

50376
1992
208

62 913

50376
1992
208

N° d'ordre : 921

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

en vue d'obtenir le titre de

Docteur

Mention Spectrochimie

par



ABD-NACEUR IDRISSE



**ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DE
L'EFFET DE LA PRESSION SUR LA DYNAMIQUE
ORIENTATIONNELLE DE HCl EN SOLUTION**

Soutenue le 15 MAI 1992 devant la commission d'Examen

Membres du jury :

Mr G. TURRELL, Professeur, Université de Lille I

Mme M. CONSTANT, Professeur, Université de Lille I

MM R. FAUQUEMBERGUE, Professeur, Université Lille I

K. P. BOPP, Professeur, Rheinisch-westfälischen
technischen hochschule
Aachen (RFA)

Dr W. G. ROTHSCHILD, Research Manager, Ford Company
(USA)

*A l'autre partie de moi Claudia
Pour tous son encouragement*

A mes parents et Mes sœurs

A tous ceux qui me sont chers

Je remercie Monsieur J. CORSET , directeur du laboratoire de spectrochimie Infrarouge et Raman de Lille pour m'avoir accueilli dans son laboratoire

Je suis heureux d'exprimer ici toute ma reconnaissance à monsieur le professeur G.TURREL qui assurera la direction de ce travail. Il m'a apporté son aide continuelle et m'a fait bénéficier de sa très grande compétence scientifique. J'ai beaucoup apprécié ses encouragements pour toutes les initiatives que j'ai pu prendre pendant ce travail. Je ne saurais oublier l'aide morale qu'il m'a prodigué ainsi que le climat amicale et privilégié dont il a su entourer l'ensemble de ses étudiants. Je lui exprime aussi ma profonde gratitude d'avoir bien voulu présider ce jury.

Je tiens plus particulièrement à remercier W. G. ROTHSCHILD, Docteur au Chemical Physical Sciences Laboratory de la Ford Motor Company à Dearborn (USA) de se joindre aux membres du jury et d'apporter à ce mémoire la caution de sa haute autorité scientifique.

Je ne saurais oublier l'aide que m'a apporté Monsieur le professeur Ph. A. BOPP de l'institut für Physikalische Chemie à Rheinische_Westfälische Hochschule Aachen. Lors de son passage à notre laboratoire, j'ai pu bénéficier de ses précieux conseils et de sa grande compétence concernant la simulation sur ordinateur de la dynamique moléculaire à l'état liquide. Je lui témoigne, enfin ma gratitude de bien vouloir être rapporteur .

Je voudrais exprimer ma plus profonde gratitude à Mme M. CONSTANT, professeur de l'université de lille1, qui a acceptée avec beaucoup d'amabilité de juger ce travail, d'être rapporteur et pour ses précieux conseils dont j'ai bénéficié.

Je remercie vivement Monsieur R. FAUQUEMBERGUE, Professeur à l'université de Lille I qui a bien voulu apporter son jugement sur ce mémoire.

J'exprime également ma reconnaissance à Mme S. TURRELL Maître de conférence à Lille I. Qu'elle soit assurée de ma sympathie respectueuse pour son rôle dans l'animation d'un esprit de camaraderie au sein de l'équipe et qui a su apporter son soutien moral à tous les membres de l'équipe. Je teins à lui exprimer ma gratitude et mon amitié.

Je joins à ces remerciements tous les amis et tous le personnel technique du laboratoire, en particulier Messieurs R. DEMOL, B. PAPILLON et Mr C. CARO du Centre d'étude Chimique et métallurgique à Vitry pour la réalisation de la cellule haute pression et Mr J. P. LABEYE pour son aide à la réalisation des figures de ce mémoire, sans leurs soutiens, il m'aurait été difficile de mener à bien ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

Chapitre I:

RAPPELS THEORIQUES CONCERNANT LES PROFILS DE BANDES INFRAROUGES A L'ETAT LIQUIDE.

I.1 RELATION ENTRE LE PROFIL SPECTRAL ET LA FONCTION DE CORRELATION

I.1.1 THEOREME DE FLUCUATION-DISSIPATION

I.1.2 REPRESENTATION DE HEISENBERG

I.2 INTERPRETATION DE LA FONCTION DE CORRELATION EN TERMES DE DYNAMIQUE MOLECULAIRE

I.2.1 SEPARATION DES EFFETS DES FLUCTUATIONS VIBRATIONNELLES ET ORIENTATIONNELLES

I.2.2 FONCTION DE CORRELATION VIBRATIONNELLE

I.2.3 FONCTION DE CORRELATION ORIENTATIONNELLE

I.3 MOMENTS DE BANDES

I.3.1 LES EXPRESSIONS THEORIQUES

I.3.2 APPROXIMATION CLASSIQUE

I.3.3 CORRECTION DE L'APPROXIMATION CLASSIQUE

I.3.3.1 INTERACTION ROTATION-VIBRATION

I.3.3.2 CORRECTIONS DUES A L'EFFET QUANTIQUE

I.4 LE COUPLE AGISSANT SUR LE SOLUTE

I.5 TEMPS DE CORRELATION DU MOMENT DIPOLAIRE

I.5.1 L'EXPRESSION THEORIQUE

I.5.2 CAS DU ROTATEUR LIBRE

I.5.3 CAS D'UN ROTATEUR QUELCONQUE

CHAPITRE II :

PRESENTATION DU MODELE DE DYNAMIQUE MOLECULAIRE

II.1 INTRODUCTION

II.2 DESCRIPTION GENERALE

II.3 ELABORATION DU MODELE

II.3.1 PROGRAMMATION ET STRUCTURE DE DONNEES

II.3.2 TEMPS DE VIE DE LA CAGE

II.3.3 INTERACTION ROTATION-VIBRATION

II.3.4 EFFET DES FORCES CENTRIFUGES

CHAPITRE III

PARTIE EXPERIMENTALE

III.1 INTRODUCTION

III.2 MONTAGE HAUTE PRESSION POUR UNE ETUDE INFRAROUGE

III.2.1 DESCRIPTION DES ELEMENTS DU MONTAGE

III.2.1.1 FENETRES

III.2.1.2 ETANCHEITE

III.2.1.3 MONTAGE OPTIQUE

III.2.1.4 DETECTEUR

III.2.1.5 PRESSE

III.3 SYSTEME SOLUTE-SOLVANT

III.3.1 CHOIX DES SOLVANTS

III.3.2 CHOIX DU SOLUTE

III.3.3 ORIGINE DES PRODUITS

III.3.4 PREPARATION DES SOLUTIONS DILUEES DE SOLUTE DANS LES DIFFERENTS SOLVANTS

III.3.4.1 OBTENTION DES SOLUTIONS

III.3.4.2 EVALUATION DE LA CONCENTRATION

III.4 SPECTROMETRE

III.5 MISE AU POINT DES CONDITIONS EXPERIMENTALES ET TRAITEMENT DES DONNEES

III.5.1 EFFET DES ERREURS

III.5.2 TRAITEMENT DES DONNEES

III.5.2.1 ALGORITHME GENERAL

III.5.2.2 NORMALISATION DU PROFIL

III.6 LES MOMENTS DE BANDES

III.6.1 BORNES D'INTEGRATION

III.6.2 FREQUENCE A L'ORIGINE

III.6.3 MOMENTS DE BANDES D'ORDRE 2 ET 4

III.7 FONCTION DE CORRELATION

III.8 TEMPS DE CORRELATION

CHAPITRE IV : **RESULTATS ET DISCUSSION**

IV 1 INTRODUCTION

IV.2 DESCRIPTION DES SPECTRES

IV.2.1 GENERALITES

IV.3 CARACTERISTIQUES SPECTRALES

IV.3.1 PROFIL DE BANDE

IV.3.1.1 EFFET DU SOLVANT

IV.3.1.2 EFFET DE LA PRESSION

IV.3.2 LARGEUR A MI-HAUTEUR

IV.3.2.1 EFFET DU SOLVANT

IV.3.2.2 EFFET DE LA PRESSION

IV.4 DYNAMIQUE MOLECULAIRE

IV.1 INTRODUCTION

IV.2 MOMENTS DE BANDES

IV.2.1 MOMENT D'ORDRE 1

IV.2.2 MOMENT D'ORDRE 2

IV.2.3 MOMENT D'ORDRE 4

IV.2.4 COUPLE INTERMOLECULAIRE

IV.3 FONCTIONS DE CORRELATION

IV.3.1 GENERALITES

IV.3.2 EFFET DU SOLVANT

IV.3.2.1 AUX TEMPS COURTS

IV.3.2.2 AUX TEMPS LONGS

IV.3.3 EFFET DE LA PRESSION

IV.3.3.1 AUX TEMPS COURTS

IV.3.3.2 AUX TEMPS LONGS

IV.4 TEMPS DE CORRELATION

CHAPITRE V: **INTERPRETATION DES RESULTATS**

V.1 LE MOMENT D'ORDRE 2

V.1.1 INTRODUCTION

V.1.2 MODELE MOLECULAIRE DE ROTATION D'UNE MOLECULE DIATOMIQUE EN INTERACTION AVEC UNE SEULE MOLECULE DE SOLVANT.

V.1.3 CALCUL DU MOMENT D'ORDRE 2

V.1.4 COMPARAISON AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

- V.2 MINIMUM DE LA FONCTION DE CORRELATION**
 - V.2.1 INTRODUCTION**
 - V.2.2 MODELE DE PROFIL DE BANDE**
 - V.2.3 FORME ANALYTIQUE DE LA FONCTION DE CORRELATION**
 - V.2.4 RESULTATS**

CHAPITRE VI
MISE AU POINT DES PARAMETRES EN VUE DE LA
COMPARAISON DES RESULTATS SIMULES PAR LE
MODELE ET LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

- VI.1 INTRODUCTION**
- VI.2 RELATION ENTRE LE PARAMETRE L ET LA PRESSION**
- VI.3 DETERMINATION DU LIBRE PARCOURS MOYEN EN FONCTION DE LA PRESSION**

- VI.4 APPLICATION DU MODELE: COMPARAISON DES FONCTIONS DE CORRELATION, DES SPECTRES ET DES PARAMETRES DYNAMIQUES SIMULES AVEC CEUX OBTENUS PAR L'EXPERIENCE**

- VI.4.1 FONCTIONS DE CORRELATION**
- VI.4.2 EVOLUTION DU PROFIL DE LA BANDE**

- VI.4.3 MOMENTS DE BANDES**
 - VI.4.3.1 MOMENT D'ORDRE 2**
 - VI.4.3.2 MOMENT D'ORDRE 4**

- VI.4.4 TEMPS DE CORRELATION**

- VI.4.5 CORRECTION DUE A L'INTERACTION ROTATION-VIBRATION**

- VI.4.6 CORRECTION DUE AUX FORCES CENTRIFUGES**

CONCLUSION

ANNEXE

INTRODUCTION

L'étude des mouvements moléculaires à l'état liquide par spectroscopie infrarouge a progressé significativement ces dernières années. Cependant, elle est largement basée sur des modèles simplifiés. Pour l'état liquide, une théorie analytique rigoureuse n'est pas développée parce qu'il n'y existe ni la simplicité (le désordre total) de l'état gazeux ni la symétrie de l'état solide. Le but des recherches théoriques est de fournir les explications de quelques propriétés caractéristiques de l'état liquide comme la viscosité ou la diffusion et de donner les bases pour comprendre les détails des réactions chimiques dans différents milieux condensés.

Ces études ont été possibles, premièrement grâce à l'apport des différentes techniques spectroscopiques, deuxièmement grâce aux nouvelles techniques de simulation de la dynamique moléculaire sur ordinateur. Les techniques spectroscopiques permettent de mesurer la dépendance spatiale et temporelle des fonctions de corrélation de certaines propriétés moléculaires (1-5); ces fonctions de corrélation sont bien définies en mécanique statistique, ce qui permet de faire un lien avec les études théoriques. La simulation sur ordinateur a émergé comme une puissante méthode pour étudier les modèles simples de l'état liquide (6-7). Ces résultats permettent l'évaluation et le développement de la théorie analytique du modèle et de vérifier la validité ou la non-validité des hypothèses qui sont nécessaires pour l'interprétation des données spectroscopiques.

Parmi l'ensemble des systèmes liquides qui peuvent être étudiés, les molécules diatomiques hétéronucléaires comme HCl, DCl et CO en solution dans un solvant inerte constituent des systèmes de choix. En effet, nous obtenons des spectres infrarouge simples dont les profils sont essentiellement marqués par la persistance d'un mouvement rotationnel en solution. L'analyse des profils spectraux relevés expérimentalement permet de comprendre la perturbation des mouvements de ces molécules apportée par leur environnement. Dans ce travail, nous nous sommes principalement intéressés à l'effet de la pression sur les phénomènes dynamiques intervenant dans ces systèmes et gouvernant leur spectroscopie infrarouge. Car celle-ci est une variable essentielle dans les études par spectroscopie infrarouge de la dynamique moléculaire (8-11). La pression permet de faire varier la densité sans faire varier l'énergie cinétique du système et ainsi modifie le volume libre laissé au soluté sans changer l'agitation thermique ni la

vitesse moyenne des molécules. L'utilisation de la pression comme paramètre expérimental permet de distinguer, dans l'interaction soluté-solvant, les effets dus au potentiel d'interaction de ceux liés à l'énergie cinétique. L'augmentation du potentiel d'interaction avec la densité peut alors être confirmée (4). Au plan expérimental, une cellule haute pression a été conçue (17) pour générer de très hautes pressions sur un échantillon liquide (une solution en particulier) et pour pouvoir mesurer ses spectres infrarouges.

Au plan théorique, nous avons poursuivi le travail sur le modèle théorique d'interaction rotation-translation. Son principal intérêt réside dans son paramètre de libre parcours moyen L , le rendant susceptible de représenter des variations de volume libre, occasionnées par la pression (11). Nous avons amélioré le modèle développé par CARLIER (11). Premièrement, nous avons introduit, comme l'a fait GALATRY (13-14), la notion de durée de vie de la cage formée par les molécules du solvant, ce qui a permis de rendre compte de l'annulation rapide de la fonction de corrélation expérimentale. Deuxièmement, les spectres calculés à partir du modèle théorique sont différents des spectres expérimentaux. En effet, la position et l'intensité de la branche R des spectres simulés ne coïncident pas avec celle des spectres expérimentaux. Pour améliorer les profils des spectres simulés sur les ailes, nous avons étudié l'effet de l'interaction rotation-vibration (12) et l'effet d'un "potentiel centrifuge". Ce dernier est dû aux forces centrifuges subites par la molécule soluté et qui tendent à perturber sa géométrie. Enfin nous avons amélioré les programmes (11) au niveau des algorithmes et des structures des données. Nous avons comparé les résultats obtenus à la lumière des calculs théoriques effectués à partir du modèle proposé et nos résultats expérimentaux. Pour faire cette comparaison, nous avons établi l'évolution des paramètres du modèle (libre parcours moyen et temps de vie de la cage) en fonction de la pression, Puis, nous avons développé un modèle de collision soluté solvant pour interpréter nos résultats expérimentaux concernant la variation du moment d'ordre 2 avec l'accroissement de la pression, alors que la théorie de GORDON ne prévoit pas cette variation. Nous avons analysé la fonction de corrélation du moment dipolaire, ce qui nous a permis d'interpréter le déplacement du minimum de la fonction de corrélation avec l'accroissement de la pression.

Bibliographie

- (1) R. G. GORDON, *Adv. Magn. Reson.* **3**, 1 (1968)
- (2) R. KUBO, "Lectures in Theoretical Physics", Vol 1, Interscience, New York (1961)
- (3) R. ZWANZIG, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **16**, 17 (1965)
- (4) G. TURRELL, *J. Mol. Spec.* **69**, 383 (1978)
- (5) S. BRATOS, J. RIOS et Y. GUISSANI, *J. Chem. Phys.* **52**, 439 (1970)
- (6) D. FORSTER, "Hydrodynamic Fluctuations, Broken Symmetry and Correlation Functions", Benjamin (1975)
- (7) G. WILLIAMS, *Chem. Revs.* **72**, 55 (1972)
- (8) D. RICHON, Thèse de Ph.D. Chimie, Université Mc Gill, Montréal, Québec (1977)
- (9) E. C. EMUSHAYAKARA, Thèse de Ph.D. Chimie, Université Laval, Québec (1980)
- (10) J. JONAS, *J. Am. Chem. Soc.* **17**, 74 (1984)
- (11) P. CARLIER, Thèse de Doctorat, Université de Lille (1987)
- (12) M. PERROT, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Bordeaux I (1973)
- (13) L. BONNAMY, D. ROBERT et L. GALATRY, *J. Mol. Struct.* **1**, 91 (1967)
- (14) J. BARATOLI et T. A. LITOVITZ, *J. Chem. Phys.* **56**, 413 (1972)
- (15) A. IDRISSE, M. ARROUME et G. TURRELL, *Proceeding of the 8^{ème} I.R.T.F.*, Lübeck-Travmünd, 1-6 Sept (1991)

CHAPITRE I

RAPPELS THEORIQUES CONCERNANT LES PROFILS DE BANDES INFRAROUGES A L'ETAT LIQUIDE

I.1 Relation entre le profil spectral et la fonction de corrélation

L'application des méthodes spectroscopiques pour analyser les mouvements moléculaires est basée sur la relation mathématique donnée par le théorème de WIENER-KHINTCHINE (1), dont l'expression est donnée par la relation :

$$I(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-i\omega t) F(\mathbf{k}, t) dt \quad [I.1]$$

où par inversion

$$F(\mathbf{k}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i\omega t) I(\mathbf{k}, \omega) d\omega \quad [I.2]$$

Dans les équations [I.1] et [I.2] :

ω est la pulsation angulaire en rad.s^{-1}

\mathbf{k} est le vecteur d'onde

$I(\omega)$ est l'intensité spectrale du processus dynamique et

$F(\mathbf{k}, \omega)$ est la fonction de corrélation

Ces relations [I.1] et [I.2] montrent que l'intensité spectrale et la fonction de corrélation d'un processus sont transformées de FOURIER l'une de l'autre. En général le processus dynamique a une dépendance spatiale caractérisée par le vecteur d'onde \mathbf{k} .

I.1.1 Théorème de fluctuation-dissipation

En spectroscopie infrarouge, le processus d'absorption est lié à une fonction de corrélation par le théorème de fluctuation-dissipation (2). Dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire des processus irréversibles, le théorème de fluctuation-dissipation relie la fonction de relaxation (elle traduit le retour à l'équilibre thermique d'un mode excité du système absorbant) à la fonction de corrélation des mouvements moléculaires au sein du liquide en dehors de la perturbation apportée par le champ électromagnétique incident au cours de la mesure (2-3). Nous allons montrer comment on peut relier les spectres observés à la fonction de corrélation dans le cas d'une absorption infrarouge.

Considérant l'interaction entre une onde monochromatique d'amplitude E , de pulsation angulaire ω , de vecteur d'onde \mathbf{k} et possédant un moment dipolaire \mathbf{M} formé par un groupe de molécules de moment dipolaire individuel μ , le champ électrique en un point \mathbf{r} est donné par:

$$E \exp[-i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)] + E^* \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)] \quad [\text{I.3}]$$

En supposant une faible perturbation donc une réponse linéaire, l'hamiltonien d'interaction s'écrit :

$$\begin{aligned} H'(t) &= - \sum_i [\mu_i \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)] E \exp(i\omega t) + [\mu_i \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)] E^* \exp(-i\omega t) \\ &= \mathbf{M}_{-\mathbf{k}} E \exp(i\omega t) + \mathbf{M}_{\mathbf{k}} E^* \exp(-i\omega t) \end{aligned} \quad [\text{I.4}]$$

où $\mathbf{M}_{\mathbf{k}}$ est le moment dipolaire total .

$$\mathbf{M}_{\mathbf{k}} = \sum_{i=1}^N \mu_i \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \quad [\text{I.5}]$$

Nous gardons la dépendance spatiale pour préserver le raisonnement général. La longueur d'onde λ d'une radiation infrarouge est très grande par rapport aux distances moléculaires, donc :

$$\|\mathbf{k}\| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \Rightarrow \mathbf{k} \approx \mathbf{0} \quad [\text{I.6}]$$

La probabilité par unité de temps pour que le champ de la radiation introduise une transition de l'état initial $|a\rangle$ du système à son état final $|b\rangle$ est obtenue par la règle de FERMI de la théorie de perturbation dépendante du temps.

$$W_{b \rightarrow a} = \frac{\pi}{2\hbar^2} |\langle b | \mathbf{M}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{E} | a \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{ab}) \quad [\text{I.7}]$$

Où la fonction de DIRAC δ assure la conservation de l'énergie ($\hbar\omega = E_b - E_a$) et $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

Si ρ_a est la probabilité pour que le système soit à l'état initial $|a\rangle$, la probabilité totale par unité de temps que la molécule dissipe un quantum d'énergie $\hbar\omega$ dans le système indépendamment de son état initial est donnée par l'expression :

$$P(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\pi}{2\hbar^2} \sum_{a,b} \rho_a |\langle b | \mathbf{M}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{E} | a \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{ab}) \quad [\text{I.8}]$$

De la même manière, l'expression correspondant à la probabilité pour que le champ de la radiation induise à la molécule une émission d'un quantum d'énergie $\hbar\omega$ s'écrit:

$$P(-\mathbf{k}, -\omega) = \frac{\pi}{2\hbar^2} \sum_{a,b} \rho_a |\langle b | \mathbf{M}_{-\mathbf{k}} \cdot \mathbf{E} | a \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{ab}) \quad [\text{I.9}]$$

Lorsque le système est en équilibre, les niveaux d'énergie sont répartis selon une distribution de BOLTZMANN et :

$$\rho_a = \rho_b \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{ab}}{kT}\right) \quad [\text{I.10}]$$

Puisque $\mathbf{M}_{\mathbf{k}}$ et $\mathbf{M}_{-\mathbf{k}}$ sont hermitiques et conjugués, ils vérifient la relation suivante:

$$|\langle b | \mathbf{M}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{E} | a \rangle|^2 = |\langle b | \mathbf{M}_{-\mathbf{k}} \cdot \mathbf{E} | a \rangle|^2 \quad [\text{I.11}]$$

En comparant les équations [I.8] et [I.9] nous obtenons:

$$P(-\mathbf{k}, -\omega) = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) P(\mathbf{k}, \omega) \quad [\text{I.12}]$$

Par ailleurs, l'énergie de dissipation par unité de volume V et par unité de temps est donnée par l'expression :

$$N(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\hbar\omega}{V} [P(\mathbf{k}, \omega) - P(-\mathbf{k}, -\omega)] \quad [\text{I.13}]$$

Cette dissipation est due à l'absorption qui est liée à de la partie imaginaire de la constante diélectrique $\epsilon''(\mathbf{k}, \omega)$. La fonction $N(\mathbf{k}, \omega)$ peut être calculée à partir de la densité moyenne de la radiation incidente

$$N(\mathbf{k}, \omega) = \frac{|E_0|^2}{8\pi} \epsilon''(\mathbf{k}, \omega) \omega \quad [\text{I.14}]$$

La relation entre $\epsilon''(\mathbf{k}, \omega)$ et le coefficient d'absorption $A(\mathbf{k}, \omega)$, quantité mesurable en spectroscopie infrarouge, est donnée par l'expression:

$$A(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\omega \epsilon''(\mathbf{k}, \omega)}{n(\omega)c} \quad [\text{I.15}]$$

où n est l'indice de réfraction, c est la vitesse de la lumière et ω est la fréquence angulaire à laquelle l'absorption est mesurée.

En tenant compte des expressions précédentes on trouve:

$$A(\mathbf{k}, \omega) = \frac{4\pi^2 \omega L_0(\omega)}{n(\omega) \hbar c V} \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \right] \sum_{a,b} \rho_a |\langle b | \mathbf{M}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{e} | a \rangle|^2 \quad [\text{I.16}]$$

avec $\mathbf{E} = \mathbf{e}E$

\mathbf{e} est le vecteur unitaire dans la direction de polarisation du champ électrique de l'onde incidente et L_0 est un facteur de correction du champ local car le champ à l'intérieur de l'échantillon est différent du champ E_0 appliqué ($L_0 = \frac{E^2}{E_0^2}$).

I.1.2 La représentation de HEISENBERG

La représentation de SCHRODINGER est très utile si l'on veut connaître les états d'énergie d'un système et les transitions entre ces états. Cette représentation devient peu adaptée dans les liquides car les niveaux d'énergie de rotation s'élargissent pour former un continuum. Dans ce cas, le formalisme de HEISENBERG de la mécanique quantique se révèle plus adapté. L'étude ne porte plus en effet sur les probabilités de transition entre un ensemble de niveaux stationnaires mais sur l'évolution dans le temps des opérateurs. Nous allons montrer maintenant que la transformée de FOURIER de la fonction de corrélation du moment dipolaire donne l'intensité du profil spectral.

Soit $B_{\mathbf{k}}$ un opérateur représentant une propriété physique comme le moment dipolaire par exemple. A partir de l'équation [I.10], on peut écrire :

$$\text{soit } L(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{a,b} \rho_a |\langle b | B_{\mathbf{k}} | a \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{ab}) \quad [\text{I.17}]$$

$$\delta(\omega - \omega_{ab}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-i(\omega - \omega_{ab})t] dt$$

$$\hbar\omega_{ab} = E_b - E_a$$

En utilisant ces relations nous obtenons :

$$L(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-i\omega t) \sum_{a,b} \langle a | B_{\mathbf{k}} | b \rangle \exp\frac{iE_a t}{\hbar} \langle b | B_{-\mathbf{k}} | a \rangle \exp(-\frac{iE_b t}{\hbar}) dt \quad [\text{I.18}]$$

où $|a\rangle$ et $|b\rangle$ les vecteurs propres de l'hamiltonien H . Donc :

$$L(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-i\omega t) \sum_{a,b} \langle a|B_{\mathbf{k}}|b\rangle \langle b|\exp\frac{iH_0 t}{\hbar} B_{-\mathbf{k}} \exp(-\frac{iH_0 t}{\hbar})|a\rangle dt \quad [\text{I.19}]$$

Dans la représentation de HEISENBERG, l'opérateur $B(t)$ à l'instant t est donné par ses valeurs à l'instant précédent t' par une transformation unitaire.

ainsi,

$$B(t) = \exp\left[\left(\frac{iH_0(t-t')}{\hbar}\right)\right] B(t') \exp\left[\left(-\frac{iH_0(t-t')}{\hbar}\right)\right] \quad [\text{I.20}]$$

et cet opérateur obéit à l'équation du mouvement de HEISENBERG :

$$\frac{d}{dt} B(t) = \frac{1}{i\hbar} [B(t), H_0]$$

[,] est le commutateur.

On déduit pour $L(\mathbf{k}, \omega)$ l'expression suivante :

$$L(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-i\omega t) \sum_{a,b} \langle a|B_{\mathbf{k}}(0)|b\rangle \langle b|B_{-\mathbf{k}}(t)|a\rangle dt \quad [\text{I.21}]$$

et puisque $\sum_b |b\rangle \langle b| = 1$

$$L(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-i\omega t) \sum_a \rho_a \langle a|B_{\mathbf{k}}(0)B_{-\mathbf{k}}(t)|a\rangle dt$$

où encore

$$L(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-i\omega t) \langle B_{\mathbf{k}}(0)B_{-\mathbf{k}}(t) \rangle dt \quad [\text{I.22}]$$

expression dans laquelle la quantité entre crochet, $\langle \quad \rangle$ est une moyenne sur l'ensemble des états initiaux $|a\rangle$ pondérés par ρ_a et $\langle B_k(0)B_{-k}(t) \rangle$ est la fonction de corrélation de la variable dynamique $B(t)$.

La relation [I.16] s'écrit en tenant compte de l'équation [I.22]

$$A(\mathbf{k}, \omega) = \frac{4\pi^2 \omega L_0(\omega)}{n(\omega) \hbar c V} \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \right) \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i\omega t) \langle \mathbf{eM}_k(0) \cdot \mathbf{eM}_{-k}(t) \rangle dt \quad [\text{I.23}]$$

$$\text{En posant } I(\omega) = \frac{A(\mathbf{k}, \omega) n(\omega) \hbar c V}{4\pi^2 \omega L_0(\omega) \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \right)}$$

et en combinant [I.5], [I.6] et [I.23], nous aboutissons à la relation générale liant l'intensité du profil infrarouge à la fonction de corrélation microscopique du moment dipolaire,

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-i\omega t) \left\langle \mu_i(0) \sum_{j=1}^N \mu_j(t) \right\rangle dt \quad [\text{I.24}]$$

dans laquelle la fonction de corrélation du moment dipolaire $G(t)$ est donnée par:

$$G(t) = \left\langle \mu_i(0) \sum_{j=1}^N \mu_j(t) \right\rangle$$

I.2 Interprétation de la fonction de corrélation en termes de dynamique moléculaire

Dans cette partie, nous allons montrer comment la fonction de corrélation du moment dipolaire peut être exprimée en termes de dynamique moléculaire. En effet si nous nous intéressons aux mouvements moléculaires, nous avons besoin de savoir comment réagit le moment dipolaire aux changements des coordonnées de vibration, de rotation et de translation des molécules et aussi aux changements des coordonnées des molécules environnantes. Les interactions moléculaires

peuvent aussi induire des fluctuations des moments dipolaires. Cet effet d'induction est important dans l'étude des fonctions de corrélation et contient en principe des informations sur les mouvements relatifs des différentes molécules.

Pour tenir compte de ces effets, on peut développer $\mu(t)$ en série de TAYLOR, sur les coordonnées normales de vibrations.

$$\mu_i(t) = \mu_i^0(t) + \sum_v \left[\frac{\partial \mu_i(t)}{\partial q^v(t)} \right]_{q^v=0} q^v(t) \quad [I.25]$$

où $\mu_i^0(t)$ est la partie du moment dipolaire microscopique indépendante de la vibration et q^v est la coordonnée normale de vibration.

La fonction de corrélation du moment dipolaire microscopique s'écrit donc:

$$\left\langle \mu_i(0) \cdot \sum_{j=1}^N \mu_j(t) \right\rangle = \left\langle \mu_i(0) \cdot \sum_{j=1}^N \mu_j^0(t) \right\rangle + \left\langle \sum_v \mu_i^v(0) q_i^v(0) \sum_j \mu_j^v(t) q_j^v(t) \right\rangle \quad [I.26]$$

Cette quantité comprend deux termes .

-Un terme indépendant des vibrations moléculaires qui donne lieu à l'absorption dipolaire dans le lointain infrarouge.

-Un terme dépendant des vibrations moléculaires qui donne lieu à une absorption vibrationnelle dans le moyen infrarouge .

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

I.2.1 Séparation des effets de fluctuations vibrationnelles et orientationnelles

La fonction de corrélation s'écrit:

$$\left\langle \mu_i(0) \cdot \sum_{j=1}^N \mu_j(t) \right\rangle = \left\langle \sum_v \mu_i^v(0) q_i^v(0) \cdot \sum_j \mu_j^v(t) q_j^v(t) \right\rangle \quad [I.27]$$

Deux hypothèses sont faites pour simplifier cette équation (2)(6)(7):

Premièrement les fluctuations de $\mu^v(t)$ et de $q^v(t)$ sont statistiquement indépendantes, c'est-à-dire que le couplage entre les mouvements de rotation et de vibration est faible, et l'équation [I.27] s'écrit :

$$\left\langle \mu(0) \cdot \sum_{j=1}^N \mu_j(t) \right\rangle = \sum_v \left\langle \mu_i^v(0) \cdot \sum_{j=1}^N \mu_j^v(t) \right\rangle \left\langle q_i^v(0) q_j^v(t) \right\rangle \quad [\text{I.28}]$$

Deuxièmement, si on admet que la fonction de corrélation entre les différents vibreurs est faible nous avons :

$$\sum_v \left\langle \mu_i(0) \cdot \sum_{j=1}^N \mu_j(t) \right\rangle = \sum_v \left\langle \mu_i^\mu(0) \cdot \mu_i^v(t) \right\rangle \left\langle q_i^v(0) q_i^v(t) \right\rangle \quad [\text{I.29}]$$

Dans le cas d'une molécule diatomique, $\mu^v(t)$ est porté par l'axe moléculaire et la sommation sur v disparaît du fait de l'existence d'un seul degré de liberté de vibration. Dans ces conditions la relation précédente se simplifie sous la forme :

$$\left\langle \mu_i(0) \sum_{j=1}^N \mu_j(t) \right\rangle = \langle \mu(0) \mu(t) \rangle \langle q(0) q(t) \rangle$$

La fonction de corrélation est alors le produit de la fonction de corrélation vibrationnelle $G(t)_{\text{vib}}$ et de la fonction de corrélation rotationnelle $G(t)_{\text{rot}}$ données par les expressions:

$$G(t)_{\text{rot}} = \langle \mu(0) \mu(t) \rangle$$

$$G(t)_{\text{vib}} = \langle q(0) q(t) \rangle$$

La transformée de FOURIER de la fonction de corrélation donne le profil d'absorption en fonction du nombre d'onde dans la région de l'infrarouge. Ce dernier sera donné par le produit de convolution d'une contribution vibrationnelle par une contribution rotationnelle (5), donc :

$$I(\omega) = I_{\text{vib}}(\omega) * I_{\text{rot}}(\omega)$$

I.2.2 La fonction de corrélation vibrationnelle

L'absence des effets vibrationnels dans la forme du profil de bande se traduit dans la fonction de corrélation $G(t)$ correspondante par le fait que la fonction de corrélation vibrationnelle $G_{\text{vib}}(t)$ ne change pas de valeur (reste égale à peu près à l'unité) pendant le temps nécessaire pour que le mouvement de rotation soit complètement décorrélé, c'est-à-dire pour que $G_{\text{rot}}(t)$ soit quasiment nul. En terme de temps de relaxation, le temps compté à partir de l'origine est tel que les fonctions de corrélation vibrationnelles où rotationnelles sont quasiment nulles. Il est bien évident alors que l'influence de l'une des deux fonctions $G_{\text{vib}}(t)$ ou $G_{\text{rot}}(t)$ sera prépondérante sur l'autre si son temps de relaxation est nettement inférieur au temps de relaxation de l'autre.

La fonction de corrélation vibrationnelle peut être calculée à partir du spectre RAMAN isotrope (7-8). Dans le cas où il n'y a pas de couplage rotation-vibration, nous utilisons la formule proposée par PERROT (9):

$$G(t)_{\text{vib } 0 \rightarrow \nu} = \exp\left(-\frac{\pi^2 c^2 \nu \Delta \nu_{\frac{1}{2}}^2 t^2}{4 \ln 2}\right)$$

où $\Delta \nu_{\frac{1}{2}}$ est la largeur à mi-hauteur du profil RAMAN isotrope.

I.2.3 Fonction de corrélation orientationnelle

L'expression de la fonction de corrélation du moment dipolaire pour une molécule diatomique est :

$$G(t)_{\text{rot}} = \langle \mu(0) \mu(t) \rangle$$

où $\mu(t)$ est le vecteur moment dipolaire à l'instant t .

Cette relation peut être écrite sous la forme:

$$G(t)_{\text{rot}} = \langle \cos(\omega t) \rangle = \|\mu\|^2 \langle \cos\theta \rangle$$

où θ est l'angle existant entre le vecteur directeur de l'axe moléculaire au temps $t=0$ et ce même vecteur au temps t

La fonction de corrélation pour un rotateur libre s'écrit:

$$G(t)_{\text{rot}} = \langle \cos\theta \rangle = \frac{I}{kT} \int_{-\infty}^{+\infty} \omega \cos(\omega t) \exp\left(-\frac{I\omega^2}{2kT}\right) d\omega = F\left(1, \frac{1}{2}, -\frac{kTt^2}{I}\right) \quad [I.30]$$

où F est la fonction de KUMER (10).

Pour les temps courts la relation s'écrit, en développant $\cos\omega t$ en série de TAYLOR:

$$\begin{aligned} \langle \cos\omega t \rangle &= \frac{kT}{I} \int_0^{+\infty} \left(1 - \frac{\omega^2 t^2}{2} + \dots\right) \omega \exp\left(-\frac{I\omega^2}{2kT}\right) d\omega \\ &= 1 - \left(\frac{kT}{I}\right) t^2 + \dots = 1 - \frac{\langle \omega^2 \rangle}{2} \end{aligned}$$

où $\langle \omega^2 \rangle = \frac{kT}{I}$ est la moyenne du carré de la vitesse angulaire.

Pour les temps intermédiaires, la relation donne des valeurs négatives. Physiquement, cela signifie qu'aux temps correspondants au minimum négatif de la fonction de corrélation, les molécules ont tourné d'un angle supérieur à $\frac{\pi}{2}$.

La notion de rotateur libre nous permet de développer un modèle théorique de la fonction de corrélation orientationnelle pour l'état liquide. En effet on peut considérer un mouvement des molécules où il y a alternance d'un mouvement orientationnel de l'axe de la molécule pendant un certain temps et dans une certaine direction et d'un arrêt de la rotation de la molécule pendant la durée du choc. Le modèle le plus simple est de considérer les chocs binaires instantanés, en d'autres termes, la période d'arrêt du mouvement d'orientation est infiniment courte.

I.3 Moments de la bande

I.3.1 Les expressions théoriques

GORDON a montré (11) que la fonction de corrélation peut être développée en série de sa variable indépendante le temps t . Ce développement est valable pour les temps courts. Les coefficients de ce développement nous permettent d'accéder à certaines informations dynamiques dans le cas des mouvements de réorientation, ceci en supposant que les molécules solutés gardent dans l'état liquide les mêmes propriétés physiques qu'à l'état gazeux (moment d'inertie, constante de force vibrationnelle...). Aux temps courts, la fonction de corrélation peut être développée en série de TAYLOR:

$$G(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{t^n}{n!} \right) \frac{d^n[G(t)]_{t=0}}{dt^n}$$

Or $G(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i\omega t) \hat{I}(\omega) d\omega$ donc

$$G(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{t^n}{n!} \right) \frac{d^n[G(t)]_{t=0}}{dt^n} = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i\omega t) \hat{I}(\omega) d\omega$$

En développant le terme exponentiel, l'identification entre les deux parties de la relation donne:

$$\frac{d^n[G(t)]_{t=0}}{dt^n} = \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^n \hat{I}(\omega) d\omega = M(n)$$

Si nous introduisons le barycentre de la bande (ω_0) dans l'expression des moments on a:

$$M(n) = \int_{-\infty}^{+\infty} (\omega - \omega_0)^n \hat{I}(\omega) d\omega \quad [I.31]$$

Ces moments spectraux sont les coefficients dans le développement en série de TAYLOR de la fonction de corrélation. Les premiers termes devraient donner une bonne approximation de la fonction de corrélation.

Pour quelques géométries moléculaires, il existe des relations spécifiques entre les moments de bande et la structure moléculaire du soluté. Dans le cas des mouvements orientationnels, les relations théoriques, dans le domaine de temps où l'approximation $G_{\text{vib}}(t)=1$ est valable, ont été données par GORDON (11). Les équations qu'il a développées pour le rotateur diatomique rigide sont les suivantes:

$$M_{\text{rot}}(1) = \frac{\hbar}{I} \quad [\text{I.32}]$$

$$M_{\text{rot}}(2) = \frac{2kT}{I} \left[1 + \frac{\hbar^2}{3IkT} + \dots \right] + \frac{\hbar^2}{12(IkT)^2} \langle (OU)^2 \rangle \quad [\text{I.33}]$$

$$M_{\text{rot}}(3) = \frac{4\hbar kT}{I^2} \left[1 + \frac{\hbar^2}{12IkT} + \dots \right] + \frac{\hbar^2}{2I^2} \left[1 + \frac{\hbar^2}{3IkT} + \dots \right] \langle (OU)^2 \rangle \quad [\text{I.34}]$$

$$M_{\text{rot}}(4) = 8 \left(\frac{kT}{I} \right)^2 \left[1 + \frac{7\hbar^2}{12IkT} + \dots \right] + \frac{1}{I^2} \left[1 + \frac{5\hbar^2}{3IkT} + \dots \right] \langle (OU)^2 \rangle \quad [\text{I.36}]$$

$$\text{où } \langle (OU)^2 \rangle = \left\langle \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial U}{\partial \phi} \right)^2 \right\rangle \quad [\text{I.37}]$$

$$\text{et } \langle O^2U \rangle = \left\langle \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \theta^2} \right) + \cot \theta \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \phi^2} \right) \right\rangle \quad [\text{I.38}]$$

Dans ces équations

I est le moment d'inertie

k est constante de BOLTZMANN

T est la température absolue en K

et la quantité $\langle (OU)^2 \rangle$ est le carré du couple empêchant la rotation de la molécule soluté

due aux molécules voisines du solvant,

θ et ϕ sont les angles polaires et

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

Aux temps longs, le développement en moments de la fonction de corrélation est inutilisable pour décrire la réorientation moléculaire, à cause de l'extrême complexité de celle-ci. Il apparaît alors plus raisonnable de faire appel aux théories générales des processus de diffusion pour rendre compte de la fonction de corrélation. Choisissons des intervalles de temps Δt suffisamment longs pour que le couple s'exerçant sur la molécule de soluté ait évolué de telle manière qu'il n'y ait plus de corrélation entre le couple à l'instant t , et celui à l'instant $t+\Delta t$. Nous nous trouvons alors devant un problème analogue à celui du mouvement brownien (11)(12). Soit $t_1, 2, \dots, t_n$ des temps tel que $t_n - t_{n-1} \geq \Delta t$. La probabilité conditionnelle d'ordre n d'avoir l'événement y_n au temps t_n quand on a eu l'événement y_1 au temps t_1 , y_2 au temps t_2, \dots , dépend uniquement de l'événement au temps t_{n-1} .

$$P_n(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots, y_{n-1}, t_{n-1} / y_n, t_n) = P_2(y_{n-1}, t_{n-1} / y_n, t_n)$$

Dans ces conditions, on se trouve en présence d'un processus stochastique de MARKOV. Il en résulte que, si ce processus est stationnaire et si le milieu est isotrope et homogène, la probabilité conditionnelle $P_2(y_0/y, t)$ obéit à l'équation de diffusion de FOKKER-PLANCK.

Pour un rotateur linéaire, il faut rechercher la probabilité conditionnelle $P_2(\theta_0, \varphi_0 / \theta, \varphi; t)$, θ et φ étant les coordonnées polaires du vecteur du moment dipolaire $\mu(t)$. La fonction de corrélation infrarouge $G_{\text{rot}}(t)$ est donnée par l'expression :

$$G_{\text{rot}}(t) = \langle \mu(0)\mu(t) \rangle = \langle \cos \theta \rangle = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi P_2(\theta_0, \varphi_0 / \theta, \varphi, t) \cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi$$

On montre que le résultat est le suivant:

$$G_{\text{rot}}(t) = k_1 \exp(-Dt)$$

où D est une constante de diffusion.

DEBYE (13) est arrivé au même résultat en étudiant la réorientation des grosses molécules dans les liquides. Il suppose que la molécule se trouve dans un milieu visqueux continu et qu'elle se réoriente en tournant d'angles infiniment petits. Dans ces conditions, les relations ci-dessus restent valables quel que soit le temps Δt considéré.

Dans le cas des petites molécules, le nombre de molécules du solvant entourant celles du soluté n'est pas très grand, et le milieu ne peut être continu. En outre, la molécule ayant un faible moment d'inertie, elle peut effectuer des rotations de grands angles. Il en résulte que l'équation

de type DEBYE ne rend compte de la fonction de corrélation que pour les temps plus longs que Δt en ignorant le détail des phénomènes de réorientation aux temps courts.

Le paramètre de diffusion D et le temps $t=\Delta t$ à partir duquel la fonction de corrélation orientationnelle devient exponentielle, sont donc des grandeurs caractéristiques du système.

I.3.2 Approximation classique

La plupart des théories des profils spectraux décrivent, par soucis de simplification, le processus de rotation et réorientation moléculaire en solution au moyen de la mécanique classique. Elles prévoient ainsi des formes de bandes relativement proches des profils observés (2), (11). Dans ces conditions les profils spectraux calculés sont symétriques par rapport à l'origine des nombres d'ondes ($\bar{\nu}_0$); il est donc normal que tous les moments impairs soient nuls. Il en résulte.

$$M_{\text{class}}(1) = \lim_{\hbar \rightarrow 0} M(1) = 0 \quad [\text{I.39}]$$

$$M_{\text{class}}(2) = \lim_{\hbar \rightarrow 0} M(2) = \frac{2kT}{I} \quad [\text{I.40}]$$

$$M_{\text{class}}(3) = \lim_{\hbar \rightarrow 0} M(3) = 0 \quad [\text{I.41}]$$

$$M_{\text{class}}(4) = \lim_{\hbar \rightarrow 0} M(4) = 8\left(\frac{kT}{I}\right)^2 + I^{-2}\langle(OU)^2\rangle = 2[M(2)]^2 + I^{-2}\langle(OU)^2\rangle \quad [\text{I.42}]$$

I.3.3 Correction de l'approximation classique

Les profils observés expérimentalement présentent une dissymétrie marquée. Pour améliorer les résultats théoriques, des corrections sont introduites, en l'occurrence les corrections quantiques, des corrections du couplage rotation translation (15), (16) les corrections de l'interaction rotation-vibration (17), (9). Dans ces conditions les moments impairs ne sont jamais nuls; en particulier l'existence du premier moment $M(1)$ entraînera un déplacement de l'origine des nombres d'ondes ($\bar{\nu}_0$).

I.3.3.1 Interaction rotation-vibration

Puisque le moment d'inertie peut être différent à l'état fondamental et à l'état excité, une correction résultant de l'interaction rotation-vibration est introduite dans l'approximation classique. La considération des premières harmoniques montre aussi l'existence d'un couplage vibration-rotation même en phase liquide (9). Les expressions des moments compte tenu de l'interaction rotation-vibration s'écrivent (11):

$$M_{\text{class}}(2) = 4KB_1 + 8KB_1\Delta + 2K^2\Delta^2 \quad [\text{I.43}]$$

$$M(3) = 4KB_1^2(4 + 7\Delta) + 12B_1K^2\Delta(2 + 3\Delta) + 3K^3\Delta^3 + 2B_0^2\left(1 + \frac{3\Delta}{2}\right)\langle O^2U \rangle \quad [\text{I.44}]$$

$$M_{\text{class}}(4) = 32B_1^2K^2(1 + 6\Delta) + 48B_1K^3\Delta^2(3 + 4\Delta) + 24K^4\Delta^4 + 4B_0^2(1 + 4\Delta)\langle (OU)^2 \rangle \quad [\text{I.45}]$$

$$\text{et } \langle (OU)^2 \rangle = \frac{M_{\text{class}}(4) - 2[M_{\text{class}}(2)]^2 + A}{4B_0^2[1 + 4\Delta]}$$

$$A = 64[K^2B_1^2\Delta - K^3B_1\Delta^3 - 2K^2B_1^2\Delta^2] + K^3B_1\Delta^2[48(3 + 4\Delta) - 32] \quad [\text{I.46}]$$

Où

$$B_0 = \frac{\hbar}{4\pi I_0 c}$$

$$B_1 = \frac{\hbar}{4\pi I_1 c}$$

$$K = \frac{kT}{2\pi\hbar c}$$

$$\Delta = \frac{B_1 - B_0}{B_0}$$

I_0 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.

A est la constante dérivée par l'interaction rotation-vibration.

c est la vitesse de la lumière.

$\bar{\nu}_0$ est le barycentre de la bande.

