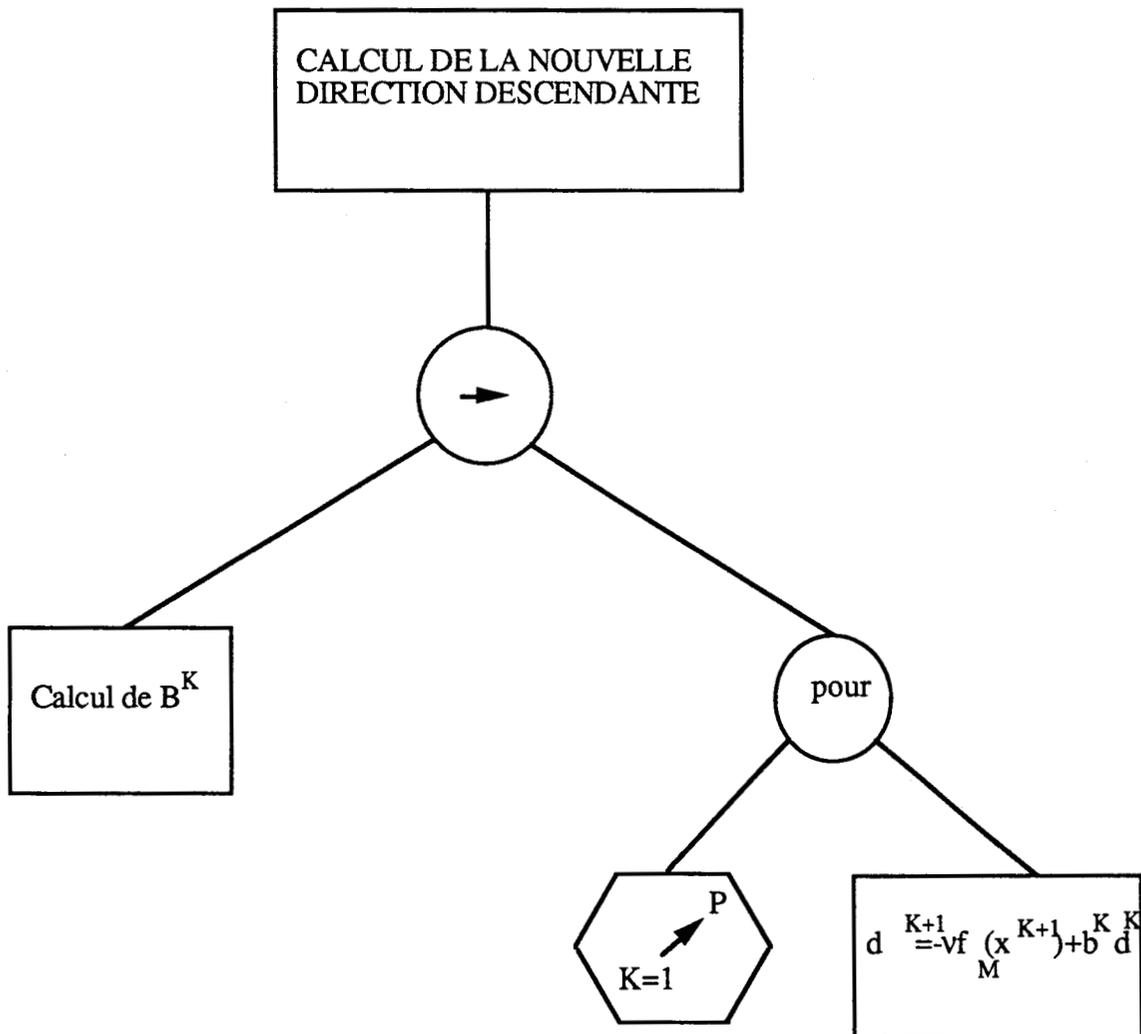
La nouvelle direction est calculée à partir des directions précédentes et du gradient.

$$d^{k+1} = -\nabla f_M(U^{k+1}) + B^k d^k$$

avec

$$B^k = \frac{\|\nabla f_M(U^{k+1})\|^2}{\|\nabla f_M(U^k)\|^2}$$

Algorithme :



IV.3. RESULTATS

Dans ce paragraphe, nous distinguerons deux parties : la première correspond à l'identification du modèle et la deuxième à l'analyse du spectre.

IV.3.1. IDENTIFICATION

- comparaison du spectre expérimental de HCl et du spectre calculé à l'aide du modèle.

Les valeurs des fréquences et des profils des spectres observés sont tirées de l'article (46).

Nous constatons d'après la figure (1) que les deux spectres sont confondus au niveau des ailes, et qu'il y a un léger décalage dans les deux maxima correspondants aux branches P et R de la bande. Ce décalage est très probablement dû à l'approximation faite sur les "shifts" ω_{01} et ω_{02} .

Le bon comportement des ailes permet en utilisant le modèle mathématique d'éviter les erreurs dues aux bornes d'intégration, les différentes erreurs de fluctuations ainsi que les erreurs de bruit de fond qui sont très importantes dans la ligne de base de la bande. Cette évolution des deux courbes, facilitera aussi l'élargissement du domaine spectral.

L'écart au niveau de la branche centrale n'a pas de conséquence sur l'analyse du spectre. Cela est dû à l'utilisation de la transformée de FOURIER du profil de la bande, car cette transformée n'est valable que si le temps t utilisé est inférieur au t_{\max} .

IV.3.2. ANALYSE DU SPECTRE

IV.3.2.1. SPECTRES NORMALISES ET MOMENT DE BANDE

Si nous comparons le spectre normalisé trouvé à partir du modèle figure (2) et celui observé à partir des mesures expérimentales figure (3), nous observons le bon comportement du modèle avec un élargissement du domaine spectral.

Nous avons calculé théoriquement la valeur du deuxième moment de la bande de "HCl" chlorure d'hydrogène en tenant compte de l'interaction rotation-vibration:

$$M(2) = 4 KB_1 + 8 KB_1 \Delta + 2 K^2 \Delta^2$$

d'où: $M(2) = 7970 \text{ cm}^{-2}$

La valeur calculée par le modèle, est égale à 8200 cm^{-2} , et celle calculée à partir des mesures expérimentales, est égale à 7643 cm^{-2} . Nous pouvons déduire que la valeur du moment trouvée par le modèle, est plus proche de la théorie que celle donnée par l'expérience.

IV.3.2.2. FONCTION DE CORRELATION

Nous constatons d'après les figures (4) et (5) que la fonction de corrélation du modèle mathématique, converge plus vite que celle obtenue à partir des données expérimentales. Elle passe aussi par un sous maximum positif avant de s'annuler.