I.3.3.2 Les corrections pour l'effet quantique

Lorsque nous tenons compte des contributions quantiques, les expressions [I.43] et [I.45], sont modifiées comme suit:

$$M_{\text{quant}}(2) = \left[4KB_1 + 8KB_1\Delta + 2K^2\Delta^2 \right] \left[1 + \frac{2B_1}{3K} \right] + \frac{B_0^2}{3K^2} \langle (OU)^2 \rangle \quad [\text{I.47}]$$

$$= M_{\text{class}}(2) \left[1 + \frac{2B_1}{3K} \right] + \frac{B_0^2}{3K^2} \langle (OU)^2 \rangle$$

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

Dans ces conditions, $M_{\text{quant}}(2)$ est une fonction de la moyenne quadratique du couple agissant sur la molécule soluté et il est légèrement influencé par l'énergie potentielle résultant de l'interaction soluté-solvant en plus de l'énergie cinétique.

I.4 Temps de corrélation du moment dipolaire τ_c

I.4.1 L'expression théorique

Le processus dynamique peut être caractérisé dans son ensemble par le temps de corrélation τ_c défini par l'expression.

$$\tau_c = \int_0^\infty \text{Re}[G(t)]dt = \pi \hat{I}(\bar{\nu}_0) \quad [\text{I.49}]$$

Cette relation entraîne que cette variable sera une mesure de la hauteur du pic central normalisé du profil normalisé à π près, donc une mesure de la hauteur de la "branche Q". Cette variable nous permettra aussi de faire un parallèle comparatif à d'autres techniques spectroscopiques (R.M.N, diffusion RAYLEIGH....). Ces dernières donnent une mesure globale du mouvement des molécules par la détermination du temps de relaxation: En effet les fonctions de relaxation traduisent le retour à l'équilibre thermique d'un mode excité du système absorbant. Ce retour s'effectue avec une dissipation d'énergie par le biais des fluctuations des interactions, fluctuations provoquées par les mouvements moléculaires au sein du liquide. Les fluctuations

sont caractérisées par leur fonction de corrélation. Comme il a été signalé précédemment, en comparant le temps caractéristique de la relaxation vibrationnelle t_{vib} et le temps caractéristique de la relaxation rotationnelle t_{rot} (à ne pas confondre avec le temps de corrélation), le temps de corrélation calculé correspondra aux fluctuations prépondérantes.

I.4.1 Cas du rotateur libre

Pour un rotateur libre le temps de corrélation est nul. Cette caractéristique est liée au fait qu'il n'existe pas de processus de relaxation rotationnelle mis en jeu.

donc

$$\int_0^{\infty} \text{Re}[G(t)] dt = 0$$

I.4.2 Cas d'un rotateur quelconque

Pour un rotateur quelconque, la valeur du temps de corrélation varie en fonction de la nature de l'interaction soluté-solvant. L'expérience montre que cette valeur croît avec l'aspect perturbateur de l'environnement, caractérisant ainsi l'augmentation de l'interaction soluté-solvant.

Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre que la fonction de corrélation permet d'accéder aux informations dynamiques contenus dans le profil spectral. Les moments de bande, particulièrement les moments d'ordre 2 et 4, sont intéressants du fait que le premier exprime l'énergie cinétique moyenne de rotation, tandis que le deuxième permet d'accéder à la valeur moyenne du couple empêchant la rotation de la molécule soluté. Une mesure du temps de corrélation permet de relier directement la variation de la fonction de corrélation à l'évolution du spectre.

Bibliographie

- (1) C. BROT, "Dielectric and Related Molecular Processes", Vol 2, Chemical Society, Specialist periodical report (1975)
- (2) S. BRATOS, J. ROS, Y. GUISSANI, J. Chem. Phys. **52**, 439 (1970)
- (3) R. KUBO, J. Chem. Soc. Japan. **12**, 570 (1975)
 Reports on Progress Phys. **29**, 255 (1966)
- (4) A. MESSIAH, "Mécanique quantique", Dunod, Paris (1972)
- (5) F. RODIER, "Distributions et Transformée de Fourier", McGraw Hill, San Juan (1985)
- (6) P. B. CALOINE, Thèse de Docteur-Ingénieur, Bordeaux I (1972)
- (7) S. BARATOLIS et T. A. LITOVIZ, J. Chem. Phys. **56**, 404, 413 (1972)
- (8) S. BRATOS, E. MARECHAL, Phys. Rev. **A4**, 1078 (1971)
- (9) M. PERROT, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Bordeaux I (1973)
- (10) S. GRADSHYTEYN et I. M. RYZHIK, "Tables of Intégrales, Series and Products", Academic Press, New York (1965)
- (11) R. G. GORDON, J. Chem. Phys. **39**, 2788 (1963)
 J. Chem. Phys. **41**, 1819 (1964)
 J. Chem. Phys. **43**, 1307 (1965)
 J. Chem. Phys. **44**, 1830 (1966)
 Adv in Magnetic Resonance. **3**, 1 (1968)
- (12) M. C. WANG et G. E. UHLENBECK, Revs. Mod. Phys. **17**, 323 (1945)
- (13) W. A. STEELE, J. Chem. Phys. **38**, 2404 (1963)
- (14) P. DEBYE, "Polar Molecules", Dover, New York (1928)
- (15) G. TURRELL, Mol. Spectros. **69**, 383 (1978)
- (16) E. C. MUSHAYAKARA, Thèse Ph. D (Chimie), Université Laval, Québec (1980)
- (17) J. T. KNUDSON et E. WEITZ, J. Chem. Phys. **83**, 927 (1985)

CHAPITRE II

PRESENTATION DU MODELE DE DYNAMIQUE MOLECULAIRE.

II.1 Introduction

Comme il a été souligné dans l'introduction, la simulation de la dynamique moléculaire sur ordinateur a émergé comme une puissante méthode pour étudier les modèles de l'état liquide. La simulation sur ordinateur présente deux grands avantages: Premièrement, les calculs sont faits sur un système bien défini et la nature des potentiels intermoléculaires est bien défini. Deuxièmement, il y a une grande flexibilité dans l'interprétation des résultats de la simulation. En effet si on veut savoir l'effet du couplage rotation-vibration, par exemple, on n'a qu'à changer simplement les paramètres liés à ce couplage et voir les résultats, alors que la réponse à une telle question par l'expérience est entachée d'ambiguïté. Compte tenu de la complexité de l'état liquide, la plupart des modèles proposés ne sont valables que dans des conditions bien déterminées. On peut soit décrire un comportement réorientationnel limite ou de type hydrodynamique, soit décrire une phase liquide particulièrement proche de l'état gazeux ou de la phase solide. ROTHSCHILD (1), EVANS et coll (2) donnent des descriptions détaillées de ces modèles .

II.2 Description générale

Le modèle (3) que nous avons choisi de développer s'inscrit dans la catégorie des modèles donnant une description de la réorientation moléculaire dans les liquides comme une perturbation du comportement de l'état gazeux. Il s'apparente dans sa démarche au modèle M et J de GORDON(4). Il tente de décrire le mouvement des petites molécules linéaires essentiellement diatomiques en solution dans un solvant inerte, en terme de fonction de corrélation orientationnelle du moment dipolaire, et de rendre compte du caractère rotationnel important observé chez celles-ci. Ce mouvement, loin des hypothèses de DEBYE conduisant aux modèles diffusionnels où la réorientation s'opère par petits bonds angulaires (5), peut être considéré comme un mouvement de grande amplitude angulaire entrecoupé de collisions. Nous supposons ainsi que les réorientations interviennent lors des chocs binaires du rotateur libre avec les parois de la cage à une dimension représentant le solvant (Figure 1)

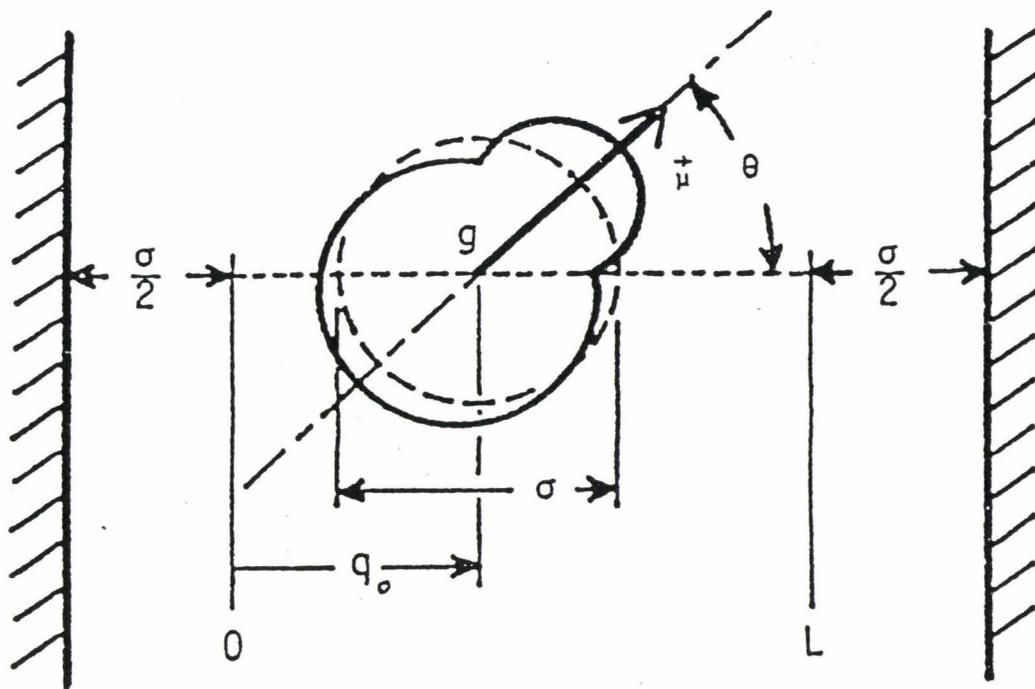


Figure 1 : Coordonnées du système

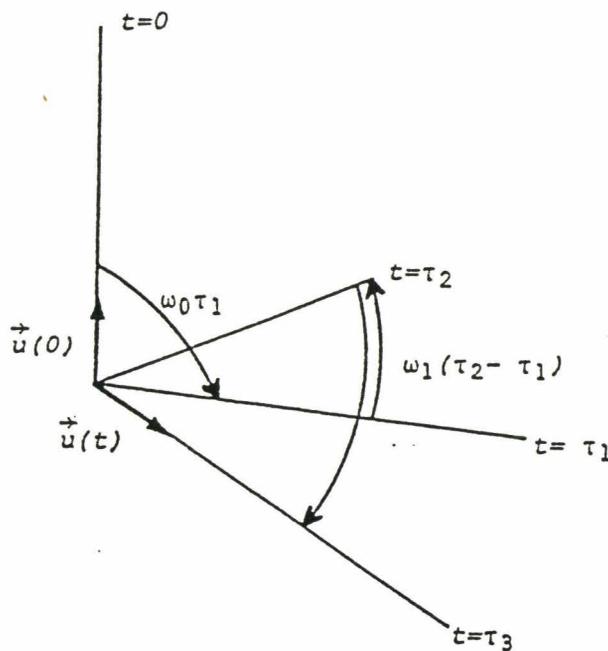


Figure 2 : Les réorientations successives, $t > \tau_2$ et pour un angle de rebond $\alpha = \pi$

Cette description peut être exprimée en perturbant la fonction de corrélation du rotateur libre par une distribution de collisions à l'intérieur d'une cage unidimensionnelle. Cette distribution dépend des caractéristiques translationnelles (6). La fonction de corrélation du rotateur libre s'exprime par :

$$G_{\text{rot}}(t) = \langle \cos \omega t \rangle = \frac{I}{kT} \int_0^{+\infty} \omega \cos(\omega t) \exp\left(-\frac{I\omega^2}{2kT}\right) d\omega \quad [\text{II.1}]$$

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

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \cos \omega t \rangle = 0$$

La fonction de corrélation de l'étape i s'écrit dans le système de coordonnées de la figure 1 :

$$G_i(t) = N \int_0^L \int_{p_i^i}^{p_i^f} \int_0^{2\pi} \omega_0 \cos(\theta_i(t) - \theta(0)) \exp\left(-\frac{\beta p_0^2}{2m}\right) \exp\left(-\frac{\beta I \omega_0^2}{2}\right) d\theta_0 dp_0 d\omega_0 dq_0 \quad [\text{II.2}]$$

où q_0 est la coordonnée de position,

p_0 est la coordonnée de quantité de mouvement,

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

I est le moment d'inertie,

L est la dimension de la cage et

N est le facteur de normalisation.

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

avec q_0 variant de 0 à L , ω_0 de 0 à ∞ , p_0 variant de p_i^i à p_i^f , θ_0 de 0 à 2π

La fonction de corrélation totale sera donnée, en sommant toutes les fonctions de corrélation obtenues après chaque étape i :

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

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

Pour l'étape $i=0$, la fonction de corrélation est donnée par l'expression:

$$G_i(t) = 2\pi N \int_0^L \int_0^{+\infty} \int_{\frac{1}{mq_0}}^{\frac{m(L-q_0)}{L}} \omega_0 \cos(\omega_0 t) \exp\left(-\frac{\beta I \omega_0^2}{2}\right) dp_0 dq_0 d\omega_0$$

Pour l'étape i , en considérant le cas particulier d'un angle de rebond $\alpha=\pi$ (figure 2).

Nous avons:

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

$$\theta_3(t) - \theta(0) = \omega_0 \tau_1 - \omega_1(\tau_2 - \tau_1) + \omega_2(\tau_3 - \tau_2) - \omega_3(t - \tau_3)$$

En suivant ainsi les réorientations successives dans le plan, on généralise par:

$$\theta_i(t) - \theta(0) = \omega_0 \tau_1 - \omega_1(\tau_2 - \tau_1) + \omega_2(\tau_3 - \tau_2) + \dots + (-1)^i \omega_i(t - \tau_i) \quad [\text{II.3}]$$

Les bornes d'intégration en p_0 sont:

$$p_i^s = \frac{m[(i+1)L - q_0]}{t}$$

$$p_i^i = \frac{m[iL - q_0]}{t} \quad [\text{II.4}]$$

les temps d'interaction des i ème et $(i+1)$ ème chocs :

$$\tau_i = \frac{m[iL - q_0]}{p_0}$$

$$\tau_{i+1} = \frac{m[(i+1)L - q_0]}{p_0} \quad [\text{II.5}]$$

Le modèle introduit le coefficient de restitution pour tenir compte du fait que le choc peut être élastique ou inélastique, ce qui implique un phénomène de relaxation différent. Par similitude, aux modèles M et J de GORDON (4), le modèle suppose également deux cas possibles :

-Les chocs pourront être élastiques $\omega_0 = \omega_1 = \dots = \omega_i$, dans ce cas le coefficient de restitution $\epsilon = 1$.

-Les chocs pourront être inélastiques, dans ces cas nous avons:

$$0 < \epsilon < 1 \text{ et } \omega_i = \epsilon^i \omega_0 \quad [\text{II.6}]$$

En combinant les équations précédentes [II.3], [II.4] et [II.5], on obtient:

$$\theta_i(t) - \theta(0) = \left[\frac{A_i(\epsilon)L - B_i(\epsilon)q_0}{p + iL} \right] + C_i(\epsilon)$$

$$\text{avec } C_i(\epsilon) = (-\epsilon)^i \\ B_i(\epsilon) = 1 - (-\epsilon)^i$$

$A_i(\epsilon)$ est donné par les expressions suivantes selon que i soit pair ou impair

$$i \text{ pair } A_i(\epsilon) = (-\epsilon)^{i-1} - i\epsilon^i$$

$$i \text{ impair } A_i(\epsilon) = (-\epsilon)^{i-1} + i\epsilon^i$$

Dans ces conditions la fonction de corrélation s'écrit:

$$G_i(t) = \frac{4\pi Nm}{t^2} \int_0^{+\infty} \left\{ \exp\left(-\frac{\beta I \omega_0^2}{2}\right) \int_0^L \exp\left(-\frac{m\beta(-p+iL)^2}{2t^2}\right) \left(\frac{-p+iL}{B_i(\epsilon)}\right) \right. \\ \left. \left\{ \sin\left(\omega_0 t \left[A_i(\epsilon)L - \frac{B_i(\epsilon)p}{(-p+iL)} + C_i(\epsilon) \right] \right) - \sin\left(\omega_0 t \left[\frac{(A_i(\epsilon) - B_i(\epsilon))L}{(-p+iL)} + C_i(\epsilon) \right] \right) \right\} + \right. \\ \left. \exp\left(-\frac{m\beta(p+iL)^2}{2t^2}\right) \left(\frac{p+iL}{B_i(\epsilon)}\right) \right. \\ \left. \left\{ \sin\left(\omega_0 t \left[\frac{A_i(\epsilon)L}{(p+iL)} + C_i(\epsilon) \right] \right) - \sin\left(\omega_0 t \left[\frac{(A_i(\epsilon) - B_i(\epsilon))L + B_i(\epsilon)p}{(p+iL)} + C_i(\epsilon) \right] \right) \right\} \right\} dp d\omega_0 \quad [\text{II.7}]$$

Pour $\epsilon = 1$ (Choc élastique), le terme B_i s'annule, quel que soit i pair, on reprendra donc les expressions de départ afin d'intégrer ce cas particulier. Dans le cas où i est pair, la fonction de corrélation s'écrit:

$$G_{i\text{ pair}}(t) = \frac{4\pi Nm}{t} \int_0^{+\infty} \omega_0 \exp\left(-\frac{\beta I \omega_0^2}{2}\right) \int_0^L (L-p) \left[\exp\left(-\frac{m\beta(p+iL)^2}{2t^2}\right) \cos\left[\frac{\omega_0 t p}{p+iL}\right] + \exp\left(-\frac{m\beta(-p+iL)^2}{2t^2}\right) \cos\left[\frac{\omega_0 t p}{-p+iL}\right] \right] dp d\omega_0 \quad [\text{II.8}]$$

Dans le cas où i est impair, la fonction de corrélation s'écrit :

$$G_{i\text{ impair}}(t) = \frac{4\pi Nm}{t^2} \int_0^{+\infty} \omega_0 \exp\left(-\frac{\beta I \omega_0^2}{2}\right) \int_0^L (p+iL) \left[\exp\left(-\frac{m\beta(p+iL)^2}{2t^2}\right) \cos\left[\frac{\omega_0 t(L-p)}{p+iL}\right] + \exp\left(-\frac{m\beta(-p+iL)^2}{2t^2}\right) \cos\left[\frac{\omega_0 t(L-p)}{-p+iL}\right] \right] dp d\omega_0 \quad [\text{II.9}]$$

II.3 Elaboration du modèle

II.3.1 Programmation et structure des données

Notre modèle a été élaboré en reprenant le programme développé antérieurement par CARLIER(3) et en y corrigeant les erreurs introduites lors du développement des formules analytiques, et en améliorant les algorithmes utilisés (7)(12). Nous avons réécrit les programmes dans le cas générale, nous avons repris la bibliothèque NAG installées au C.I.T.I.L pour améliorer les résultats et minimiser les erreurs numériques

II.3.2 Temps de vie de la cage

Le modèle introduit la notion de durée de vie de rotateur libre par un coefficient de restitution ϵ , traduisant l'inélasticité des chocs. Les résultats de la simulation (3) ne sont pas satisfaisantes, compte-tenu que, même dans le cas extrême où ϵ est nul, la fonction de corrélation conserve une cohérence exagérée et que la variation de celle ci en fonction de ϵ reste difficilement interprétables. Nous avons introduit la notion de vie de la cage proposé par CARLIER (3).

En effet, la différence structurale entre un liquide et un solide est essentiellement cinétique. Dans un solide les barrières d'énergie potentielle formées par l'interaction atomique ou moléculaire (énergie potentielle due aux forces d'interactions entre les particules) sont largement supérieures à l'énergie cinétique d'une particule due à l'agitation thermique. En conséquence les atomes fluctuent autour d'une position moyenne formant ainsi une sorte de cage. Les mouvements étant très rapides au sein d'un liquide, la cage atomique qui entoure un atome donné est constituée d'un nombre d'atomes égal à celui du solide, mais qui change

constamment et se renouvelle très vite. Des méthodes spectroscopiques (diffusion de neutrons, résonance magnétique nucléaire. . .) permettent de déterminer les temps caractéristiques avec lesquels les atomes d'un liquide, brusquement déplacés de leur position d'équilibre, reviennent vers cette position. Ces temps sont de l'ordre de 10^{-10} s à 10^{-11} s (9). En conséquence, la cage atomique qui entoure un atome donné n'est pas modifiée pendant une durée de l'ordre de 10^{-11} secondes, qui représente son temps de vie. Pendant cette période, la cage peut être considérée comme rigide. Le temps moyen de rotation libre entre deux collisions étant de l'ordre de $0.2 \cdot 10^{-12}$ secondes (1), on peut considérer un mouvement de la molécule soluté se composant d'une alternance d'un mouvement de rotation libre et d'une perturbation de ce mouvement. Cette perturbation est due aux chocs entre la molécule soluté et le mur de la cage formée par les molécules du solvant, cette description peut s'exprimer en perturbant la fonction de corrélation du rotateur libre par une distribution de collisions à l'intérieur de la cage pendant le temps de vie de la cage. Cette notion de durée de vie de la cage nous a permis d'améliorer le comportement des fonctions de corrélations aux temps longs et de rendre compte, de façon très satisfaisante de l'annulation rapide de la fonction de corrélation expérimentale. Il faut signaler que cette notion de temps de vie de la boîte a été utilisée par GALATRY et LITOVITZ pour étudier des modèles de l'état liquide (10)(11).

II.3.3 Influence de l'interaction rotation-vibration

Le profil des bandes d'absorption infrarouge des molécules diatomiques en solution dans les différents solvants peut être interprété en majeure partie par une fluctuation des états orientationnels des molécules de soluté. La plupart des théories de ces profils spectraux décrivent, par souci de simplification, les processus de rotation et de réorientation moléculaire en solution au moyen de la mécanique classique. Elles prévoient ainsi des formes de bandes relativement proches des profils expérimentaux (4)(13). Cependant, alors que les profils calculés sont symétriques, les bandes observées présentent habituellement une dissymétrie marquée. Pour tenir compte de celle-ci, il est introduit dans le modèle une formule proposée par PERROT(14) faisant apparaître une correction semi-quantique. De façon générale la dissymétrie du profil peut s'exprimer par la relation.

$$\frac{I(\omega)}{I(-\omega)} = \exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)$$

où k est constante de BOLTZMANN,

\hbar est la constante de PLANCK

Toutefois cette relation ne tient pas compte d'une éventuelle influence de l'interaction existant entre les mouvements de vibration et de rotation. Nous avons inclus cet effet dans le modèle, en utilisant la relation proposé par PERROT(14):

$$\frac{I(\omega)}{I(-\omega)} = \frac{\left(1 - \frac{F}{2} - \sqrt{\Delta}\right)\sqrt{\Delta'}}{\left(-1 + \frac{F}{2} - \sqrt{\Delta'}\right)\sqrt{\Delta}} \exp\left\{\frac{\hbar\omega}{kT} \left[\frac{2}{F} - \frac{2B_0}{F^2\hbar\omega}(\sqrt{\Delta'} - \sqrt{\Delta}) + \frac{2B_0}{F\hbar\omega}(\sqrt{\Delta'} - \sqrt{\Delta}) \right]\right\} \quad [\text{II.10}]$$

où

$$\Delta = 1 - X + \frac{F^2}{4} - F$$

$$\Delta' = 1 + X + \frac{F^2}{4} - F$$

$$X = \frac{\alpha v \hbar \omega}{B_0^2} \quad F = \frac{\alpha v}{B_0}$$

avec B_0 est la constante rotationnelle dans l'état fondamental, α est la constante d'interaction-vibration et v est le nombre quantique de vibration.

Dans le cas de HCl nous utilisons les constantes d'état gazeux (15):

$$\frac{\alpha}{hc} = 0.3019 \text{ cm}^{-1} \quad \frac{B_0}{hc} = 10.59 \text{ cm}^{-1}$$

II.3.4 Influence des forces centrifuges

Nous avons étudié l'effet de l'introduction d'un potentiel centrifuge sur les spectres simulés. En effet, lorsque la molécule est en rotation, ses atomes sont sujets à des forces centrifuges qui tendent à perturber la géométrie de la molécule. Si on tient compte de cet effet, les valeurs des niveaux d'énergie données par l'expression :

$$\frac{E_j}{hc} = BJ(J+1) \quad \text{avec } J = 0, 1, \dots$$

deviennent

$$\frac{E_j}{hc} = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \quad [\text{II.11}]$$

où D est la constante de distorsion centrifuge. Il en résulte que la constante B diminue avec J et prend la nouvelle valeur : $B - DJ(J+1)$, entraînant une réduction des écarts entre les niveaux d'énergie.

Bibliographie

- (1) W. G. ROTHSCHILD, "Dynamics of Molecular Liquids", Wiley-Interscience Publications, New York (1985)
- (2) N. Evans, W. T. COFFEY et P. GRIGOLINI, "Molecular Dynamics", John Wiley and sons, New York (1982)
- (3) P. CARLIER, Thèse de Doctorat, Lille (1987)
- (4) R. G. GORDON, J. Chem. Phys. **44**, 1830 (1966)
- (5) P. DEBYE, "Polar Molécules", Dover, New York (1928)
- (6) R. NOSSAL, J. Math. Phys. **5**, 193 (1965)
- (7) J. COURTIN, J. VOIRON, "Introduction à l'algorithme et structure de donnée", Laboratoire d'informatique, Grenoble.
- (8) Bibliothèque NAG, Centre Interuniversitaire de Traitement de l'Information, Lille
- (9) E. Esgaig, "Cours de mécanique des milieux continus", Lille
- (10) L. BONAMY, D. ROBERT, L. GALATRY, J. Mol. struct. **1**, 91(1967); **1**, 139 (1967)
- (11) J. BARATOLI, T. A. LITOVITZ, J. Chem. Phys. **56**, 413 (1972)
- (12) F. RODIER, "Distribution et Transformation de Fourier", McGraw Hill, New Delhi (1971)
- (13) S. BRATOS, J. RIOS et Y. GUISSANI, J. Chem. Phys. **52**, 439 (1970)
- (14) M. PERROT, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Bordeaux I (1973)
- (15) G. HERZBERG, "Molecular Spectra and Molecular Structure", Van Nostrand Company Inc (1949)

CHAPITRE III
PARTIE EXPERIMENTALE

III.1 Introduction

Plusieurs travaux ont souligné l'importance de l'utilisation de la pression et de la température comme variables expérimentales pour étudier différents systèmes liquides par spectroscopie infrarouge (1-7) et pour analyser les mouvements moléculaires. En effet la température a été utilisée comme variable dans les études spectroscopiques pendant plusieurs années. Des cellules ont été conçues où le liquide (en particulier une solution) peut être chauffé ou refroidi directement ou par circulation d'un liquide thermostaté, et ceci dans une large gamme de température. Actuellement des cellules de haute performance sont commercialisées. En conséquence on a accumulé une quantité importante de données sur l'effet de la température sur les spectres de différents types de molécules. En général les résultats expérimentaux montrent un changement progressif de la fréquence ou de l'intensité du profil spectral lorsque la température change (4)(8). Ces effets sont interprétés en terme de changement de population des niveaux d'énergie. Il faut souligner que ces interprétations sont assez difficiles, lorsqu'il y a un changement de phase. Les modèles proposés pour interpréter les changements produits par la température ont été confrontés au problème principal de la séparation des effets liés au changement de population (d'ordre cinétique) de ceux liés au changement de volume (potentiel d'interaction). En conséquence la pression devient une variable expérimentale importante pour analyser l'effet du changement de volume, dans ce cas la contribution de l'effet dû aux changements de population résultant des changements de position des niveaux d'énergie sera faible (6).

Cette étude en fonction de la pression va nous permettre aussi d'analyser les résultats obtenus à la lumière des résultats théoriques effectués à partir du modèle d'interaction rotation-translation proposé (9). En effet, le principal intérêt de ce dernier est de permettre la simulation de l'effet de l'accroissement de la pression en laissant la température constante sur les spectres d'absorption infrarouge des solutions diluées de soluté diatomique dans un solvant inerte.

III.2 Montage haute pression pour une étude en spectroscopie infrarouge

Un appareillage a donc été conçu dans le but de générer de très hautes pressions sur un liquide (une solution en particulier) et de pouvoir l'étudier par spectroscopie infrarouge. La cellule

haute pression a été dessinée pour supporter des pressions allant jusqu'à 10 kbar (11). Nous avons fait les études dans une gamme de pression allant jusqu'à 5 kbar, estimée suffisante pour observer des modifications notables dans le spectre de soluté (9)(10). La compressibilité des liquides étant assez faible (tableau 4), de faibles changements de volume seront mis en jeu et l'utilisateur ne sera pas en danger. Par contre, la moindre fuite empêchera l'obtention d'une pression élevée.

III.2.1 Description des éléments du montage

Nous allons décrire les éléments constitutifs essentiels avant d'en donner le schéma d'ensemble retenu.

III.2.1.1 Fenêtres

Une cellule haute pression est essentiellement une enceinte à l'intérieur de laquelle il y a des fenêtres qui permettent le passage du rayon infrarouge. Ces fenêtres déterminent dans une large mesure la partie optique de la cellule haute pression. En effet, ces fenêtres limitent l'étude en fonction de la pression de deux façons :

En premier lieu, l'analyse est limitée par le domaine spectral de transmission des fenêtres.

En deuxième lieu le domaine de pression est déterminé par la solidité des fenêtres.

En conséquence un compromis est imposé: il faut réduire suffisamment la surface non supportée de la fenêtre pour permettre le passage d'un rayon infrarouge avec une énergie suffisante, en tenant compte des pertes d'énergie liées au trajet optique et aux pertes dans la cellule. Nous avons donc choisi d'utiliser une seule fenêtre en Corindon (A.Meller, Providence RI) saphir synthétique. Nous présentons dans le tableau 1 les caractéristiques de cette fenêtre (12). Nous avons calculé l'épaisseur nécessaire pour supporter des pressions allant jusqu'à 10 kbar. L'épaisseur est donnée par l'expression (12) :

$$e = \left[\frac{kPD^2}{E} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{[III.1]}$$

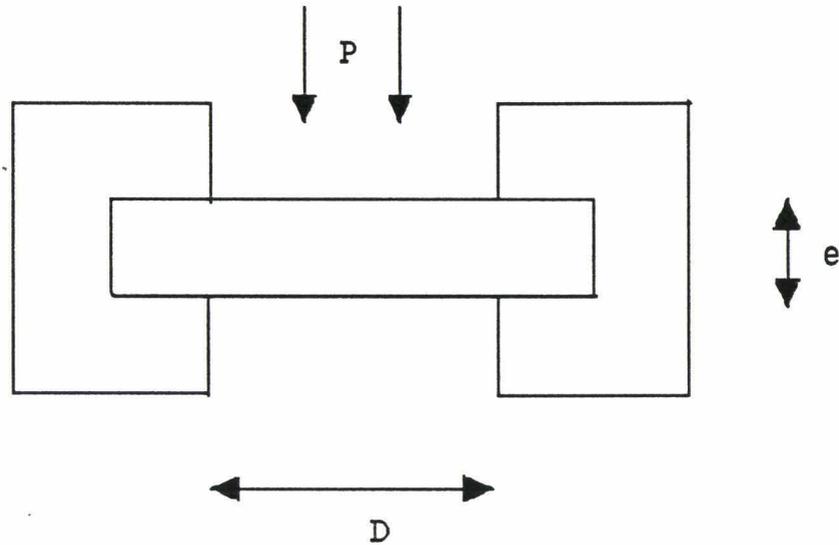
où e est l'épaisseur de la fenêtre,

k est une constante qui incorpore un facteur de sécurité,

D est le diamètre de la surface non supportée et

E est la limite apparente d'élasticité

Sur la figure 3, nous avons reporté les paramètres utilisés dans le calcul de l'épaisseur



L'épaisseur de 8 mm pour un diamètre total de 20 mm est jugée suffisante pour supporter des pressions allant jusqu'à 10 Kbar. Ce matériau limite le domaine spectral utilisable à l'intervalle 1800-4000 cm^{-1} .

III.2.1.2 Etanchéité

Le confinement d'un gaz ou d'un liquide, de par sa nature, n'est pas aisé. Une fuite, même petite, peut avoir de multiples conséquences, tant sur le plan de la disponibilité du matériel que celui du fonctionnement et aussi de la sécurité. L'étanchéité fait appel à de nombreuses notions de physique et de chimie où les propriétés des matériaux tiennent une place importante. De plus, les problèmes à résoudre sont variés et doivent intégrer un nombre important de paramètres difficiles à optimiser simultanément. L'étanchéité aux liaisons pose les problèmes les plus nombreux et les plus difficiles à résoudre. La plupart des solutions proposées pour résoudre des problèmes d'étanchéité se rapportent aux liaisons.

Tableau 1 : Caractéristiques du Saphir

Domaine d'utilisation en cm^{-1}	Indice de réfraction n	% de perte de réflexion de 2 surfaces	Coefficient d'absorption Cm^{-1}	Température de fusion $^{\circ}\text{C}$
1800-4000	1.60	10.4	0.1	2040
Limite apparente d'élasticité (Mpa)	Densité g.cm^{-3}	Solubilité dans l'eau	Application	Expansion thermique 10^{-6} Par $^{\circ}\text{C}$
448	3.98	nul	Haute Pression	5.8

Toutes les mesures sont faites à $5 \mu\text{m}$

III.2.1.2.2 Etanchéité aux liaisons statiques

Pour obtenir l'étanchéité au niveau des liaisons statiques, nous avons utilisé la solution de l'étanchéité avec joint. Une étude des propriétés des joints (élasticité, plasticité, imperméabilité, comptabilité) et des dispositifs de jonction nous a permis de faire notre choix du type de joints et du dispositif de jonction. L'étanchéité entre le piston et le corps de la cellule est assurée par des joints autoserrants alliant le cuivre rouge au Téflon (figure 4). La cellule sera donc d'autant plus étanche que la pression sera importante (principe de BRIDGMAN)(13). Le problème le plus délicat se trouve au niveau du support de la fenêtre. Deux solutions ont été proposées: La première (4) consiste en un usinage parfait de la surface du support suivi d'un collage. Pour bien fixer les fenêtres il faut établir le vide primaire par aspiration. La deuxième solution repose sur le même principe général d'étanchéité cité précédemment, sauf pour le support de la fenêtre. Dans ce cas, l'étanchéité est garantie par un polissage "optique" du support. La planéité des fenêtres utilisées, associée à la pression générée permet le "collage" nécessaire à une bonne étanchéité. Dans cette solution, la cellule ne tient pas le vide et ne pourra pas se remplir par circulation.

Etant donné ces considérations, nous avons choisi une autre solution pour surmonter les problèmes d'étanchéité cités ci-dessus. Premièrement nous avons choisi un autre dispositif du support où l'étanchéité n'est pas garantie par le collage de la fenêtre sur le support mais par un joint torique en viton. Ce dernier présente de nombreux avantages: faible encombrement, effort de serrage très faible, autoétanchéité. En effet, la pression qui s'exerce sur ce type de joint tend à lui donner une forme qui renforce son contact sur les surfaces à étancher. Nous avons choisi le montage en angle avec trois points de contact, dans ce genre de montage il faut respecter les cotes d'usinage, en particulier de la partie oblique (figure 4). Cette solution permettra de pallier tous les problèmes liés au remplissage de la cellule haute pression. Pour pouvoir supporter les contraintes mécaniques lors de la manipulation sous haute pression et pour éviter les problèmes de corrosion liés à la nature des solutions étudiées, nous avons choisi L'INOX431 pour le corps de la cellule (13)(14).

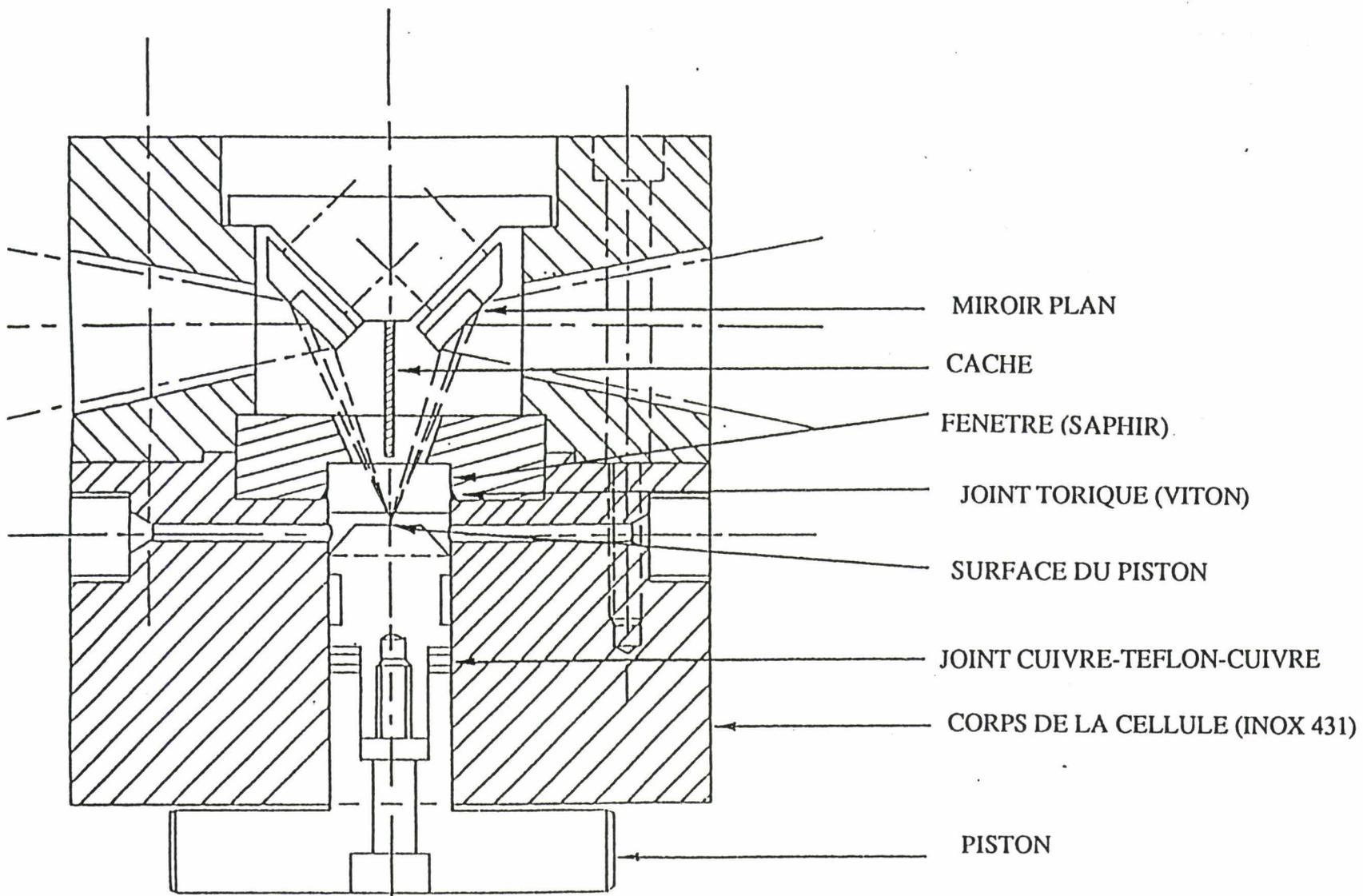


Figure 4 : Schéma d'ensemble de la cellule haute pression

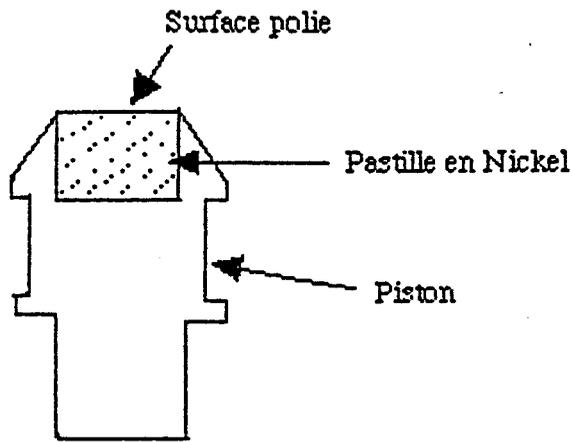


Figure 5 : Piston avec pastille en Nickel

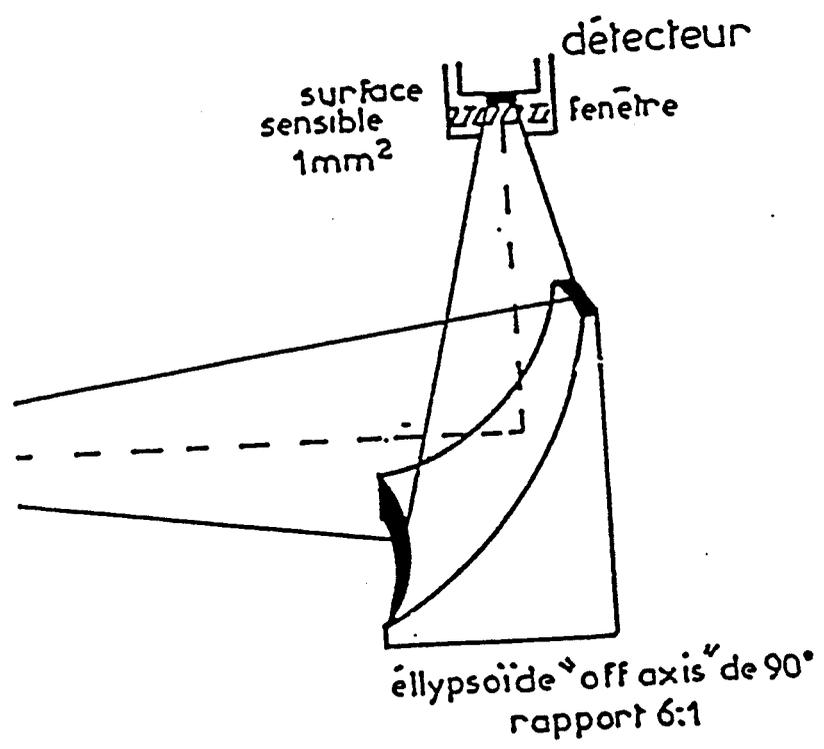


Figure 6 : Optique de détection

III.2.1.3 Montage optique

Le principal problème de l'étude des spectres infrarouges sous hautes pressions est de mener le rayon infrarouge à l'intérieur puis à l'extérieur de la cellule haute pression (HP), en minimisant le plus possible les pertes d'énergie du rayonnement infrarouge liées au parcours optique plus ou moins long. Le montage optique doit donc être compact et performant. Nous avons utilisé un montage de type monofaisceau. Quelques auteurs ont auparavant utilisé un tel type de montage en spectrométrie infrarouge classique (4,15,16). Dans notre étude les alignements seront pilotés par ordinateur. Le rayon infrarouge sortant de l'interféromètre est focalisé par un miroir ellipsoïdal identique à celui utilisé dans le spectromètre, sur la surface du piston, par l'intermédiaire d'un miroir plan. Ce dernier assure l'alignement et l'ajustement du rayon infrarouge à l'entrée de la cellule. Pour augmenter la réflexion à la surface du piston, nous y avons réalisé un dépôt d'or et un polissage "optique". Malheureusement nous avons constaté que, après quelques manipulations, le gaz HCl dissous dans les solvants attaque la surface du piston sur laquelle le rayon infrarouge est réfléchi, pour éviter cela nous avons pris une pastille en Nickel dont nous avons réalisé le polissage "optique" et nous l'avons collé au bout du piston Figure 5. Le deuxième miroir plan permet au rayon réfléchi sur la surface du piston de sortir de la cellule. Le rayon est ensuite focalisé sur la surface photosensible du détecteur par un miroir ellipsoïdal hors axe de 90°, de rapport focal 6:1 (Figure 6). L'image de la source infrarouge doit couvrir la surface photosensible du détecteur afin d'éviter certains effets de bords et certaines variations dues aux vibrations.

III.2.1.4 Détecteur

Nous avons utilisé un détecteur performant pour pallier à la longueur du trajet optique et aux pertes d'énergie dans la cellule. Devant travailler dans la région de 4000 cm^{-1} - 1800 cm^{-1} , le détecteur choisi est un détecteur photovoltaïque à l'antimoniure d'indium (Infrared Associated) dont la courbe de réponse (Figure 7) est maximale vers $5\text{ }\mu\text{m}$ (2000 cm^{-1}). La surface sensible se compose d'un monocristal d'antimoniure d'indium sur lequel une jonction PN est formée par diffusion. Son fonctionnement réclame la température de l'azote liquide. Ses caractéristiques

Figure 7 : Réponse en fréquence du DETECTEUR (Signal-Bruit)

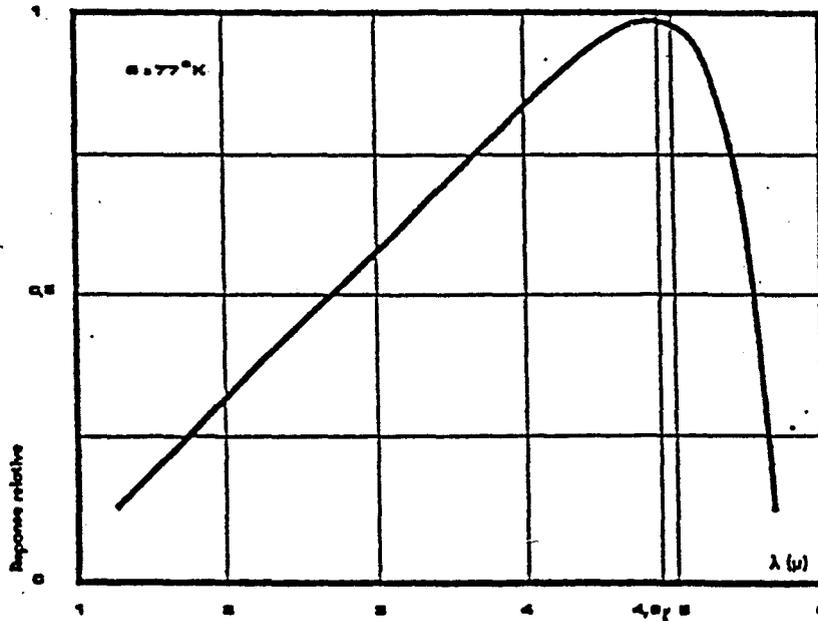
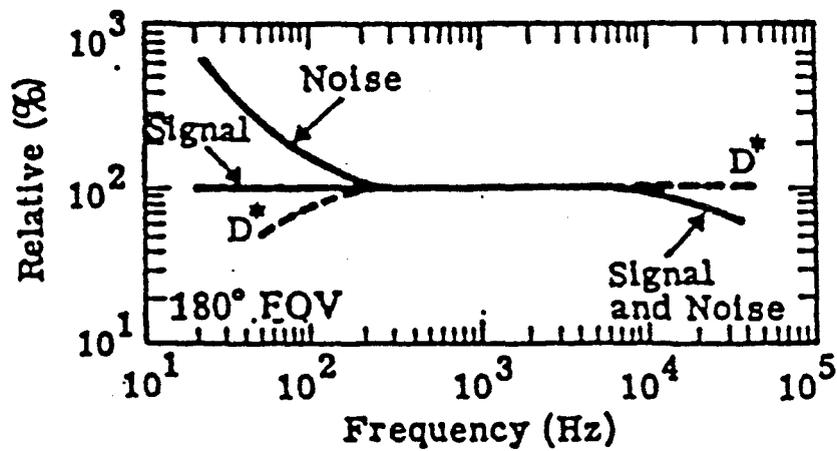


Figure 8 : Réponse spectrale du DETECTEUR InSb (Photovoltaïque)



sont les suivantes : La surface photosensible est de 1 mm^2 , l'angle de vue est standard: $\theta=60^\circ$ et la détectivité donnée en D^* est de l'ordre de $10^{11}(\lambda_{\text{max}}, 1800.1) \text{ cm w}^{-1} \text{ Hz}^{1/2}$ (Figure 8).

Le détecteur est relié à un préamplificateur que nous avons fabriqué au laboratoire. Il est alimenté par une tension -15v, +15v délivrée par le spectromètre.

III.2.1.5 Presse

La pression est développée par l'application d'une force allant jusqu'à 20 tonnes, sur un piston de diamètre 80 mm avec une presse hydraulique manuelle du laboratoire type PW40 (PAUL WEBER masch.-apparatebau) (figure 9). La cellule HP est placée sur le piston de la presse et elle est fixée par la tige mobile.

III.3 Système soluté-solvant

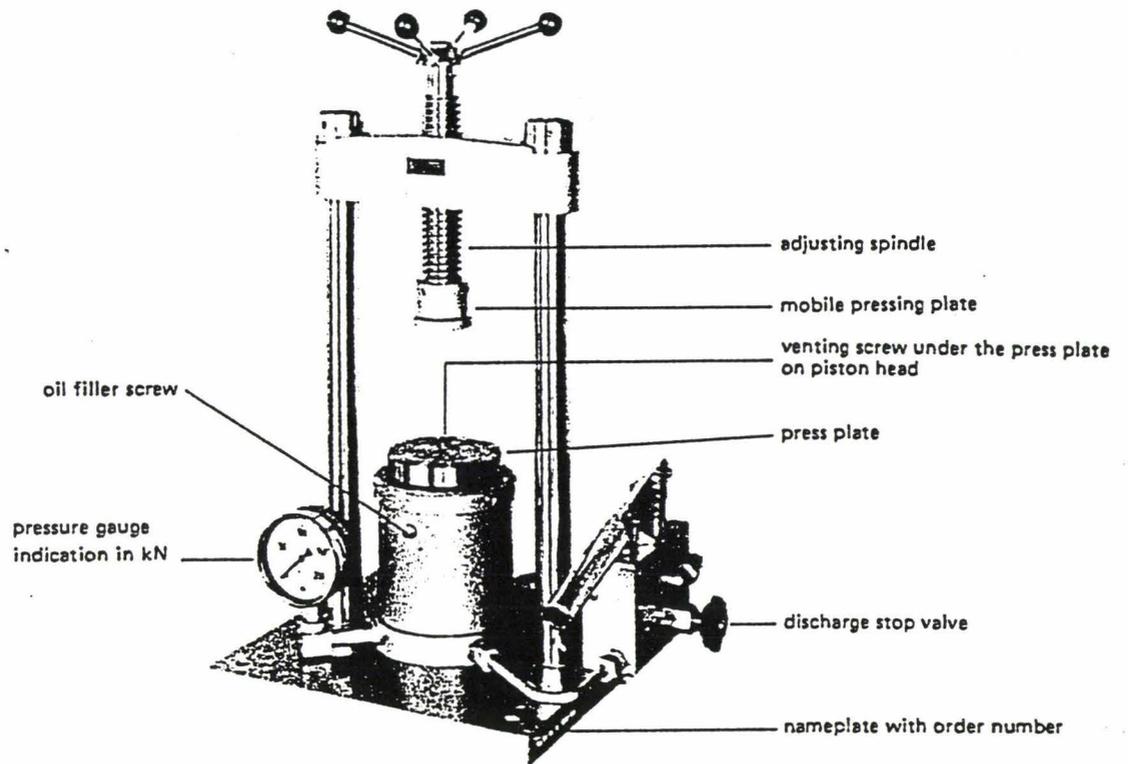
Nous allons présenter et discuter ici l'intérêt du système choisi et l'ensemble des conditions expérimentales que nous adoptons pour obtenir des profils spectraux permettant de tester la théorie que nous avons développée dans le premier chapitre.

III.3.1 Choix du soluté

Notre but essentiel est d'étudier la dynamique moléculaire réorientationnelle en phase liquide à l'aide de la théorie de GORDON résumée précédemment. Cette théorie ne s'applique qu'aux molécules linéaires. Nous allons essayer d'établir les caractéristiques indispensables de cette molécule soluté pour faire des études et des interprétations précises en spectroscopie infrarouge: En premier lieu la molécule soluté doit présenter une transition vibrationnelle intense et unique, donc une dérivée du moment dipolaire suffisamment élevée. De plus, cette bande de transition doit être située dans une région où plusieurs solvants sont transparents; pour envisager une étude dans des solutions diluées. En deuxième lieu la molécule doit avoir un moment d'inertie faible, ce qui permettra de mettre en évidence l'étude des mouvements orientationnels et de prévoir des profils influencés d'une façon plus importante par les fluctuations orientationnelles. En conséquence, nous avons choisi comme soluté, la molécule HCl. Nous présentons dans le tableau 2 les caractéristiques structurales de ce soluté.

III.3.2 Choix du solvant

Le spectre de vibration du soluté est marqué par le facteur environnement, c'est-à-dire par l'interaction soluté-solvant. Les conséquences quantitatives peuvent se résumer en trois points :



Laboratory press, standard model

Technical data:	PW 20
Max. pressing power	200 kN
Max. piston stroke	50 mm
Piston diameter	80 mm
Admitted piston area	50,27 cm ²
Piston return stroke	with spring
Maximum working height	230 mm
Spindle compensation	130 mm
Max. space between columns	220 mm
Height of the press with spindle extended	82 cm
Space requirement	50 x 38 cm
Total weight of press	95 kg
Oil requirement ca.	1 l
Type of oil	ISO VG 22 (22 cSt/40 °C)

Figure 10: Presse de laboratoire Type PW20

Tableau 2 Données sur HCl

soluté	1.10^{-47} kg.m ²	μ Debye	B_e * cm ⁻¹	α_c * cm ⁻¹	B_0 * $B_0 = B_e - \frac{\alpha_e}{2}$ cm ⁻¹	r_c ** Å	M 10 ⁻²⁶ kg
HCl	2,6808	1,070	10,5909	0,3019	10,43995	1,2746	6,06003

* Ref(26)

**Ref(27)

Tableau 4 : Caractéristiques physico-chimiques des solvants.

Solvant	Masse Moléculaire	Indice de réfraction	Densité (gml ⁻¹) à 25 °C	Constante diélectrique à 20°C	Viscosité (Centistokes) à 25°C	Coefficient de compressibilité $\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$ 10 ⁻⁴ Bar ⁻¹
CCl ₄	153.82	1.4631	1.589	2.238	0.57	2.5
Fréon 113	187.38	1.354	1.565	2.41	0.68	--

-La fréquence du mode normal de vibration peut se déplacer vers les hautes ou basses fréquences.

-La largeur à mi-hauteur se modifie.

-L'intensité du profil de la bande peut varier.

Ces interactions soluté-solvant peuvent être reliées à la nature des molécules solutés et des molécules solvants. Le tableau 3 résume les différents cas possibles de l'interaction soluté-solvant suivant la polarité du soluté et du solvant et donne une idée de la solubilité du soluté dans le solvant (17).

Nous nous intéressons au cas d'une solution diluée de soluté polaire dans un solvant non polaire. Comme les interactions étudiées sont de type VAN DER WAALS, il faut éviter tout composé susceptible de former des interactions spécifiques avec le soluté, comme les liaisons hydrogènes par exemple. Le solvant doit être transparent dans la région où le soluté présente une transition vibrationnelle, dans le tableau 4, nous avons rassemblé toutes les données physico-chimiques des différents solvants utilisés.

III.3.3 Origine des produits

Le chlorure d'hydrogène est utilisé directement de la bouteille sans purification supplémentaire (air liquide, 99%, 37 bar). Les solvants ne font l'objet d'aucun traitement particulier (distillation ou autres). Ils sont exigés de qualité spectroscopique (pour CCl₄, FLANDRES CHIMIE ou MERCK, le Fréon113, DUPONT DE NEMOURS).

III.3.4 Préparation des solutions diluées de soluté dans différents solvants

III.3.4.1 Obtention des solutions

Les solutions diluées de soluté dans différents solvants ont été préparées en utilisant le montage de la figure 10. Ces solutions sont préparées sous vide pour éviter la présence d'air dans la cellule.

III.3.4.2 Evaluation de la concentration

PERROT a montré que les spectres évoluent beaucoup en fonction de la concentration par suite de la tendance à l'autoassociation que présente la molécule HCl. Cette autoassociation est d'autant plus forte que le solvant est non perturbateur et que la température est plus basse (18).

Pour s'assurer que les interactions soluté-solvant étudiées ne soient masquées par les interactions soluté-soluté, il faut opérer avec une faible concentration de soluté. Les études de PERROT proposent une concentration inférieure à 0.1 mole/mole, la concentration à saturation n'étant que de 2% mole à mole. D'autres travaux proposent des concentrations de 1% mole à mole (4).

En utilisant la loi des gaz parfaits et les caractéristiques à vide du système, nous avons pu calculer la concentration du soluté dans les différents solvants. En effet le terme de solubilité d'un gaz A dans un liquide B désigne la concentration du corps A en phase liquide lorsque le liquide B est en équilibre thermodynamique avec le gaz A à une température et une pression données. Il est indifférent s'il s'agit d'une pression partielle de A donnée ou d'une pression totale donnée (pression de vapeur saturante du solvant comprise). La concentration molaire à saturation est donnée par :

$$C_A = \frac{N_A}{V_b} = \frac{N_A}{\frac{(N_A + N_B)}{\rho_B}} \quad [\text{III.2}]$$

où N_A est le nombre de mole de solvant, N_B est le nombre de mole de solvant et ρ_B est la densité molaire de solvant.

le coefficient de solubilité δ est donné par l'expression suivante :

$$\delta = \frac{N_A}{m_B P_A}$$

où m_B est la masse du solvant et P_A est la pression partielle du soluté.

Dans le cas de HCl, la solubilité à 20 °c est donnée par (19):

$$0.0157 < \delta < 0.0184$$

Les résultats du calcul sont résumés dans le tableau 5.

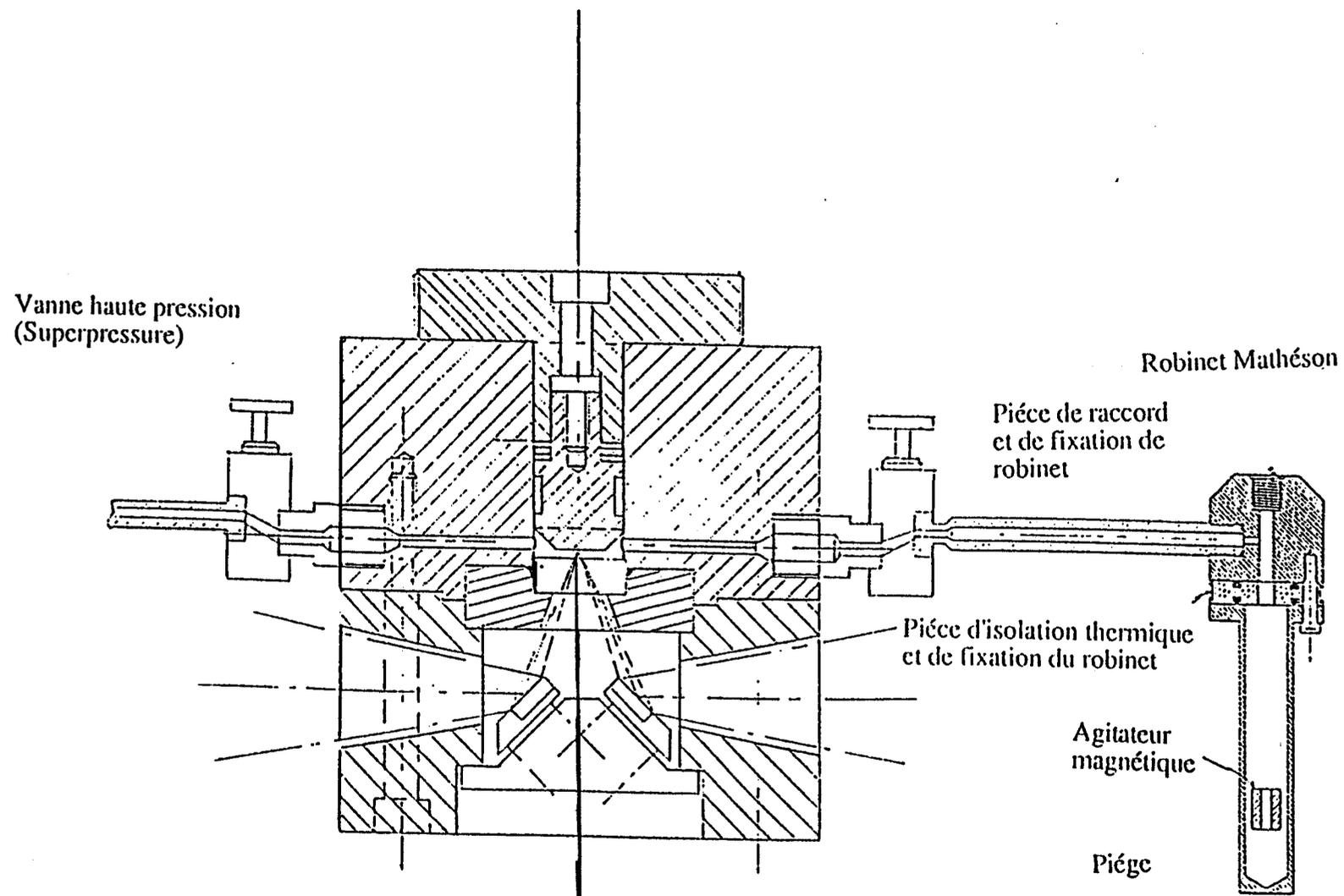


Figure 10 : Montage pour préparer les solutions

Tableau 5 : Concentration de HCl dissous dans les différents solvants

Solvant	Densité g ml ⁻¹ à 25°C	Concentration Molaire à saturation mole.cm ⁻³
CCl ₄	1.589	0,290
Fréon113	1.565	0,032

III.3.4.3 Manoeuvre d'obtention de solution

Suivant la figure 10, le débit de gaz est réglé par un détendeur BLM (AIR LIQUIDE, ALPHAGAZ): appareil à membrane destiné à la régulation de pressions d'utilisation allant de 0.1 à 10 bars. La pression à la sortie du détendeur est fonction de la solubilité du soluté. En effet selon la loi de HENRY, plus la pression de la phase gaz au-dessus du solvant sera importante, plus la solubilité sera élevée. Après avoir tiré sous vide le système, on refroidit la partie inférieure du piège. Le gaz est aspiré vers la zone froide et condensé dans le piège; le dewar est alors retiré, et on laisse dégeler le piège jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. En même temps un agitateur magnétique permet l'homogénéisation de la solution préparée. La solution ainsi préparée est transférée dans la cellule HP.

III.4 Spectromètre

Les spectres infrarouges des molécules HCl dissoutes dans différents solvants ont été enregistrés à l'aide d'un interféromètre de Michelson Bomem. Le Michelson MB122 est un ensemble d'analyse infrarouge à transformée de FOURIER (IRTF) spécialement conçu pour opérer à des longueurs d'ondes comprises entre 5000 et 400 cm⁻¹ avec une grande stabilité et

une bonne sensibilité. La stabilité de la source est réalisée par un circuit électronique de régulation, développé par BOMEM (figure 11). Dans le domaine spectral utilisé, le circuit donne un bruit résiduel de la source deux fois inférieur au bruit de fond du spectromètre (figure 12). La résolution peut aller jusqu'à 1 cm^{-1} . Ces deux facteurs, la stabilité de la source et la résolution, nous permettent de minimiser les erreurs sur les mesures expérimentales, et donc de faire un traitement numérique fiable.

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 et des miroirs avec un revêtement en or. Le réglage optique peut être assisté par 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. Un miroir permet de faire basculer le rayon infrarouge à l'extérieur du spectromètre, de sorte qu'on peut utiliser le rayon infrarouge dans des montages plus complexes qui ne peuvent pas s'insérer dans le compartiment échantillon. Le système informatique contient un micro-ordinateur compatible couplé au spectromètre et des logiciels d'exploitation accessibles par un ensemble de menus déroulants.

III.5 Mise au point des conditions expérimentales et traitement de données

Plusieurs problèmes se posent lorsqu'on veut faire une étude de la dynamique moléculaire par spectroscopie infrarouge en terme de fonction de corrélation et de moments de bande à partir des spectres expérimentaux(4)(8)(9). Nous sommes limités dans notre évaluation par :

- Les erreurs dans le pourcentage de transmittance observée
- Les limites finies d'intégration.

Ces limitations ont une conséquence directe sur la détermination de la fonction de corrélation : au niveau de son domaine temporel et de sa résolution et sur les conditions de séparation des effets des différents types de fluctuation qui affectent le moment dipolaire.

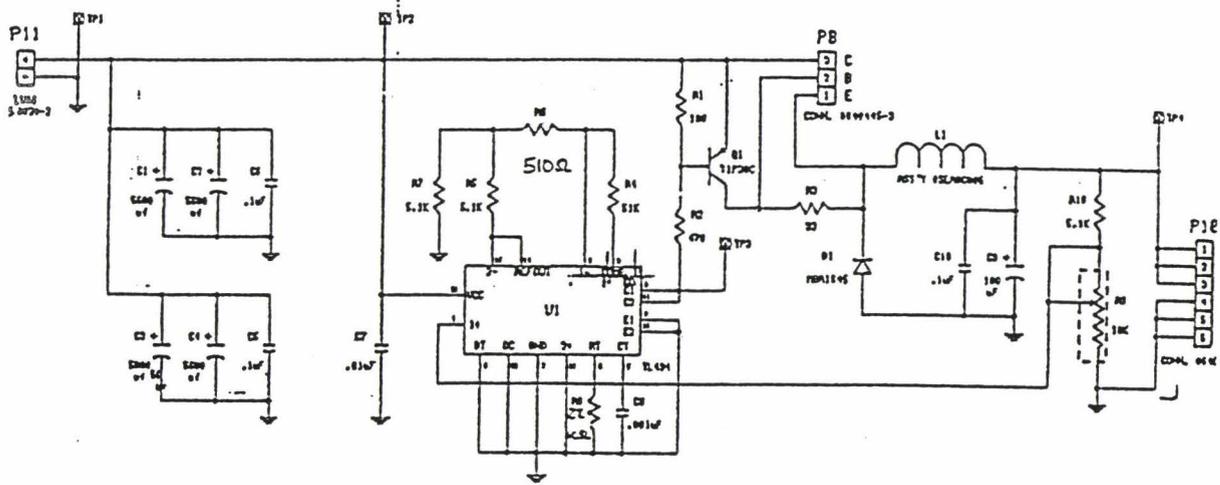


Figure 12 :Circuit de Stabilisation de la source (BOMEM)

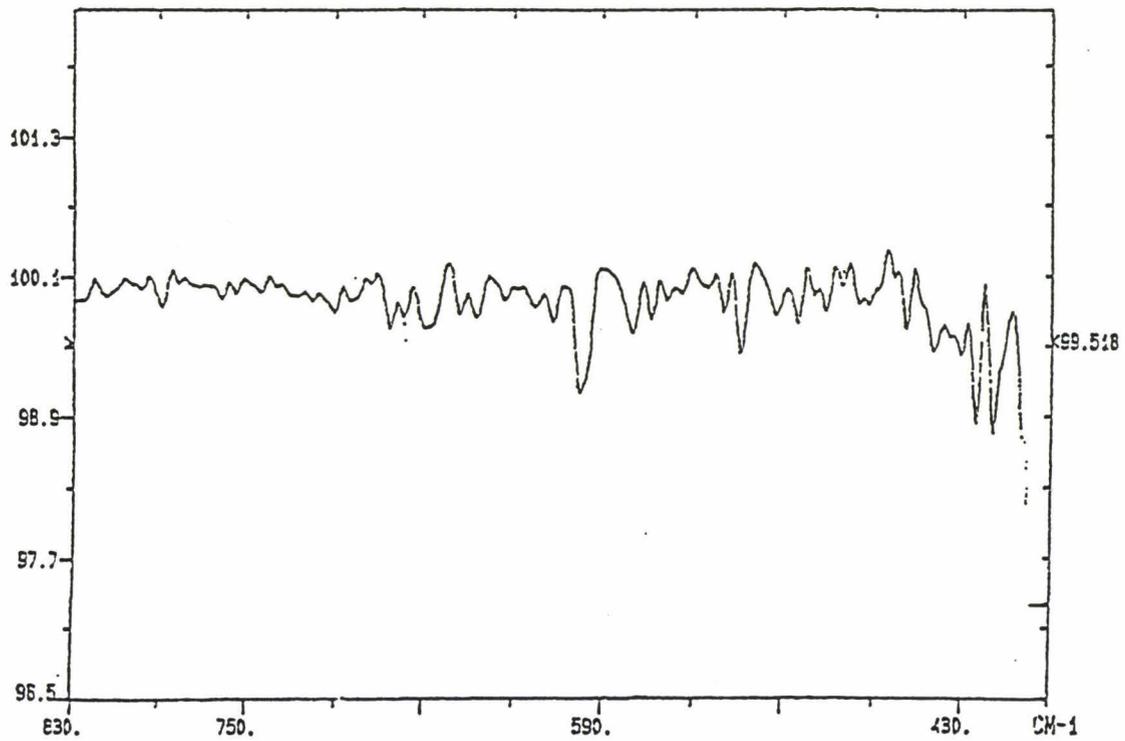


Figure 13 :Transmittance

III.5.1 Effet des erreurs

Une des sources d'erreur dans la mesure des spectres d'absorption est liée au fait que le profil de la bande n'est pas parfaitement connu, en effet il n'est déterminé que dans un intervalle spectral limité $(-a,+a)$, (a en cm^{-1}). Ce profil est aussi déformé par la fonction d'appareil et par la superposition au signal utile d'un bruit de fond qui entraîne une erreur sur la détermination de la ligne de base. La présence du facteur ω^2 dans $M(2)$ accentue les valeurs de $I(\omega)$ dans les ailes, c'est-à-dire là où il est difficile d'avoir une mesure expérimentale correcte. Ces erreurs limitent la connaissance de la fonction de corrélation aux temps courts et aux temps longs. En effet tout se passe comme si nous déterminions

$$I'(\omega) = I(\omega) \cdot a(\omega)$$

$$\text{avec } a(\omega) = \begin{cases} 1 & -a \leq \omega \leq +a \\ 0 & \text{ailleurs} \end{cases}$$

La transformée de FOURIER de $I'(\omega)$ donne :

$$G'(t) = G(t) * A(t)$$

$$\text{avec } A(t) = \frac{2\sin(at)}{t}$$

Qualitativement, on définit une résolution de la fonction de corrélation. Cette résolution est de l'ordre de $(2\pi ca)^{-1}$ s. Si la bande d'absorption s'étale dans l'intervalle $(-300,300 \text{ cm}^{-1})$, cela correspond à une résolution de la fonction de corrélation de 0.05 picosecondes. Aux temps longs la connaissance de la fonction de corrélation est limitée au temps t_{\max} , en effet le profil étant échantillonné de façon discontinue tous les $h \text{ cm}^{-1}$. La comparaison des profils à $I(\bar{\nu}_1)$ et $I(\bar{\nu}_2)$ aux nombres d'ondes $\bar{\nu}_1$ et $\bar{\nu}_2$ n'est valable que si ce pas h est plus grand ou égal à la résolution spectrale R donnée par la longueur de l'interférogramme. Selon une propriété de la transformée de FOURIER (20), on ne peut connaître la fonction de corrélation $G(t)$ à des temps supérieurs à $\frac{\pi}{R}$, c'est-à-dire

$$2 \pi c h < \frac{\pi}{t_{\max}} \quad \text{[III.3]}$$

où h est le pas d'intégration dans le traitement numérique (pris égal à la résolution spectrale) et c est la vitesse de la lumière.

Pour h plus grand ou égal à la résolution spectrale, la fonction de corrélation perd sa signification lorsque t s'approche de t_{\max} .

Par exemple, pour $h=3 \text{ cm}^{-1}$, la fonction de corrélation ne peut être connue à des temps supérieurs à 5 picosecondes. Dans le cas de $h=1 \text{ cm}^{-1}$, elle est définie entre 0 et 16 picosecondes.

Les moments de bandes calculés selon les équations citées dans le premier chapitre vont dépendre de h et tout aussi de la méthode d'intégration employée. Dans le cas d'une intégration

par la méthode du trapèze, la valeur absolue de l'erreur pour une intégrale de la forme $\int_{-a}^{+a} f(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$

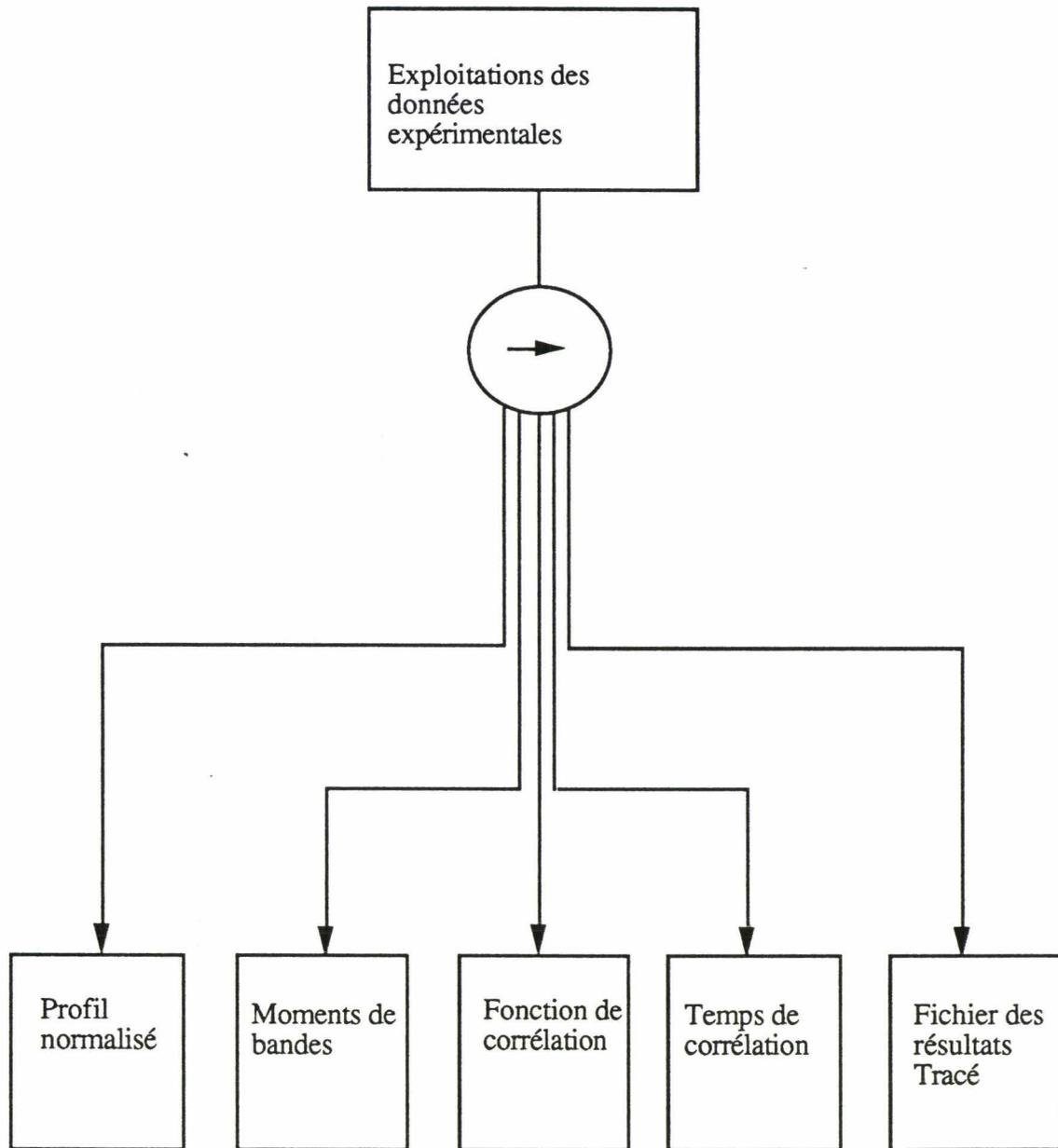
est donnée par(21) :

$$\frac{1}{6} ah^2 |f''(\bar{\nu})|_{\max}$$

Dans une autre étude, l'erreur sur l'obtention de $M(2)$ est liée à la forme caractéristique de la bande : en effet si la bande d'absorption a un caractère Gaussien, c'est-à-dire nous avons une convergence rapide vers les hautes fréquences; ce cas ne présente pas beaucoup de difficultés. Cependant si la nature de la bande est lorentzienne, la plus grande partie de l'information se trouve dans les ailes. Si on a une erreur de 0.001 sur la valeur de l'intensité du profil, la valeur apparente du moment $M(2)$ est inférieure de 15 cm^{-2} comparée à la valeur théorique (22). Pour pallier à ces problèmes, nous avons premièrement optimisé le système expérimental (stabilisation de la source, système optique compact, détecteur performant. . .), grande résolution $R=2 \text{ cm}^{-1}$. Deuxièmement le facteur de troncature a été choisi sur des critères expliqués ultérieurement.

III.5.2 Traitement de données

III.5.2.1 Algorithme général



Cet algorithme représente la structure générale du programme permettant le traitement des données expérimentales. Les différentes procédures ont été effectuées en respectant les théories dynamiques citées auparavant.

III.5.2.2 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. La normalisation se fait en deux étapes :

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

$$A = \int_{-a}^{+a} I(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad \text{avec } \bar{\nu} = \frac{\omega}{2\pi c}$$

où $-a, +a$ 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 spectres par l'aire

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

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 $\bar{\nu}_0, \bar{\nu}_1, \dots, \bar{\nu}_n$ sont les nombres d'ondes correspondant au spectre étudié (24).

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

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

III.6 Les moments de bandes

III.6.1 Les bornes d'intégration

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

$$M(n) = \int_{-a}^{+a} (\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)^n \hat{I}(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$$

où $\bar{\nu}_0$ est le nombre d'onde à l'origine et

$\bar{\nu}$ est le nombre d'onde.

Nous remarquons que l'intégration ne se fera pas dans un domaine de nombre d'onde infini. 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 la valeur de $M(n)$. Nous nous sommes basés, pour minimiser les effets des erreurs de troncature sur les valeurs des moments

et sur la détermination de la fonction de corrélation des études effectués par TURRELL et al

(25). En effet, le profil de bande observé peut être donné par :

$$I(\bar{\nu}) = I^{\circ}(\bar{\nu}) - \delta(\bar{\nu})$$

où

$I^{\circ}(\bar{\nu})$ est l'intensité réelle de la bande

$\delta(\bar{\nu})$ est l'erreur sur la détermination de l'intensité de la bande

Si l'on définit les moments de la fonction, $\delta(\bar{\nu})$, par la relation:

$$D_n = \int_{-a}^{+a} (\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)^n d(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$$

et les erreurs de troncature par :

$$C_n = \int_{-a}^{+a} (\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)^n \hat{I}(\bar{\nu}) d\bar{\nu} - \frac{1}{A} \int_{-a}^{+a} (\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)^n \delta(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$$

Soit A l'aire de la bande mesurée entre -a et +a en cm^{-1}

$$A = \int_{-a}^{+a} I(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = \int_{-a}^{+a} I^{\circ}(\bar{\nu}) d\bar{\nu} - \int_{-a}^{+a} \delta(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$$

Erreur sur la fonction de corrélation:

Si l'on tient compte des erreurs de troncature et d'absorbance, la fonction de corrélation est donnée par :

$$G(t) = \left(1 + \frac{C_0 + D_0}{A}\right) G^{\circ}(t) \exp(-i\Delta\bar{\nu}_0 t) - \frac{1}{A} (C(t) + D(t)) \exp(-i\bar{\nu}_0 t)$$

Erreur sur les moments de bande

Les expressions des moments s'écrivent :

$$M(1) = -\bar{\nu}_0 + \left(1 + \frac{C_0 + D_0}{A}\right) \int_{-a}^{+a} \bar{\nu} \hat{I}^{\circ}(\bar{\nu}) d\bar{\nu} - \frac{D_1}{A}$$

Le nombre d'onde à l'origine est déterminé par la condition $M(1)=2B_1+K\Delta$ et elle est sujette aux erreurs expérimentales telles que définies dans l'expression de $M(1)$. Utilisant cette dernière équation et les définitions de C_n et D_n , on obtient l'erreur sur le nombre d'onde à l'origine :

$$\Delta\bar{\nu}_0 = \frac{C_1 + D_1}{C_0 + D_0}$$

De même, les expressions pour le deuxième moment et le quatrième moment peuvent être réécrites en utilisant les définitions de C_n et D_n . pour le deuxième moment, on obtient :

$$M(2) = \left(1 + \frac{C_0 + D_0}{A_0}\right) \int_{-a}^{+a} (\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)^2 \hat{I}(\bar{\nu}) d\bar{\nu} - \frac{1}{A_0} \int_{-a}^{+a} (\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)^2 d(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$$

Les expressions analogues pour le quatrième moments sont:

$$M(4) = \left(1 + \frac{C_0 + D_0}{A_0}\right) \int_{-a}^{+a} (\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)^4 \hat{I}(\bar{\nu}) d\bar{\nu} - \frac{1}{A_0} \int_{-a}^{+a} (\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)^4 d(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$$

L'étude de la fonction $M(2)$ et $M(4)$ en fonction de la borne d'intégration a à partir des expressions données ci-dessus, montre qu'on peut minimiser les erreurs en choisissant a tel que les valeurs de $M(2)$ et $M(4)$ convergent vers des valeurs telle que la valeur de $\delta(\bar{\nu})$ soit nulle. Nous avons donc fixé les bornes de l'intégrale donnant les valeurs de $M(2)$ et $M(4)$, 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. Le choix de la borne $a = |\bar{\nu}_{\max} - \bar{\nu}_0|$ a été fixé lorsque la pente de la fonction $M(2)=f(a)$ est proche de zéro, ce qui correspond à $\delta(\bar{\nu})=0$.

Les pourcentages d'erreurs sur les moments expérimentaux sont de 5.5 % sur la valeur de $M(2)$ et de 23 % sur la valeur de $M(4)$. Ce calcul de pourcentages d'erreurs est basé sur une estimation arbitraire de 0.5 % de la transmission. Pour le cas des expériences enregistrées dans le cadre de notre travail, l'erreur serait nettement inférieure aux valeurs rapportées ci-dessus.

Fréquence à l'origine

Ce paramètre a a été calculé à partir de l'expression :

$$M(1) = \int_{-\infty}^{+\infty} (\bar{\nu} - \bar{\nu}_0) I(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = \frac{\hbar}{I} = 2B_1 + KD$$

$$\bar{\nu}_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{\nu} I(\bar{\nu}) d\bar{\nu} - (2B_1 + KD)$$

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

avec

$$K = \frac{kT}{hc}$$

$$\Delta = \frac{(B_1 - B_0)}{B_0}$$

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 nombre d'ondes.

III.6.3 Moments d'ordre 2 et 4

Après avoir déterminé les bornes d'intégration et la valeur de $\bar{\nu}_0$, nous pouvons calculer les valeurs du deuxième moment et du quatrième moment par une simple sommation sur toutes les fréquences du domaine choisi. Ensuite nous calculons le couple en utilisant le moment d'ordre deux et celles du moment d'ordre 4 expérimentales.

III.7 Fonction de corrélation

Nous nous intéressons à la partie réelle de la fonction de corrélation donnée par l'expression :

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

L'algorithme que nous avons utilisé pour le calcul de la fonction de corrélation est basé sur le calcul de l'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 le temps.

Tous les programmes utilisés sont donnés en annexe.

Bibliographie

- (1) D. J. GARDINER, Roy. Soc. Chem. London (1982)
- (2) J. JONAS, J. Am. Chem. Soc. **106**, 1774 (1984)
- (3) D. RICHON, Thèse de Ph.D, Université Mc Gill, Montréal (1977)
- (4) E. C. MUSHAYAKARARA, Thèse de Ph.D, Université Laval, Québec (1980)
- (5) M. BUBACK, J. SCHWEER, et H. TUPS, Proceeding of the Xth AIRPT, International High Pressure Conference, Amsterdam, 8-11 Juillet (1985)
- (6) W. F. SHERMAN and G. R. WILKINSON, Advances in Infrared and Raman Spectroscopy, Vol 6, R. J. H. CLARK and R. E. HESTER (eds), Heyden, London (1980).
- (7) H. KLEM, Proceeding of the NATO Advanced Study, 24 Sept-8 Oct, (1977), D. REIDEL Publishing Company, Holland.
- (8) M. ARROUME, Thèse de Doctorat, Lille (1991)
- (9) P. CARLIER, Thèse de Doctorat, Lille (1987)
- (10) J. J. MARTIN LAZARRE, G. DALEAU, J. DEVAURE, J. GAMS. **250** (1971)
- (11) A. IDRISSE, M. ARROUME, G. TURRELL, Proceeding of the 8th international Conference on Fourier Transform Spectroscopy, 1-6 sept, Lübeck-Travemünde (1991)
- (12) Brochure SPECAC ANALYTICAL INC (US).
- (13) N. S. ISAACS, "Liquid Phase High Pressure Chemistry", John Wiley & Sons, New York (1980)
- (14) E. F. SKELTON, A. W. WEBB, "High Pressure Research", Encyclopaedia of Physical Science and Technology, Vol 11
- (15) J. J. MARTIN, R. CAVAGNT, G. DALEAU, J. DEVAURE, J. Analysis, **36**, 332 (1974).
- (16) S. DOSSAU, M. BOUQUET, Rev. Phys. Appl. **20**, 801 (1985)
- (17) C. REICHART, "Solvents and Solvents Effects in Organic Chemistry", VCH publishers, Weinheim (1988)
- (18) M. PERROT, Thèse de Doctorat d'Etat, Bordeaux I (1973)
- (19) W. GERRARD, "Solubility of Gases and Liquids", Ins polytechniques, Toulouse

- (20) F. RODIER, "Distribution et Transformée de Fourier", McGraw-Hill, Paris (1985)
- (21) I. S. GRADSHTEYN, I. M. RYZHIK, "Tables of Integrals, Series and Products", Academic Press, New York (1965)
- (23) R. B. WRIGHT, M. SCHWARTZ and C. H. WANG, J. Chem. Phys. **58**, 5125, (1973)
- (24) M. MINOUX, "Programmation Mathématique", Tome 1, Dunod (1983)
- (25) G. TURRELL, M. AUBIN et E. C. MUSHAYAKARARA, J. Mol. Liq. **27**, 37-57 (1983)
- (26) G. HERZBERG, "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", Van Nostrand Company, Inc (1949)
- (27) P. W. ATKINS, "Physical Chemistry", Oxford University Press (1987)

CHAPITRE IV
RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1 INTRODUCTION

Dans cette partie, nous présentons l'ensemble de nos résultats pour la molécule HCl en solution dans différents solvants et aux diverses pressions utilisées. Nous analyserons ces résultats à la lumière des données théoriques précédemment rappelées.

IV.2 Description des spectres

IV.2.1 Généralités

La molécule HCl possède un mode fondamental de vibration ν_{01} dans la région spectrale 2600 cm^{-1} - 3200 cm^{-1} et deux harmoniques ν_{02} et ν_{03} respectivement entre 5300 cm^{-1} - 5900 cm^{-1} et 8200 cm^{-1} - 8500 cm^{-1} . Dans nos travaux, nous nous sommes intéressés à l'étude de la bande fondamentale située dans le domaine où plusieurs solvants sont transparents; ce choix est lié aussi aux contraintes techniques (détecteur, fenêtre,.....).

Les figures 13, 14 montrent les spectres d'absorption infrarouge du chlorure d'hydrogène dans le Fréon113 (1,1,2-trichloro-1,2,2trifluoroethane) ($\text{CCl}_2\text{F}-\text{CF}_2\text{Cl}$) et dans le tétrachlorure de carbone (CCl_4). Les spectres d'absorption infrarouge de HCl présentent, dans tous les cas, des bandes montrant trois maximums bien définis. On remarque que les profils de bande ressemblent à l'enveloppe d'une bande de rotation -vibration d'une molécule diatomique à l'état gazeux (figure 15) (avec disparition de la structure fine) et dont la branche Q serait activée. Par analogie avec le profil de bande d'une molécule diatomique à l'état gazeux, nous empruntons le terme de "branche Q" pour décrire l'absorption centrale de HCl en solution et les termes branches P et R pour décrire les ailes (1).

Dans une première partie, nous allons étudier les diverses caractéristiques spectrales, en vue d'observer leur évolution en fonction de la pression et de la nature du solvant. Nous allons donc nous intéresser :

- au déplacement de la fréquence du mode fondamental ν_{01}
- à la variation de la hauteur relative du pic central (branche Q)
- à la largeur à mi-hauteur de la branche Q

Dans une deuxième partie, une étude plus rigoureuse des profils est obtenue à l'aide de la théorie de GORDON (2), qui permet d'interpréter les spectres en termes de dynamique moléculaire de l'état liquide. Nous nous intéressons surtout aux moments de bande, à la partie

réelle de la fonction de corrélation et aux temps de corrélation. Dans une troisième partie nous interprétons ces résultats.

IV.3 Caractéristiques spectrales

IV.3.1 Profil de la bande

-Effet du solvant

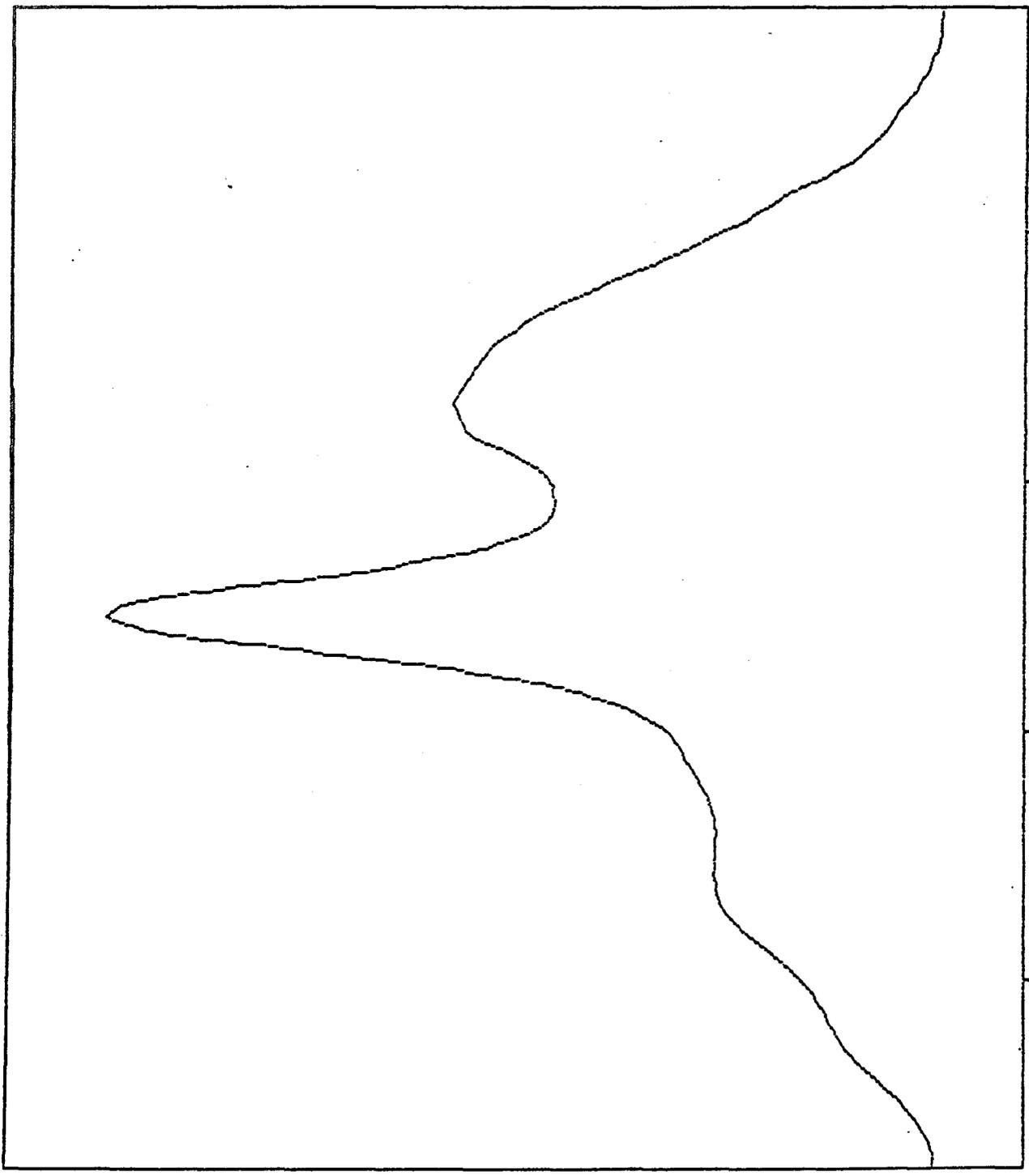
Pour analyser l'effet du solvant sur le profil de la bande, nous avons superposé les spectres de HCl gaz et de HCl dissous dans différents solvants (figure 16). Nous constatons un déplacement de la branche Q et de l'ensemble du spectre vers les basses fréquences. Ce déplacement est d'autant plus important que le solvant est plus perturbateur. Ces résultats, en accord avec les travaux de PERROT (3), RICHON (4) et TURRELL (5) montrent que le profil de bande est sensible à la nature du solvant. Nos résultats montrent aussi que la hauteur de la branche Q est plus importante pour les solvants plus perturbateurs alors que la hauteur des ailes appelées branches P et R diminue (tableau 6).

--Discussion

Par suite du déplacement de l'ensemble du spectre de HCl dissous en fonction du solvant, il faut rejeter l'hypothèse limite de deux types de molécules, les unes tournant librement et les autres vibrant seulement (6). On peut donc envisager que le profil spectral, constitué de la branche centrale et des ailes, provient d'un même type de molécules dont les mouvements sont perturbés par la présence des molécules du solvant.