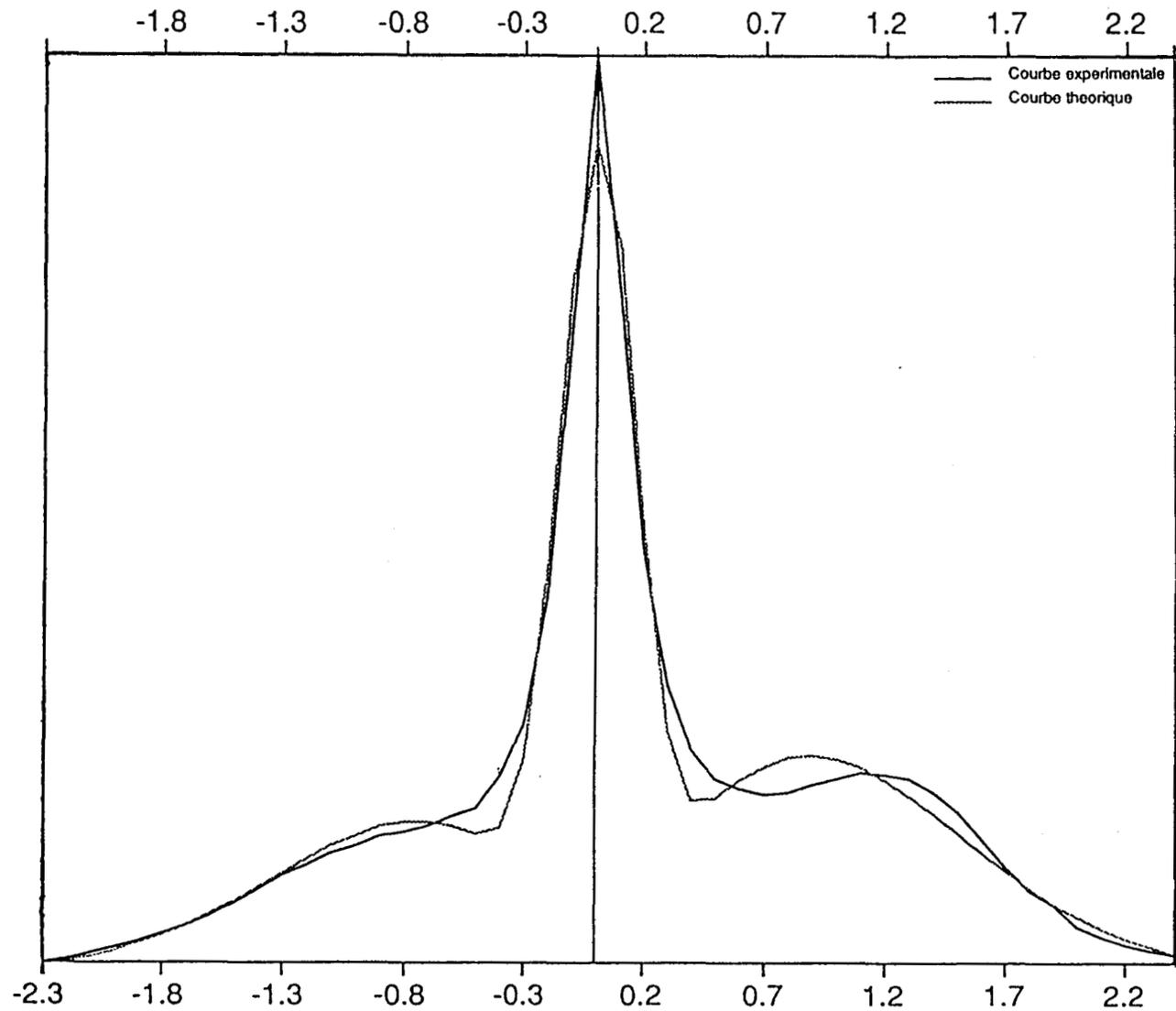


FIGURE (1): COMPARAISON ENTRE LE SPECTRE EXPERIMENTAL ET LE SPECTRE CALCULEE

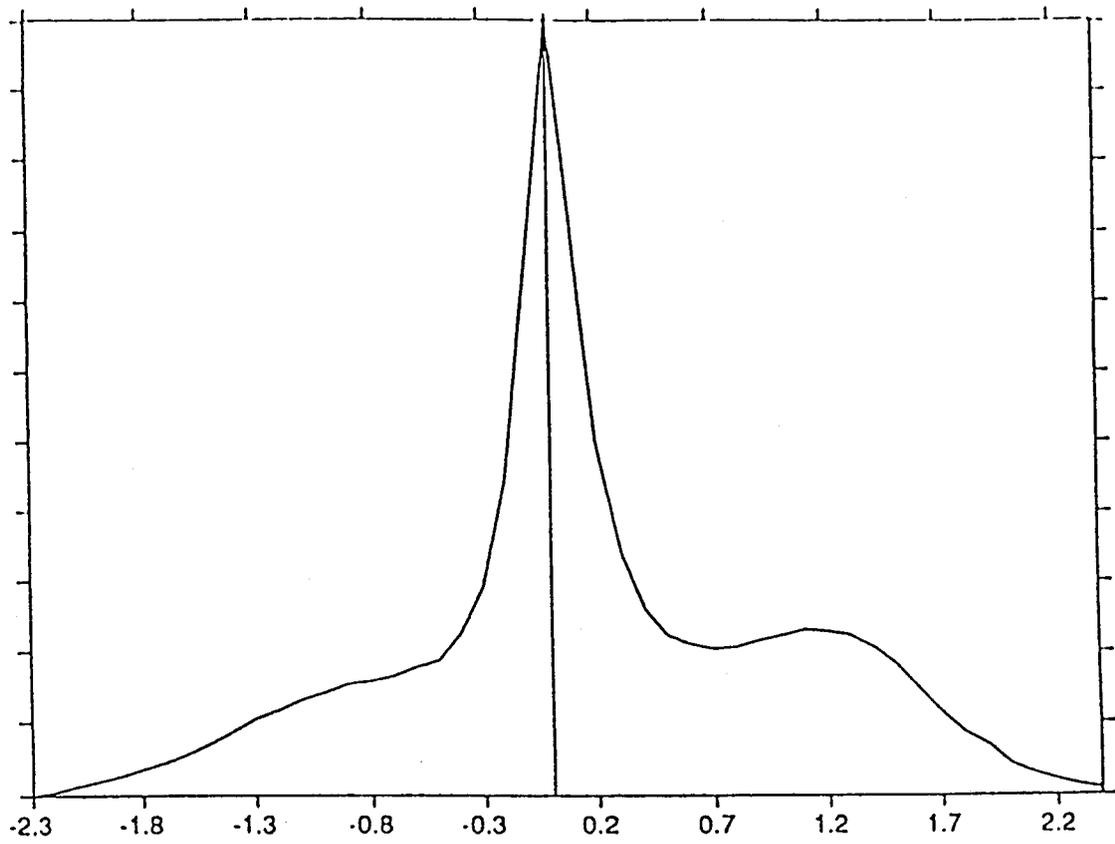


FIGURE (3): SPECTRE EXPERIMENTAL NORMALISE

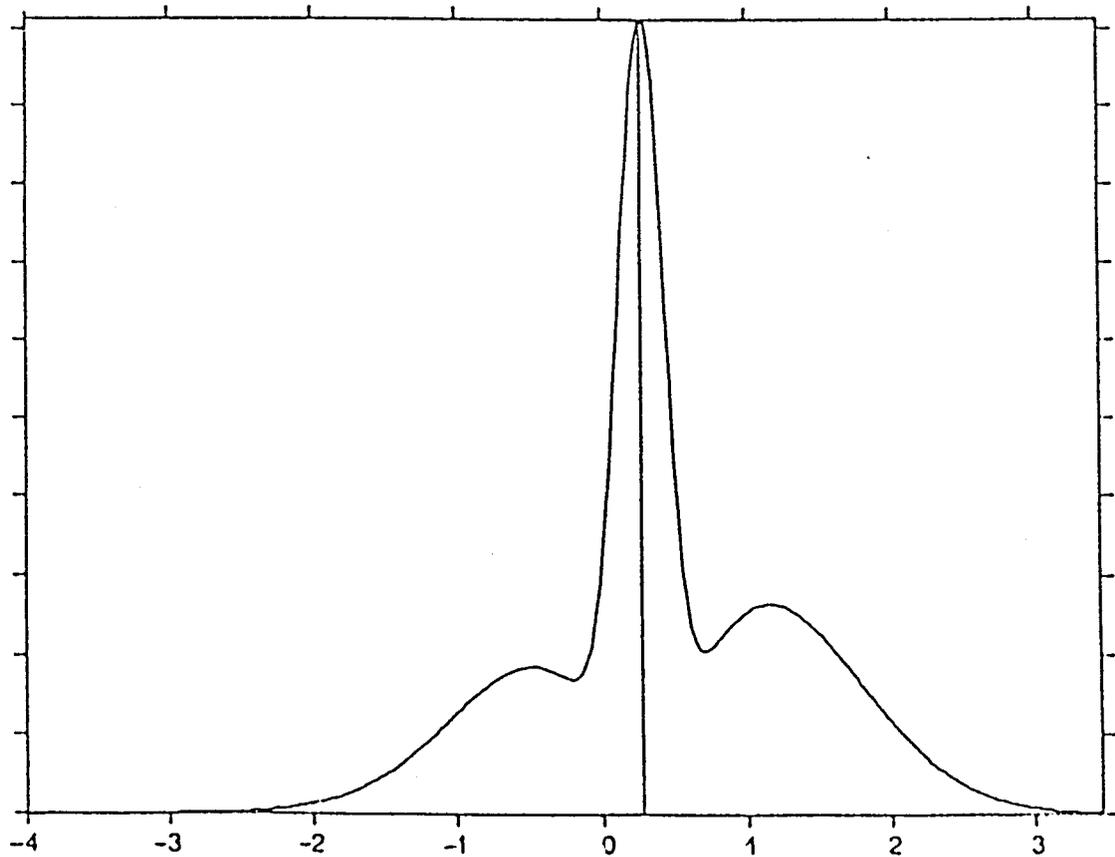


FIGURE (2): SPECTRE CALCULE NORMALISE

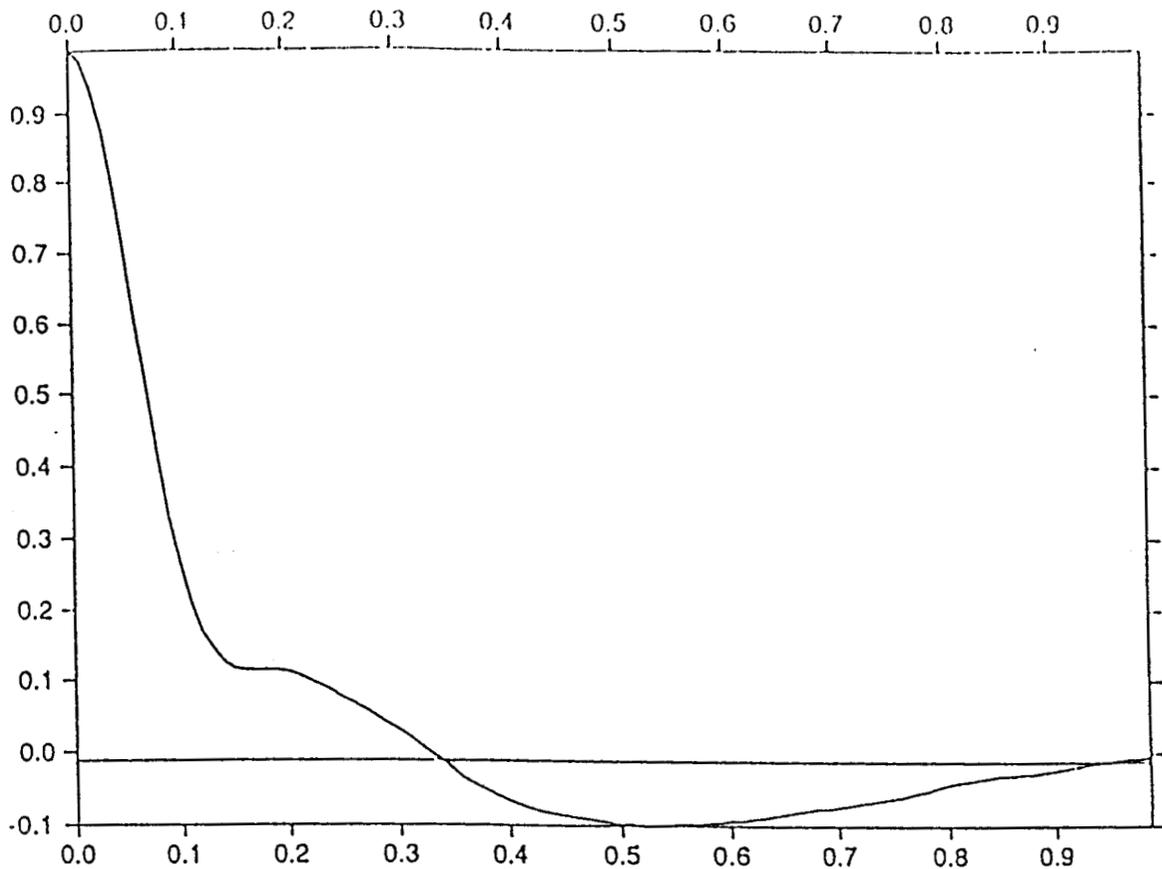


FIGURE (4): FONCTION DE CORRELATION DU PROFIL
EXPERIMENTAL

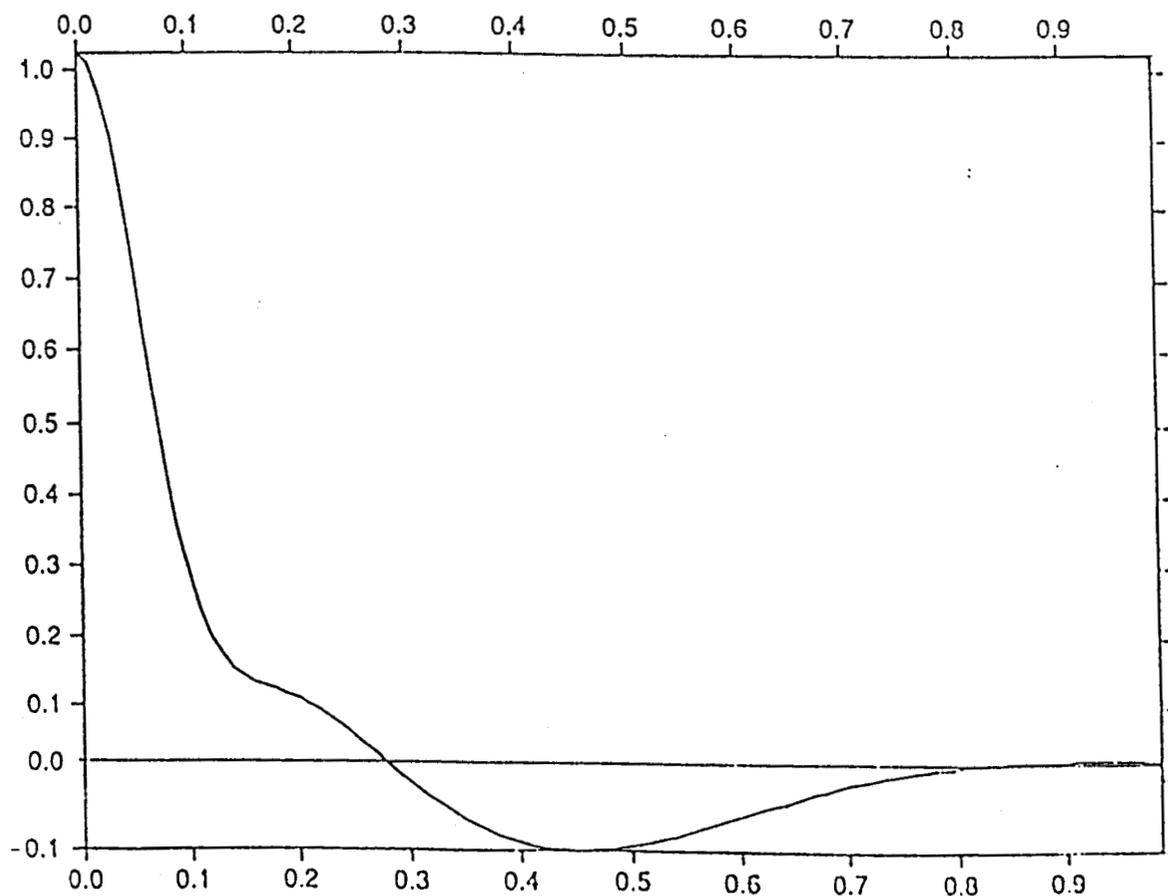


FIGURE (5): FONCTION DE CORRELATION DU PROFIL
CALCULE

VI.4.CONCLUSION

Le modèle étudié, confronté aux résultats expérimentaux, paraît plutôt satisfaisant. Il peut être utilisé afin d'améliorer les calculs d'analyse du profil des bandes.

Son usage permet aussi d'atténuer la portée des erreurs expérimentales, de mieux comprendre et d'interpréter les phénomènes observés.

Cependant, il reste toujours à améliorer en ce qui concerne les quatre autres extréma. En effet, nous remarquons que les extréma de la courbe théorique sont légèrement décalés vers le centre de symétrie de la figure par rapport à ceux de la courbe expérimentale. Afin d'avoir une meilleure identification, nous avons pensé à l'adjonction à ce modèle d'autres paramètres tenant compte de l'effet de la température et des effets quantiques. Le modèle qui en résultera sera plus conforme à la réalité.

CONCLUSION GENERALE
ET PERSPECTIVES

A travers l'étude des fluctuations rotationnelles du dioxyde de carbone et du protoxyde d'azote dissous dans les alcanes, nous avons étudié des spectres d'absorption infrarouge en fonction de la température. Plus précisément, nous avons confronté les principales données théoriques concernant les profils des bandes de vibration-rotation avec l'ensemble des résultats expérimentaux que nous avons obtenus.

Si nous sommes parvenus à obtenir des données expérimentales précises, l'étude spectroscopique a présenté de nombreuses difficultés expérimentales et numériques. Ceci nous a laissé prévoir encore d'autres améliorations. Toutefois, nous avons effectué une étude détaillée de l'évolution des bandes chaudes de N_2O en solution liquide avec la température. A cette occasion, nous avons attribué toutes les bandes chaudes naissantes avec l'accroissement de la température. De même, nous avons expliqué le comportement inattendu de ces bandes chaudes dans l'état liquide, ainsi que leur effet sur les paramètres dynamiques.

Ensuite, nous avons évalué le couple quadratique moyen gênant la rotation des molécules. Puis, nous avons calculé les fonctions de corrélation à partir des bandes observées. Les paramètres caractérisant ces fonctions de corrélation du dioxyde de carbone et du protoxyde d'azote dissous dans la série d'alcanes ont été déterminés à différentes températures. Nous avons constaté que le comportement des fonctions de corrélation pour des temps courts est identique à celui des rotateurs libres correspondants, ce qui confirme l'effet non polaire des alcanes. Par contre, aux temps longs, l'écart entre les courbes des rotateurs libres et celles des fonctions de corrélation obtenues augmente.

L'analyse de nos résultats a permis de souligner que nous ne pouvons pas négliger l'effet des fluctuations vibrationnelles et celui des interactions rotation-vibration dans nos traitements.