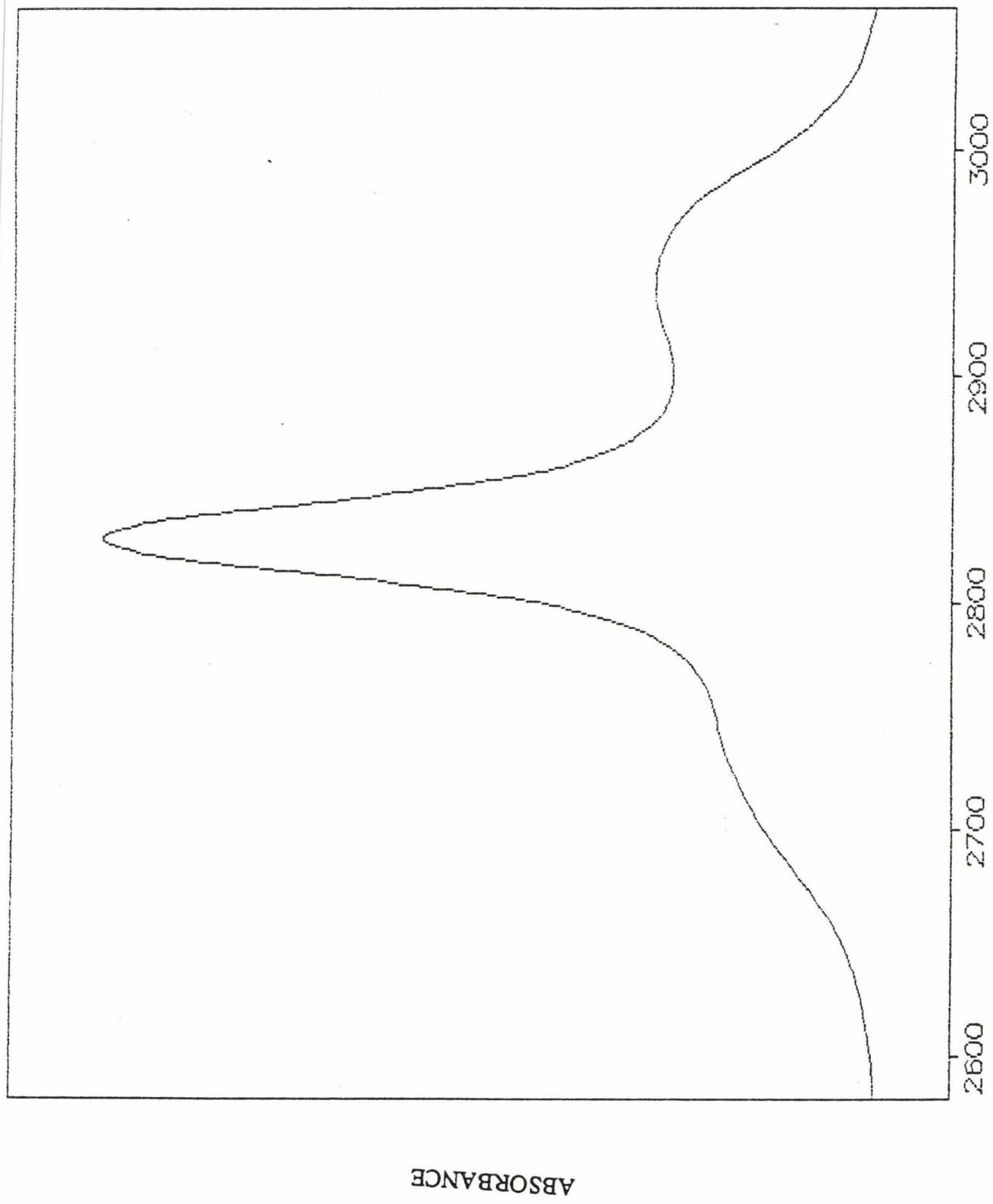
Par analogie avec les études faites sur DCI dans les alcanes (3) et les études de PERROT (4), ces résultats peuvent être interprétés en considérant l'existence d'une barrière à la rotation du soluté, due à l'intensification de l'interaction soluté-solvant. GALATRY et BONAMY (7-8), en considérant un modèle cellulaire d'interaction soluté-solvant dans lequel le centre d'interaction ne coïncide pas avec le centre de masse, ont fait apparaître un potentiel d'interaction dépendant de l'orientation du soluté; ils ont montré l'existence d'une barrière perturbant l'ensemble du spectre.

ABSORBANCE



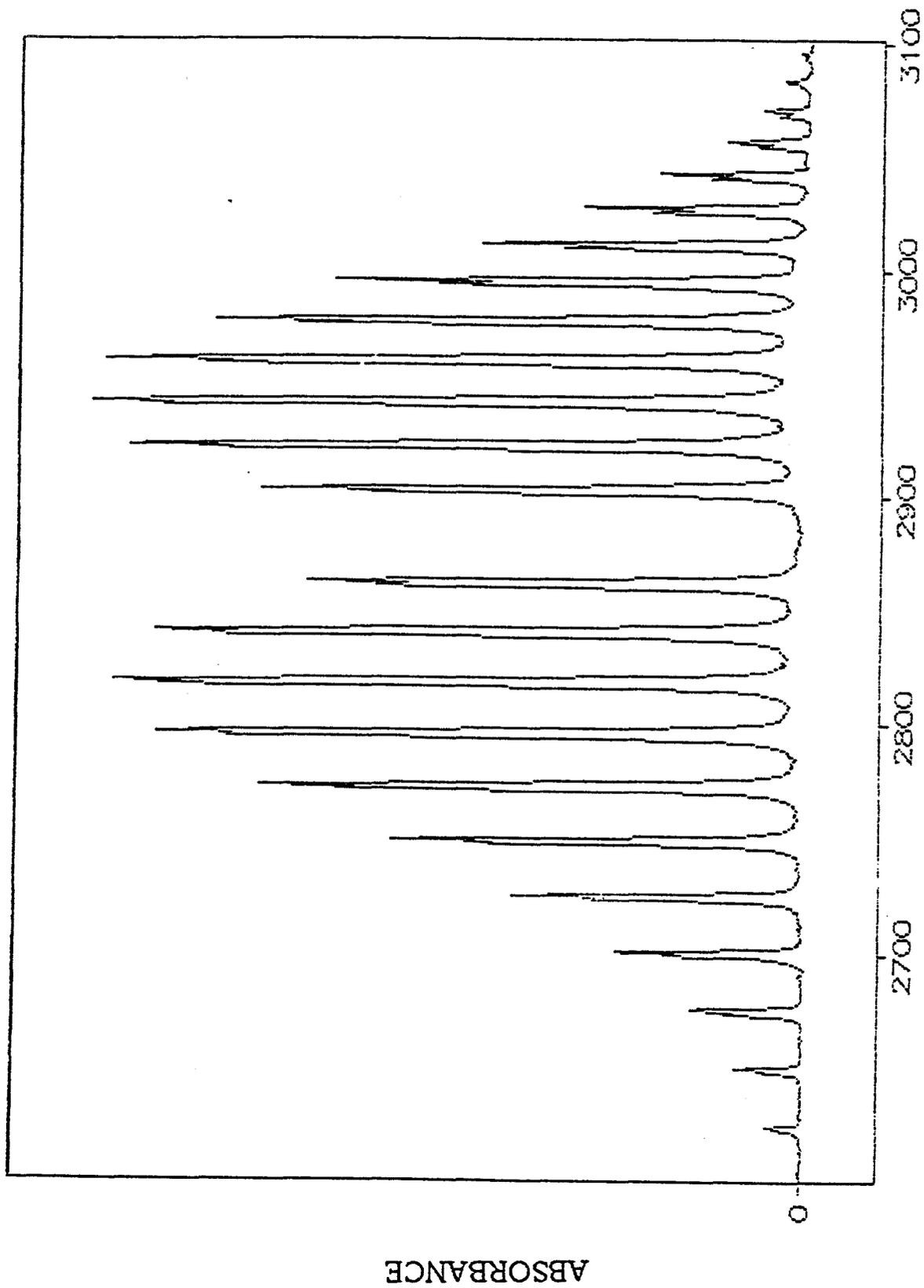
2700 2800 2900 3000
NOMBRE D'ONDE (cm⁻¹)

FIGURE 13 : HCl DISSOUS DANS LE FREON113



NOMBRE D'ONDE (cm⁻¹)

FIGURE 14 : HCl DISSOUS DANS LE CCl₄



NOMBRE D'ONDE (cm⁻¹)

FIGURE 15 : HCl GAZ

Il faut signaler que par suite de l'interaction avec l'environnement, la modification de la distance interatomique de HCl peut entraîner une légère variation de la constante rotationnelle B. L'interaction rotation-translation ne doit pas être négligeable, car il existe un mouvement translationnel de la molécule de HCl vis-à-vis des molécules du solvant qui l'entourent, la distance soluté-solvant étant devenue finie(19).

-Effet de la pression

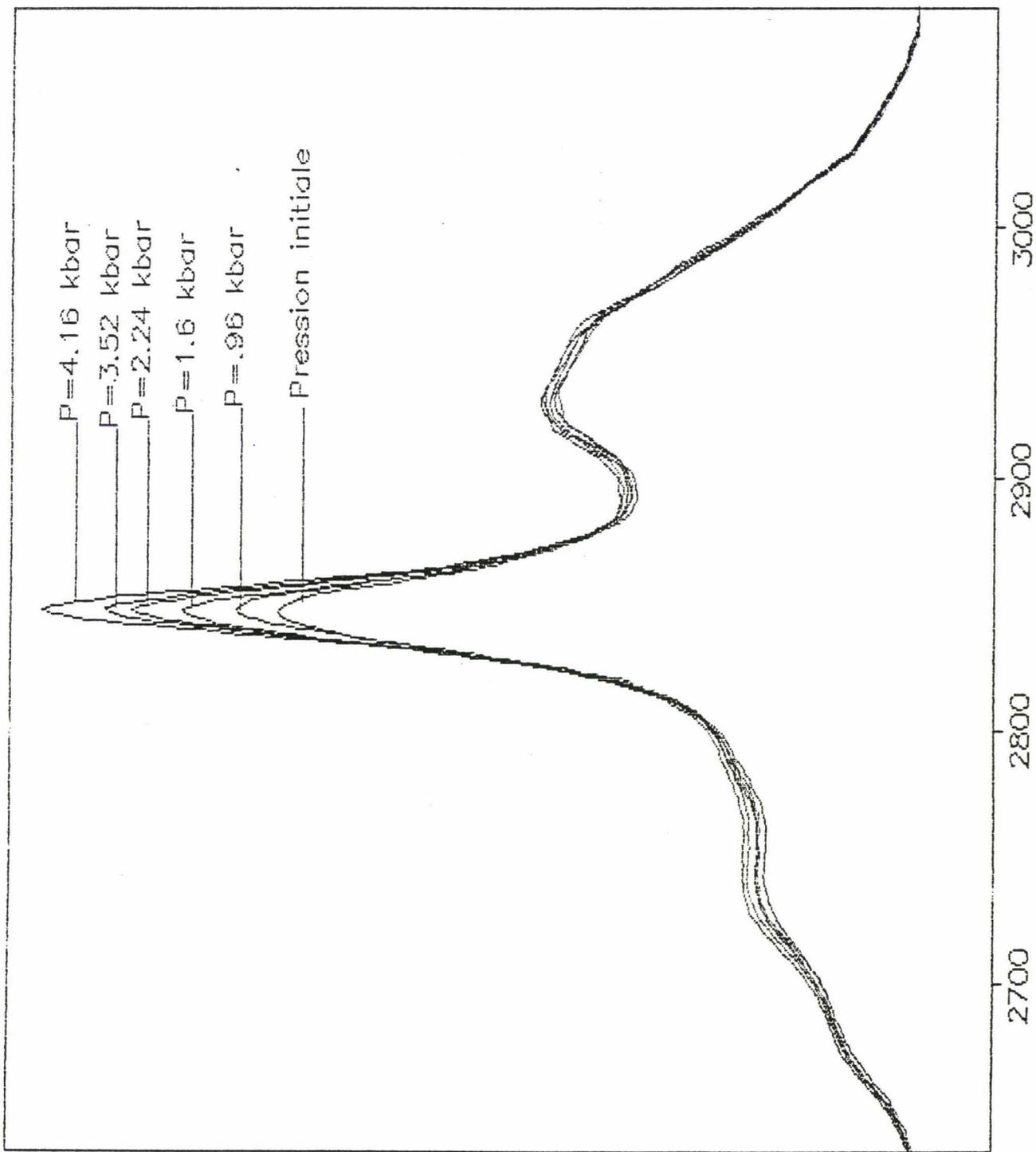
Les figures 17, 18 représentent l'évolution en fonction de la pression du spectre d'absorption infrarouge de HCl dissous respectivement dans le fréon113 et dans le CCl₄. Ces spectres montrent que les profils spectraux sont très sensibles à la variation de la pression. La hauteur du pic central (branche Q) augmente lorsque la pression augmente. Pour suivre cette évolution nous avons porté sur les figures 19, 20 la hauteur de la branche Q en fonction de la pression. Les figures 21, 22 montrent la variation du rapport des hauteurs de la branche Q sur celles de R en fonction de la pression. Pour une même pression et dans le cas du système HCl/CCl₄, la valeur du rapport Q/R est plus grande que celle dans le cas du système HCl/Fréon113. Nous concluons que l'interaction entre le HCl et le tétrachlorure de carbone est plus forte que celle entre le HCl et le fréon113. Nous constatons aussi un accroissement monotone de la valeur de rapport avec l'accroissement de la pression ce qui est indicatif de l'augmentation correspondante du potentiel d'interaction soluté-solvant. Ce résultat nous permet d'utiliser ce paramètre comme une mesure directe de la perturbation due au solvant. L'augmentation de la hauteur de la branche Q avec la pression indique que le développement de la partie centrale liée essentiellement à l'effet du solvant est très sensible à la variation de la pression. Cette augmentation de la hauteur de la branche Q peut être une mesure de la perturbation croissante du solvant avec l'augmentation de la pression.

III.3.2 Largeur de la bande

-Effet du solvant

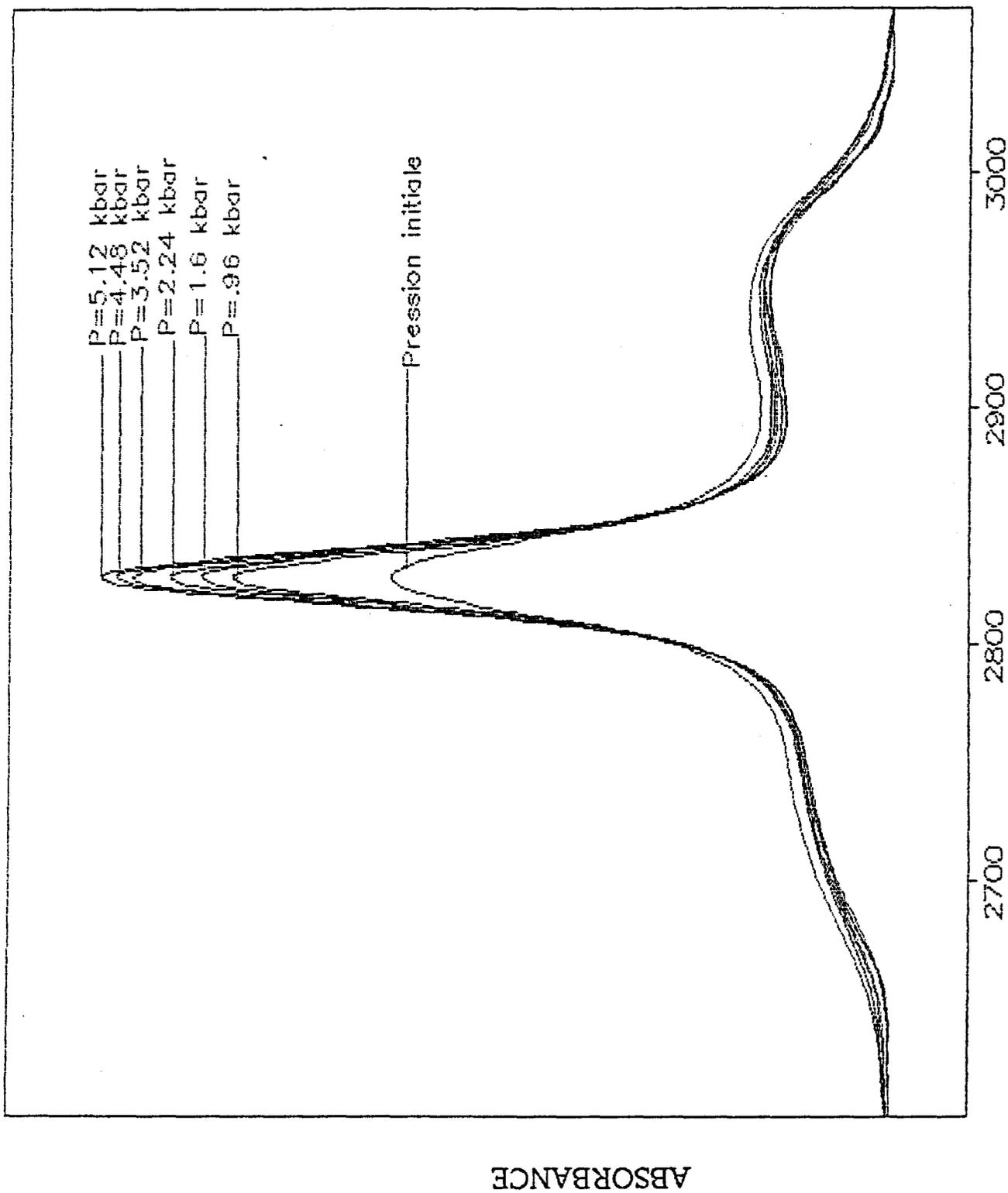
Nous avons étudié le comportement de la largeur à mi-hauteur de la bande fondamentale de HCl dissous dans les différents solvants. PERROT(9) a montré que la dissymétrie du spectre semble d'autant plus marquée que le solvant est plus perturbateur, ce qui entraîne

ABSORBANCE



NOMBRE D'ONDE (cm⁻¹)

FIGURE 17 HCl DISSOUS DANS LE FREON113



NOMBRE D'ONDE (cm⁻¹)

FIGURE 18 : HCl DISSOUS DANS LE CCl₄

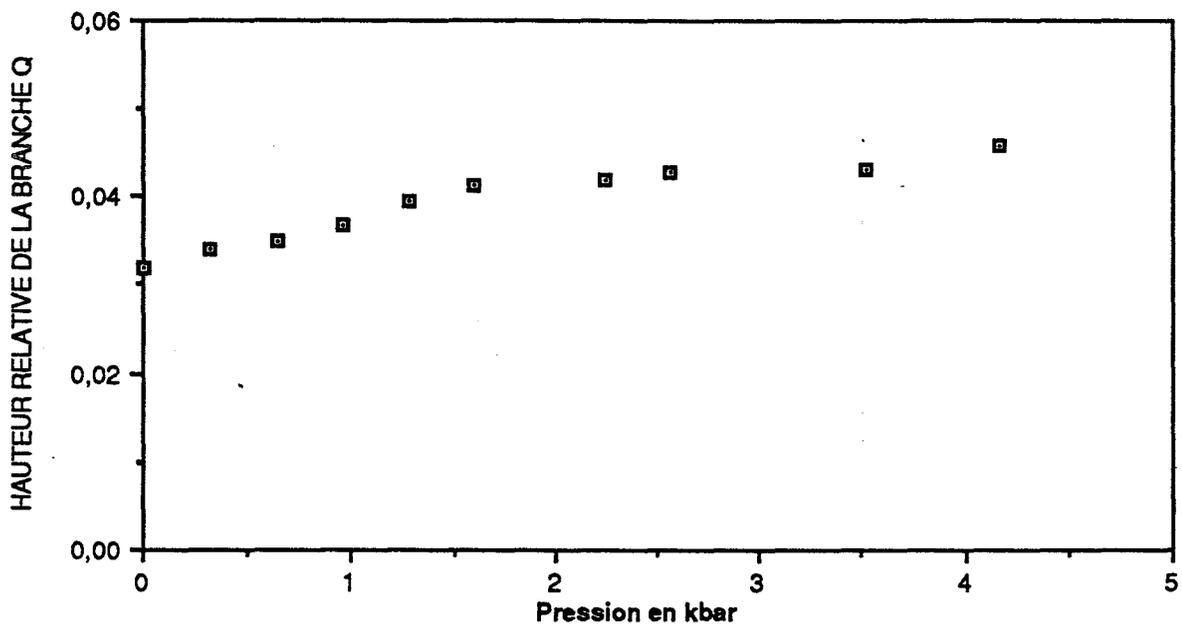


FIGURE 19 : HCl DISSOUS DANS LE FREON113

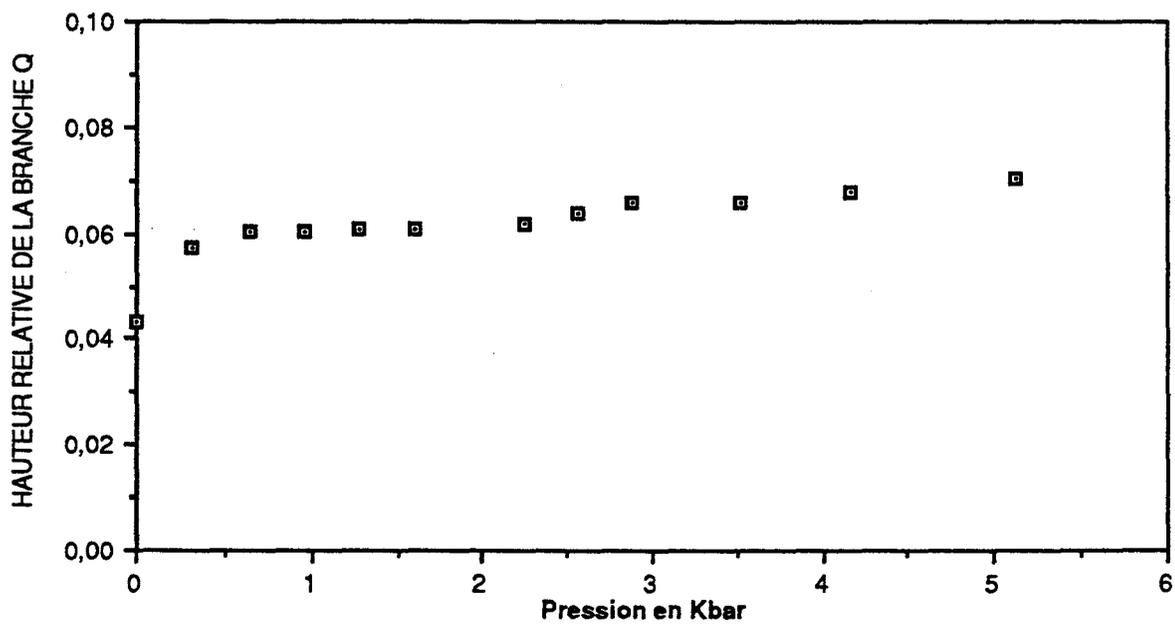


FIGURE 20 : HCl DISSOUS DANS LE CCl₄

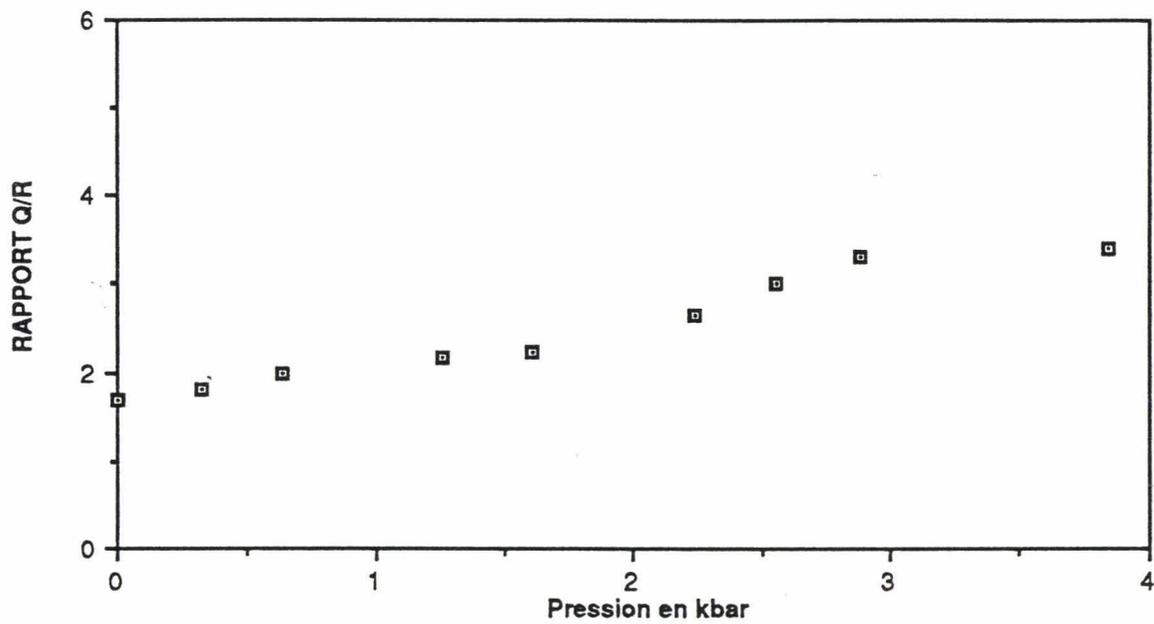


FIGURE 21 : HCl DISSOUS DANS LE FREON113

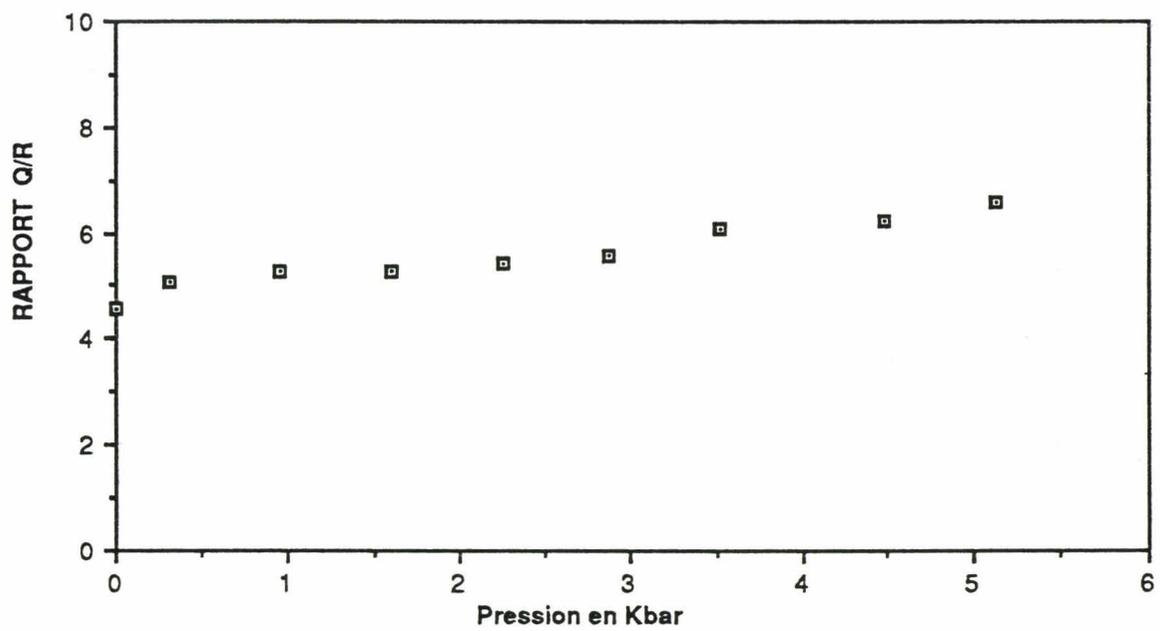


FIGURE 22 : HCl DISSOUS DANS LE CCl4

aussi une variation de la largeur de la bande. PERCHARD et coll (10) ont montré aussi que la largeur de la bande dépend principalement de la nature du solvant. Nous pouvons classer les solvants en deux groupes suivant leur action sur la largeur de la bande:

- Les solvants non polaires pour lesquels la largeur à mi-hauteur de la bande du soluté est d'autant plus grande que le solvant est inerte. Les travaux cités précédemment supposent que pour cette catégorie, la largeur de la bande est due principalement à la diffusion rotationnelle. La présence d'une structure fine de rotation dans le spectre infrarouge lointain de HCl dissous dans l'hexafluorure de soufre (11)(9) confirme cette supposition .

- Les solvants polaires où la largeur de la bande du soluté est essentiellement liée à l'effet vibrationnel, qui est dû principalement aux interactions dipole-dipole induites. La contribution vibrationnelle a été justifiée par les spectres RAMAN de HCl dissous dans ces différents solvants (9): en effet, la largeur de la bande Raman isotrope n'est pas négligeable et provient surtout des fluctuations de la phase vibrationnelle. Cette largeur augmente lorsque les solvants deviennent plus perturbateurs. D'autres travaux (9) (10) (11) confirment que la diffusion rotationnelle semble être le processus prépondérant dans l'élargissement de la bande pour les solvants moins perturbateurs. Dans le tableau 7, nous avons rassemblé les valeurs expérimentales des largeurs à mi-hauteur de HCl dissous dans différents solvants. Nos résultats confirment que la largeur à mi-hauteur de la bande fondamentale de HCl est d'autant plus grande que le solvant est plus inerte, ce qui nous permet de supposer que la largeur de la bande est due principalement aux mouvements de réorientation de la molécule soluté.

-Effet de la pression

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la largeur à mi-hauteur de la bande fondamentale de HCl en fonction de la pression. Les valeurs de ce paramètre sont rassemblées dans le tableau 8.

Nous avons porté sur les figures 23, 24 la variation de ce paramètre en fonction de la pression. Ces graphiques montrent que la largeur à mi-hauteur de la bande diminue en premier temps très rapidement, puis se stabilise à une valeur bien déterminée.

Tableau 7 : Effet du solvant sur la largeur à mi-hauteur

Système étudié	$\Delta\omega_{1/2}$ en cm^{-1}
HCl/Fréon113	57,9
HCl/ CCl_4	50

Tableau 8 : Effet de la pression sur la largeur à mi-hauteur

Pression en kbar	$\Delta\omega_{1/2}$ HCl/Fréon113 en cm^{-1}	$\Delta\omega_{1/2}$ HCl/ CCl_4 en cm^{-1}
Pression initiale	57,9	50
0,32	52,1	36,7
0,96	50	36,7
1,6	44,3	36,7
2,24	44,3	36,7
2,56	44,3	36,7
3,52	44,3	36,7
4,16	44,3	36,7
4,48	----	36,7
5,12	-----	36,7

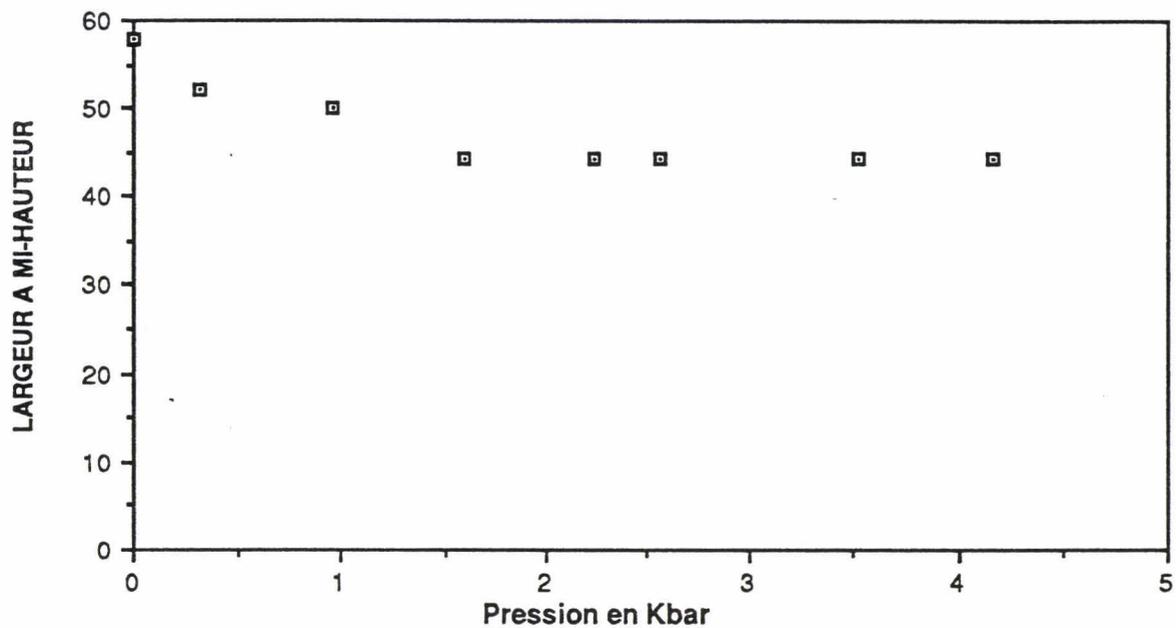


FIGURE 23 : HCl DISSOUS DANS LE FREON113

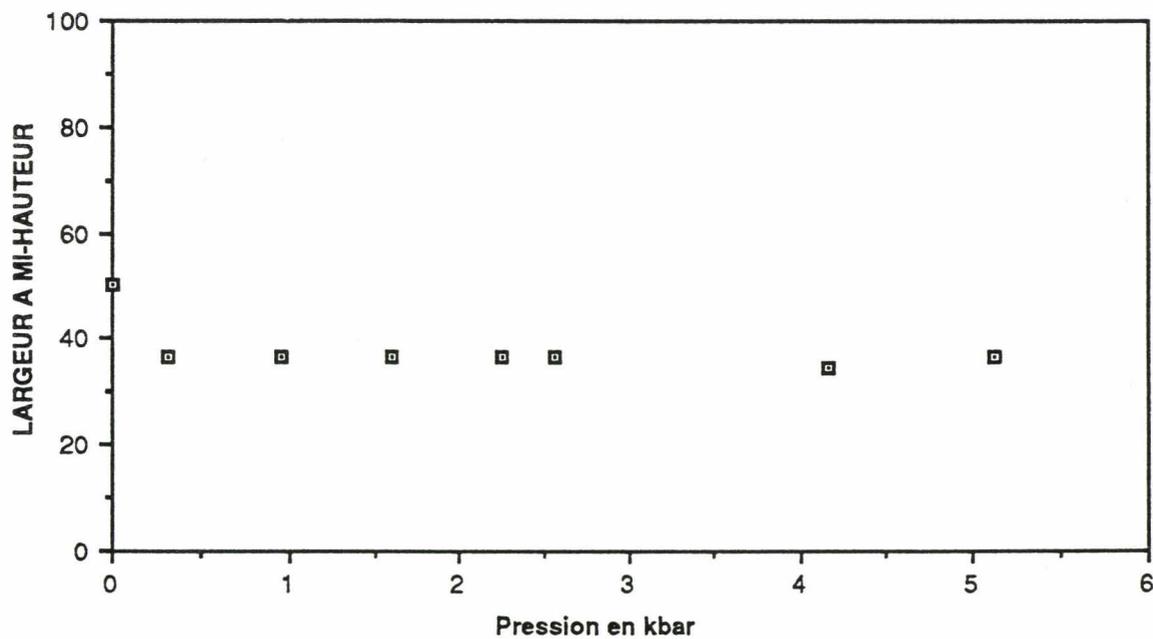


FIGURE 24 : HCl DISSOUS DANS LE CCl4

Discussion

Ces résultats confirment l'intérêt de l'utilisation de la pression comme paramètre expérimental: en effet lorsqu'on augmente la température, on augmente l'énergie cinétique du système, donc la vitesse moyenne de translation de la molécule de soluté augmente. Pour une molécule de soluté dans une cavité, la durée entre un choc sur une paroi et un choc sur la paroi opposée devient plus court, ce qui implique un élargissement de la bande. Ce résultat est confirmé par plusieurs travaux (13)(14): Cependant lorsqu'on augmente la pression, l'énergie cinétique reste constante; la vitesse moyenne de translation de la molécule de soluté reste donc constante, donc la durée entre deux chocs reste à peu près constante, et la largeur de la bande change peu avec la pression.

IV.4 Dynamique moléculaire

IV.4.1 Introduction

Les informations dynamiques contenues dans le profil spectral sont accessibles via la fonction de corrélation et les moments de bande. Particulièrement, les moments d'ordre 1, 2, 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 moment permet d'accéder au couple agissant sur le rotateur. Nous allons aussi calculer le temps de corrélation car ceux-ci présentent l'avantage de relier directement les variations de la fonction de corrélation à l'évolution des spectres.

IV.4.2 Moments de la bande

En s'appuyant sur la théorie de GORDON (2) citée précédemment, l'analyse de nos résultats nous a permis d'évaluer les moments de la bande fondamentale de HCl dissous dans les différents solvants.

IV.4.2.1 Moment d'ordre 1

La valeur du premier moment est calculée à partir de l'expression théorique (I.42). Les valeurs obtenues pour chaque système étudié sont identiques ($M(1)=14.1 \text{ cm}^{-1}$). Le moment d'ordre 1 est une mesure du déplacement ou "shift" de l'origine de la bande. On s'en sert pour déterminer le nombre d'ondes à l'origine de la bande $\bar{\nu}_0$. Les tableaux 9 et 10 donnent les résultats du barycentre de la bande fondamentale de HCl dissous dans le Fréon 113 et le CCl_4 .

Nous remarquons que les valeurs $\bar{\nu}_0$ restent quasiment constantes et sont supérieures à la valeur de $\bar{\nu}_Q$ (nombre d'ondes de la branche centrale).

IV.4.2.2 Moment d'ordre 2

Comme il a été signalé précédemment, le moment d'ordre 2 est une mesure directe de l'énergie cinétique moyenne de rotation (2). Il dépend uniquement de la température et de la géométrie de la molécule soluté. Suivant l'approximation classique pour une molécule diatomique, l'expression du moment d'ordre 2 est donnée par :

$$M(2) = \frac{2kT}{I}$$

La valeur théorique de $M(2)$ ($M(2)_{\text{théo}}$) est égale à 8692 cm^{-2} .

En contradiction avec les prévisions théoriques, les résultats expérimentaux (tableaux 9,10) montrent une diminution du moment d'ordre deux avec la pression. Pour rendre compte de cette variation, nous avons porté sur les figures 25, 26 l'évolution du deuxième moment en fonction de la pression de HCl dissous respectivement dans le Fréon113 et dans le CCl_4 . Nous constatons aussi que les valeurs expérimentales de $M(2)$, ($M(2)_{\text{exp}}$) sont inférieures à la valeur théorique ($M(2)_{\text{théo}}$).

D'autres études ont montré aussi que le moment d'ordre 2 diminue avec l'augmentation de la pression. En l'occurrence celles faites par J. LASCOMBE et coll sur la dépendance du moment d'ordre deux de la bande fondamentale (ν_3) de CH_3I , établissent que le $M(2)_{\text{exp}}$ diminue avec l'accroissement de la pression(16). J. JONAS (17) a trouvé, en contradiction avec les prédictions théoriques, que le $M(2)_{\text{exp}}$ dépend fortement de la pression dans le cas du chloroforme et du propane. Il diminue lorsque la pression augmente.

Des travaux antérieurs effectués sur le second moment montre que les résultats où $M(2)_{\text{exp}} \ll M(2)_{\text{théo}}$ prédominent (16). Pour expliquer ces résultats, ROTHSCHILD propose que le mouvement de rotation de la molécule soluté entraîne stériquement et dans une certaine étendue la rotation des molécules voisines du solvant (16). Evidemment le moment d'inertie effectif de cet ensemble est plus grand que celui de la molécule soluté, donc le moment d'ordre 2 est plus faible. Ces résultats montrent que le deuxième moment n'est pas totalement indépendant de l'interaction soluté-solvant, mais décroît lorsque la perturbation augmente.

TABLEAU 9 : HCl DISSOUS DANS LE FREON113

P en kbar	M(2). cm ⁻²	M(4).10 ⁻⁸ cm ⁻⁴	$\bar{\nu}_0$ cm ⁻¹	$\bar{\nu}_{0max}$ cm ⁻¹	$\langle\langle(OU)^2\rangle\rangle^{1/2}$ cm ⁻¹	τ_c ps	G(t) _{min}
pression initiale	7936	1,543	2856,4	2850,9	248,44	0,1048	0,0174
0,32	7836	1,498	2856,0	2850,9	248,68	0,1099	0,0259
0,64	7802	1,488	2857,2	2850,9	249,60	0,1109	0,0349
0,96	7714	1,470	2856,4	2850,9	253,37	0,1158	0,0523
1,6	7579	1,453	2856,4	2850,9	264,02	0,1219	0,0683
2,24	7486	1,440	2856,5	2850,9	268,18	0,1265	0,0815
3,52	7320	1,378	2855,5	2850,9	272,95	0,1450	0,0861
4,16	6950	1,344	2850,0	2850,9	294,38	0,1510	0,0978

TABLEAU 10 : HCl DISSOUS DANS LE CCl₄

P en kbar	M(2) cm ⁻²	M(4).10 ⁻⁸ cm ⁻⁴	$\bar{\nu}_0$ cm ⁻¹	$\bar{\nu}_{0 \text{ max}}$ cm ⁻¹	$\langle (OU)^2 \rangle^{1/2}$ cm ⁻¹	τ_c ps	G(t) _{min}
pression initiale	8265	2,03	2829,8	2829,7	390,82	0,1682	0,1866
0,32	7773	1,88	2830,49	2829,7	391,28	0,1883	0,2359
0,64	7372	1,76	2831,09	2829,7	392,68	0,1901	0,2367
0,96	6573	1,60	2830,26	2829,7	410,79	0,1974	0,2478
1,6	6246	1,55	2830,26	2829,7	419,52	0,1994	0,2525
2,24	6171	1,54	2830,16	2829,7	423,08	0,201	0,2558
2,88	6107	1,53	2830,16	2829,7	424,26	0,2132	0,2746
3,52	5902	1,52	2828,88	2829,7	429,18	0,2189	0,2792
4,16	5781	1,48	2830,50	2829,7	434,03	0,2249	0,2983
5,12	5711	1,49	2829,7	2829,7	438,29	0,2284	0,3144

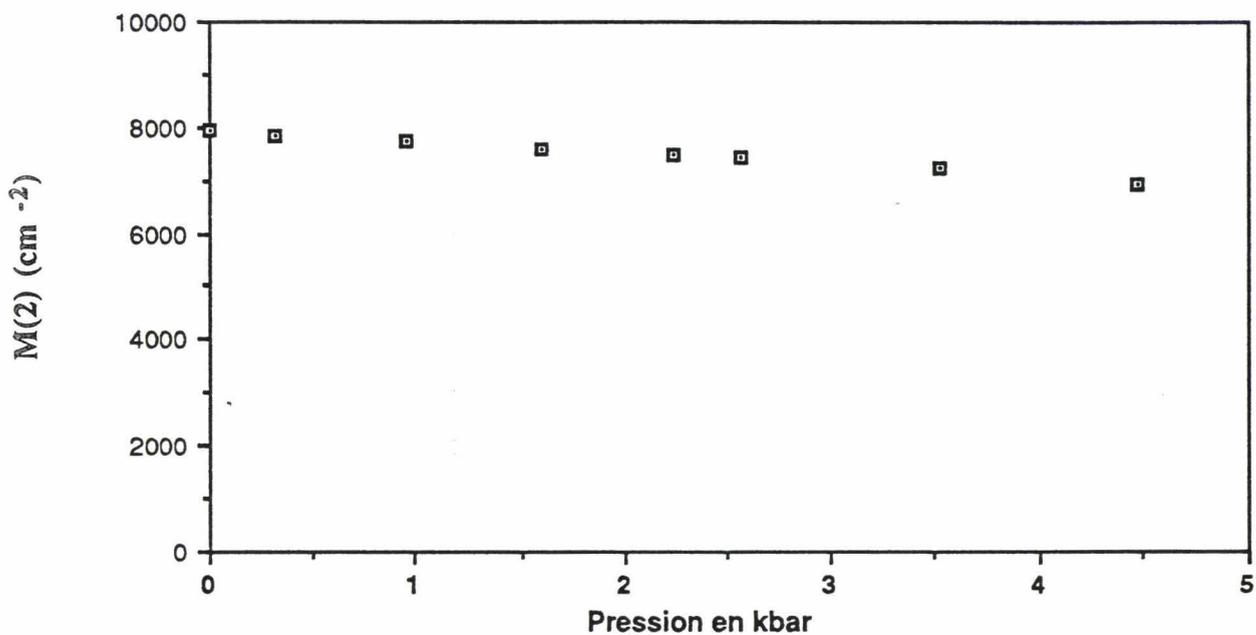


FIGURE 25 : HCl DISSOUS DANS LE FREON113

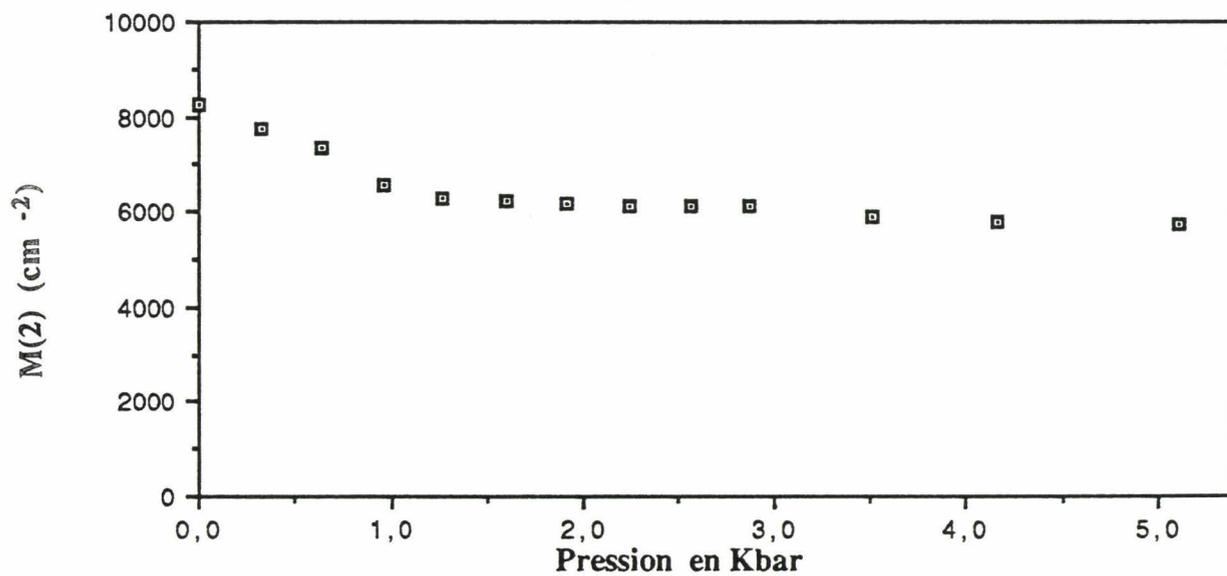


FIGURE 26 : HCl DISSOUS DANS LE CCl_4

IV.4.2.3 Moment d'ordre 4

Le moment d'ordre 4 est influencé non seulement par la géométrie de la molécule et la température mais aussi par les interactions intermoléculaires soluté-solvant.

Les contributions classiques sont données par l'expression:

$$M(4)_{\text{class}} = 8 \left(\frac{kT}{I} \right)^2 + \frac{\langle (OU)^2 \rangle}{I^2}$$

où $\langle (OU)^2 \rangle$ est le couple quadratique moyen agissant sur le rotateur.

Les valeurs expérimentales du quatrième moment (tableau 9,10) montrent une diminution rapide en premier lieu suivi d'une diminution lente. Pour rendre compte de cette variation, nous avons porté sur les figure 27 et 28 l'évolution du $M(4)_{\text{exp}}$ en fonction de la pression. Il est difficile d'interpréter cette évolution avec la pression, vu que le quatrième moment dépend à la fois du deuxième moment et du couple.

IV.4.3 Couple intermoléculaire

Nous avons évalué la moyenne quadratique du couple qui s'exerce sur la molécule soluté en appliquant la formule suivante (19):

$$\langle (OU)^2 \rangle = \frac{M(4)_{\text{class}} - 2(M(2)_{\text{class}})^2 + A}{4B_0^2(1 + 4\Delta)}$$

où A est la constante dérivée par l'interaction rotation-vibration dont l'expression est donnée par l'équation (I.45).