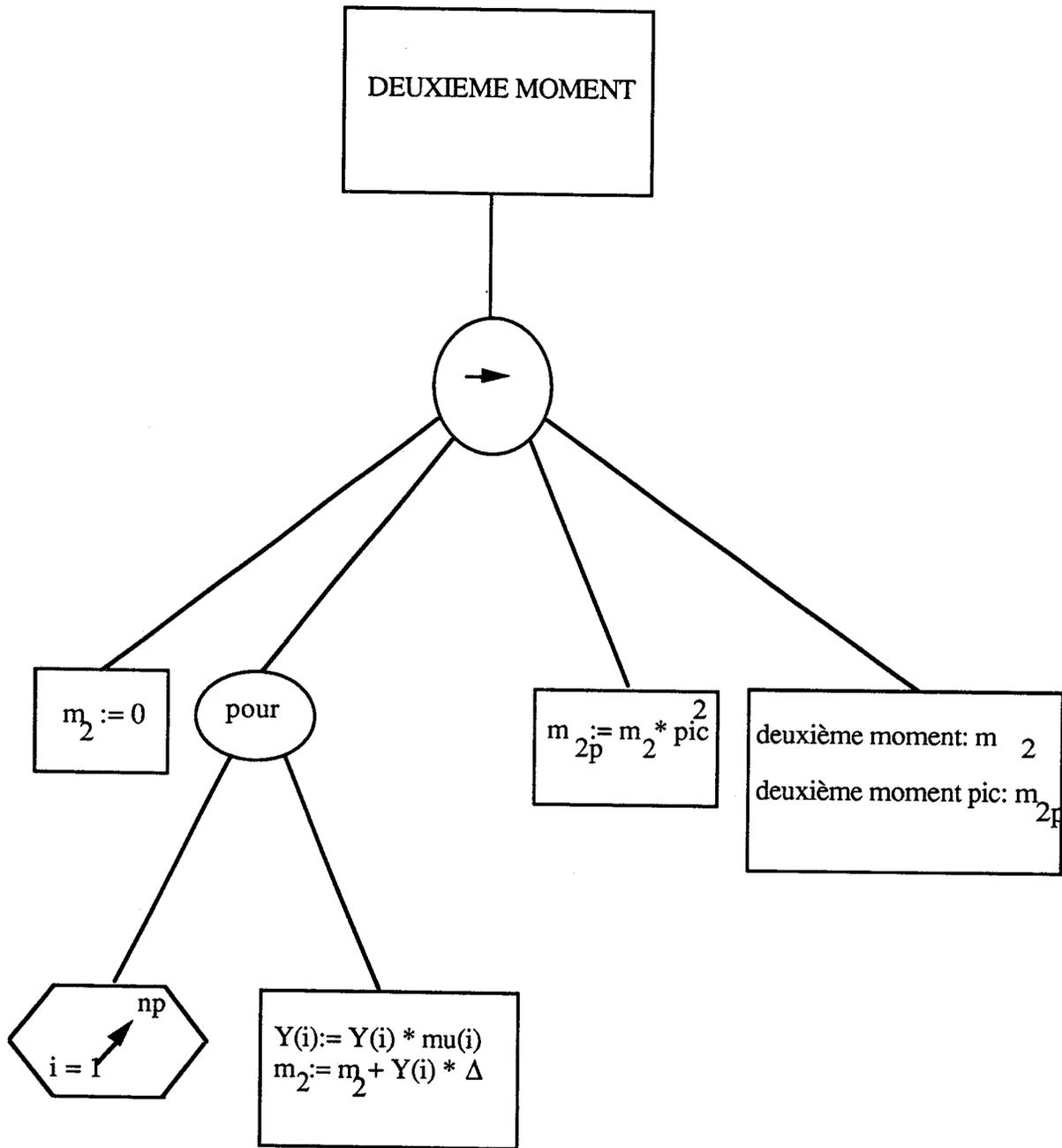
Enfin, nous avons proposé dans la dernière partie, un modèle mathématique qui nous a permis d'élargir le domaine d'intégration et d'atténuer les erreurs dûes aux coupures de la bande. Nous remarquons qu'il reste encore d'autres améliorations à apporter à ce modèle afin de minimiser les contraintes quantiques et numériques pour mieux affiner le spectre calculé.

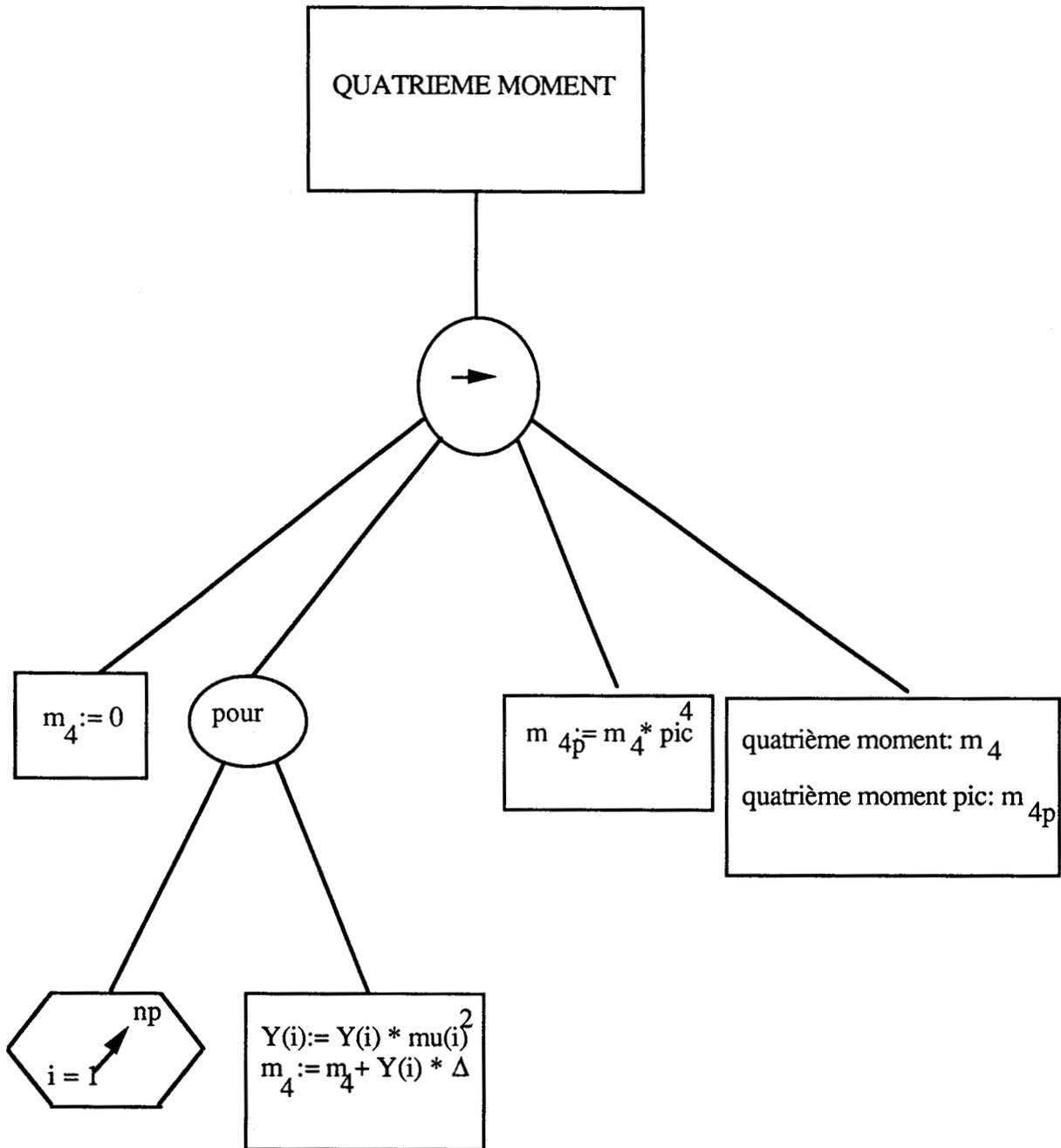
De façon plus perspective, deux grandes directions se présentent:

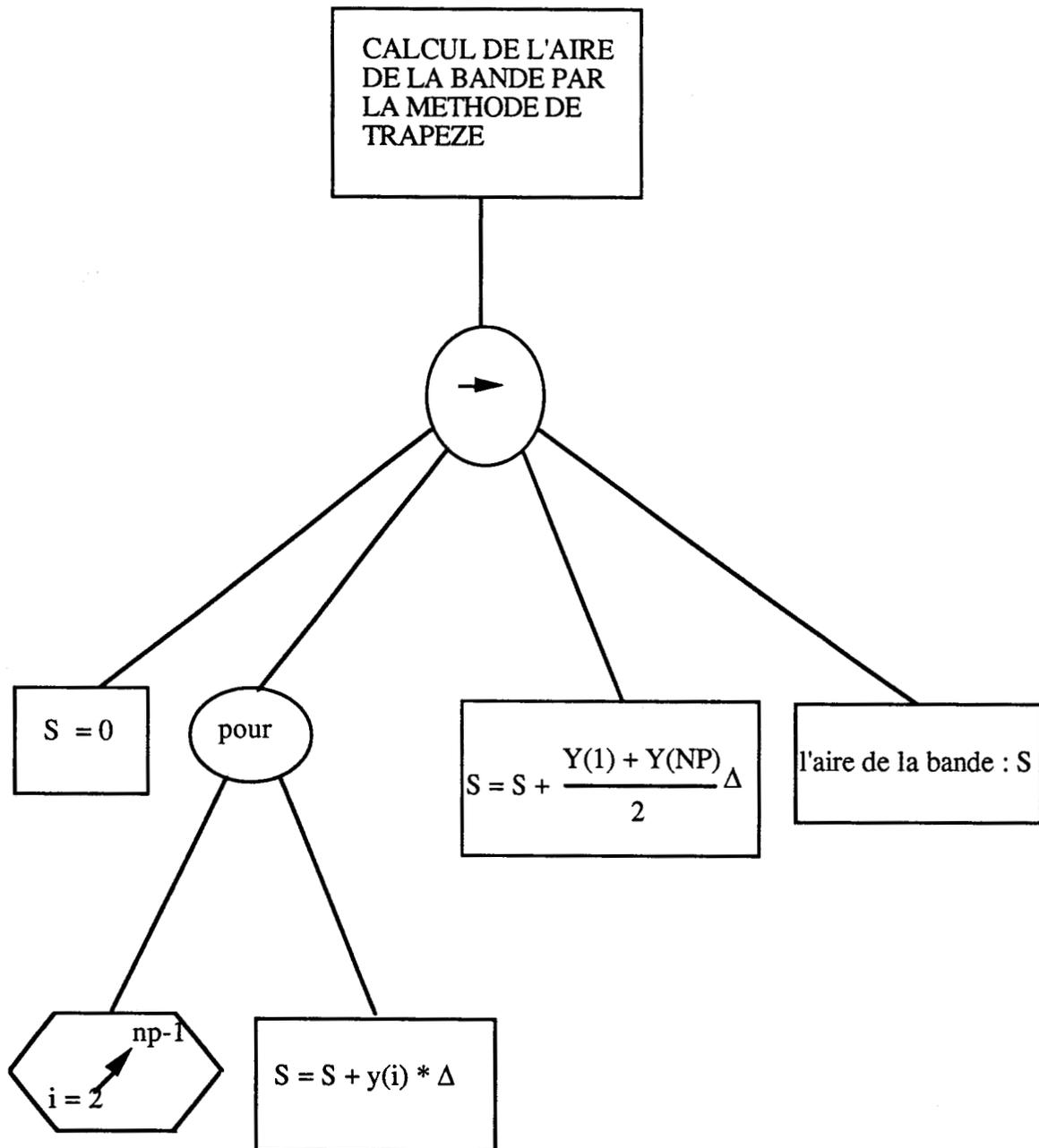
- La première concerne le développement d'un montage permettant de travailler à basses températures et facilitant l'absorption de certains solutés tels que CO, DCI,...