Le calcul de la moyenne quadratique du couple agissant sur la molécule soluté a été effectué à partir des valeurs expérimentales du deuxième et quatrième moment. Puisque les valeurs des moments sont très sensibles aux valeurs des limites d'intégration, il est important de vérifier que la région spectrale utilisée est suffisamment large pour que la convergence des moments soit réalisée (20-22) (Chap3.). Nous avons donc procédé à la vérification de la convergence de $M(2)$ et $M(4)$ et nous avons porté sur les figures 29, 30 la variation de la racine carrée de la moyenne quadratique du couple ("rms" du couple) agissant sur la molécule soluté HCl dans le fréon113 et

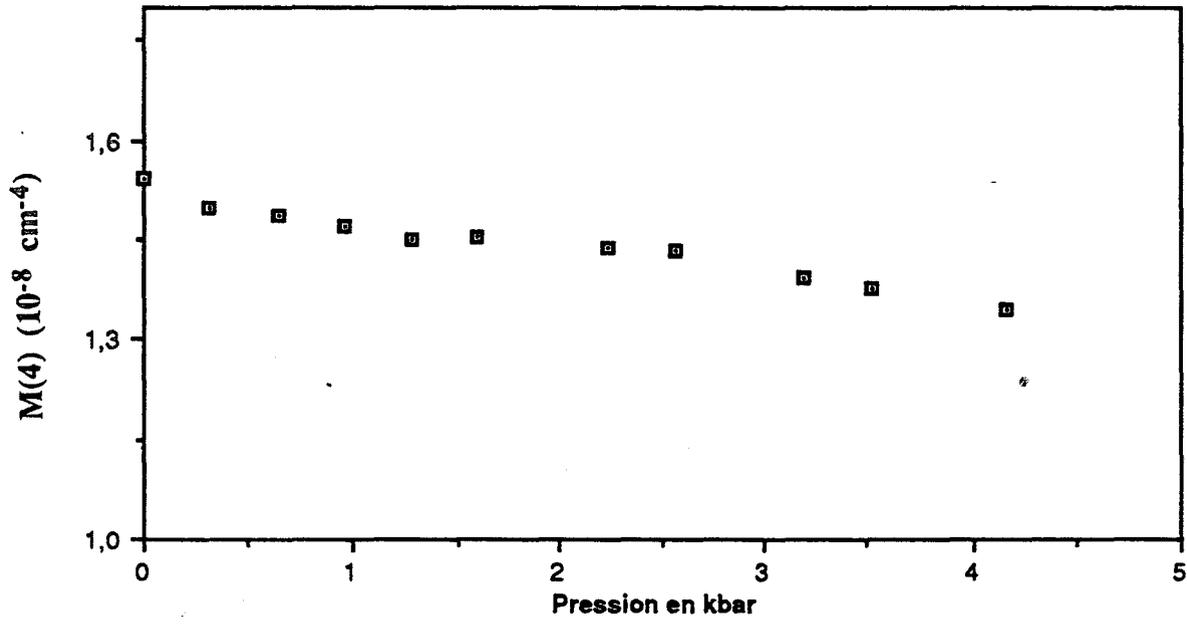


FIGURE 27 : HCl DISSOUS DANS LE FREON113

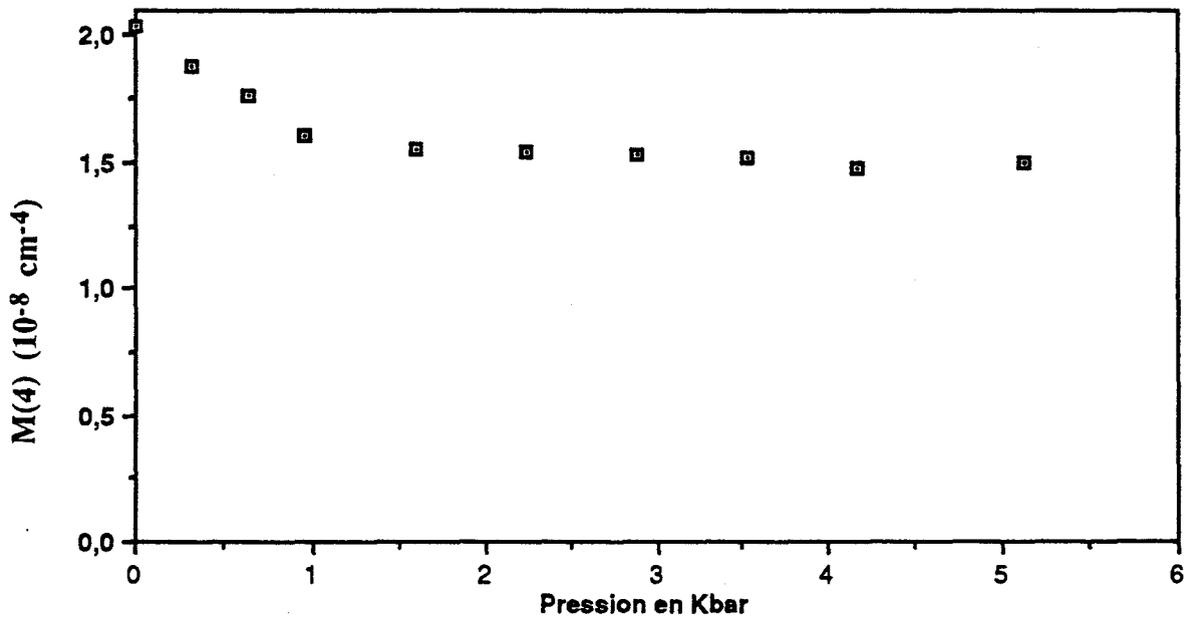


FIGURE 28 : HCl DISSOUS DANS LE CCl4

dans le CCl_4 . Le "rms" du couple s'exerçant sur la molécule soluté augmente avec l'augmentation de la pression. Des résultats analogues ont été calculés pour CO dissous et comprimé dans différents gaz (Ar, Kr, Xe, N_2 , O_2) (23).

Ce résultat peut être interprété par la réduction du volume libre relatif due à l'accroissement de la pression. En effet le volume libre relatif correspondant sensiblement à une mesure de l'espace accessible à la molécule soluté, il est nécessaire de se représenter une cage dont le volume libre varie avec la nature du solvant et l'accroissement de la pression. Il y a lieu de considérer deux types d'interaction :

- l'encombrement stérique
- l'action d'un potentiel créé par les murs de la cage formée par les molécules du solvant.

Dans les deux cas, le fait que le volume libre accessible diminue, conduit à une interaction globale croissante, donc à une augmentation du couple empêchant la rotation de la molécule soluté.

Nous avons porté sur la figure 31 les variations du "rms" du couple agissant sur la molécule soluté en fonction du volume libre relatif de CCl_4 . Les valeurs de ce dernier paramètre sont calculées à partir des expressions de FLORY (24) (tableau (1), Chap VI).

$$V_f = \bar{V} - V_0 = \bar{V} \left(1 - \frac{V_0}{\bar{V}} \right)$$

avec où \bar{V} est le volume molaire et V_0 est le volume minimum occupé sous forme compacte.

Nous observons sur ce graphique une augmentation du "rms" du couple agissant sur la molécule soluté HCl lorsqu'il y a diminution du volume libre relatif. Une étude de CO dans différents alcanes (2), dont le volume libre relatif varie, montre une augmentation du "rms" du couple lorsque le volume libre relatif diminue. Ce même résultat est obtenu aussi dans le cas de N_2O en solution dans différents alcanes (25).

Le changement des forces intermoléculaires, donc du potentiel d'interaction intermoléculaire joue un rôle très important dans les transitions de phase. Nos résultats montrent que la méthode des moments ("rms" du couple) peut être utilisée pour interpréter les transitions de phase.

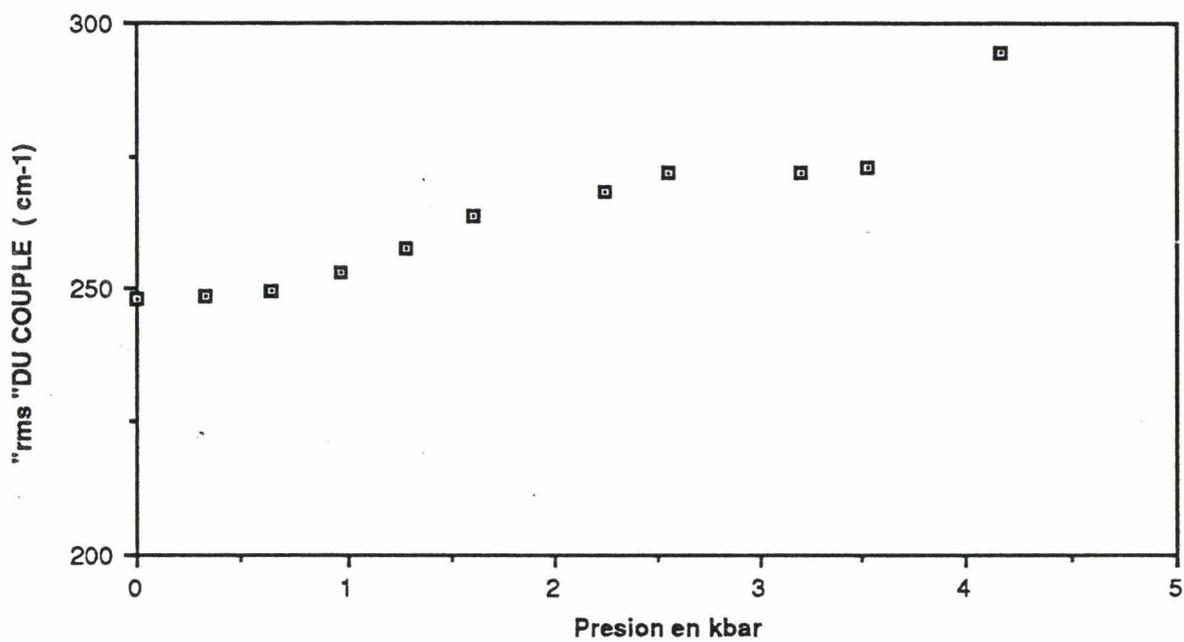


FIGURE 29 : HCl DISSOUS DANS LE FREON113

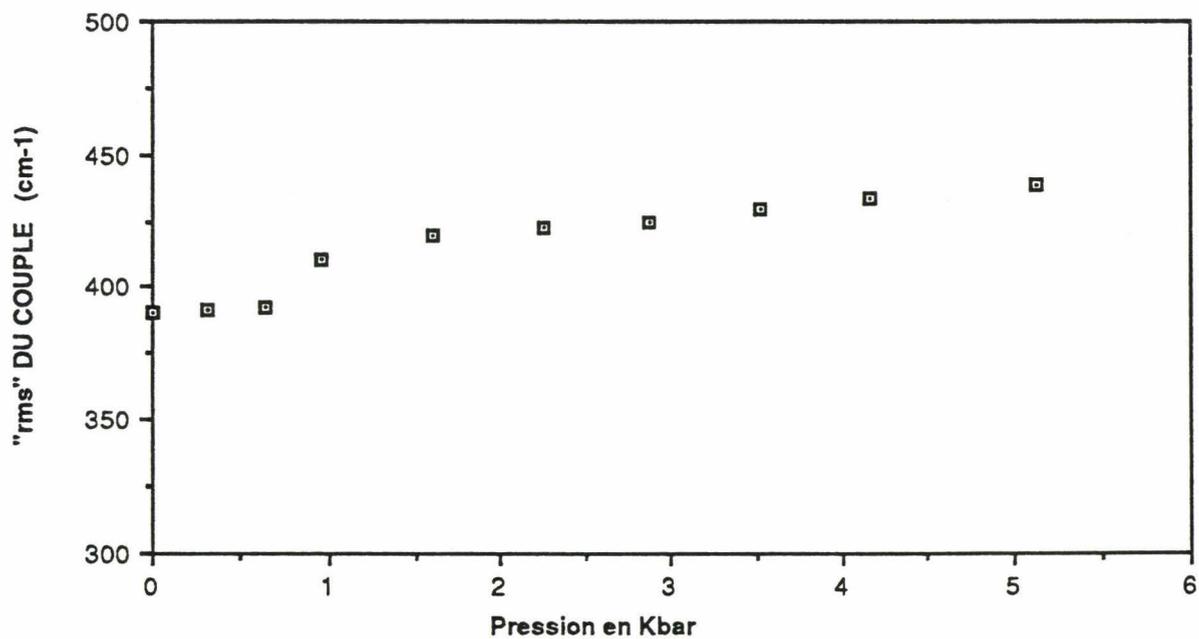


FIGURE 30 : HCl DISSOUS DANS LE CCl4

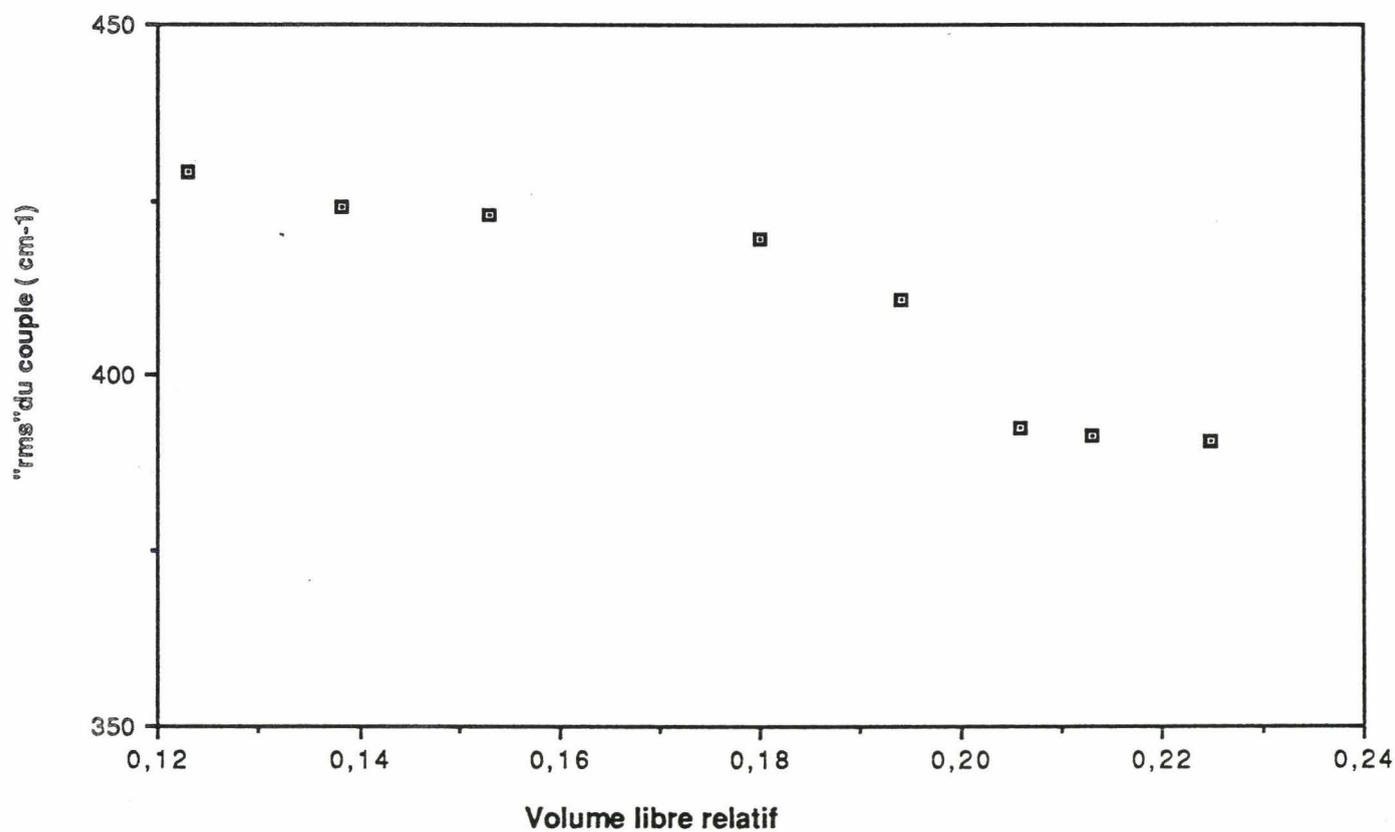


FIGURE 31 : HCl DISSOUS DANS LE CCl₄

D'ailleurs cette méthode a été utilisée avec succès pour interpréter les transitions de phase dans le cas du MBBA (4-methoxybenzylidene 4'-n-butylanine) en utilisant N₂O et CO₂ comme sondes moléculaires (26).

IV.4.4 Fonction de corrélation

IV.4.4.1 Généralités

L'intensité du profil normalisé d'une bande d'absorption infrarouge est la transformée de FOURIER de la fonction de corrélation du moment dipolaire $G(t)$. Cette fonction caractérise les fluctuations des mouvements moléculaires au sein d'un liquide (2). Son comportement varie en fonction du temps, avec la nature du solvant, la température et la pression .

La fonction de corrélation est donnée par l'expression :

$$G(t) = \langle \mu(0) \cdot \mu(t) \rangle$$

$G(t)$ est le produit scalaire moyen d'une transition de l'opérateur moment dipolaire pris à différents instants. $\langle \mu(0) \cdot \mu(t) \rangle$ exprime une corrélation entre les valeur du moment dipolaire à l'instant 0 et à l'instant t plus tard, moyennée sur tous les degrés de liberté du système. Ce produit donne une information sur les mouvements moléculaires car $\mu(t)$ possède une direction fixe dans la molécule. Les variations dans la position et l'orientation moléculaire, aussi bien que les variations de l'amplitude de vibration et de phase déterminent la dépendance temporelle du produit scalaire $\mu(0) \cdot \mu(t)$; ce produit est une valeur statistique du moment dipolaire qu'on doit moyenner sur tous les degrés de liberté du système $\langle \mu(0) \cdot \mu(t) \rangle$.

-Effet du solvant

La figure 32 représente la partie réelle de la fonction de corrélation expérimentale de HCl dissous dans différents solvants pour la transition fondamentale ainsi que pour celle du rotateur libre correspondant; cette dernière est obtenue à partir de l'expression :

$$G_{\text{rot. libre}}(t) = \langle \cos(\omega t) \rangle = \frac{I}{kT} \int_0^{+\infty} \omega \cos(\omega t) \exp\left(-\frac{I}{kT} \omega^2\right) d\omega$$

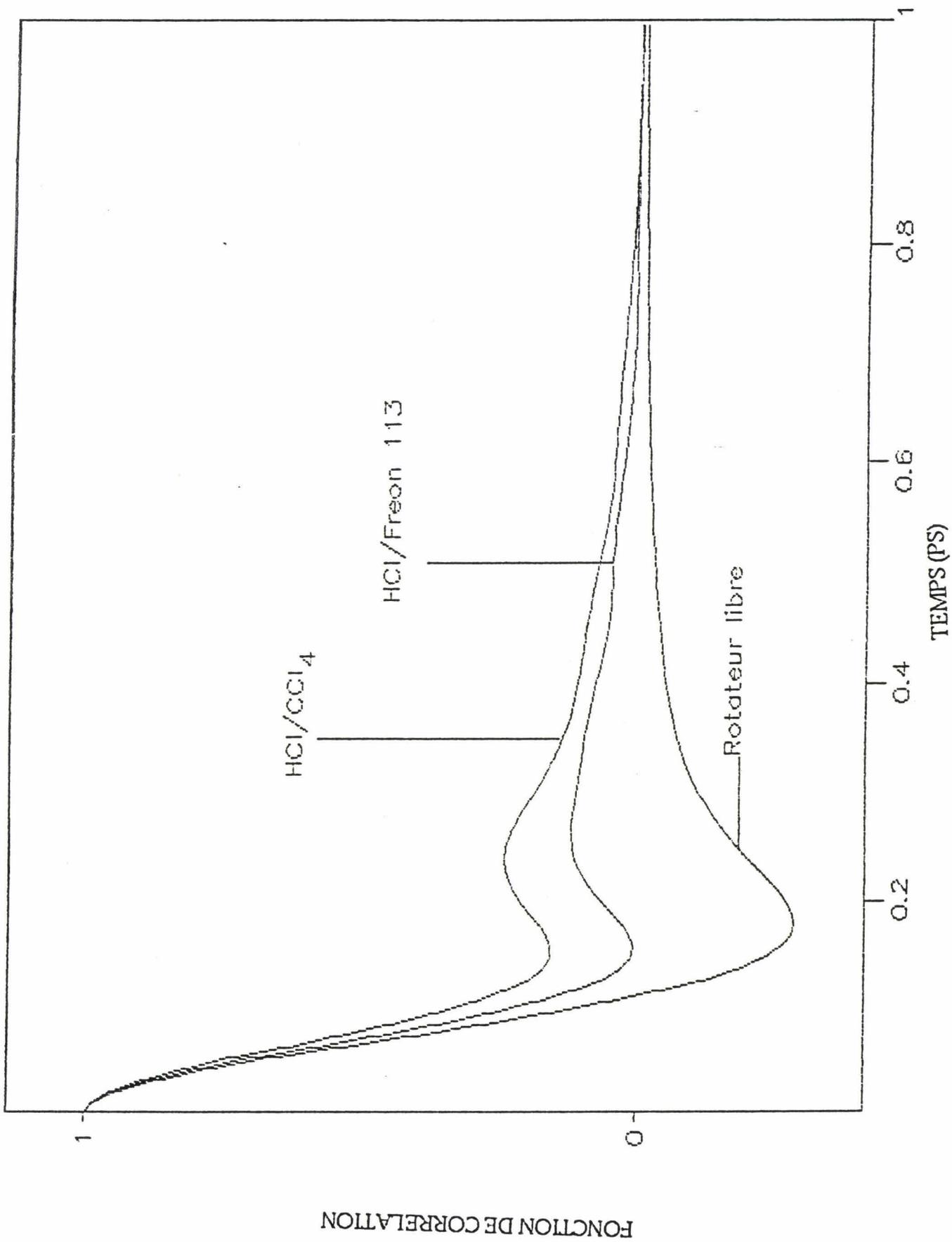


FIGURE 32 : EFFET DU SOLVANT

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

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \cos(\omega t) \rangle = 0$$

Cette équation représente la perte de mémoire du système par rapport au temps initial (27)

La partie négative de la courbe pour le rotateur libre représente le fait que l'ensemble des molécules aurait effectué des rotations d'une valeur supérieure à $\pi/2$ après un certain temps (2).

--Aux temps courts

Aux temps courts, les fonctions de corrélations de la molécule HCl sont pratiquement confondues avec celle du rotateur libre. Ce temps est de l'ordre de 0,05 ps pour HCl dans le fréon113, et de 0,03 ps pour HCl dans le CCl₄. Nous pouvons dire que la molécule tourne librement pendant ce temps. Nous constatons aussi que ce temps est plus long dans le système HCl/Fréon113 que dans le système HCl/CCl₄.

--Aux temps longs

La fonction de corrélation s'écarte de celle du rotateur libre, et l'écart est d'autant plus important que le solvant est plus perturbateur. Ceci confirme notre hypothèse que le potentiel d'interaction soluté-solvant est d'autant plus important que le solvant est plus perturbateur, ce qui se traduit dans la fonction de corrélation par un éloignement de celle du rotateur libre, donc un empêchement précoce des mouvements de la rotation libre. L'existence d'un potentiel d'interaction se traduit par l'existence d'un couple gênant la rotation de la molécule soluté; ce potentiel augmente avec la nature perturbatrice du solvant.

La fonction de corrélation orientationnelle devient exponentielle et peut être confondue avec la fonction de corrélation diffusionnelle de type DEBYE dont l'expression est donnée par (28):

$$G_{rot}(t) = k' \exp(-Dt)$$

FIGURE 33 : HCl DISSOUS DANS LE FREON113

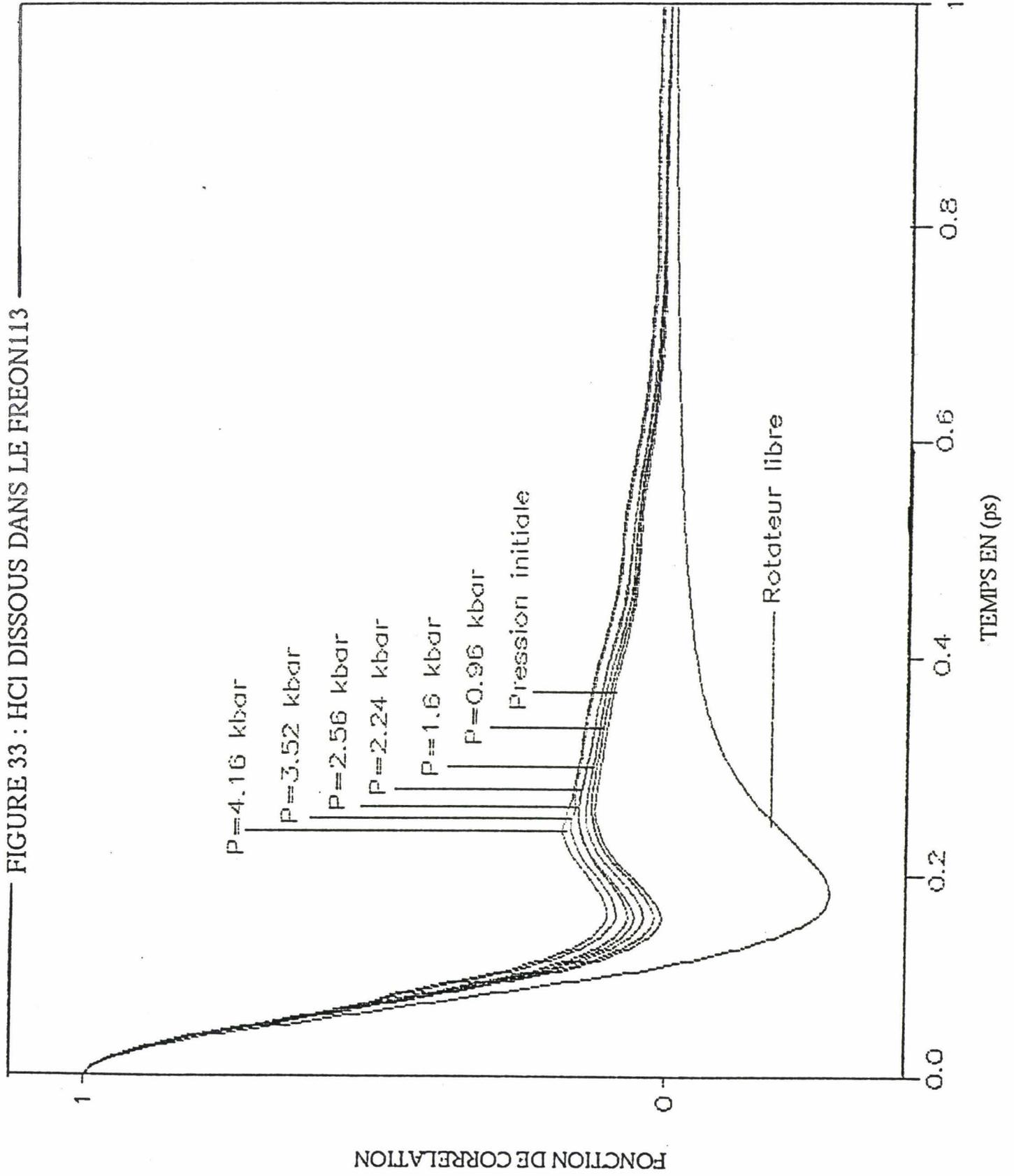
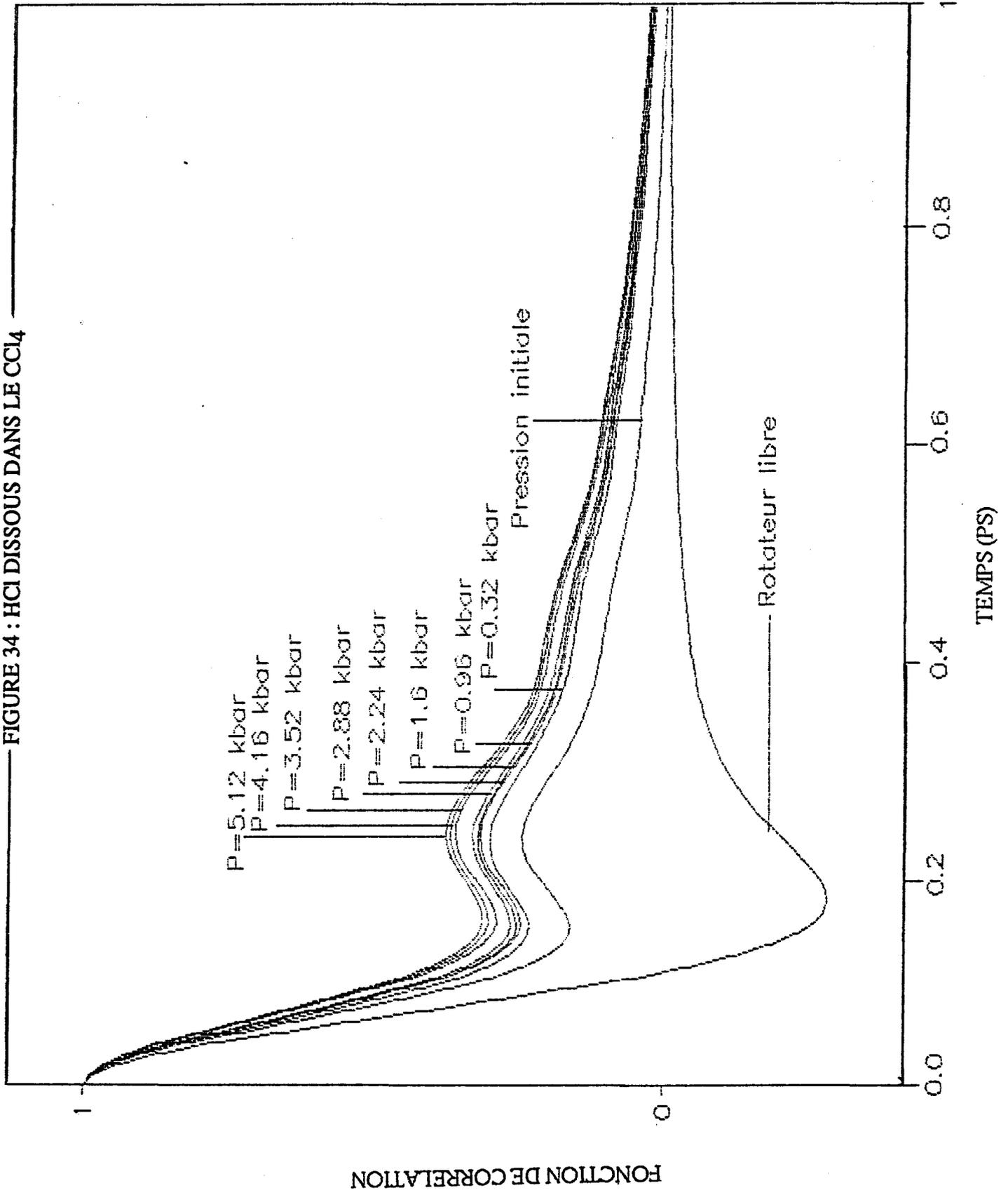


FIGURE 34 : HCl DISSOUS DANS LE CCl₄



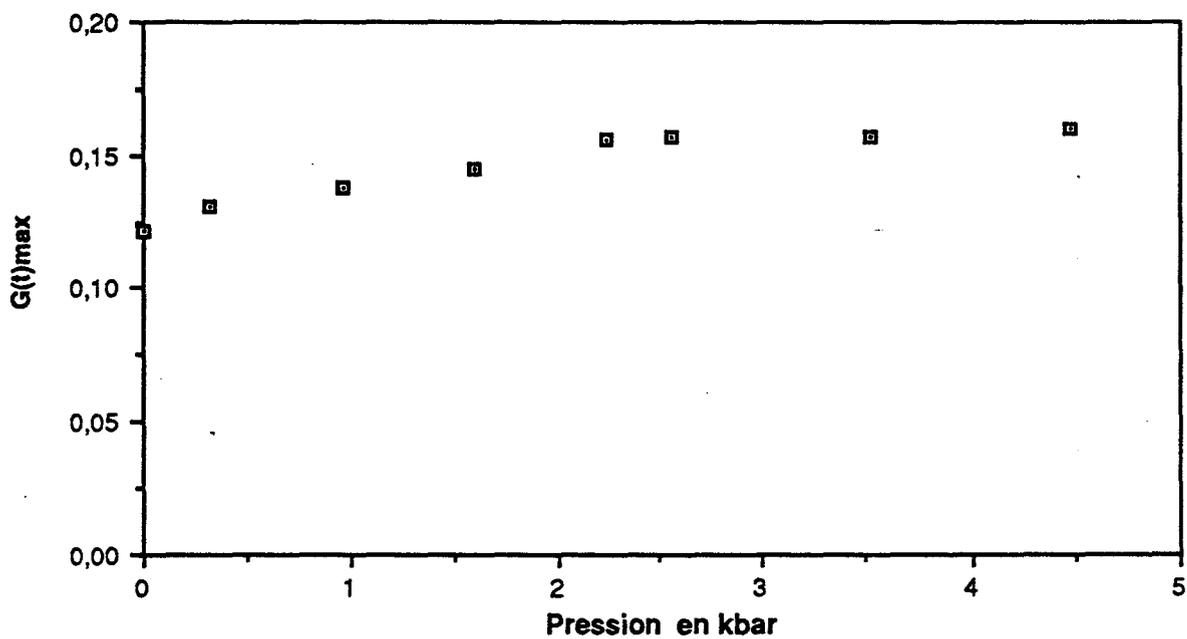


FIGURE 35 : HCl DISSOUS DANS LE FREON113

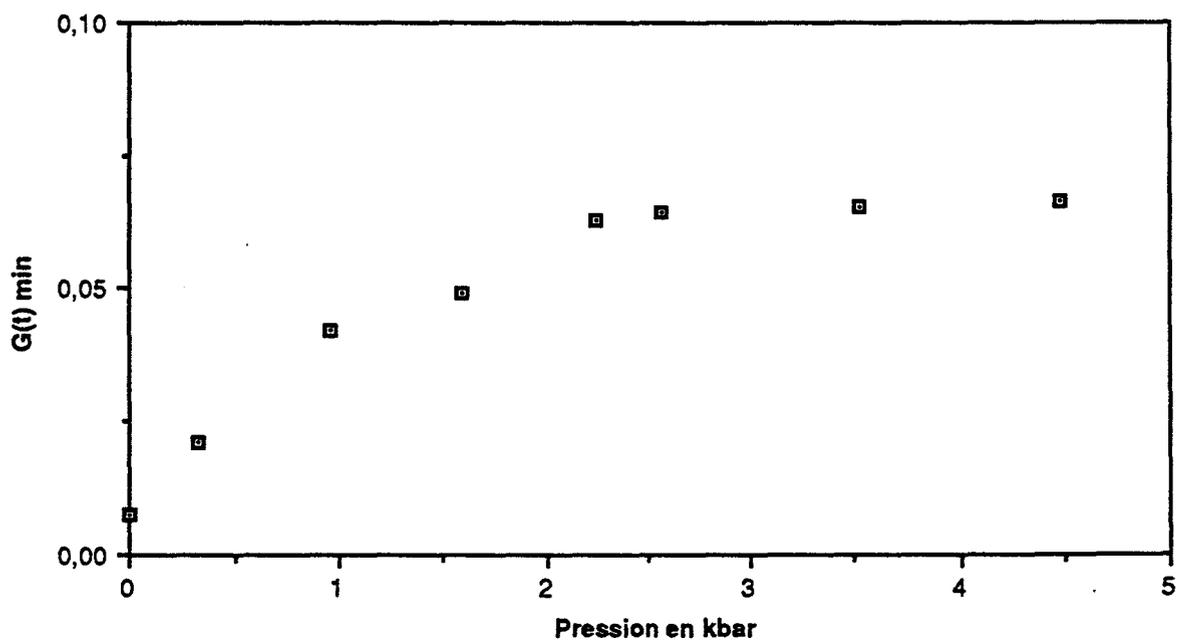


FIGURE 36 : HCl DISSOUS DANS LE FREON113

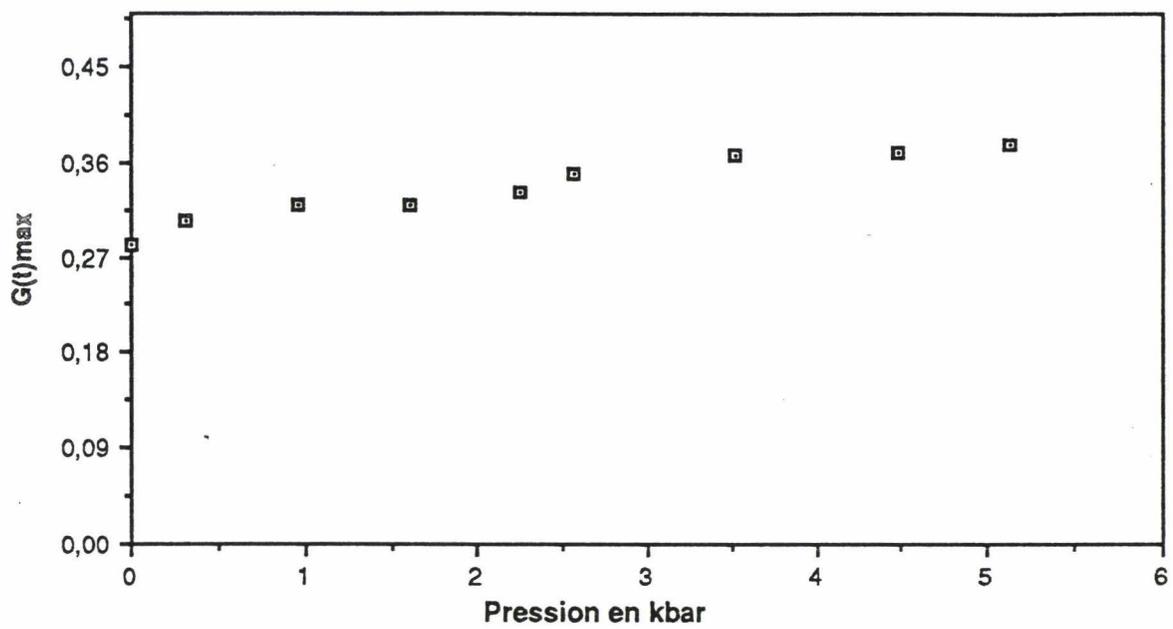


FIGURE 37 : HCl DISSOUS DANS LE CCl4

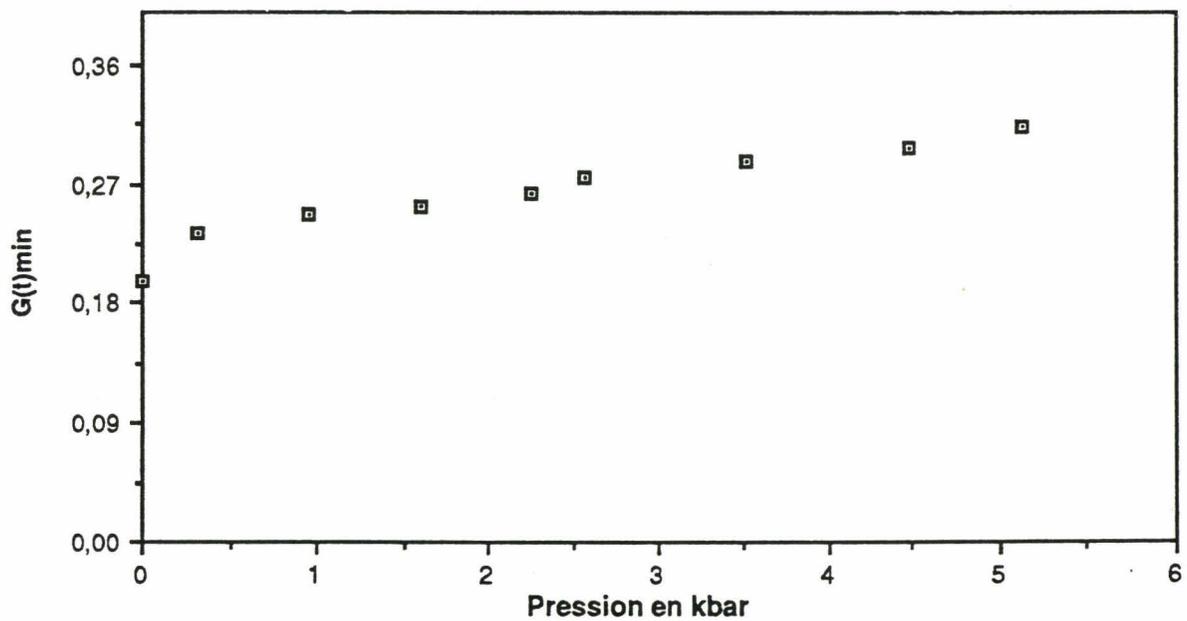


FIGURE 38 : HCl DISSOUS DANS LE CCl4

Taleau 11 : HCl dissous dans le Fréon113

P en kbar	τ (Ps)	D (Ps) ⁻¹	θ_{σ}
Pression initiale	0,372	2,69	57,93
0,32	0,377	2,65	49,18
0,96	0,380	2,63	44,44
1,6	0,386	2,59	40,34
2,24	0,412	2,43	39,54
3,52	0,487	2,05	35,23
4,16	0,543	1,84	33,44

Tableau 12 : HCl dissous dans le CCl₄

P en kbar	τ (Ps)	D (Ps) ⁻¹	θ_{σ}
Pression initiale	0,159	6,27	60,00
0,32	0,183	5,46	35,70
0,96	0,191	5,23	34,2
2,24	0,216	4,62	20,6
3,52	0,219	4,56	17,6
4,48	0,221	4,52	14,7
5,12	0,223	4,47	10,5

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 est valable pour tout intervalle de temps. Dans le cas des petites molécules, la loi n'est valable que pour les intervalles de temps longs à partir desquels la courbe de la fonction de corrélation orientationnelle devient exponentielle.

-Effet de la pression

Nous avons porté sur les figures 33 et 34 l'évolution de la fonction de corrélation expérimentale de HCl dissous dans différents solvants en fonction de la pression.

--Aux temps courts

Les fonctions de corrélations sont confondues avec celle du rotateur libre pendant un temps t qui diminue avec l'augmentation de la pression. Les fonctions de corrélation s'écartent de plus en plus de celle du rotateur libre avec l'accroissement de la pression.

Aux temps courts, ces résultats peuvent être interprétés par le fait que la première partie de la fonction de corrélation rend compte des mouvements moléculaires dans le système (2) : A chaque instant, on connaît la valeur moyenne de la projection du vecteur moment dipolaire sur sa valeur au temps zéro et cela pour l'ensemble des molécules soluté. Lorsque la rotation est peu empêchée, la courbe de la fonction de corrélation se situe au dessus de celle du rotateur libre parce que les valeurs moyennes d'angles de rotation sont plus faibles. Ceci est confirmé par le fait que le "rms" du couple empêchant la rotation de la molécule soluté augmente avec l'accroissement de la pression

--Aux temps longs

Les courbes de la fonction de corrélation obtenues à partir des spectres de HCl montrent deux caractéristiques principales. Tout d'abord mentionnons l'existence d'un minimum de la fonction de corrélation $G(t)_{\min}$. Ce minimum de la fonction de corrélation se déplace vers les temps de plus en plus longs. Ces minimums sont suivis d'un maximum qui devient de plus en plus prononcé avec l'accroissement de la pression. L'ordonnée de ces minimums augmente avec l'accroissement de la pression, tableaux 9,10. Pour pouvoir illustrer ces faits, nous avons

porté sur les figures 35, 36, 37, 38 la variation de ces paramètres en fonction de la pression. Aux temps longs les fonctions de corrélation deviennent exponentielles traduisant un processus stochastique.

A partir du logarithme de la fonction de corrélation, nous pouvons ainsi déterminer l'instant à partir duquel ces fonctions coïncident avec la fonction diffusionnelle du type DEBYE, c'est-à-dire le temps à partir duquel la réorientation des molécules peut être simulée par un processus stochastique de MARKOV. Nous avons classé dans les tableaux 11, 12 les valeurs de quelques paramètres dynamiques que nous avons calculées à partir des graphiques 33, 34.

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:

$$\text{Ln}(G(t)) = -Dt + \ln k' = -\frac{t}{2\tau} + \ln k'$$

D : est le coefficient de diffusion rotationnelle

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

L'examen des tableaux 11, 12 montre que l'angle moyen de rotation diminue avec l'accroissement de la pression. La valeur de τ_d reste quasiment constante. Ces considérations nous font dire que l'accroissement de la pression empêche la rotation de la molécule soluté, ce qui est en accord avec le comportement de la fonction de corrélation pour les différentes pressions.

IV.4.5 Temps de corrélation

Le temps de corrélation est défini par l'expression :

$$\tau_c = \int_0^{+\infty} \text{Re}[G_{rot}(t)] dt = \pi \hat{I}(\omega_0)$$

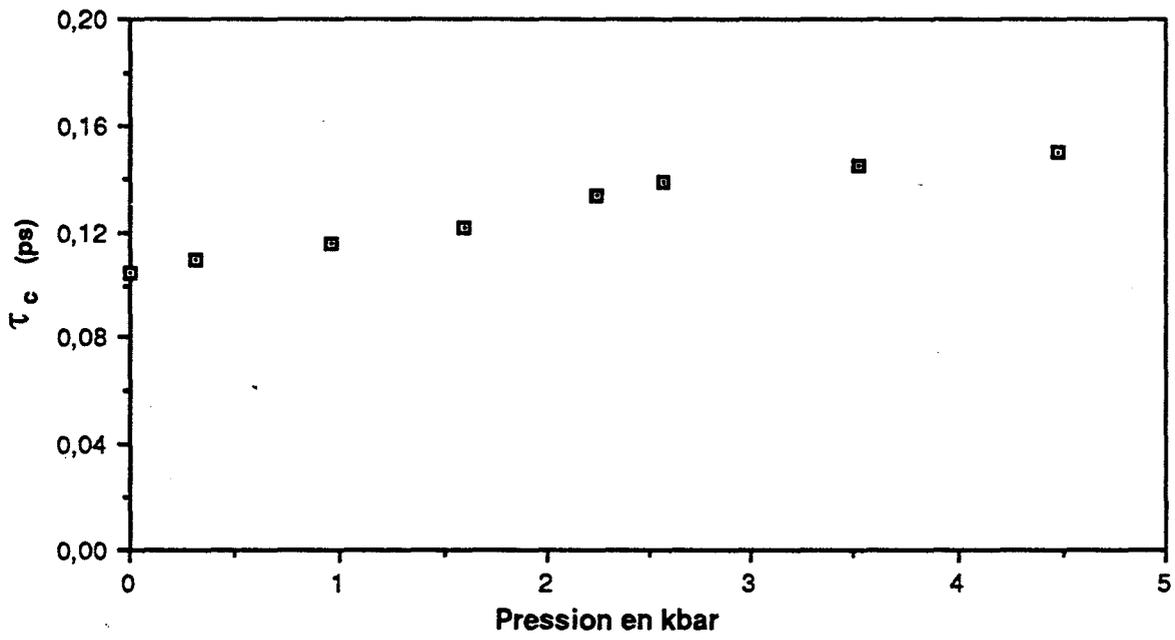


FIGURE 39 : HCl DISSOUS DANS LE FREON113

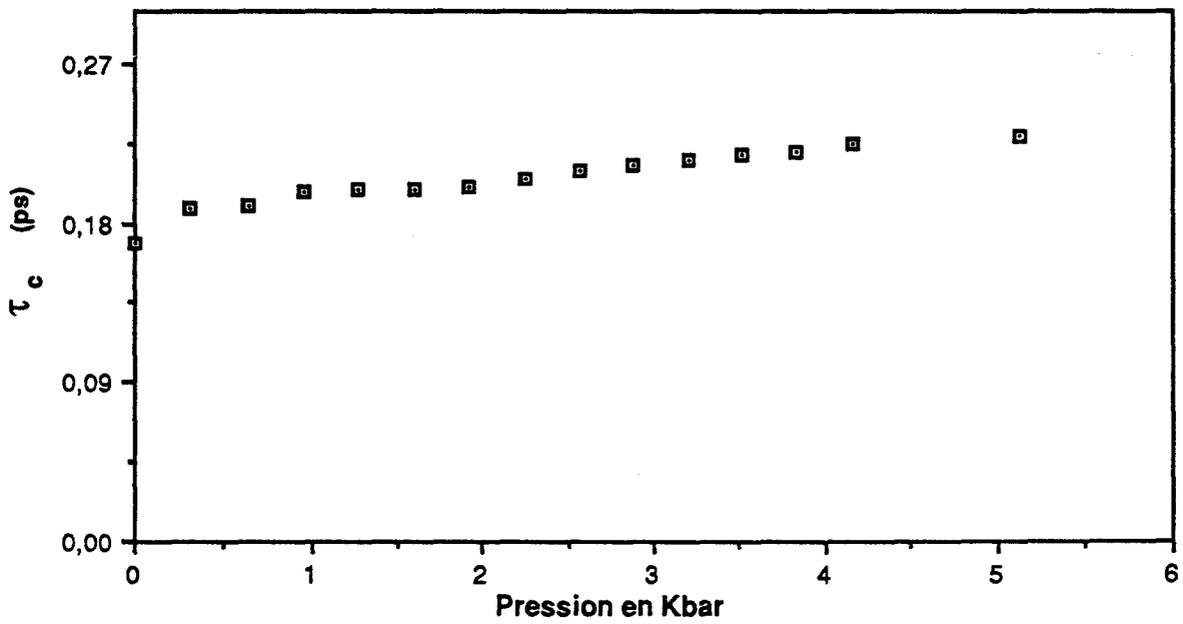


FIGURE 40 : HCl DISSOUS DANS LE CCl4

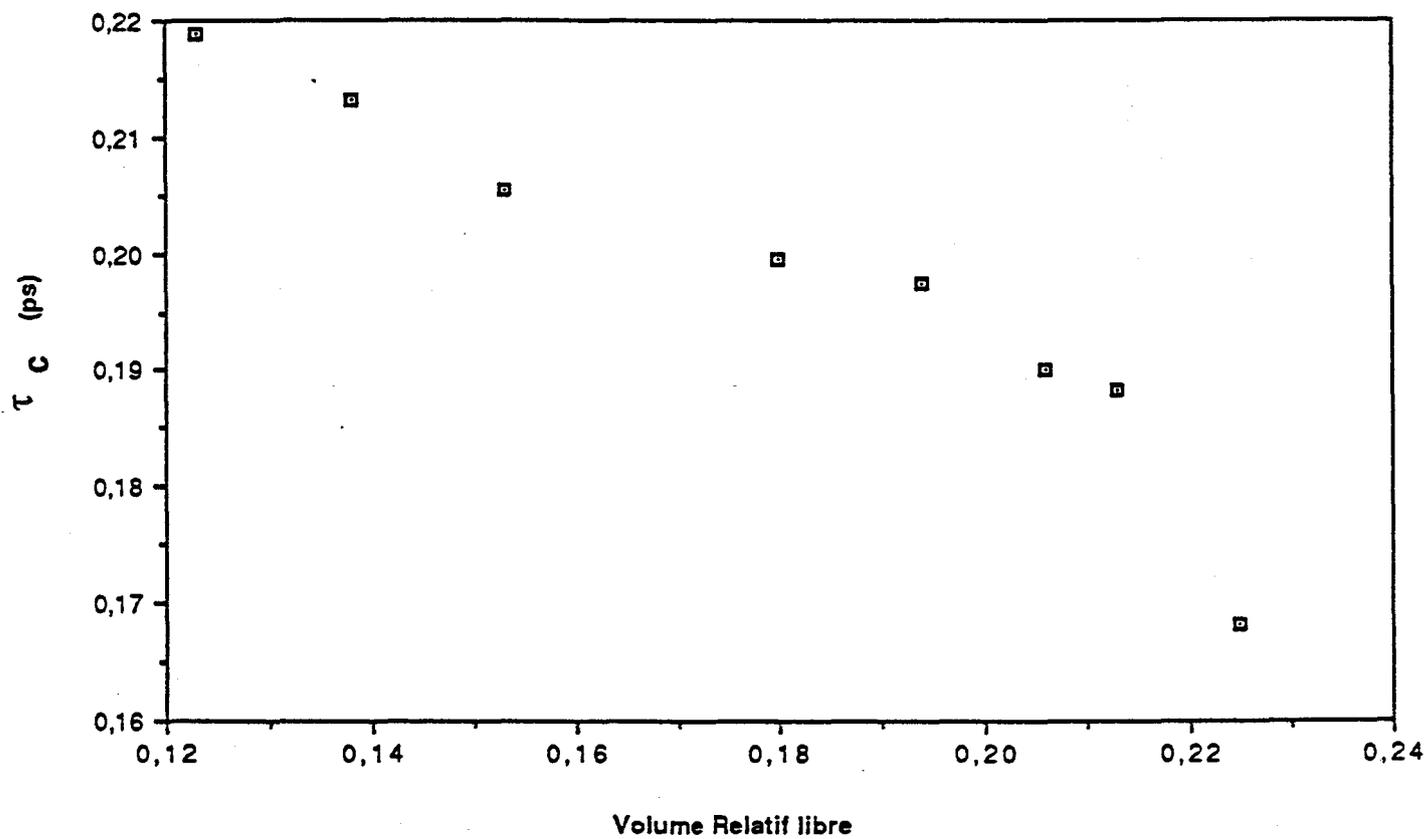


FIGURE 41 : HCl DISSOUS DANS LE CCl₄

Ce paramètre peut être utilisé pour caractériser le processus dynamique. Il présente l'avantage de relier directement la variation de la fonction de corrélation à l'évolution du spectre, et il donne une mesure directe de l'interaction soluté-solvant. L'évolution de ce paramètre en fonction de la pression est illustrée par les figures 39, 40.

L'augmentation de τ_c avec l'accroissement de la pression traduit bien que l'interaction soluté-solvant augmente. Il faut signaler que dans le cas de CO_2 et N_2O dissous dans différents alcanes, la même évolution est observée avec la diminution de la température (13)(14).

Nous pouvons interpréter ce résultat par le fait que l'accroissement de la pression diminue le volume libre relatif; en conséquence l'interaction soluté-solvant augmente. Nous avons porté sur la figure 41 l'évolution du temps de corrélation en fonction du volume libre relatif dans le cas de HCl dans le CCl_4 . Cette évolution montre bien que ce paramètre dynamique τ_c peut être utilisé comme une mesure directe de l'interaction soluté-solvant.

Bibliographie

- (1) G. HERZBERG, "Molecular Spectra of Molecular Structure", Vol 2, "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules ", Van Nortand, Princeton (1945)
- (2) R. G. GORDON, J. Chem. Phys. **39**, 2788 (1963)
 J. Chem. Phys. **41**, 1819 (1964)
 J. Chem. Phys. **43**, 1307 (1965)
 J. Chem. Phys. **44**, 1830 (1966)
 Adv in Manetic Resonance , **3**, 1 (1968)
- (3) M. PERROT, P. V .HUONG et J. LASCOMBE, J. Chem. Phys. **68**, 614 (1971)
- (4) D. RICHON, Thèse Ph.D (Chimie), Univesité Mc Gill, Montréal, Quebec (1977)
- (5) D. RICHON, D. PATTERSON et G. TURRELL, Chem. Phys. **16**,61 (1976)
- (6) J. LASCOMBE, P. V. HUONG et M. L. JOSIEN, Bull. Soc. Chim. **194**, 1175 (1959)
- (7) L. BONAMY, D. ROBERT et L. GALATRY, J. Mol. Structure. **1**, 91, (1967)
- (8) L. BONAMY, D. ROBERT et L. GALATRY, J. Mol. Structure. **1**,139 (1967)
- (9) M. PERROT, Thèse de Doctorat d'Etat , Université de Bordeaux I (1973)
- (10) A. M. BIZE, J. SOUSSEN-JACOB, J. VINCENT-GEISSE, D. LEGAY et J. P. PERCHARD, Canadien .J. Chemi. **50**, 217 (1972)
- (11) G. BIRNBAUM et W. HO, Chem. Phys. Letters. **5**, 334 (1970)
- (12) J. SOUSSEN JACOB, J. VINCENT-GEISSE, D. BEAULIEU et J. TSAKARIS, J. Chem. Phys. **67**, 1118 (1970)
- (13) ARROUME. M, Thèse de Doctorat, Lille (1991)
- (14) E. C. MUSHAYAKARARA, Thèse Ph.D (Chimie), Université Laval, Quebec (1980)
- (15) A. V. RAKOV, Optics and Spectrosc, **13**, 203 (1962)
- (16) W. G .ROTHSCHILD, "Dynamics of Molecular Liquids ", John Wiley & Sons, New York (1984)
- (17) J. JONAS, J. Am. Chem. Soc. **17**, 74 (1984)
- (18) W. G. ROTHSCHILD, J .Chem. Phys. **57**, 991 (1972)
- (19) G. TURRELL, J. Mol. Spectry. **69**, 383 (1978)
- (20) P. B. CALOINE, Thèse de Docteur-Ingénieur, Bordeaux I (1972)

- (21) F. GUILLAUME, M. PERROT et J. LASCOMBE, *J. Chem. Phys.* **82**, 10, 949 (1985)
- (22) G. TURRELL, M. AUBIN, E. C. MUSHAYAKARARA, *J. Mol. Liquid.* **27**, 37-57 (1983)
- (23) J. P. MARSAULT, F. MARSAULT-HERAIL, et G. LEVI, *J. Chem. Phys.* **62**, 893 (1975)
- (24) P. J. FLORY, R. A. ORWOLL, A. VRIJ, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3507 (1964)
- (25) M. AUBIN, Thèse (Maître ès Sciences), Université Laval (1978)
- (26) S. TURRELL, J. PAGE et G. TURRELL, *J. Mol. Spectry*, **78**, 347 (1979)
- (27) W. AHMED, W. GERRARD, V. K. MALADKAR, *J. Appl. Chem.* **20**, 109 (1970)
- (28) J. C. LEIKNAM, Thèse de Doctorat, Paris VI (1971)

CHAPITRE V
INTERPRETATION DES RESULTATS

V.1 Interprétation de la variation de $M(2)_{\text{exp}}$ en fonction de la pression

V.1.1 Introduction

Comme nous l'avons précisé précédemment, le deuxième moment est une mesure directe de l'énergie cinétique moyenne de rotation; en principe il dépend seulement de la température et du moment d'inertie de la molécule. Les hypothèses qui ont été faites pour calculer $M(2)$ sont (1):

- un mouvement de rotation classique
- un faible couplage statistique entre les mouvements de vibration et les mouvements de réorientation
- l'absence d'un effet de champ électrique local
- une faible fluctuation dans le potentiel intermoléculaire.

Nos résultats expérimentaux et ceux des études faites antérieurement sur l'évolution du deuxième moment en fonction de la pression (2)(3) montrent que le $M(2)_{\text{exp}}$ diminue avec l'accroissement de la pression.

V.1.2 Modèle moléculaire de rotation d'une molécule diatomique en interaction avec une seule molécule de solvant

Nous proposons dans cette partie un modèle pour interpréter ces résultats expérimentaux. Ce modèle se base sur l'hypothèse de ROTHSCHILD que le mouvement de rotation de la molécule soluté entraîne stériquement et dans une certaine étendue la rotation des molécules voisines du solvant(2). Le moment d'inertie effectif de cet ensemble est plus grand que celui de la molécule soluté, et par suite la valeur de $M(2)$ diminue. Le modèle se base aussi sur l'étude de G.TURRELL (4)(5) pour expliquer l'origine et l'intensité de la branche centrale. Son hypothèse de départ était de considérer l'interaction moléculaire du couple en collision (HCl-Ar) comme celle d'une molécule triatomique. Dans ce modèle on traite les collisions hétérogènes entre une molécule diatomique polaire et une molécule du solvant. Evidemment, nous restons toujours dans les hypothèses de GORDON, et nous nous intéressons aux mouvements de la molécule soluté à l'intérieur de cet ensemble soluté-solvant.

Nous considérons que le système est constitué d'un mélange de molécules diatomiques et de molécules du solvant supposées sphériques. Le calcul sera limité au cas où la concentration des

molécules de soluté est faible par rapport à celle des molécules du solvant. Par suite les collisions entre les molécules soluté peuvent être négligées. Ce modèle fait appel à des "collisions" binaires qui sont les plus importantes dans les liquides(6) (7)(8)(9). La molécule soluté n'est entourée que de molécules du solvant et n'entre en collision qu'avec une seule à la fois. Signalons que des auteurs ont déjà utilisé cette hypothèse pour des travaux théoriques sur l'état liquide(10)(11).

Une justification de l'utilisation de l'hypothèse exposée ci-dessus a été faite expérimentalement par DEVAURE. Après avoir obtenu des solutions solides de CO, HCl et CH₄ dans la phase plastique du tétrachlorure de carbone sous une pression de 1.5 kbar, DEVAURE a montré que les spectres d'absorption infrarouge des solutés en inclusion ne se modifiaient guère par rapport à ceux de la solution liquide (12).

Les mouvements translationnels relatifs de la molécule soluté et des molécules du solvant, autrement dit du couple en collision, sont traités par la mécanique classique tandis que les degrés de liberté internes du couple sont traités par la mécanique quantique. De plus, la fonction d'onde pour les mouvements internes sera écrite sous forme d'un produit de la fonction d'onde rotationnelle développée ultérieurement et de la fonction d'onde vibrationnelle d'un oscillateur harmonique. Toutes ces hypothèses introduites pour ces approximations ont été déjà largement discutées (13-15).

Les positions relatives des deux molécules en collision sont décrites dans le système de coordonnées de la figure 42.

Les atomes sont notés A, B, S ont pour masses respectivement m_A , m_B , m_S . Le point G est le centre de gravité de la molécule diatomique A-B assimilée à un rotateur libre de distance interatomique R. Soit r la distance du centre de l'atome S au point G, et soit P le centre de gravité du système. P est pris comme origine du système de référence mobile choisi (en rotation) xy z. L'énergie rotationnelle du système de coordonnées est donnée par:

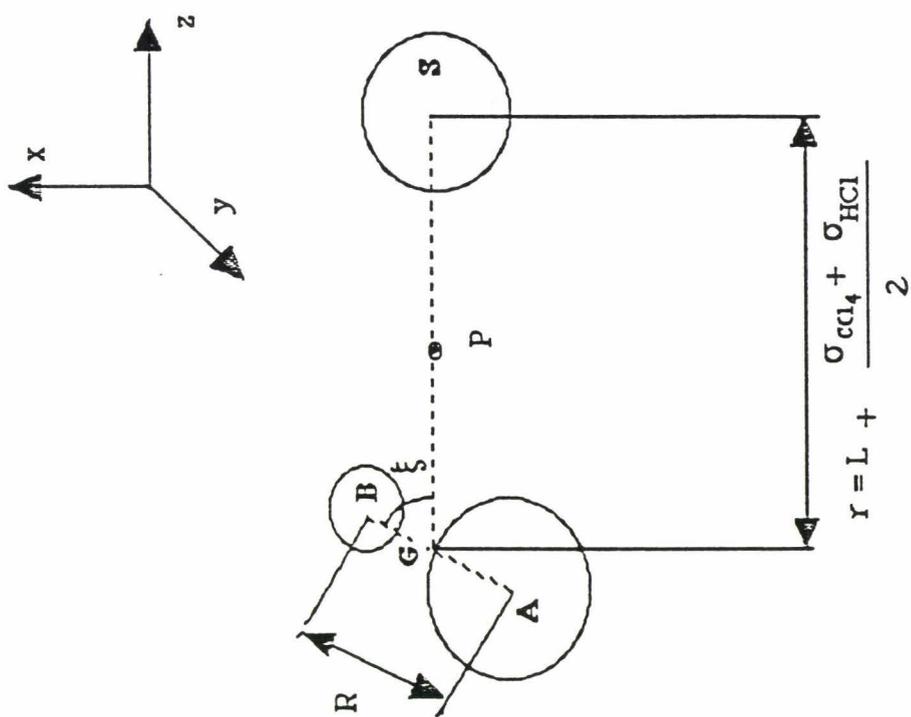


FIGURE 42 : SYSTEME DE COORDONNEES

$$2T = m(\omega \wedge r)^2 + M(\xi \wedge R + \omega \wedge R)^2 \quad [V.1]$$

où

$$m = \frac{m_A m_B m_S}{m_S(m_A + m_B) + m_A m_B} \quad \text{et} \quad M = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

Le premier terme de cette relation est l'énergie cinétique d'un doublet rigide de moment d'inertie mr^2 et tournant autour de l'origine avec une vitesse angulaire ω . Le deuxième terme contient deux produits vectoriels. Le premier est la vitesse de rotation de la molécule diatomique dans le système de coordonnées mobiles, tandis que le second est la vitesse d'entraînement que le point G doit avoir pour maintenir sa position dans le trièdre mobile. Le développement de [V.1] donne :

$$2T = mr^2(\omega_x^2 + \omega_y^2) + I(\xi^2 + 2\xi\omega_y + \omega_y^2 + \omega_z^2 \sin^2 \xi + 2\omega_x \omega_z \sin \xi \cos \xi + \omega_x^2 \cos^2 \xi) \quad [V.2]$$

où $I=MR^2$.

De façon habituelle, l'énergie cinétique est exprimée en fonction des angles d'EULER et des moments conjugués (16)(17).

Les composantes ω_x , ω_y , ω_z de la vitesse angulaire sur les axes du trièdre mobile sont données par les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} \omega_x &= \dot{\theta} \sin \chi - \dot{\phi} \sin \theta \cos \chi \\ \omega_y &= \dot{\theta} \cos \chi + \dot{\phi} \sin \theta \sin \chi \\ \omega_z &= \dot{\chi} + \dot{\phi} \cos \theta \end{aligned}$$

où θ , ϕ , χ sont les angles d'EULER représentant la position du trièdre mobile lié au système décrit plus haut.

Les moments conjugués s'écrivent :

$$\begin{aligned}
P_\theta &= \frac{\partial T}{\partial \dot{\theta}} = \frac{\partial T}{\partial \omega_x} \frac{\partial \omega_x}{\partial \dot{\theta}} + \frac{\partial T}{\partial \omega_y} \frac{\partial \omega_y}{\partial \dot{\theta}} + \frac{\partial T}{\partial \omega_z} \frac{\partial \omega_z}{\partial \dot{\theta}} \\
P_\phi &= \frac{\partial T}{\partial \dot{\phi}} = \frac{\partial T}{\partial \omega_x} \frac{\partial \omega_x}{\partial \dot{\phi}} + \frac{\partial T}{\partial \omega_y} \frac{\partial \omega_y}{\partial \dot{\phi}} + \frac{\partial T}{\partial \omega_z} \frac{\partial \omega_z}{\partial \dot{\phi}} \\
P_\chi &= \frac{\partial T}{\partial \dot{\chi}} = \frac{\partial T}{\partial \omega_x} \frac{\partial \omega_x}{\partial \dot{\chi}} + \frac{\partial T}{\partial \omega_y} \frac{\partial \omega_y}{\partial \dot{\chi}} + \frac{\partial T}{\partial \omega_z} \frac{\partial \omega_z}{\partial \dot{\chi}} \\
P_\xi &= \frac{\partial T}{\partial \dot{\xi}}
\end{aligned} \tag{V.3}$$

En remplaçant chaque moments conjugués P_α par les opérateurs correspondants : $-i\hbar \frac{\partial}{\partial \alpha}$, et

en prenant $R^2 r^2 \sin \xi \sin \theta$ comme facteur de poids dans le nouvel espace,

l'hamiltonien s'écrit :

$$\begin{aligned}
H &= -\frac{\hbar}{8\pi^2} \left[\frac{1}{mr^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{mr^2 \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \left(\frac{\cot g^2 \theta}{mr^2} + \frac{\cot g^2 \xi}{mr} - \frac{1}{I} \right) \frac{\partial^2}{\partial \chi^2} - \right. \\
&\quad \frac{2 \cot g \xi \cot g \theta}{mr^2} \frac{\partial}{\partial \chi} \left(\cos \chi \frac{\partial}{\partial \chi} \right) - \left(\frac{2 \csc \theta \cot g \theta}{mr^2} - \frac{\cot g \xi \csc \theta \cos \chi}{mr^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \phi \partial \chi} \\
&\quad + \frac{\cot g \xi \csc \theta}{mr^2} \frac{\partial}{\partial \chi} \left(\cos \chi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) - \frac{\cot g \xi \sin \chi}{mr^2} - \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \chi} \right) - \frac{\cot g \xi}{mr^2} \frac{\partial}{\partial \chi} \left(\sin \chi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \\
&\quad + \frac{1}{\sin \xi} \left(\frac{1}{I} - \frac{1}{mr^2} \right) \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\sin \xi \frac{\partial}{\partial \xi} \right) + \frac{\cos \chi}{mr^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \xi} \right) + \frac{\cos \chi}{mr^2 \sin \xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\sin \xi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \\
&\quad + \frac{\csc \theta \sin \chi}{mr^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi \partial \xi} + \frac{\csc \theta \sin \chi}{mr^2 \sin \xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\sin \xi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) - \frac{\cot g \theta}{mr^2} \frac{\partial}{\partial \chi} \left(\sin \chi \frac{\partial}{\partial \xi} \right) \\
&\quad \left. - \frac{\cot g \theta \sin \xi}{mr^2 \sin \xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\sin \xi \frac{\partial}{\partial \chi} \right) \right] + V(\xi)
\end{aligned} \tag{V.4}$$

ou encore

$$\begin{aligned}
H &= \frac{1}{mr^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{mr^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} - \frac{2 \csc \theta \cot g \theta}{mr^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi \partial \chi} + \left(\frac{1}{I} - \frac{\cot g^2 \theta}{mr^2} \right) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \chi^2} \\
&\quad + \frac{1}{\sin \xi} \left(\frac{1}{I} - \frac{1}{mr^2} \right) \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\sin \xi \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right) + \left(\frac{1}{I} - \frac{1}{mr^2} \right) \cot g^2 \xi \frac{\partial^2 \psi}{\partial \chi^2} + H' \psi + \frac{8\pi^2}{h^2} [E_{\text{rot}} - V(\xi)] \psi = 0
\end{aligned} \tag{V.5}$$

où H' représente les termes provenant du couplage du moment angulaire de la molécule diatomique avec celui du système.

Si l'on suppose que l'hamiltonien H' est négligeable et que le potentiel d'interaction est sphérique, il semble plus raisonnable de représenter le caractère non sphérique du système par la dépendance angulaire du moment dipolaire et non pas par celle du potentiel d'interaction comme l'a fait GALATRY(18), c'est-à-dire que le potentiel d'interaction lié à la déformation interne du système est nul, en conséquence, on suppose ici que $V(\xi) = 0$ et que $H' = 0$.

Le système est défini par les quatre variables $\theta, \varphi, \chi, \xi$ de sorte que la fonction d'onde solution de l'équation V.5 est fonction de ces variables. Ces variables se séparent en employant les fonctions d'ondes rotationnelles :

$$\Psi_{\ell, m, k}(\theta, \varphi, \chi, \xi) = \exp(iM\varphi) \exp(iK\chi) \Theta(\theta) \Xi(\xi) \quad [V.6]$$

et que l'on porte cette solution dans l'expression de l'équation [V.5], les équations résultantes en θ et ξ s'identifient immédiatement aux équations du rotateur rigide et de la toupie symétrique, respectivement. Dans ces conditions le moment d'inertie I_{zz} est nul, $I_{xx} = I_{yy}$, et tout axe contenu dans le plan perpendiculaire à z et passant par G est un axe principal d'inertie. Par suite les fonctions $\Xi_{J,K}(\xi)$ sont des polynômes associés de LEGENDRE, et les $\Theta_{L,K,M}(\theta)$ sont les polynômes associés de JACOBI (19). L'équation [V.3] est exactement équivalente au développement des fonctions $\Xi_{J,K}(\xi)$ d'un rotateur rigide en fonction des coefficients de la représentation du groupe rotationnel à trois dimensions.

L'énergie rotationnelle est donnée par l'expression:

$$E_{\text{Rot}} = \frac{\hbar^2}{2} \left[J(J+1) \left(\frac{1}{I} - \frac{1}{mr^2} \right) - \frac{L(L+1) - 2K^2}{mr^2} \right] \quad [V.7]$$

Les propriétés des polynômes imposent les restrictions suivantes des nombres quantiques:

$$J = 0, 1, 2, 3 \dots$$

$$K = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots \pm n.$$

$$L = 0, 1, 2, 3 \dots$$

$$M = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots \pm L$$

$$J \text{ si } J < L$$

avec $n =$

$$L \text{ si } L < J$$

Si on prend $L=0, K=0$; l'énergie rotationnelle s'écrit alors :

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2} \left[J(J+1) \left(\frac{1}{I} - \frac{1}{mr^2} \right) \right] \quad [\text{V.8}]$$

et si l'on pose $hcB = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{I} - \frac{1}{mr^2} \right),$

on déduit l'expression de la constante rotationnelle B :

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c} \left(\frac{1}{I} - \frac{1}{mr^2} \right) \quad [\text{V.10}]$$

L'expression de l'énergie rotationnelle s'écrit alors : $E_{\text{rot}} = hcBJ(J+1)$

La relation [V.10] montre que le moment d'inertie effectif du système est donné par l'expression :

$$\frac{1}{I_{\text{eff}}} = \frac{1}{I} - \frac{1}{mr^2} \quad [\text{V.11}]$$

V.1.3 Calcul du moment d'ordre deux à partir du modèle

Nous avons fait les calculs de ce moment effectif pour le système HCl/CCl₄. Nous avons déterminé la distance r en l'assimilant au libre parcours moyen (20) calculé pour le CCl₄ dans le chapitre VI. Ensuite, nous avons remplacé dans l'expression de $M(2)$ le moment d'inertie du soluté par le moment d'inertie effectif du système soluté-solvant. Les résultats de ce calcul sont regroupés dans le tableau 13.

Tableau 13

Pression (kbar)	Libre parcours moyen (\AA)	$r = L + \frac{\sigma_{\text{HCl}} + \sigma_{\text{CCl}_4}}{2}$ (\AA)	I_{eff} (10^{47} kg.m^2)	$M(2)_{\text{calc}}$ (cm^{-2})
0,001	0,42	4,07	2,984	7820
0,11	0,394	4,04	2,986	7807
0,7	0,336	3,98	2,989	7793
1,6	0,268	3,92	3,007	7751
1,9	0,264	3,91	3,91	7746
2,36	0,251	3,90	3,010	7744
2,88	0,241	3,89	3,013	7736
3,52	0,236	3,88	3,015	7732
3,89	0,226	3,87	3,017	7727

$$\sigma_{\text{HCl}} = 2,55 \text{ \AA} \quad (21)$$

$$\sigma_{\text{CCl}_4} = 4,75 \text{ \AA} \quad (28)$$

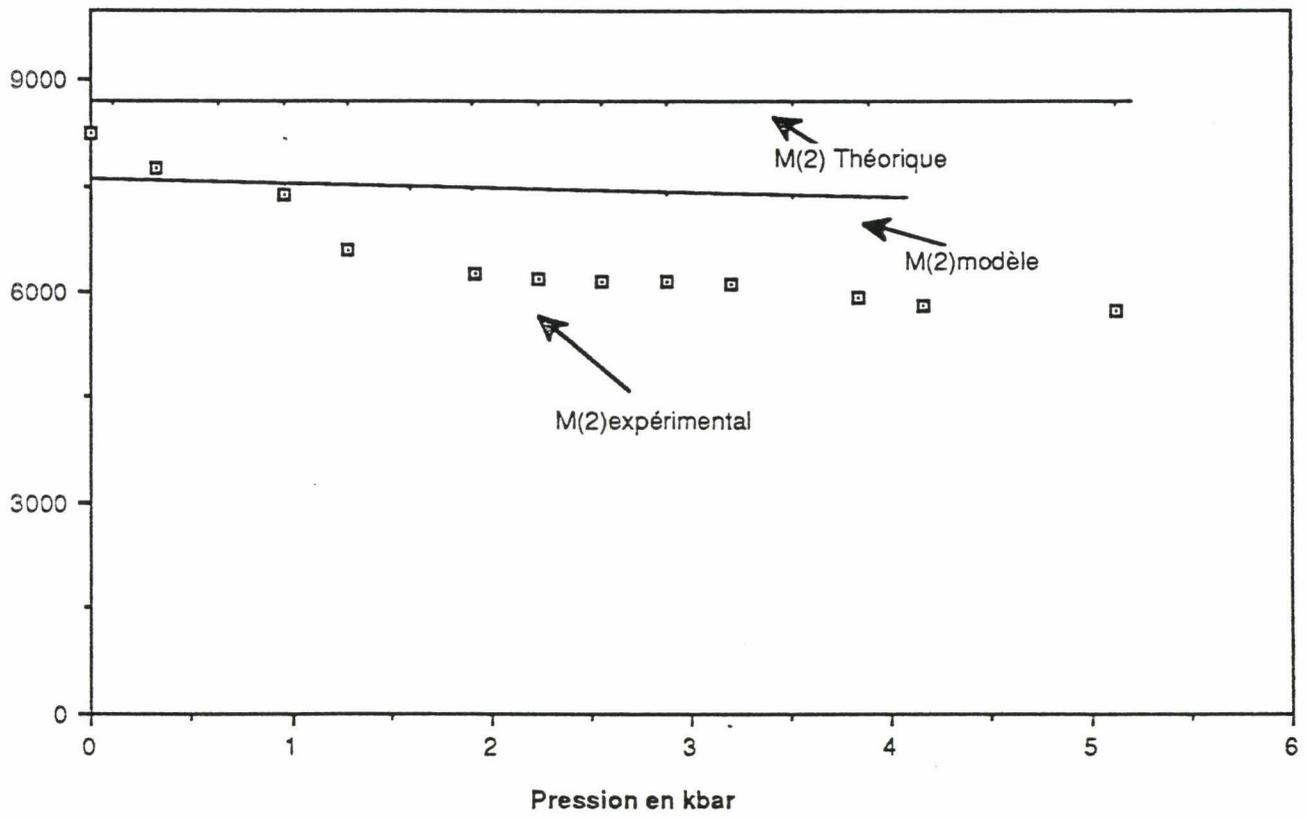


FIGURE 43

V.1.4 Comparaison avec les résultats expérimentaux

Nous avons comparé les valeurs de $M(2)_{\text{calc}}$ à chaque pression avec les valeurs de $M(2)_{\text{exp}}$, donc à des libre parcours moyens correspondants. Pour illustrer cette comparaison, nous avons porté sur le même graphique le $M(2)_{\text{exp}}$ et le $M(2)_{\text{calc}}$ en prenant la pression comme abscisse (figure 43).

L'évolution générale du $M(2)_{\text{calc}}$ suit celle de $M(2)_{\text{exp}}$, mais la variation de $M(2)_{\text{calc}}$ est faible par rapport à celle de $M(2)_{\text{exp}}$.

La faible variation de $M(2)_{\text{exp}}$ pour les valeurs de plus en plus croissantes de la pression peut être expliquée par le fait que lorsqu'on augmente la pression, dans un premier temps l'effet de la pression est prépondérant, et ceci pour les distances moyennes soluté-solvant de l'ordre du libre parcours moyen. Lorsque les molécules soluté et solvant sont assez proches l'une de l'autre, et cette situation est obtenue avec l'accroissement de la pression, c'est les forces de répulsion qui deviennent prépondérantes. Des travaux de KNUDTSON (22) ont montré que le minimum de la fonction potentielle de Lennard-Jones pour une solution de HCl dans le Xe est situé vers 0.44 \AA . Dans d'autres travaux ce minimum est de l'ordre de 0.39 \AA (23). Ces résultats montrent que pour les valeurs du libre parcours moyen utilisées, sous l'effet de l'accroissement de la pression, on passe dans la région où le potentiel d'interaction soluté-solvant est répulsif, ce qui peut expliquer le fait que la variation du moment d'ordre 2 devient peu sensible à l'effet de l'accroissement de la pression.

V.2 Interprétation du minimum de la fonction de corrélation

Nous avons vu lors de la présentation des résultats expérimentaux que les fonctions de corrélation présentaient un minimum qui se déplace vers les temps longs. Nous avons étudié la fonction de corrélation pour interpréter ces résultats.

La fonction de corrélation est liée au profil de bande normalisé par la relation :

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

Nous allons interpréter le minimum des fonctions de corrélation en adoptant un modèle spécifique du profil de la bande. Le profil de bande de vibration-rotation d'une molécule diatomique peut être représenté par l'expression (24):

$$I(\omega) = N|\omega|\exp(-b\omega^2 + \beta\omega) \quad [\text{V.11}]$$

où b et β sont des constantes .

Le facteur N est déterminé par la concentration du soluté et la largeur du parcours optique de la solution. Pour un rotateur diatomique b et β sont données par (24):

$$b = \frac{1}{4KB} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{h}{2K}$$

$$\text{avec} \quad K = \frac{kT}{hc} \quad \text{et} \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I_c}$$

L'équation [V.11] reproduit le profil de bande sur les ailes et ne rends pas compte de la présence de la branche Q (25)(26).

Nous nous intéressons à la partie réelle de la fonction de corrélation :

$$\text{Re}[G(t)] = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{I}(\omega)\cos(\omega t)d\omega$$

En remplaçant $I(\omega)$ par son expression :

$$\text{Re}[G(t)] = \int_{-\infty}^{+\infty} N|\omega|\exp(-b\omega^2 + b\omega)\cos(\omega t)d\omega = N \int_{-\infty}^0 -\omega\exp(-b\omega^2 + b\omega)\cos(\omega t)d\omega +$$

$$N \int_0^{+\infty} \omega\exp(-b\omega^2 + b\omega)\cos(\omega t)d\omega =$$

$$N \int_0^{+\infty} \omega\exp(-b\omega^2 - b\omega)\cos(\omega t)d\omega + N \int_0^{+\infty} \omega\exp(-b\omega^2 + b\omega)\cos(\omega t)d\omega =$$

Pour calculer cette intégrale, nous utilisons l'intégrale standard (27):

$$\int_0^{+\infty} \omega \cos(a\omega + b) \exp\left(-\frac{(\omega - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) d\omega =$$

$$2\sqrt{2p}\sigma [\mu \cos(a\omega + b) - a\sigma^2 \sin(a\omega + b)] \exp\left(-\frac{\sigma^2\omega^2}{2}\right)$$

On pose $\mu = \frac{\beta}{2b}$

$$\sigma = \left(\frac{1}{2b}\right)^{1/2}$$

$$\alpha = t$$

La fonction de corrélation s'écrit alors :

$$\text{Re}[G(t)] = 2N\sqrt{2\pi} \left\{ \exp\left(-\frac{\beta^2}{4b}\right) \sigma \left[\mu \cos \mu t + \sigma^2 t \sin \mu t \right] \exp\left(-\frac{t^2\sigma^2}{2}\right) + \right.$$

$$\left. \sigma \exp\left(\frac{\beta^2}{4\beta}\right) \left[\left[\mu \cos \mu t - \sigma^2 t \sin \mu t \right] \exp\left(-\frac{t^2\sigma^2}{2}\right) \right] \right\} \quad [\text{V.12}]$$

En développant le calcul dans l'équation [V.12], nous arrivons à une forme analytique de la fonction de corrélation :

$$\text{Re}[G(t)] = 4N\sqrt{2\pi}\sigma \exp\left(-\frac{t^2\sigma^2}{2}\right) \text{ch}\left(\frac{b^2}{4b}\right) [\mu \cos \mu t - \sigma^2 t \sin \mu t] \quad [\text{V.13}]$$

En résolvant l'équation : $\frac{d\text{Re}[G(t)]}{dt} = 0$, nous déterminons le temps qui correspond au

minimum de la fonction de corrélation .

La dérivée de la fonction de corrélation est donnée par l'expression :

$$\frac{d\text{Re}[G(t)]}{dt} = 4N\sqrt{2\pi}\sigma\text{ch}\left(\frac{\beta^2}{4\beta}\right)\exp\left(-\frac{t^2\sigma^2}{2}\right)\left[(-\mu^2 - \sigma^2 + t^2\sigma^2)\sin\mu t - 2\sigma^2\mu t\cos\mu t\right] \quad [\text{V.14}]$$

La condition $\frac{d\text{Re}[G(t)]}{dt} = 0$ implique donc

$\left[(-\mu^2 - \sigma^2 + t^2\sigma^2)\sin\mu t = 2\sigma^2\mu t\cos\mu t\right]$. En simplifiant cette équation, nous obtenons

$$\text{tg}(\mu t) = \frac{At}{C + Bt^2} \quad [\text{V.15}]$$

où A, B et C sont donnés par les expressions suivantes :

$$A = 2\sigma^2\mu = \frac{hkT}{2\pi I^2}$$

$$B = \sigma^2 = \frac{kT}{I}$$

et

$$C = -\mu^2 - \sigma^2 = \frac{h^2}{16\pi^2 I^2} - \frac{kT}{I}$$

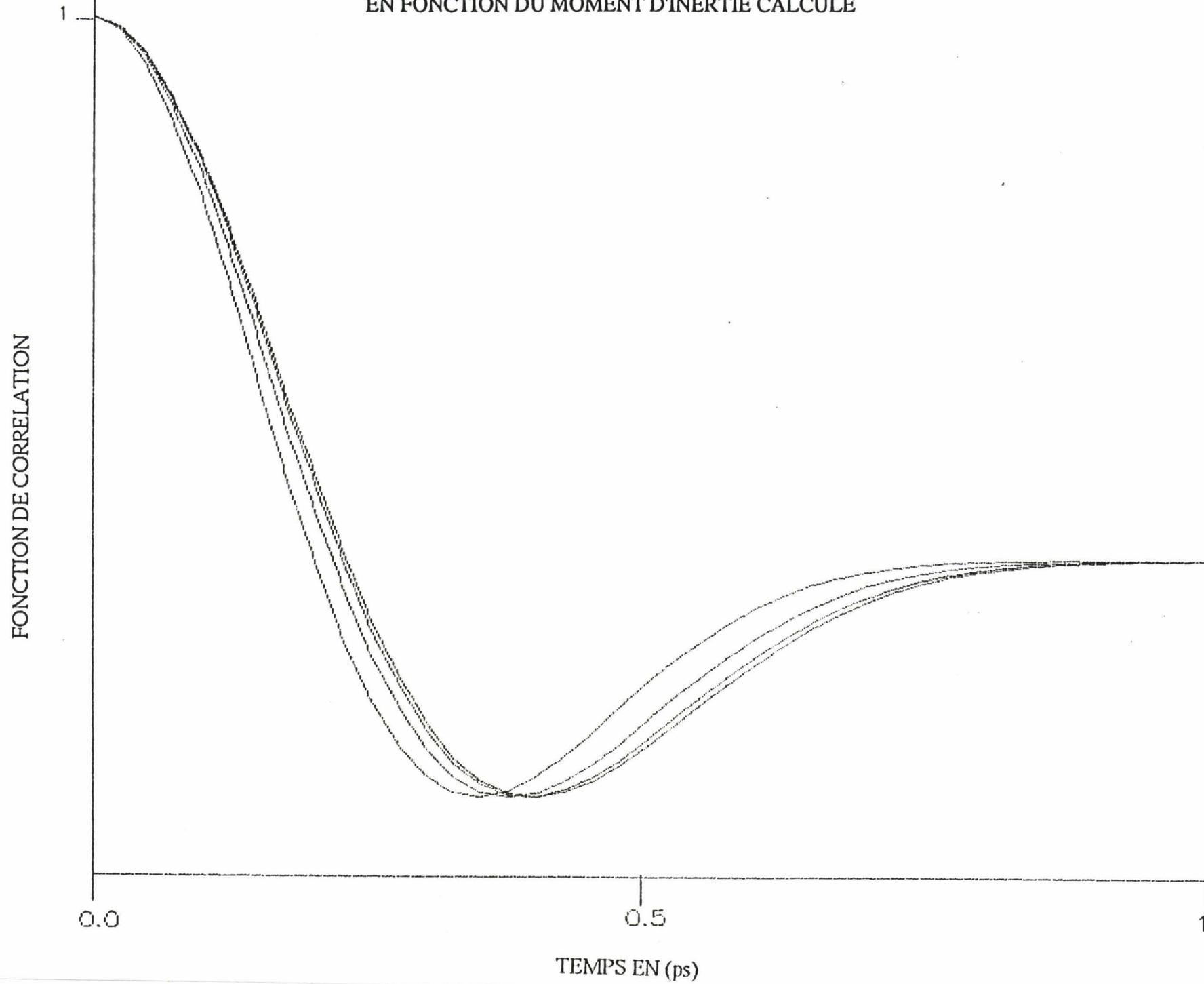
L'équation [V.15] montre que le temps correspondant au minimum de la fonction de corrélation est lié au moment d'inertie de la molécule soluté.

Nous avons écrit les programmes pour résoudre l'équation [V.15]. Nous avons donc pris les valeurs de t égales a celles déterminées expérimentalement, ces valeurs sont injectées dans l'équation [V.15]. Nous avons déterminé à chaque fois le moment d'inertie correspondant. Les résultats de ce calcul sont rassemblés sur le tableau 14. Les valeurs du moment d'inertie calculées sont ensuite utilisées dans l'expression donnant la fonction de corrélation [V.12]. Pour illustrer l'évolution de la fonction de corrélation, nous avons porté sur la figure 44 la variation de la fonction de corrélation calculée.

Tableau 14

Pression (kbar)	t_{\min} correspondant à $G(t)_{\min}$ (ps)	Moment d'inertie calculé (10^{+47} kg.m ²)
Pression initiale	0,14	2,95
0,32	0,149	3,14
0,96	0,156	3,29
1,6	0,162	3,41
2,24	0,163	3,43
3,52	0,164	3,45
4,48	0,165	3,47
5,12	0,167	3,51

FIGURE 44 : EVOLUTION DU MINIMUM DE LA FONCTION DE CORRELATION
EN FONCTION DU MOMENT D'INERTIE CALCULE



Nous constatons un déplacement du minimum de la fonction de corrélation tandis que la valeur de $G(t)_{\min}$ reste à peu près constante. Ce même déplacement est observé expérimentalement, mais dans ce dernier cas, la valeur de $G(t)_{\min}$ augmente avec l'accroissement de la pression.

Nos calculs sont basés sur un profil de bande donné par l'expression [V.11]. Cette expression ne rend pas compte de la présence de la branche Q, et donc ne traduit pas l'existence d'un potentiel d'interaction soluté-solvant donnant naissance à des couples empêchant la rotation de la molécule soluté, ce qui se traduit dans les fonctions de corrélation calculées par le fait qu'elles ne sont pas décalées par rapport à celle du rotateur libre.

Ce calcul montre que l'évolution du minimum de la fonction de corrélation observée expérimentalement lorsqu'on augmente la pression est liée à l'évolution des profils de bande sur les ailes. En effet si on introduit dans l'équation [V.11] les valeurs des moments d'inertie obtenues en résolvant l'équation [V.15], les profils de bande calculés montrent que les intensités des ailes diminuent et leurs positions respectives se déplacent vers le centre, c'est-à-dire que l'écart entre les maximas diminue.

En conclusion, notre démarche montre que le minimum de la fonction de corrélation est un paramètre dynamique important et qu'il peut être utilisé comme une mesure directe de la perturbation due au solvant des mouvements d'orientation de la molécule soluté. Cette perturbation augmente avec l'accroissement de la pression.

V.3 Interprétation du maximum de la fonction de corrélation

Il est bien connu que la présence de la branche centrale dans le spectre d'absorption infrarouge d'une molécule linéaire est liée à l'existence d'une composante du moment dipolaire perpendiculaire à l'axe moléculaire (29). Ainsi, le spectre d'une molécule diatomique isolée ne présente pas de branche Q. Cependant, la perturbation apportée par les molécules du solvant induit un moment dipolaire dont la dérivée, en respectant les coordonnées de vibration de la molécule soluté, donne naissance à la branche centrale Q (4,5).

La transformée de FOURIER du spectre résultant donne une fonction de corrélation qui montre un maximum, l'intensité et la position de ce maximum dépendent de l'intensité et de la largeur de la branche Q observée (4,5) qui est donc directement liée à la valeur et la dépendance temporelle du moment dipolaire qui est induit dans la molécule soluté et résultant de son

interaction avec les molécules du solvant. Nous avons vu que l'intensité de la branche Q augmente lorsqu'on augmente la pression, traduisant ainsi une augmentation de l'interaction soluté-solvant. Les fonctions de corrélation calculées montrent un maximum dont l'intensité augmente lorsqu'on augmente la pression. Cette évolution de l'intensité du maximum de la fonction de corrélation est liée au moment dipolaire induit qui devient de plus en plus intense sous l'effet de l'augmentation de l'interaction soluté-solvant. Cette augmentation est due à la réduction du volume libre laissé au soluté lorsqu'on augmente la pression.

Bibliographie

- (1) R. G. GORDON, *J. Chem. Phys.* **39**, 2788 (1963)
- (2) W. G. ROTHSCHILD, "Dynamics of Molecular Liquids", John Wiley & Sons, New York (1984)
- (3) J. JONAS, *J. Am. Chem. Soc.* **17**, 74 (1984)
- (4) G. TURRELL, *J. Rech. C.N.R.S.* **11**, 123 (1960)
- (5) G. TURRELL et R. D. SHARMA, *J. Chem. Phys.* **39**, 2638 (1963)
- (6) R. G. GORDON, *J. Chem. Phys.* **44**, 1830 (1966)
- (7) J. A. BUCARO et T. A. LITOVIZ, *J. Chem. Phys.* **55**, 3585 (1971)
- (8) D. J. DIESTLER, *Adv. Chem. Phys.* **42**, John Wiley & Sons, New York (1978)
- (9) B. WIDOM et S. H. BAUER, *J. Chem. Phys.* **21**, 1670 (1953)
- (10) L. BONAMY, D. ROBERT et L. GALATRY, *J. Mol. Structure*, **1**, 91 (1967)
- (11) L. GALATRY, D. ROBERT, P. V. HUONG, J. LASCOMBE et M. PERROT, *Spectrochim. Acta.* **25A**, 1693 (1969)
- (12) J. DEVAURE, J. ROBERT, P. V. HUONG et J. LASCOMBE, *Spectrochim. Acta.* **27A**, 2283 (1971)
- (13) E. B. WILSON Jr, J. C. DECIUS et P. C. CROSS, "Molecular Vibrations", Mc Graw-Hill, New York (1955)
- (14) L. LANDAU et E. LIFCHITZ, "Mécanique Quantique", Ed Mir, Moscou (1967)
- (15) H. C. ALLEN Jr et P. C. CROSS, "Molecular Vib-Rotors", John Wiley & Sons, Londres (1963)
- (16) P. BARCHEWITZ, "Spectroscopie atomique et moléculaire", Tome 2, Masson et cie, Paris (1971)
- (17) L. PAULING et E. B. WILSON, "An Introduction to Quantum Mechanics", Mc Graw-Hill, New York (1935)
- (18) L. GALATRY et B. VODAR, *C. R. Acad. Sci.* **240**, 1072 (1955)
- (19) H. M. DONALD, "Mathematical Physics", Dover Publication Inc, New York (1961)
- (20) J. O. HIRSHFELDER, C. F. CURTISS and R. B. BIRD, "Molecular Theory of Gases and Liquids", Wiley, New York (1954).

- (21) P. W. ATKINS, "Physical Chemistry", Oxford University Press, Oxford (1987)
- (22) J. Th. KNUDTSOW and E. WEITZ, J. Chem. Phys. **83**, 927 (1985)
- (23) S. E. NOVICK, P. DAVIES, S. J. HARRIS et W. KLEMPERER, J. Chem. Phys. **59** (1973)
- (24) M. ARROUME, Thèse de Doctorat, Lille (1991).
- (25) G. TURRELL, D. LECLERC, M. AUBIN and E. MUSHAYAKARARA, J. Mol. Liquids **27**, 37 (1983)
- (26) J. LASCOMBE, M. BESNARD, P. B. CALOINE, J. DEVAURE, et M. PERROT, dans "Molecular motions in liquids", Ed. J. LASCOMBE, 197-211, (1974)
- (27) S. GRADSHTEYN et I. M. RYZHIK, "Tables of Integrals, Series and Products", Academic Press, New York (1965)
- (28) L. BONAMY, D. ROBERT et L. GALATRY, J. Mol. Struct. **1**, 91, (1967); **1**, 139 (1968)
- (29) G. HERZBERG, "Molecular Spectra and Molecular Structure", Van Nostrand Company Inc (1949)

CHAPITRE VI

**MISE AU POINT DES PARAMETRES EN VUE DE LA
COMPARAISON DES RESULTATS SIMULES PAR LE
MODELE ET LES RESULTATS EXPERIMENTAUX**

VI.1 Introduction

Comme nous l'avons décrit précédemment, le modèle se compose d'événements successifs où alternent des étapes de rotation libre et des étapes de perturbations constituées de chocs. Ce schéma peut être exprimé en perturbant la fonction de corrélation du rotateur libre par une distribution de collisions à l'intérieur d'une "cage" unidimensionnelle; cette cage est déterminée par la nature du solvant. Ce dernier est caractérisé par le paramètre de "cage" L et le temps de vie de la "cage" τ . Le paramètre L se rattache intuitivement à une notion de volume libre.