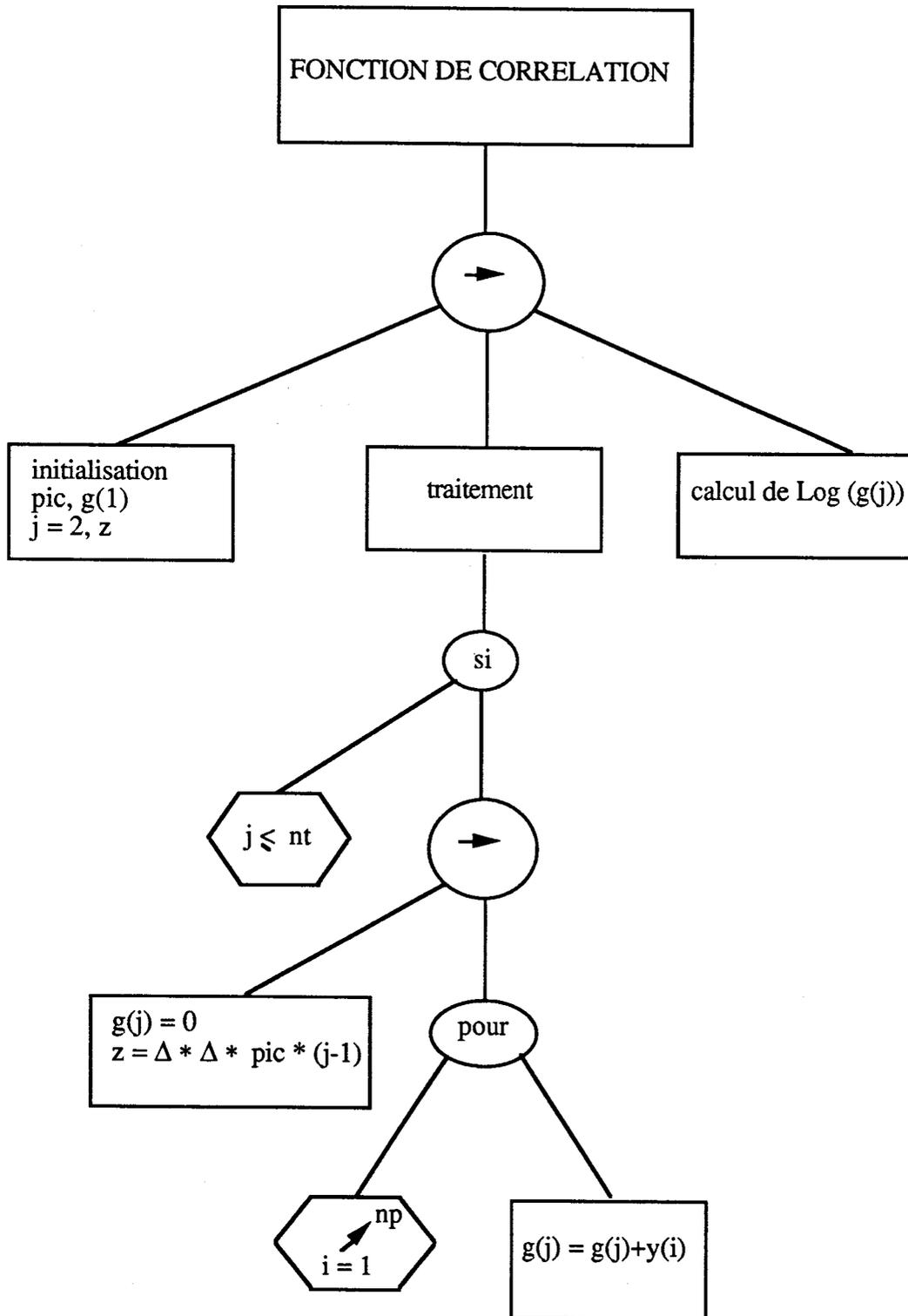
- La seconde direction concerne l'extension de ce travail par d'autres techniques. Une première ouverture sera faite vers des recherches pour la mise au point d'un procédé étudiant l'évolution du profil de la bande en fonction de la pression. La deuxième ouverture sera une étude du profil de la bande par la spectroscopie de diffusion Raman afin de compléter les informations obtenues.