Pour pouvoir comparer les résultats donnés par le modèle et ceux obtenus expérimentalement, il nous faut trouver la relation qui peut lier les paramètres du modèle, en l'occurrence L et le temps de vie de la "cage", au paramètre expérimental qui est la pression.

VI.2 Relation entre le paramètre L et la pression

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

$$L_F = \left[2 \left(\frac{\bar{V}}{N_A} \right)^{\frac{1}{3}} - 2\sigma \right] \quad [\text{VI.1}]$$

où

\bar{V} : est le volume molaire

N_A : est la constante d'AVOGADRO

Considérant que $\rho = \left(\frac{\bar{V}}{N_A} \right)^{\frac{1}{3}}$ définit la distance moyenne entre les centres moléculaires, on obtient :

$$L_F = 2[\rho - \sigma] \quad [\text{VI.2}]$$

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

$$L_F = [\rho - \sigma] \quad \text{[VI.3]}$$

Ainsi, nous disposons des équations qui nous permettent de calculer à priori un paramètre L_F similaire au paramètre de "cage" L . Pour effectuer nos calculs, nous pouvons nous baser sur ces équations pour évaluer le choix de L . D'autre part, l'accord entre les résultats du modèle et ceux de l'expérience justifiera leur interprétation en terme de volume libre (3)(4). Il nous reste à déterminer l'évolution du paramètre de la cage en fonction de la pression.

VI.3 Détermination de L en fonction de la pression

Le volume correspondant au libre parcours moyen est donné par l'expression :

$$V_F = \bar{V} - V_0 \quad \text{[VI.4]}$$

où \bar{V} est le volume molaire, et V_0 est le volume minimum occupé sous forme compacte.

La relation [VI.4] peut s'écrire sous la forme :

$$V_F = \bar{V} \left(1 - \frac{V_0}{\bar{V}} \right) = \bar{V} \left(1 - \frac{1}{\tilde{V}} \right) \quad \text{[VI.5]}$$

La valeur de \tilde{V} est calculée à partir de la relation de FLORY (5):

$$\tilde{V}^{\frac{1}{3}} = \frac{3}{\left[\left((\beta P)^{-1} - 2 \right) \frac{P}{\chi T} + 1 \right]} + 1 \quad \text{[VI.6]}$$

$$\beta = -v^{-1} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \quad : \text{ est le coefficient de compressibilité isotherme (bar}^{-1}\text{)}$$

$$\chi = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \quad : \text{ est le coefficient de pression thermique isochore (bar.K}^{-1}\text{)}$$

P est la pression en bar

T est la température en Kelvin

En combinant les équations [VI.4], [VI.5] et [VI.6], nous pouvons déterminer la valeur du parcours moyen L_F correspondant à une pression bien déterminée. Cette valeur sera utilisée par la suite pour situer la valeur du paramètre de "cage" L.

Application au système HCl/CCl₄

De nombreuses équations d'état ont été proposées pour représenter les données P, V et T des liquides. Elles sont plus ou moins empiriques et comprennent un nombre limité de paramètres ajustables. Une des meilleures représentations empiriques de l'équation d'état des liquides a été proposée par TAIT (6) pour décrire la compressibilité de l'eau. Nous avons utilisé cette équation pour calculer le facteur de compressibilité de CCl₄ à différentes pressions. L'expression de l'équation de TAIT est donnée par:

$$\frac{V_0 - V_P}{V_0} = C \text{ Log} \left(\frac{B + P}{B + P_0} \right) \quad [\text{VI.7}]$$

V_0 étant le volume à la pression P_0 prise égale à 1 Bar.

V_P étant le volume à la pression P

C et B sont des constantes caractéristiques du liquide étudié

En différenciant l'équation [VI.7], on obtient :

$$\beta = -v^{-1} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = \frac{C}{B + P}$$

Les valeurs de C et B pour le tétrachlorure de carbone à 25°C sont (7) :

$$C = 0.2001$$

$$B(\text{Bar}) = 798$$

Nous avons calculé les valeurs de χ à partir de la relation :

$$\chi = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) = \frac{\alpha}{\beta} = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T^{-1}$$

où $\alpha = -V \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$ est le coefficient de dilatation thermique isobare (K^{-1}).

Nous avons utilisé les valeurs de α pour le CCl_4 à $48^\circ C$ (8). Par extrapolation nous avons déduit les valeurs de ce paramètre à certaines pressions.

Les résultats de ce calcul sont donnés sur le tableau 15. Le paramètre caractérisant la cage serait à situer pour le CCl_4 et pour les différentes pressions utilisées, dans l'intervalle :

$$0,226 \text{ \AA} < L < 0,42 \text{ \AA}$$

Des approches autres que celle de FLORY (Diffusion de neutron, rayon X . . .) auraient donné des valeurs absolues différentes pour le volume libre relatif (libre parcours moyen). Cependant, la théorie simple qui est utilisée ici fournit des bases adéquate pour la discussion et la comparaison des résultats expérimentaux et ceux calculés à partir du modèle.

Nous avons déterminé le temps de vie de la cage en considérant que la cage existe pendant le temps moyen entre deux chocs des molécules du solvant; τ est donné par l'expression :

$$\tau = \frac{L}{v}$$

où

L: est le libre parcours moyen.

V: est la vitesse moyenne donnée par la théorie cinétique des gaz $v = \sqrt{\frac{8kT}{\pi M}}$

Le parcours moyen a été calculé à partir de la valeur du volume libre moyen proposée par DUFFY pour le CCl_4 (9) et dont la valeur est $V=0,28 \text{ cm}^3$.

Le temps de vie de la "cage" calculé est $\tau=0,38 \text{ ps}$.

Les premières applications du modèle montrent qu'en effet, seules les distances inférieures à 1 \AA permettent d'obtenir des fonction de corrélations calculées qui sont proches de celles

Tableau 15 : Calcul du libre parcours moyen en fonction de la pression

P en kar	$\alpha = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ 10 ⁻⁴ .K ⁻¹	$\beta = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T$ 10 ⁻⁴ .Bar ⁻¹	$\chi = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v \text{ Bar.}}$ K ⁻¹	$\frac{V_F}{V} = \left(1 - \frac{1}{V} \right)$	L _F en Å
0,001	12,5	2,5	5	0,225	0,42
0,11	10,9	2,2	4,95	0,213	0,394
0,64 *	8,7	1,4	6,21	0,206	0,366
0,7	8,5	1,3	6,38	0,200	0,336
0,96 *	7,8	1,13	6,90	0,194	0,294
1,6 *	6,48	0,83	7,81	0,180	0,268
1,9	5,86	0,74	7,91	0,175	0,264
2,36	4,93	0,63	7,82	0,153	0,251
2,88 *	4,2	0,54	7,78	0,138	0,241
3,52	3,8	0,46	8,26	0,123	0,230
3,89	3,72	0,43	8,65	0,130	0,226

*valeurs obtenues par extrapolation sur la courbe $\alpha=f(p)$

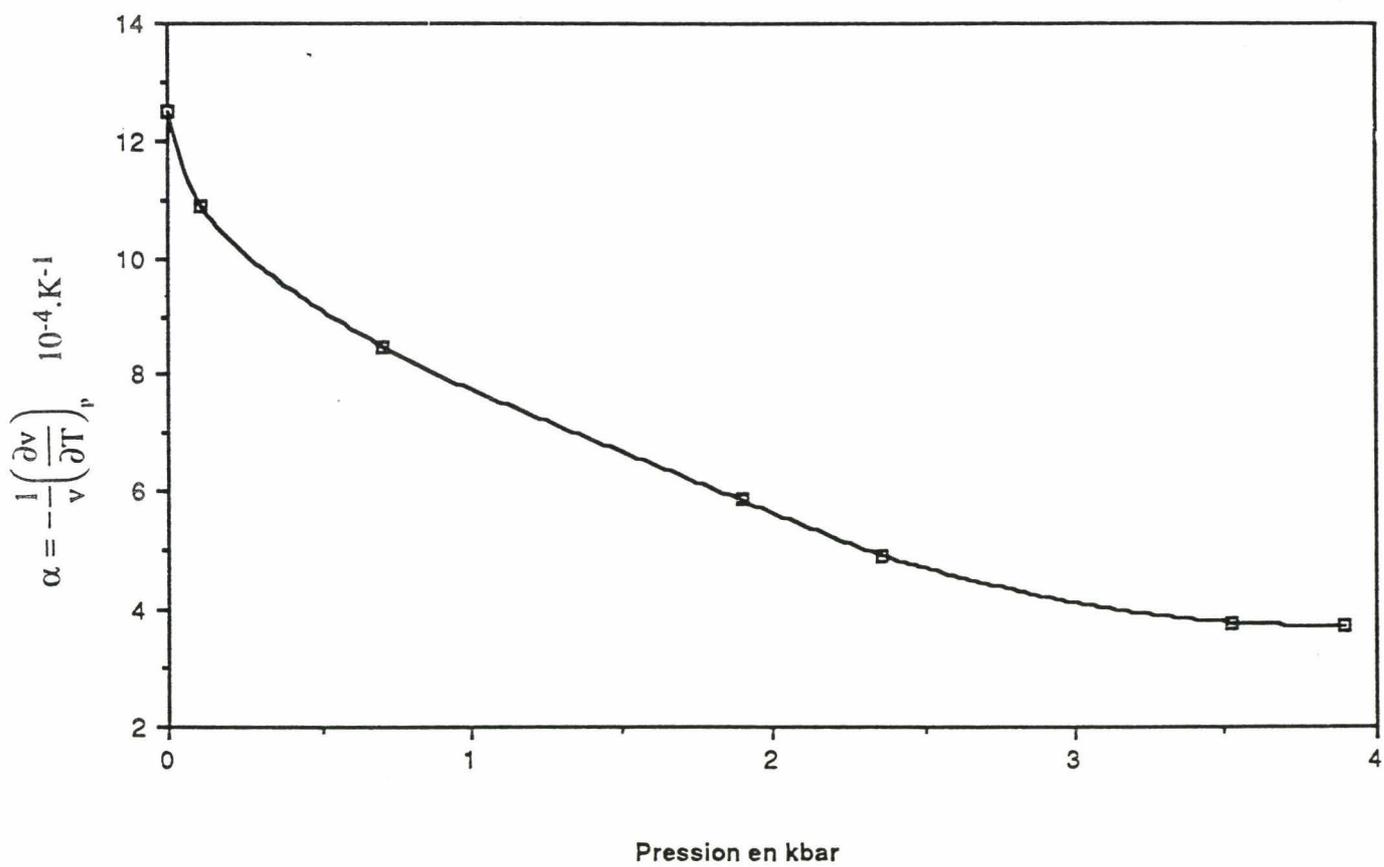


FIGURE 45

obtenues expérimentalement. Ceci montre une certaine cohérence avec les résultats obtenus en termes de libre parcours moyen L_F .

VI.4 Application du modèle: comparaison des fonctions de corrélations, des spectres et des paramètres dynamiques obtenus à partir du modèle et ceux obtenus avec l'expérience

Nous avons appliqué le modèle au système HCl/CCl₄ pour déduire par comparaison avec l'expérience, des informations dynamiques quant au libre parcours moyen disponible et à la nature des chocs existants. Les calculs ont été faits en prenant pour la valeur du paramètre de la cage L , celle correspondant à L_F . La comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par le modèle est faite en superposant les fonctions de corrélations simulées et expérimentales; puis, nous superposons les spectres correspondants. Les valeurs de L retenues sont celles qui permettent une meilleure superposition. Nous avons comparé ensuite les paramètres dynamiques entre eux.

VI.4.1 Fonction de corrélation

La fonction de corrélation calculée à partir du modèle (figure 46, 47) présente la même évolution temporelle que celle calculée expérimentalement et peut être décrite par trois étapes différentes. Aux temps courts, la fonction de corrélation calculée présente le même comportement que celle d'un rotateur libre, puis on observe un minimum suivi d'un maximum là où la fonction de corrélation du rotateur libre se caractérise par un puits négatif; enfin, pour les temps longs, la fonction de corrélation calculée devient nulle. Les fonctions de corrélation évoluent avec le paramètre L de façon tout à fait compatible avec l'expérience. En effet, aux temps courts, les fonctions de corrélation calculées, expérimentales et celle du rotateur libre se confondent. Ce comportement montre que la molécule de soluté tourne librement pendant ces temps. Ce résultat montre que le modèle traduit correctement la dynamique moléculaire du soluté aux temps courts.

Aux temps longs, les fonctions de corrélation calculées s'écartent des fonctions de corrélation expérimentales et présentent un minimum suivi d'un maximum. Le minimum se déplace vers les temps plus longs avec la diminution du paramètre L .

Les valeurs de L que nous avons retenues sont celles qui donnent une meilleure superposition (figure 46,47). Ainsi, nous pouvons disposer d'une estimation du libre parcours pour la molécule soluté.

Le modèle se base dans sa démarche sur les chocs binaires du rotateur libre avec les parois d'une cage représentant le solvant. Le modèle permet d'expliquer de façon simple les variations de la fonction de corrélation obtenues expérimentalement. On conçoit donc que pour les temps inférieurs aux temps moyens entre deux chocs, la fonction de corrélation orientationnelle puisse se rapprocher de celle du rotateur libre. Par ailleurs, pour les temps plus longs, les fonctions de corrélation présentent une décroissance exponentielle traduisant un mouvement de diffusion rotationnelle.

VI.4.2 Evolution du profil de la bande

A partir des fonctions de corrélation, nous avons calculé la transformée de Fourier de ces fonctions pour obtenir les spectres simulés.

Qualitativement, le spectre simulé (figures 48,49) présente dans tous les cas des bandes montrant trois maximums bien définis correspondant aux branches P, Q, R des spectres expérimentaux. L'évolution des spectres simulés en fonction du paramètre L présente les caractéristiques suivantes:

- L'intensité de la branche Q augmente lorsque la valeur de L diminue.
- La largeur à mi-hauteur diminue lorsque la valeur de L diminue.

Nous avons procédé à la superposition des spectres de HCl dans le CCl_4 à différentes pressions et de ceux simulés par le modèle pour les valeurs de L déjà retenues à partir de l'étude des fonctions de corrélations. Nous constatons que:

- Pour les valeurs de L retenues, la branche Q du spectre simulé correspondant se superpose parfaitement à la branche Q expérimentale.
- Pour certaines valeurs de L , les spectres simulés présentent une branche P qui se superpose correctement à la branche P des spectres expérimentaux.

-Pour toutes les valeurs de L , l'intensité et la position de la branche R ne coïncident pas avec celles de l'expérience. L'intensité de la branche R du spectre simulé est inférieure à l'intensité de la branche R du spectre expérimental et ceci pour les valeurs de $L < 0,311 \text{ \AA}$

VI.4.3 Moments spectraux.

A l'aide de la théorie de GORDON, nous avons calculé les moments d'ordre 2 et 4 et le temps de corrélation τ_c à partir des spectres simulés. Les algorithmes utilisés ont été expliqués dans le chapitre IV.

VI.3.1 Moment d'ordre 2

Le moment d'ordre deux calculé à partir du modèle décroît avec la diminution de L . Cette évolution est illustrée sur la figure 50 où nous avons superposé la variation du moment d'ordre deux expérimental. Nous constatons que les valeurs de $M(2)$ calculées à partir du modèle sont inférieures à celles déterminées expérimentalement, mais elles présentent la même évolution générale.

Le développement de la fonction de corrélation en terme de moments spectraux étant valable pour les temps courts, les résultats du calcul de $M(2)$ à partir du modèle montrent que ce dernier permet de rendre compte de la dynamique moléculaire du soluté aux temps courts.

Ces résultats montrent aussi l'importance de la notion du volume libre relatif (parcours moyen) pour interpréter les interactions soluté-solvant en phase liquide: en effet lorsque la perturbation croît sur le soluté cela se traduit par une diminution du volume dont il dispose, les interactions soluté-solvant augmentent et se répercutent sur la dynamique de la molécule soluté.

VI.4.3.3 Moment d'ordre 4

Sur la figure 51, nous avons porté la variation de $M(4)$ expérimental et $M(4)$ calculé à partir du modèle. Pour chaque valeur de L , nous avons pris la valeur de la pression correspondante (tableau 15). La figure 51 montre que le modèle permet de rendre compte de la variation de $M(4)$, puisque l'évolution générale de $M(4)$ expérimental et $M(4)$ calculé est similaire.

VI.4.4 Temps de corrélation

Si l'on reporte τ_c en fonction de L , on observe une variation linéaire (figure 52) que l'on peut rapprocher des résultats expérimentaux obtenus pour le système HCl/CCl₄. L'augmentation de

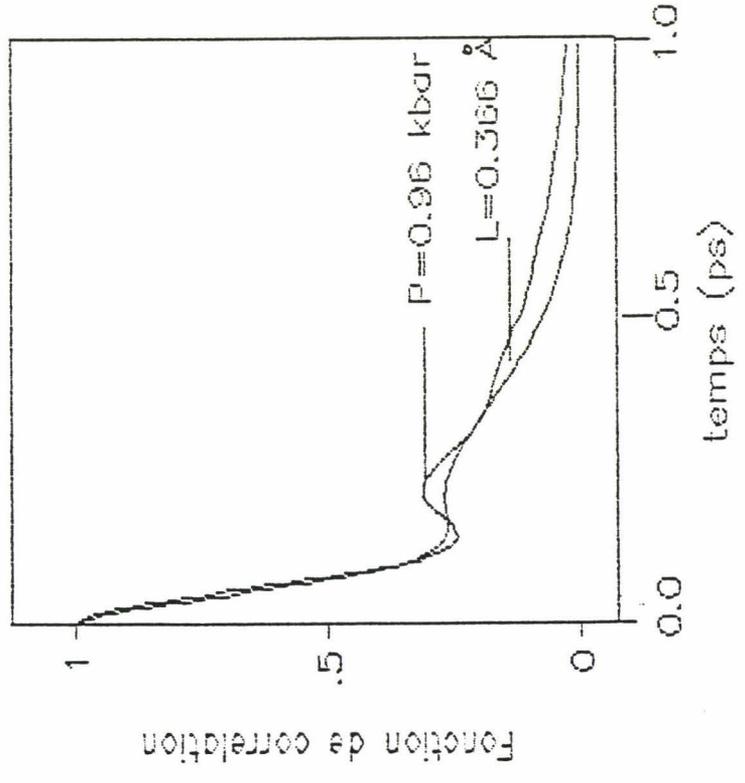
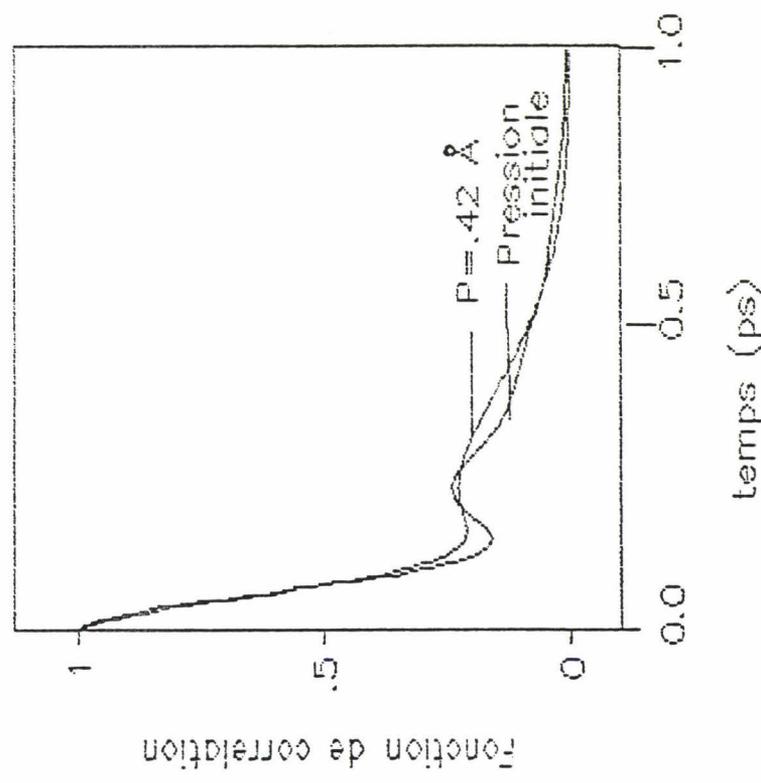
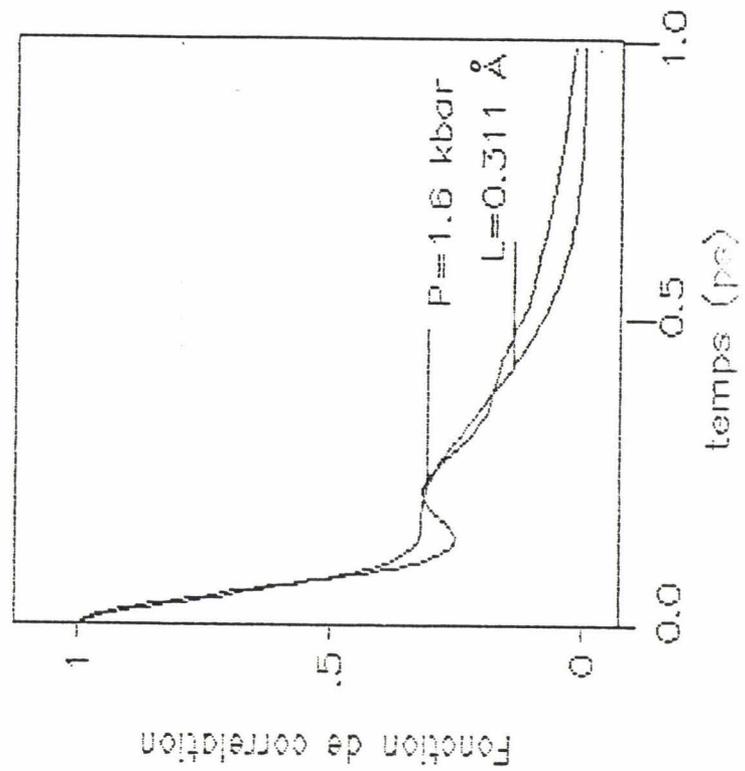
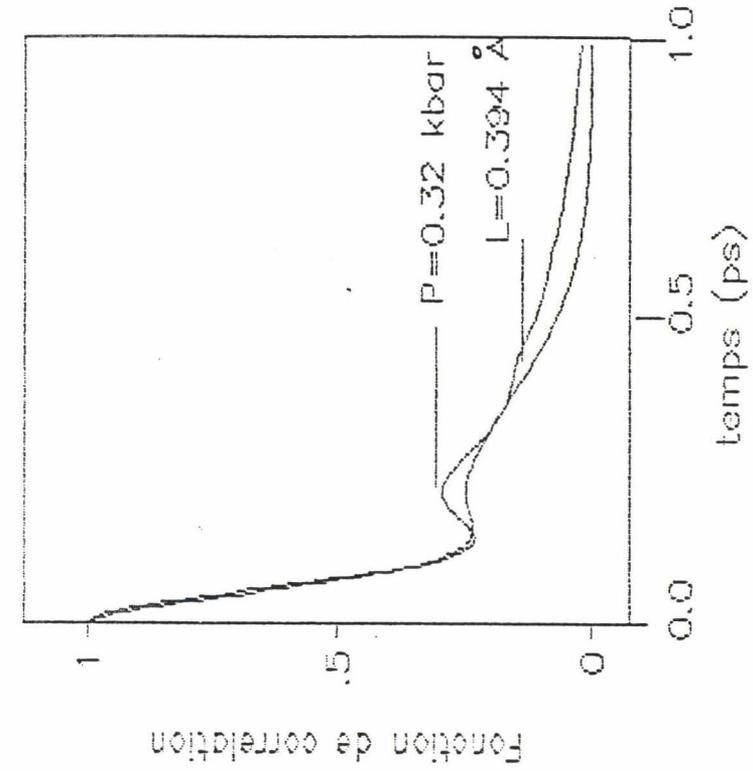


FIGURE 46

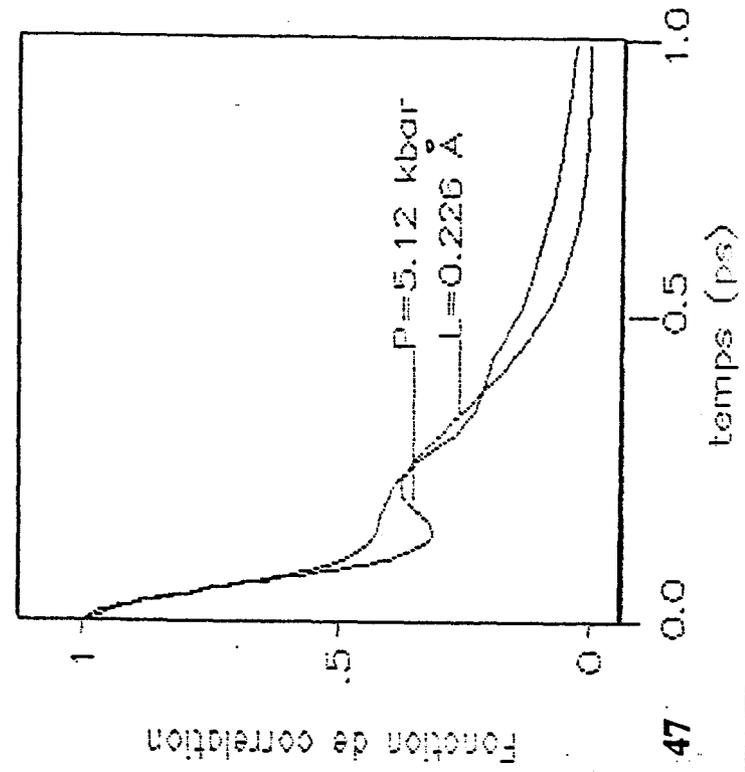
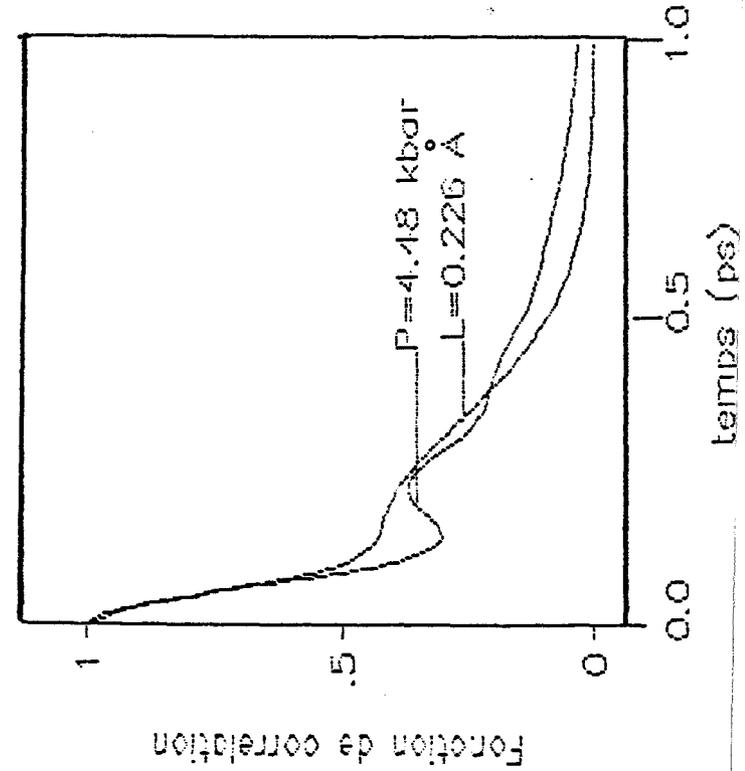
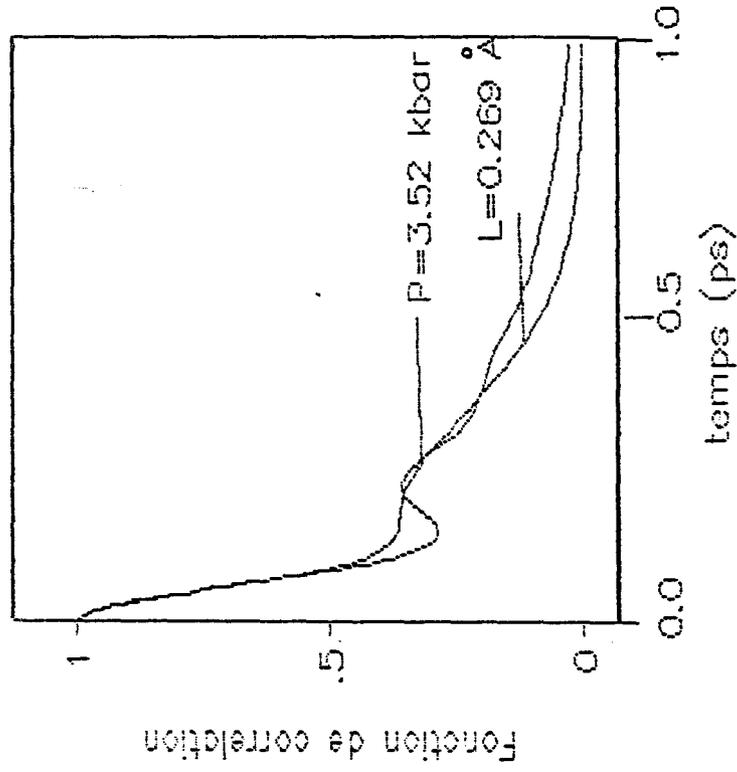
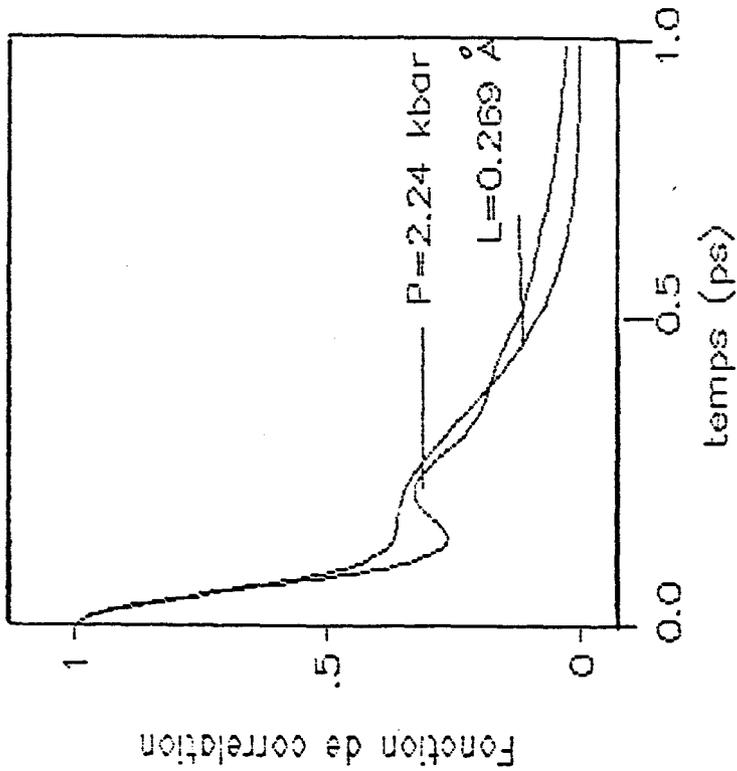
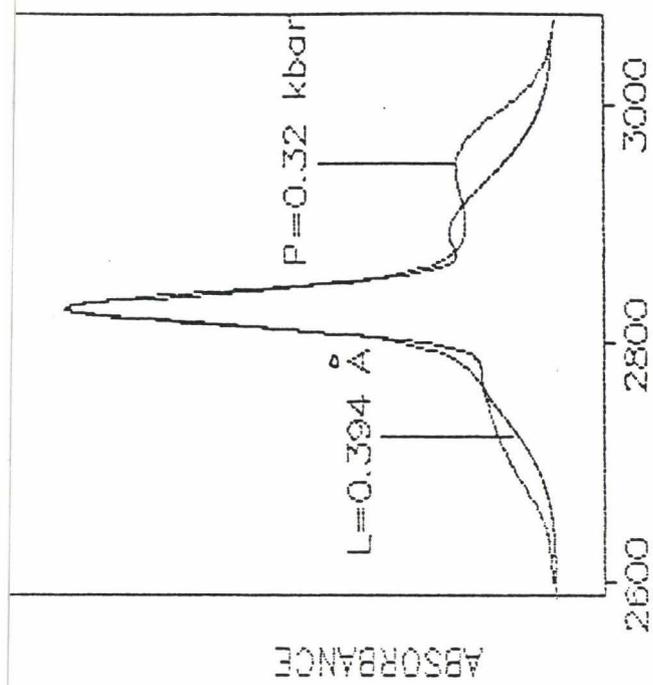
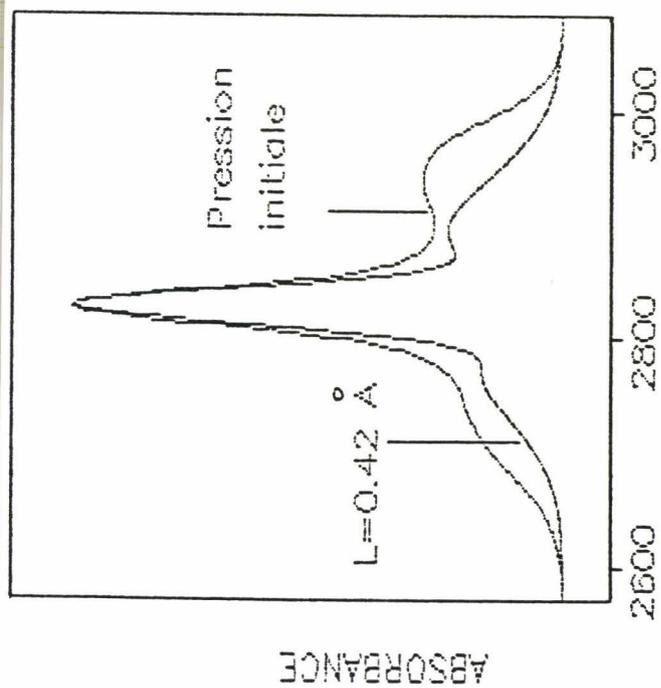


FIGURE 47



Nombre d'onde en cm^{-1}

Nombre d'onde en cm^{-1}

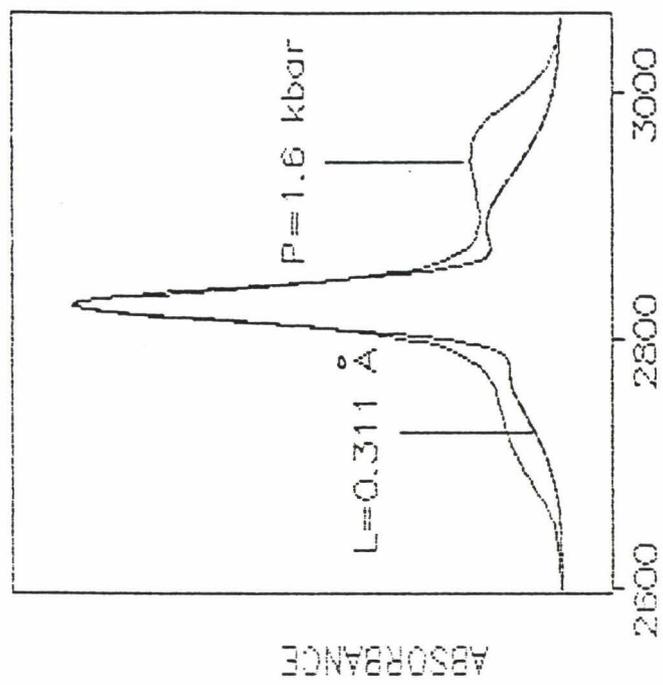
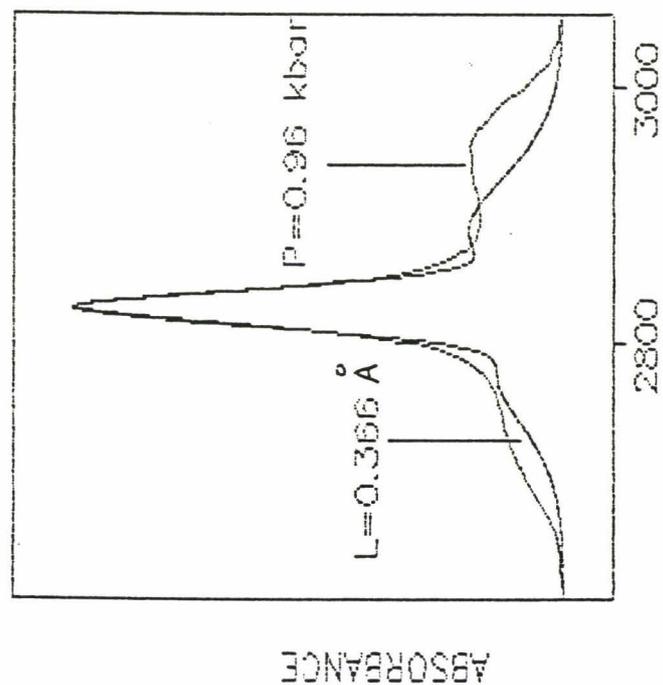
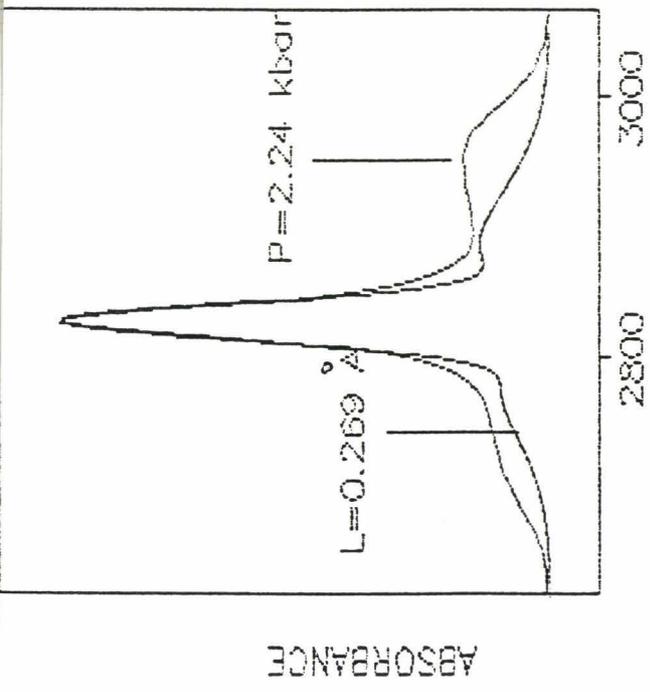
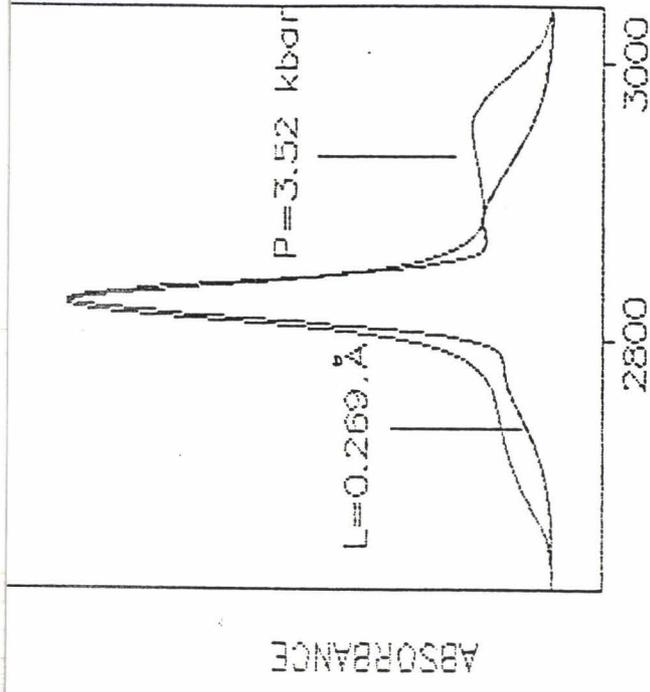