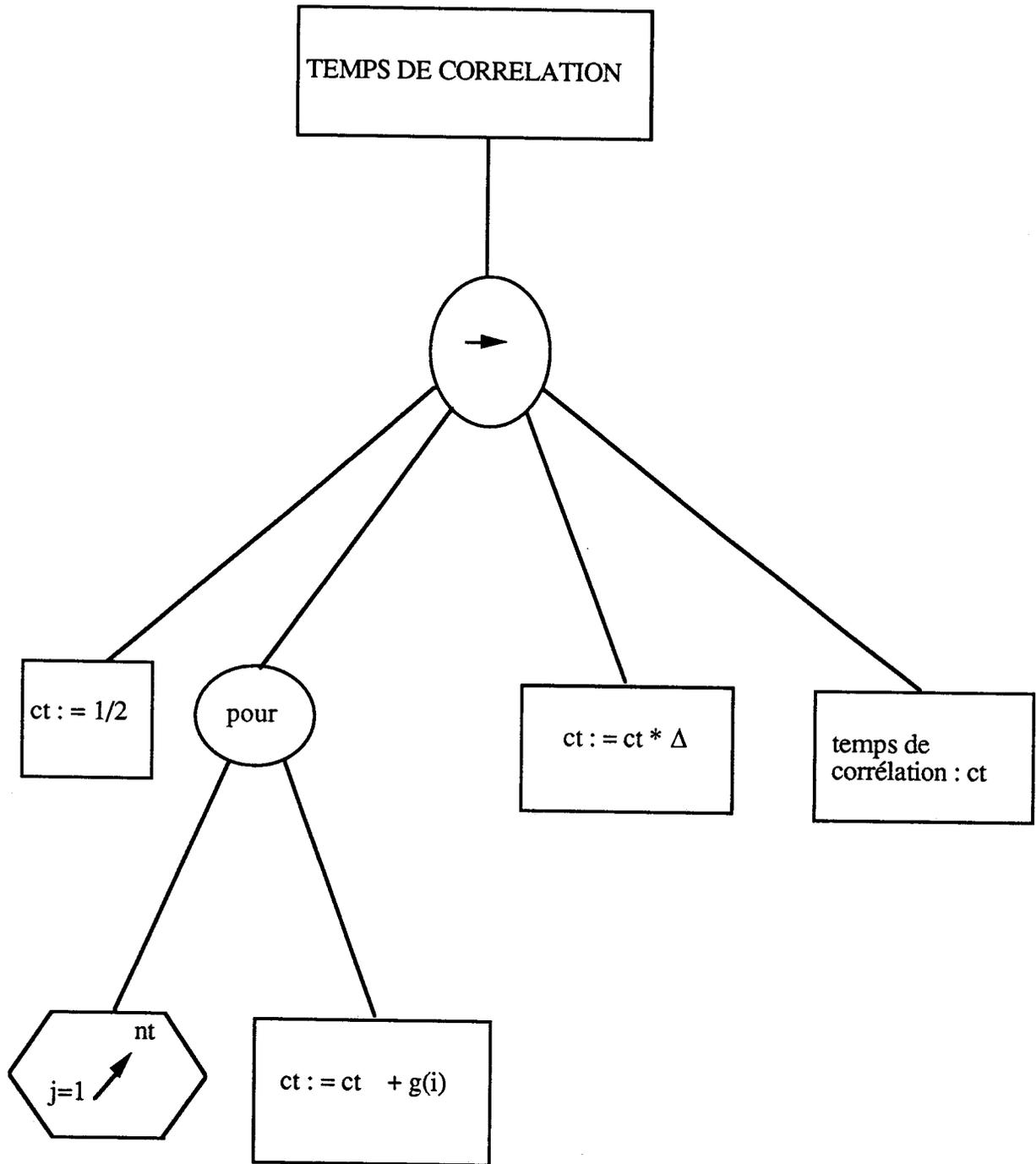
ANNEXE A











REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) R.G.GORDON, *J. Chem. Phys.*, **43**, 1307, (1965).
- (2) S.BRATOS, J.RIOS et Y.GUISANI, *J. Chem. Phys.*, **52**, 439, (1970).
- (3) M.PERROT, Thèse de doctorat d'état, 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.*, **69**, 319, (1980).
- (6) E.C.MUSHAYAKARARA, Thèse Ph.D (chimie), Université Laval, Quebec, (1980).
- (7) E.C.MUSHAYAKARARA et G.TURRELL, *Molecular Physics.*, **46**, 5, 9991-1000, (1982).
- (8) R.OUILLON, C.BREUILLARD, J.SOUSSEN-JACOB et J.TSAKIRIS, *J. of Molecular Structure*, **46**, 447-457, (1978).
- (9) R.G.GORDON, *J. Chem. Phys.*, **41**, 1819, (1964).
- (10) R.KUBO, *J.Phys.Soc.Japan*, **12**, 570, (1957).
- (11) S.BRATOS et E.MARCHAL, *Phys.Rev. A-4*, **3**, 1078, (1971).
- (12) F.J.BARTOLI, T.A.LITOVITZ, *J.Chem.Phys.*, **56**, 404, (1972).
- (13) R.G.GORDON, *Advances in magnetic resonance*. Edited by J.S.WANGH., Academic Press, Inc, New York, **3**, 1, (1968).
- (14) G.TURRELL, *Molecular Spectroscopy.*, **69**, 383, (1978).
- (15) J.T.KNUDSON et E.WEITZ, *J.Chem.Phys.*, **83**, 927, (1985).

- (16) D.RICHON, Thèse Ph.D (chimie), Université Mc.Gill, Montreal, Quebec (1977).
- (17) R.G.GORDON, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1724, (1963).
- (18) M.PERROT et J.LASCOMBE, *J. Chim. Phys.*, **1**, 5, (1973).
- (19) G.TURRELL, M.AUBIN et E.C.MUSHAYAKARARA, *J. of Molecular Liquids*, **27**, 37-57, (1983).
- (20) P.B.CALOINE, Thèse troisième cycle, Bordeaux I (1972).
- (21) J.VINCENT-GEISSE, J.SOUSSEN-JACOB, N.GUYEN-TANTAI et DESCOUT, *Canadian J. of Chemistry*, **48**, 24, (1970).
- (22) M.PERROT, P.VANHONG et J.LASCOMBE, *J.Chim.Phys.*, **68**, 4, 614, (1971).
- (23) D.RICHON, D.PATTERSON et G.TURRELL, *J.Chem.Phys.Lettre*, **36**, 4, (1975).
- (24) E.C.MUSHAYAKARARA et G.TURRELL, *Chem.Phys.Lettre*, **60**,3, (1979).
- (25) D.RICHON, D.PATTERSON et G.TURRELL, *Chem.Phys.*, **16**, 61-73, (1976).
- (26) D.RICHON, D.PATTERSON et G.TURRELL, *Chem.Phys.*, **24**, 227, (1977).
- (27) A.M.GOULAY-BIZE, E.DERVIL et J.VINCENT-GEISSE, *Chem.Phys.Letter*, **69**, 2, (1980).
- (28) A.M.BIZE, J.SOUSSEN-JACOB, J.VINCENT-GEISSE, D.LEGAY et J.P.PERCHARD, *Canadian.J.of Chemistry*, **50**, 217, (1972).

- (29) G.HERZBERG, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand Company, inc, (1949).
- (30) G.TURRELL, "Infrared and Raman Spectra of Crystals" Academic Press, London and New York, (1972).
- (31) G.ANAT et M.L.GRENIER-BRESSON, J.Phys.Radiun, **15**, 591 (1954).
- (32) J.SOUSSEN-JACOB, J.VINCENT-GEISSE, D.BEAULIEU et J.TSAKIRIS, J.CHIM.PHYS.,**67**, 1118, (1970).
- (33) A.V.RAKOV, Proc of the P.N.Lebedev, Phys, Inst, **27**, 111, (1965).
- (34) A.V.RAKOV, Optics and Spectrosc, **13**, 203, (1962).
- (35) R.G.GORDON, J. Chem. Phys., **39**, 2788, (1963).
- (36) M.CONSTANT, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Lille I, (1978).
- (37) P.CARLIER, Thèse de Doctorat , Université de Lille I, (1987).
- (38) M.CONSTANT, Thèse de Troisième Cycle, Université de Lille I, (1972).
- (39) J.SOUSSEN-JACOB, J.BESSIERE, J.TSAKIRIS et J.VINCENT-GEISSE, Spectrochimica Acta, **33**, 805-813, (1977).
- (40) C.BEUILLARD et R.OUILLON, Molecular.Phys., **33**, 3, (1977).
- (41) P.LARMINAT, Automatique des systèmes linéaires, Tome 2: Identification, Flammarion, (1977).
- (42) J.RICHART, A.RAULT et R.POULIQUEN, Identification des processus par la méthode du modèle (1971).



- (43) M.BOUMAHRAT et A.GOURDIN, Méthodes numériques appliquées, Techniques et documentations, (1983).
- (44) ANAKRACHI, Thèse de Doctorat, Université de Lille I (1988).
- (45) M.MINOUX, Programmation mathématique: Théorie et algorithmes, Tome I, Dunod, (1983).
- (46) L.GALATRY, D.ROBERT, P.V.HUONG, J.LASCOMBE et M.PERROT, Spec.Acta., 25, 1693, (1969).
- (47) F.GUILLAUME, M.PERROT et J.LASCOMBE, J. Chim., 82, 10, 949, (1985).
- (48) J.LASCOMBE, M.BESNARD, P.BCALOINE, J.DEVAURE et M.PERROT, Molecular Motion in liquids, 197, (1974).

RESUME

L'étude des profils d'absorption infrarouge de petites molécules en solution dans les alcanes à différentes températures permet de mieux connaître les moments orientationnels existant en phase liquide, aussi bien au plan théorique qu'au plan expérimental.

Les spectres infrarouges expérimentaux, concernant la vibration-rotation des molécules de dioxyde de carbone et de protoxyde d'azote dissoutes dans les alcanes ont été réalisés en utilisant une cellule infrarouge spécialement conçue pour faire connaître la température du milieu.

Les informations dynamiques contenues dans le profil spectral sont obtenues à partir de la fonction de corrélation qui a été calculée à partir des moments de la bande.

De même, nous avons comparé nos résultats expérimentaux à certaines théories de la dynamique moléculaire. Nous avons pu constater quelques écarts que nous attribuons à l'insuffisance des approches théoriques.

Aussi, nous avons réalisé un modèle mathématique afin d'améliorer les traitements des données expérimentales tout en respectant les théories dynamiques.

Mots clefs: Etat liquide - dynamique moléculaire - profils de bandes - fonction de corrélation - spectroscopie infrarouge - alcane.