FIGURE 48

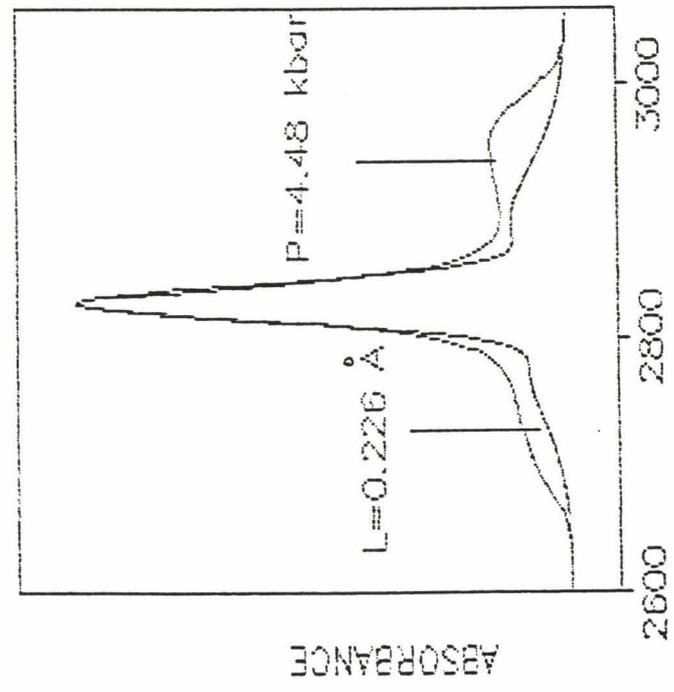
Nombre d'onde en cm^{-1}



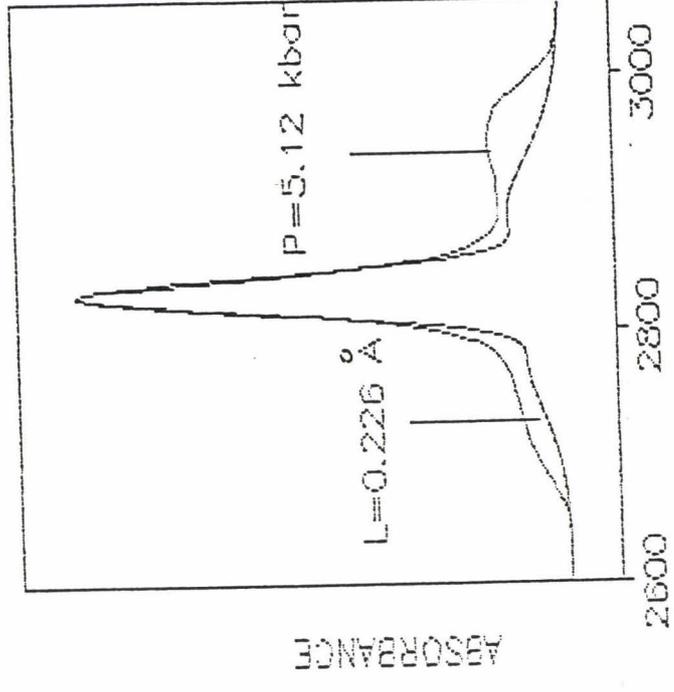
Nombre d'onde en cm^{-1}



Nombre d'onde en cm^{-1}



Nombre d'onde en cm^{-1}



Nombre d'onde en cm^{-1}

FIGURE 49

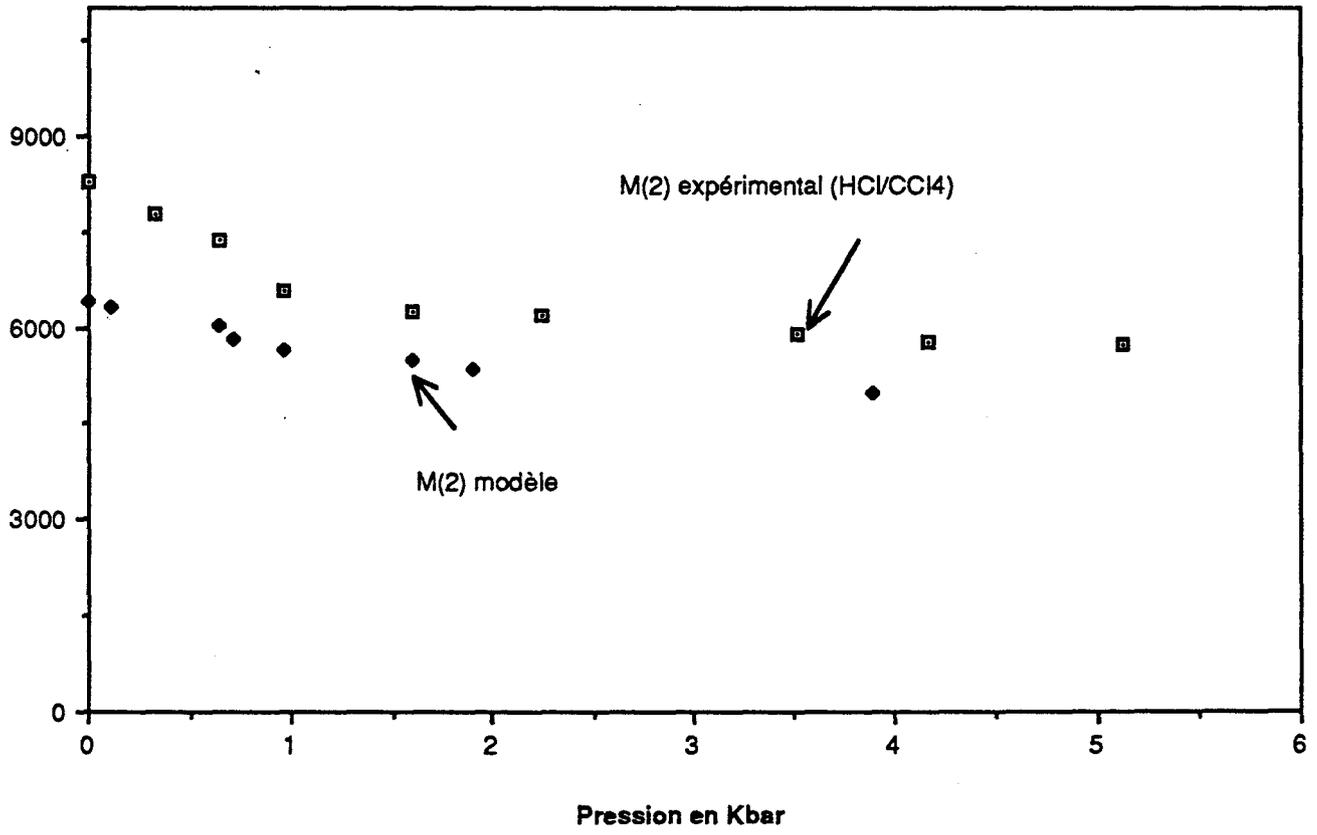


FIGURE 50

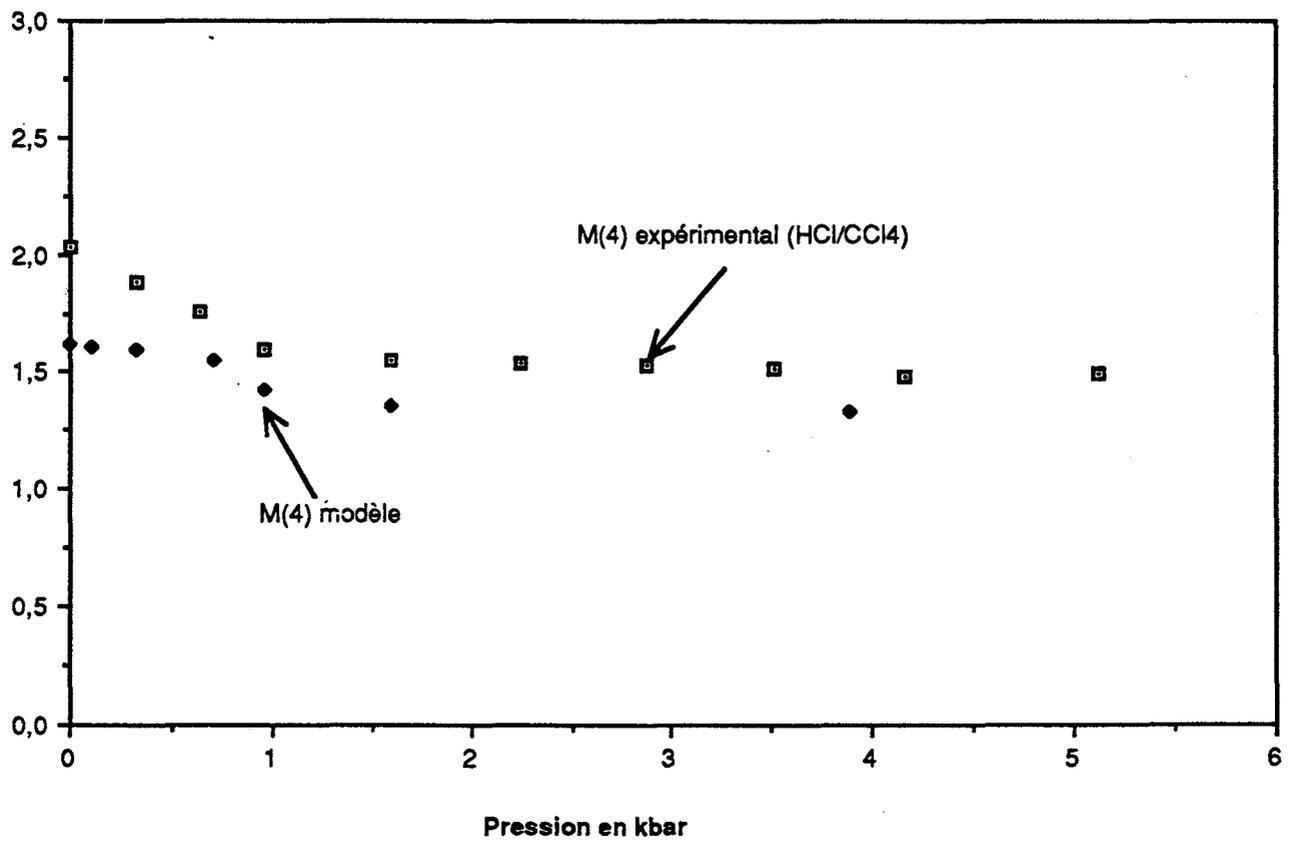


FIGURE 51

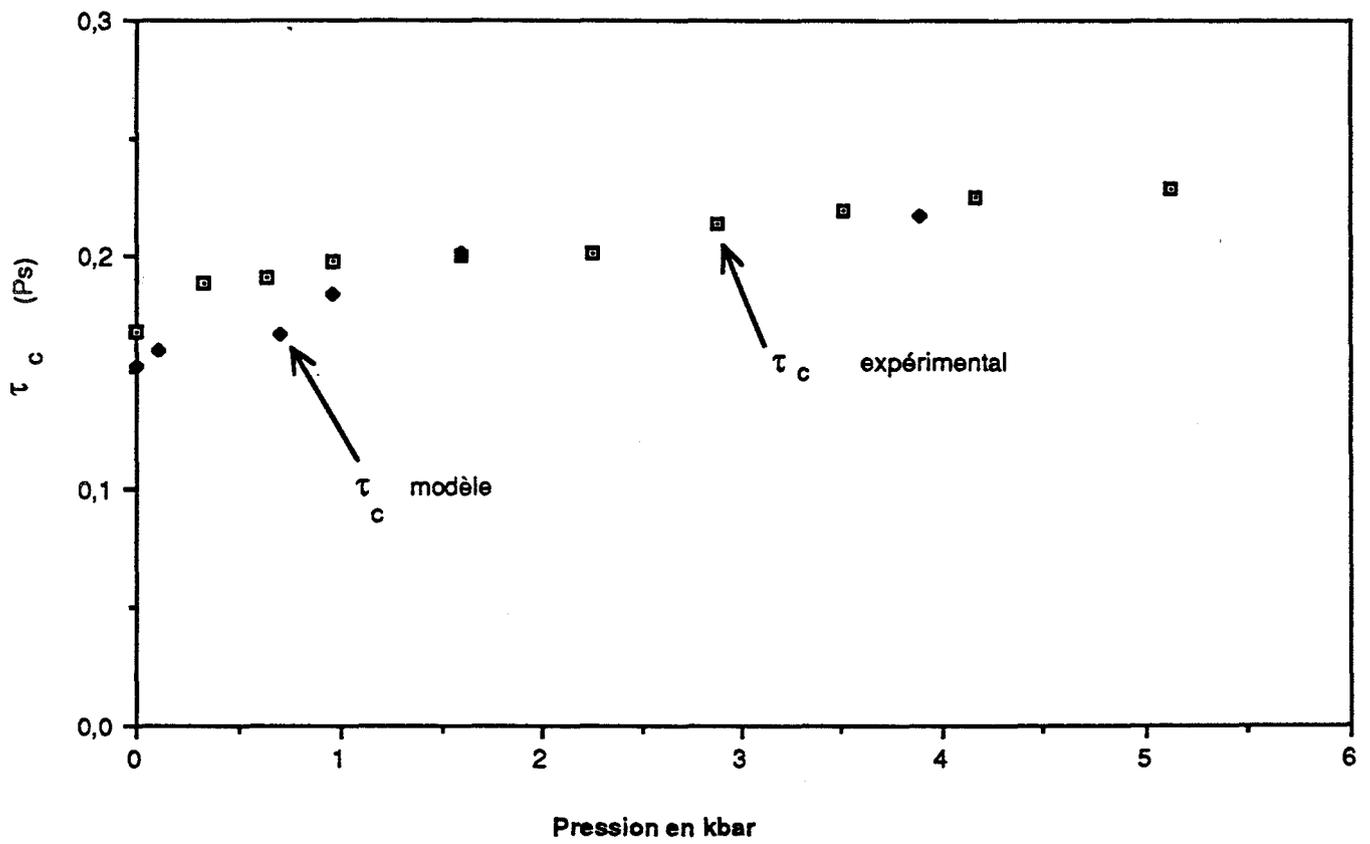


FIGURE 52

ce paramètre est en accord avec l'augmentation de l'intensité de la branche Q lorsque la valeur de L diminue. Comme il a été signalé précédemment, le temps de corrélation peut être utilisé comme une mesure directe de la perturbation croissante du mouvement du soluté avec l'accroissement de la pression. Nous pouvons déduire que le modèle traduit correctement cette hypothèse puisqu'une diminution du libre parcours laissé au soluté explique l'augmentation de l'interaction soluté-solvant.

VI.4.5 Correction de l'interaction rotation-vibration

Perrot a expliqué l'origine de l'interaction rotation-vibration en solution par la dépendance du potentiel d'interaction soluté-solvant des coordonnées des noyaux de la molécule du soluté. Ce potentiel ne se met pas nécessairement sous forme d'une somme de deux termes, l'un dépendant des coordonnées de vibration et l'autre de coordonnées de rotation.

Il nous a semblé possible d'étudier l'influence de l'interaction rotation-vibration sur les profils d'absorption infrarouge et de l'introduire dans notre modèle en vue d'améliorer le comportement des spectres calculés à partir du modèle au niveau de la position et l'intensité de la branche R.

Si l'on suppose négligeable la distribution des fréquences de vibration et que l'on ne tient pas compte de l'interaction rotation-vibration, on trouve que la dissymétrie de la bande obéit à la relation (10):

$$\frac{I(\omega)}{I(-\omega)} = \exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \quad [\text{VI.8}]$$

k: est la constante de BOLTZMANN

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad \text{où } h \text{ est la constante de PLANCK}$$

Cette relation ne tient pas compte d'une éventuelle influence de l'interaction existant entre les mouvements de vibration et de rotation. Nous avons inclus cet effet dans le modèle en utilisant la relation proposée par PERROT (14):

$$\frac{I(\omega)}{I(-\omega)} = \frac{\left(1 - \frac{F}{2} - \sqrt{\Delta}\right)\sqrt{\Delta'}}{\left(-1 + \frac{F}{2} - \sqrt{\Delta'}\right)\sqrt{\Delta}} \exp\left\{\frac{\hbar\omega}{kT}\left[\frac{2}{F} - \frac{2B_0}{F^2\hbar\omega}(\sqrt{\Delta'} - \sqrt{\Delta}) + \frac{2B_0}{F\hbar\omega}(\sqrt{\Delta'} - \sqrt{\Delta})\right]\right\} \quad [\text{VI.9}]$$

où :

$$\Delta = 1 - X + \frac{F^2}{4} - F$$

et

$$\Delta' = 1 + X + \frac{F^2}{4} - F$$

$$X = \frac{\alpha v \hbar \omega}{B_0^2} \quad F = \frac{\alpha v}{B_0}$$

B_0 : est la constante rotationnelle dans l'état fondamental

α : est la constante d'interaction rotation-vibration

v : est le nombre quantique de vibration

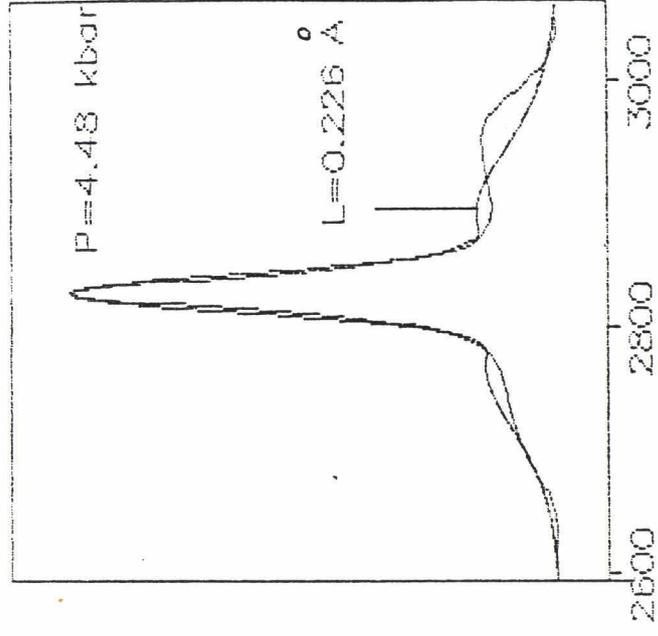
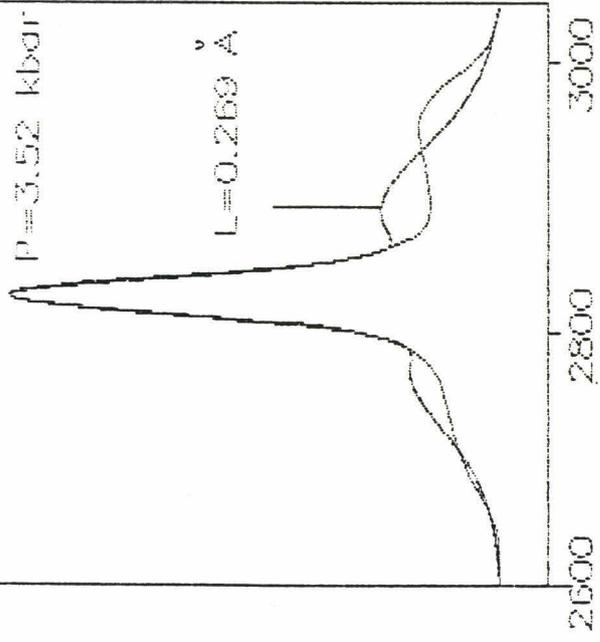
Dans le cas de HCl nous utilisons les constantes d'état gazeux:

$$\frac{\alpha}{hc} = 0.3019 \text{ cm}^{-1} \quad \frac{B_0}{hc} = 10.59 \text{ cm}^{-1} \quad (15)$$

Les premiers calculs utilisant les valeurs ci-dessus donnent des spectres simulés dont l'intensité de la branche R est trop exagérée. Nous avons alors admis qu'en solution, la constante d'interaction rotation-vibration est un peu plus faible qu'à l'état gazeux. La valeur de

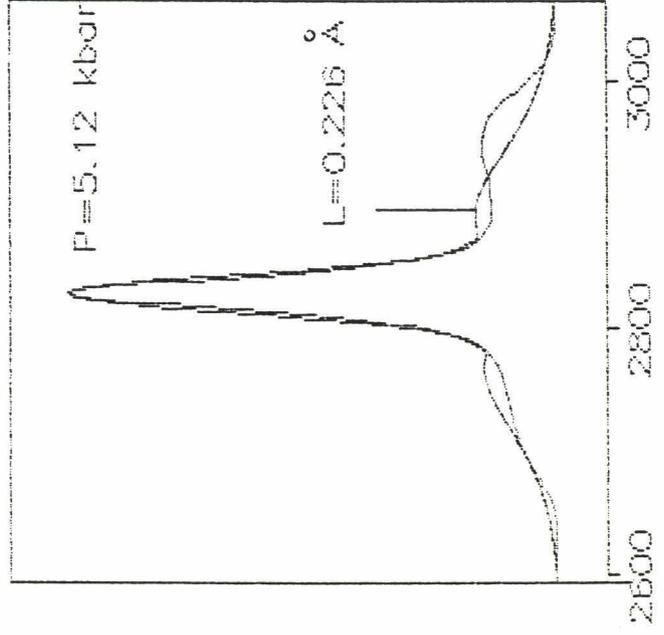
$$\frac{\alpha}{hc} = 0.24 \text{ cm}^{-1} \quad \text{a donné les résultats que nous présentons sur les figures (53,54).}$$

L'analyse de ces figures montre que l'interaction rotation-vibration introduite permet d'augmenter l'intensité de la branche R. Cependant, la position de celle-ci reste toujours la même. L'introduction de l'interaction soluté-solvant nous permis d'ajuster l'intensité de la



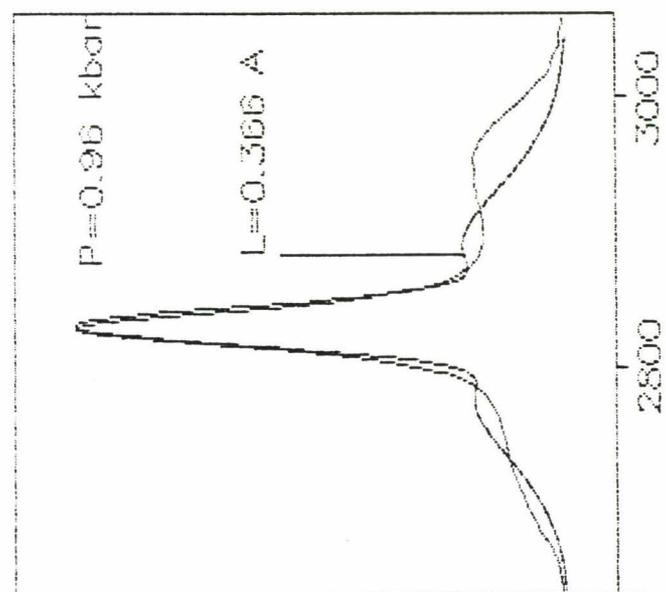
Nombre d'onde en cm^{-1}

Nombre d'onde en cm^{-1}

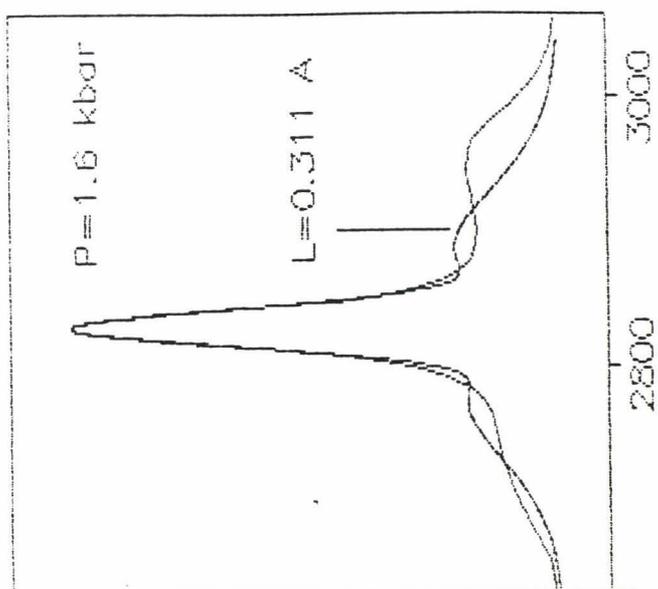


Nombre d'onde en cm^{-1}

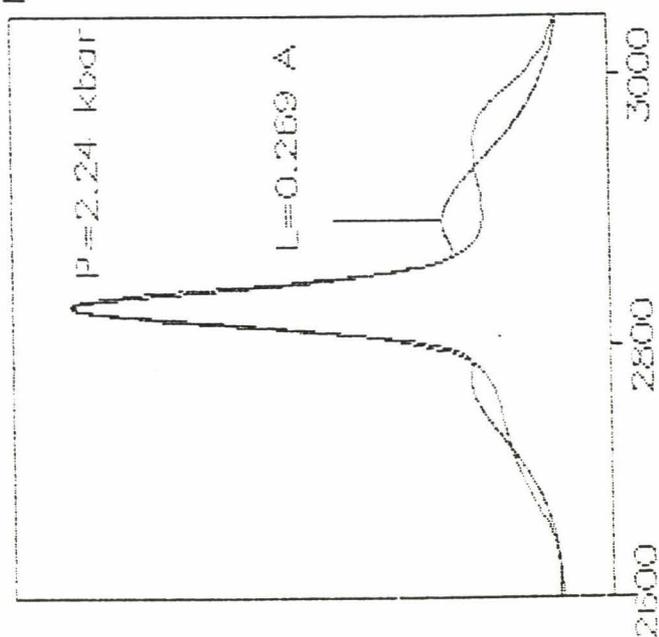
Figure 53



Nombre d'onde en cm^{-1}



Nombre d'onde en cm^{-1}



Nombre d'onde en cm^{-1}

Figure 54

branche R obtenue à partir du modèle à celle obtenue expérimentalement et cela pour les valeurs de $L > 0,311 \text{ \AA}$ (figure 53,54).

VI.4.6 Effet des forces centrifuges.

Dans le but de réduire l'écart entre la position de la branche R des spectres simulés et la position de la branche R des spectres expérimentaux correspondants, nous avons étudié l'effet des forces centrifuges. En effet, lorsque la molécule est en rotation, ses atomes sont sujets à des forces centrifuges qui tendent à perturber la géométrie de la molécule. La distance interatomique change sous l'effet de ces forces qui peuvent être représentées par une force de rappel (11):

$$k_0(r_c - r_e) \quad \text{[VI.10]}$$

où $(r_c - r_e)$ est la variation de la distance interatomique à partir de la position d'équilibre r_e et $k_0 = 4\pi\omega^2 c^2 \mu$.

μ : est la masse réduite.

c : est la vitesse de la lumière.

ω : est la pulsation angulaire.

La force centrifuge est donnée par :

$$F_c = \mu\omega^2 r_c^2 = \frac{P^2}{\mu r_c^3} \quad \text{[VI.11]}$$

ù

$$P = I\omega = \mu r_c^2 \omega \quad \text{est le moment angulaire} \quad \text{[VI.12]}$$

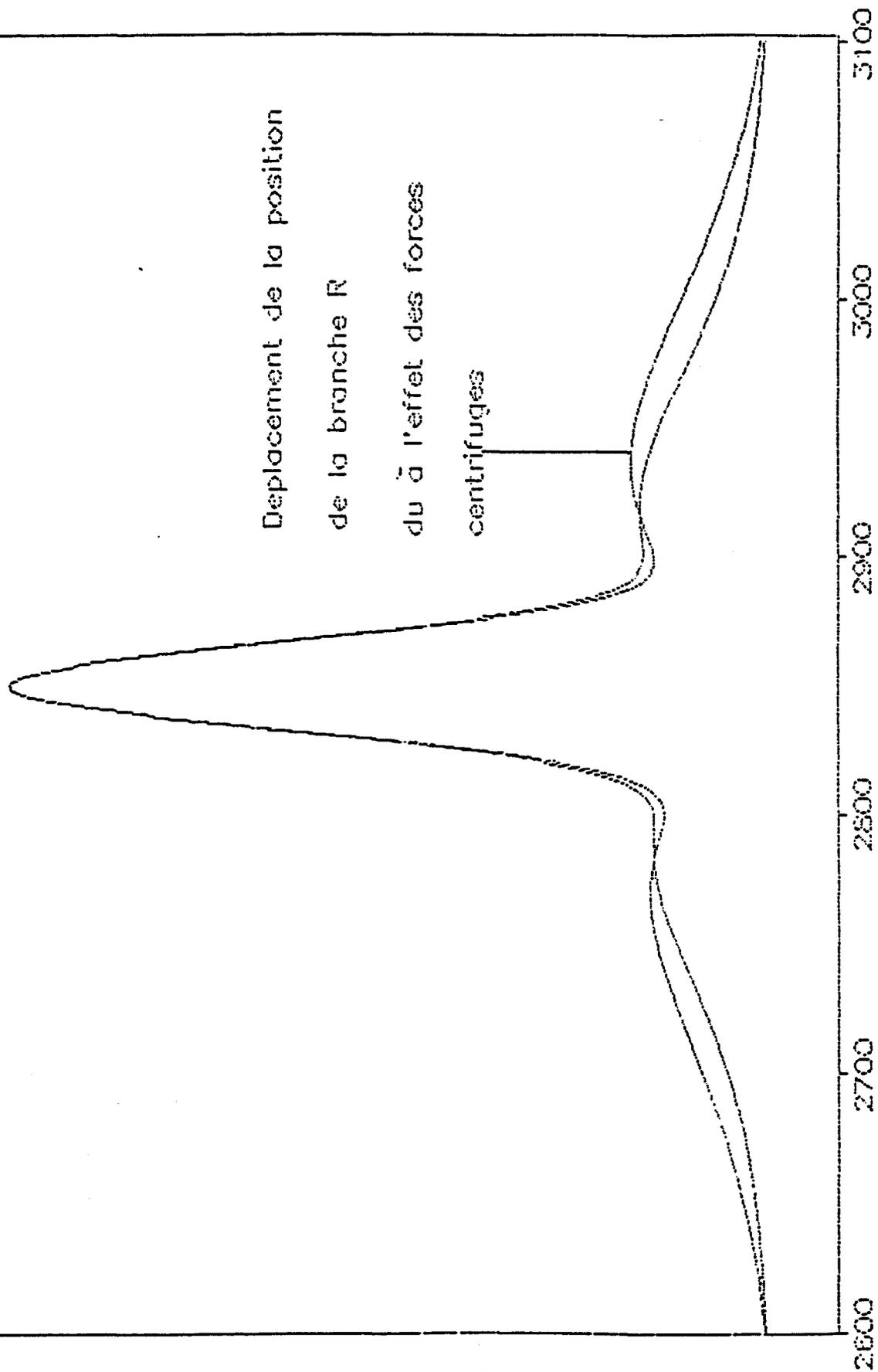
En combinant les équations précédentes, nous obtenons l'expression de la variation de la distance interatomique:

$$r_c - r_e = \frac{P^2}{\mu r_c^3 k} \approx \frac{P^2}{\mu r_e^3 k} \quad \text{[VI.13]}$$

L'énergie cinétique de rotation s'écrit :

$$E = \frac{P^2}{\mu r_c^2} + \frac{1}{2}k(r_c - r_e)^2 \quad \text{[VI.14]}$$

ABSORBANCE



Nombre d'onde (cm⁻¹)

FIGURE 55 : CORRECTION DUE AUX FORCES CENTRIFUGES

Le premier terme de cette équation est lié à l'énergie cinétique de rotation d'un rotateur rigide, le deuxième terme est lié aux forces centrifuges.

En substituant r_c de l'équation [V.13] et en négligeant les ordres supérieurs du développement de $(r_c - r_e)$, Herzberg a montré que l'équation donnant l'énergie cinétique de rotation a pour expression:

$$E = \frac{P^2}{2\mu r_e^2} - \frac{P^4}{4\mu^2 r_e^6 k} \quad [\text{VI.15}]$$

En introduisant le moment d'inertie I_e correspondant à la position d'équilibre r_e (rotateur rigide) et le moment d'inertie I_c du aux forces centrifuges, l'expression de l'énergie cinétique est donnée par:

$$E = \frac{I_e \omega^2}{2} - \frac{I_c^4 \omega^2}{4I_e^3}$$

La fonction de corrélation du rotateur libre s'écrit alors:

$$G(t)_{\text{rot}} = \langle \cos\theta \rangle = \frac{I}{kT} \int_{-\infty}^{+\infty} \omega \cos(\omega t) \exp\left(-\frac{I\omega^2}{2kT}\right) d\omega = F\left(1, \frac{1}{2}, -\frac{kTt^2}{I}\right)$$

avec

$$I = I_e - \frac{I_c^4}{2I_e^3} \quad [\text{VI.16}]$$

Nous avons introduit cette expression dans le modèle. Le déplacement de la distance interatomique a été pris égal à 0.02 \AA . L'analyse des spectres calculés montre que la position de la branche R se déplace, mais ce déplacement reste faible; il est de l'ordre de quelques cm^{-1} (figure 55).

D'après ces résultats, il semble que les forces centrifuges apparaissant lors de la rotation de la molécule ne permettent pas de rendre totalement compte de l'écart entre la position de la branche R calculée par le modèle et celle observée expérimentalement.

Bibliographie

- (1) HIRSCHFELDER, CURTISS AND BIRD, "Molecular Theory of Gases and Liquids", J. Wiley & Sons Inc, New York (1954)
- (2) W. M. MADISGOSKY et T. A. LITOVIZ, J. Chem. Phys. **34**, 489 (1960)
- (3) A. M. GOULAY, J. VINCENT-GEISSE, J. Chem. Phys. **73**, 4203 (1980)
- (4) A. M. GOULAY, E. DERVIL, J. VINCENT-GEISSE, Chem. Phys. letters. **69**, 319 (1980)
- (5) B. J. FLORY, R. A. ORWOLL et A. VRIJ, J. Chem. Phys. **5**, 3507 (1964)
- (6) Neil. S. ISAACS, "Liquide Phase High Pressure Chemistry", Wiley, New York, 19
- (7) D. M. NEWIH et K. E. WEALE, J. Chem. Soc. **30**, 92 (1951)
- (8) P. PRUSAN et L. TERMINASSIAN, Proc 6th A.I.R.A.P.T conf (Boulder), **415**, Plenum, London (1979)
- (9) G. H. DUFFEY, "Physical Chemisry ", Mc-Graw Hill, New York (1962)
- (10) M. PERROT, Thèse d'Etat, Bordeaux I, (1973)
- (11) G. HERZBERG, "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", Van Nostrand Company, Inc (1949)

CONCLUSION

Conclusion

Nous avons entrepris ce travail de thèse dans le but d'étudier l'effet de la pression sur les spectres infrarouges de HCl en solution afin d'obtenir des informations sur la dynamique de la molécule soluté. La pression permet sans faire varier l'énergie cinétique du système, de faire varier la densité. Le volume libre laissé au soluté est ainsi modifié et par la même le potentiel d'interaction soluté-solvant augmente.

Ceci nous a amené :

- à maîtriser l'outil théorique (théorie de la spectroscopie infrarouge, théorie de la dynamique moléculaire) et à maîtriser aussi les techniques d'acquisitions numériques et de traitement des données spectrales.

- à réaliser une cellule haute pression spécialement adaptée pour obtenir de très hautes pressions sur un échantillon liquide (une solution en particulier) et pour mesurer des spectres infrarouges. Ce qui nous a permis d'introduire cette nouvelle technique jusque là étrangère au laboratoire et acquérir des connaissances sur les techniques liées à l'utilisation de la pression (Résistance des matériaux, étanchéité en mécanique ...).

La cellule haute pression utilise une seule fenêtre en saphir. Le montage optique choisi, la stabilité de la source du spectromètre et la performance du détecteur ont permis de mesurer des spectres infrarouges à partir desquels nous avons pu obtenir des informations sur la dynamique de la molécule soluté.

C'est avec ces supports théoriques et techniques que nous avons pu effectuer l'analyse de l'effet de la pression sur les profils de bandes. Les principaux résultats montrent que la branche Q est sensible à la variation de la pression et que la largeur à mi-hauteur de la branche Q reste quasiment constante (hormis une diminution jusqu'à la pression de 0.96 kbar).

Toutefois, en contradiction avec les prévisions théoriques, les valeurs de $M(2)$ expérimental diminuent avec l'accroissement de la pression. Par ailleurs le "rms" du couple empêchant la réorientation de la molécule soluté augmente avec l'accroissement de la pression, traduisant ainsi une augmentation du potentiel d'interaction soluté-solvant. Enfin, le temps de corrélation augmente avec l'accroissement de la pression.

Ces résultats ont été interprétés par la notion du volume libre relatif que nous avons calculés pour le cas du système HCl/CCl₄. En effet, lorsqu'on augmente la pression, la perturbation croît sur la molécule soluté et se traduit par une diminution du volume libre relatif dont cette molécule dispose. De ce fait le potentiel d'interaction soluté-solvant augmente.

Un modèle de collision soluté-solvant est introduit pour rendre compte de la variation du moment d'ordre deux expérimental avec l'accroissement de la pression. Ce modèle introduit la notion du moment d'ordre effectif du couple soluté-solvant.

Nous avons poursuivi le travail sur le modèle théorique de l'interaction rotation-translation, et nous y avons introduit la notion de durée de vie de la cage formée par les molécules du solvant ce qui a permis de rendre compte de l'annulation rapide de la fonction de corrélation expérimentale. L'introduction de l'interaction rotation-vibration dans le modèle a permis d'augmenter l'intensité de la branche R, et l'introduction de l'effet des forces centrifuges a donné un faible déplacement de la position de la branche R.

Deux grandes directions se présentent pour un travail ultérieur. La première concerne l'étude de l'interaction rotation-translation. Une comparaison du comportement des isotopes HCl et DCl sous l'effet de l'accroissement de la pression permettra d'évaluer le rôle de la translation sur la dynamique du soluté et ainsi de vérifier la théorie de TURRELL sur l'effet de l'interaction rotation-translation. La seconde direction concerne l'extension de ce travail à d'autres techniques afin de compléter les informations obtenues par spectroscopie infrarouge (spectroscopie de diffusion Raman).

ANNEXE

```

C   PROGRAMME PRINCIPAL*****
external functn,test,funct0,funct1
external D01FCF
real a1,b1,c,d1,d2,t,l,tt
common a1,b1,c,d1,d2,t,l,i
integer ndim,maxpts,lenwrk
integer ndim0,maxpts0,lenwrk0
integer ndim1,maxpts1,lenwrk1
parameter(ndim=3,maxpts=100*ndim,lenwrk=(ndim+2)
*        *(1+maxpts/(2*ndim+2*ndim*ndim+2*ndim+1)))
parameter(ndim0=2,maxpts=100*ndim,lenwrk=(ndim+2)
*        *(1+maxpts/(2*ndim+2*ndim*ndim+2*ndim+1)))
parameter(ndim1=3,maxpts=100*ndim,lenwrk=(ndim+2)
*        *(1+maxpts/(2*ndim+2*ndim*ndim+2*ndim+1)))

integer ifail,minpts,k
integer ifail1,minpts0,k
integer ifail1,minpts1,k

real a(ndim),b(ndim),wrkstr(lenwrk),eps,acc,finval,functn
real a0(ndim0),b0(ndim0),wrkstr0(lenwrk0),eps,acc,finval0,functn0
real aa(ndim1),bb(ndim1),wrkstr1(lenwrk1),eps,acc,finval1,functn1

```

```

C   declaration des variables*****

a(1)=0.0e0
a(2)=0.0e0
a(3)=-1.0e0
b(1)=14.6340
b(2)=1.0e0
b(3)=1.0e0

a0(1)=0.0e0
a0(2)=-1.0e0
b(1)=1.0e0
b(2)=1.0e0

aa(1)=0.0e0
aa(2)=0.0e0
aa(3)=-1.0e0
bb(1)=14.6340
bb(2)=1.0e0
bb(3)=1.0e0
eps=0.1e0
ifail=-1
minpts=0

```

```

C   DONNEES ,BORNES D'INTEGRATION *****
l=1.
ep=1.
te1=1
te2=201
tt=300.

```

```

d1=0.9708/tt
d2=22./tt

do 10 i=1,20,1
  s=1.
  if(i.eq.1) goto 16
  do 15 k=1,(i-1)
    x=(-ep)**i
    s=s+x
15  continue
16  c=(-ep)**i
    a1=s-c*i
    b1=1-c
    do 20 te=te1,te2,1
      t=te/100.
      * call D01FCF (ndim,a,b,minpts,maxpts,functn,eps,acc,lenwrk,
                    wrkstr,finval,ifail)

      * call D01FCF (ndim0,a0,b0,minpts,maxpts0,functn0,eps,acc,lenwrk0,
                    wrkstr0,finval0,ifail)

      * call D01FCF (ndim1,aa,bb,minpts,maxpts1,functn1,eps,acc,lenwrk1,
                    wrkstr1,finval1,ifail)

    if(ifail.ne.0) then
      write(*,fmt=99998) ifail
      if(ifail.ge.2) write(*,fmt=99997) eps,finval,acc
      else
        write(*,fmt=99997) eps,finval,acc
      end if
99999  format('do1fcf result program',/1x)
99998  format('  ifail=',i5)
99997  format('requested acc= ',e12.2,/' estval', ' e= ',f12.4,'acc='
*      ,e12.2)

    write (i,*) te,finval

20  continue
10  continue
    stop
    end

c  TEST SUR L'EXPONETIELLE
function test(w)
real w
if(w.gt.20.) goto 100
test=exp(-w)
goto 200
100  test=0.
200  return
end

c  DECLARATION DE LA FONCTION.

```

```

real function functn(ndim,z)
integer ndim,i
real z(ndim),a1,b1,c,d1,d2,t,1 ,arg,arg1
intrinsic cos,exp
common a1,b1,c,d1,d2,t,1,i

  arg=z(1)*t*((2*a1*1-b1*z(2)*2)/(1*z(3)-2*z(2)+(2*i+1)*1)+c)

  arg1=((d2/t*t)*(z(3)*1-2*z(2)+(2*i+1)*1)**2)-(d1*z(1)**2)
  functn =z(1)*(cos(arg))*(exp(-arg1))
  return
end

```

```

real function functn(ndim,z)
integer ndim,i
real z(ndim),a1,b1,c,d1,d2,t,1 ,arg,arg1
intrinsic cos,exp
common a1,b1,c,d1,d2,t,1,i

  arg=z(1)*t*((2*a1*1-b1*z(2)*2)/(1*z(3)-2*z(2)+(2*i+1)*1)+c)

  arg1=((d2/t*t)*(z(3)*1-2*z(2)+(2*i+1)*1)**2)-(d1*z(1)**2)
  functn =z(1)*(cos(arg))*(exp(-arg1))
  return
end

```

```

real function functn1(ndim1,z)
integer ndim1,i
real z(ndim1),a1,b1,c,d1,d2,t,1 ,arg,arg1
intrinsic cos,exp
common a1,b1,c,d1,d2,t,1,i

  arg=z(1)*t*((2*a1*1-b1*z(2)*2)/(1*z(3)-2*z(2)+(2*i+1)*1)+c)

  arg1=((d2/t*t)*(z(3)*1-2*z(2)+(2*i+1)*1)**2)-(d1*z(1)**2)
  functn =z(1)*(cos(arg))*(exp(-arg1))
  return
end

```

```

real function functn0(ndim0,z)
integer ndim0,i
real z(ndim0),a1,b1,c,d1,d2,t,1 ,arg,arg1
intrinsic cos,exp
common a1,b1,c,d1,d2,t,1,i

  arg1=((d2/t*t)*(z(3)*1-2*z(2)+(2*i+1)*1*z(2))**2)-(d1*z(1)**2)
  functn =z(1)*(cos(arg))*(exp(-arg1))
  return
end

```

```

c      program nacer
      calcul de la fonction rotationnelle
      dimension g(250)
      dimension g0(250)
      dimension gi(250)
      dimension gsp(250)
      dimension gv(250)
      dimension gb(250)
      dimension rt(250),nu(350),nut(700),absc(700),yy(700)
      dimension mm(700),nnu(700)
      dimension rf(701),x4(701)
      dimension r(701),rr(701)
      dimension nun(700),unn(700),d(700),dd(700),fff(700)
      real f3,f4,f5,rff,x,xx,dd,d,r,rr,fff
      real nu,nut,f1,f2,hb,hbb,fz
      real m,lim,lim1,lim2,l,lambd
      real test
      real m2,m4
      integer ww,te,te1,te2,fact2,nn
      integer sup,supt,rang,born,ct
      fz=0.910
      f=8.580
      f4=4.5034e-4
      f1=1-f+f*f/4.
      f2=1-f/2.
      f3=(1/f)-1/(f*f*f)
      t=300
      te1=1
      te2=200
      l=0.226
      m=36.5
c      di=2.6815
c      di1=2.7602
      di=1.6837
      di1=1.7602
      eps=0.7
      ramiso=6.00
      taub=0.38
      fact1=1.
      fact2=1
      g0(1)=1
      gv(1)=1.e+03
      rt(1)=gv(1)
      gb(1)=1.
      g(1)=1.
c      constantes
      pic=0.1884955
      nt=2
      pie=3.1416
      x1=di*0.362156/t
      lim1=0.775408*1*sqrt(m/t)
      ws=sqrt(-alog(0.01)/x1)
      iws=int(ws)+1
      dw=1./fact1
      c=0.6016/t/m
      cst=32.0373e-04

      ram=ramiso*ramiso

      open(unit=7,file='fichier_don')

```

```

write(*,25)
write(7,25)
25 format('prog:verd1 alpha=pie eps=1 +taub')
write(*,26) l,t
write(7,26) l,t
26 format(10x,'distance=',f6.3,10x,'temperature=',f9.2)
write(*,27) m,di
write(7,27) m,di
27 format(10x,'masse=',f6.3,'moment=',f6.4)
write(*,315) di1
write(7,315) di1
315 format(2x,'moment d inertie a v=1',f6.4)
write(*,28) eps ,ramiso
write(7,28) eps ,ramiso
28 format(10x,' le coef de restitution =',f6.4,'raman iso=',f5.2)
write(*,29) fact1
write(7,29) fact1
29 format(10x,'fact module de dw',f4.2)
write(*,30) taub
write(7,30) taub
30 format(10x,'le temps de vie de la boite est:',f5.3)
DO 10 TE=TE1,TE2
  tps=float(te)/100.
  gv(nt)=exp(-cst*ram*tps*tps)*1.e+03

  h=0.0
  w=0.0
DO 31 WW=1,(fact2*iws)
  w=ww*dw
31 h=h+w*cos(w*tps)*dw*exp(-x1*w*w)
  rt(nt)=2*x1*h
  ps=m*1/tps
  dp=1./tps
  a=0.5
  ct=0
  51 p=dp
  40 argp=c*p*p
  if(p.gt.ps) goto 50
  exno=test(argp)
  a=a+exno
  p=p+dp
  ct=ct+1
  goto 40
50 if(ct.gt.10) goto 52
  dp=dp/10.
  ct=0
  goto 51
52 erf=a*dp*2.*sqrt(c/pie)
  lim=lim1/tps
  lim2=lim*lim
  exn7=test(lim2)
  g0(nt)=rt(nt)*(erf-(0.564/lim)*(1-exp(-lim2)))
  g(nt)=g0(nt)
  rt(nt)=rt(nt)*1.e+03
  absc(1)=0.
  absc(nt)=(nt-1)*0.01
  nt=nt+1
10 CONTINUE
write(*,81)

```

```

pi=2.*exn
DO 175 J=1,(NN-1)
  arg0=wt*(float(j)/float(i*nn+j))
  qi1=cos(arg0)
  arg00=wt*(float(j)/float(i*nn-j))
  qi2=cos(arg00)
  arg4=c2*(float(i)+float(j)/float(nn))**2
  arg5=c2*(float(i)-float(j)/float(nn))**2
  exn1=test(arg4)
  exn2=test(arg5)
  pi=pi+(float(nn-1)/float(nn))*(exn1*qi1+exn2*qi2)*wt
175  CONTINUE
  goto 180
170  arg11=wt*(ai/float(i)+ci)
  arg12=wt*((ai-bi)/float(i)+ci)
  q1=(float(i)/bi)*(sin(arg11)-sin(arg12))
  pi=q1*exni
  do 250 j=1,(nn-1)
    qi1=0.
    qi2=0.
    pz=float(i*nn+j)
    arg2=wt*(float(nn)*ai/pz+ci)
    arg22=wt*(ci+(ai*float(nn)-bi*(nn-j))/pz)
    pzm=float(i*nn-j)
    arg33=wt*(ci+(ai-bi)*float(nn)/pzm)
    arg3=wt*(ci+(nn*ai-bi*j)/pzm)
    qi1=(float(j)/float(nn)+i)/bi*(sin(arg2)-sin(arg22))
    qi2=(float(i)-float(j)/float(nn))/bi*(sin(arg3)-sin(arg33))
    arg4=c2*(float(i)+float(j)/float(nn))**2
    arg5=c2*(float(i)-float(j)/float(nn))**2
    exn1=test(arg4)
    exn2=test(arg5)
    pi=pi+exn1*qi1+exn2*qi2
  continue
250  continue
180  arg01=x1*w*w

  exn6=test(arg01)
  if(exn6.eq.0.0) goto 290
  wi=wi+pi*exn6*dw
285  continue
290  gi(nt)=anor*2.*wi
  if(gi(nt).lt.gama) goto 500
  g(nt)=g(nt)+gi(nt)
600  continue
500  if(i.ne.in) goto 510
  in=in+1
  goto 599
510  gb(nt)=exp(-tps*tps/taub/taub)
  c 510  gb(nt)=1/(1+(tps*tps/taub/taub))
  g(nt)=g(nt)*gb(nt)
  nt=nt+1
  write(*,309) nt
309  format(10x,i4)
310  continue
  DO 700 J=1,(NT-1)
    gsp(j)=g(j)*gv(j)
    gb(j)=gb(j)*1.e+03
    g(j)=gsp(j)*1.e-03
    write(1,*) j,g(j)
700  write(2,*) j,gv(j)

```

```

write(*,1900)
write(*,2002) (gb(j),j=1,(nt-1))
write(*,2001)
write(*,2002) (gsp(j),j=1,(nt-1))
1900 format('la fonct d exisi de la boite gb(t):')
2001 format('la fonct de corr total g(t):')
2002 format(1x,10f8.3)
open(unit=73,file='fichier_box')
write(73,183) (gb(k),k=1,(nt-1))
open (unit=74,file='fichier_tot')
write(74,183) (absc(k),gsp(k),k=1,(nt-1))
183 format(2f11.6)
c *****
c *****
c write(*,8)
c 8 format('type val de pas de spec,f3.1')
c read(*,3000) delta
delta=1.0
c 3000 format(f3.1)
if (delta.eq.0.) goto 5000
deltat=0.01
nt=te2+1
c write(*,9)
c9 format('type le nbre de points de spec,i4')
np=301
c read(*,3001) np
c 3001 format(i4)
tc=0.5
do 3004 i=2,nt
3004 tc=tc+g(i)
tc=tc*deltat
write(*,3005) tc
open(unit=75,file='fichier_val')
write(75,3005) tc
3005 format(10x,'tps de correltion total tau=',e10.3)
write(75,3006) delta,deltat,np,nt
3006 format('delta=',f3.1,'deltat=',f4.2,'np=',i4,'nt=',i3)
j=1
3010 nu(j)=g(1)*deltat/2.
w=delta*(j-1)
do 3100 i=2,(nt-1)
tt=deltat*(i-1)
nu(j)=nu(j)+g(i)*cos(pic*tt*w)*deltat
3100 continue
nu(j)=nu(j)+g(nt)*cos(pic*tt*w)*deltat/2.
nu(j)=nu(j)*1.e+02
j=j+1
if(j-np) 3010,3010,3030
3030 continue
np2=2*np-1
hb=2.87758/(f*t)
hbb=.30511*f3/t
do 4000 j=1,np-1
mm(j)=j-np
4000 nut(j)=nu(np-j+1)
do 4010 j=np+1,np2
mm(j)=j-np
d(j)=0.9716-f4*fz*float(j-np)
dd(j)=0.9716+f4*fz*float(j-np)
rf(j)=(sqrt(dd(j)))-(sqrt(d(j)))

```

```

r(j)=-((f2-sqrt(d(j)))/(-f2+sqrt(dd(j))))
rr(j)=sqrt(dd(j))/sqrt(d(j))
fff(j)=hb*float(j-np)-hbb*r f(j)
nut(j)=nu(j-np+1)*r(j)*rr(j)*exp(fff(j))

4010 continue
mm(np)=0.
nut(np)=(nut(np-1)+nut(np+1))/2.
s=nut(1)*delta/2.
do 4050 j=2,(np2-1)
s=s+nut(j)*delta
4050 continue
s=s+nut(np2)*delta/2.
do 4060 j=1,np2
nut(j)=nut(j)/s
absc(j)=delta*float(mm(j))
4060 continue
write(*,4025) s
write(75,4025) s
4025 format(2x,'l air de la bande=',f10.3,'cm-1')
write(*,4020)
write(*,4030) (nut(j),j=1,np2)
4020 format(10x,'spec comp norma=')
4030 format(10f8.6)
open(unit=77,file='fichier_spc')
write(77,4040) (absc(j),nut(j),j=1,np2)
4040 format(2f11.6)
deli=(di/di1)-1.
b21=55.966/di1
ss=0.0
ss=ss+nut(1)*delta*absc(1)/2.
do 4070 j=2,np2-1
ss=ss+nut(j)*delta*absc(j)
4070 continue
ss=ss+nut(np2)*delta*absc(np2)/2.
w0=ss-b21-(deli/hb)
write(*,414) w0
write(75,414) w0
414 format(2x,'w0=',f10.3)
m2=nut(1)*delta*((absc(1)-w0)**2)/2.
do 515 j=2,(np2-1)
m2=m2+nut(j)*delta*((absc(j)-w0)**2)
515 continue
m2=m2+(nut(np2)*delta*((absc(np2)-w0)**2))/2.
cm2=m2*pic*pic
write(*,616) m2,cm2
write(75,616) m2,cm2
616 format(10x,'m2=',f10.3,'cm-2 or',f10.3,2x,'rad./ps**2')
m4=nut(1)*delta*((absc(1)-w0)**4)/2.
do 717 j=2,(np2-1)
m4=m4+nut(j)*delta*((absc(j)-w0)**4)
717 continue
m4=m4+(nut(np2)*delta*((absc(np2)-w0)**4))/2.
cm4=m4*(pic**4)
m4=m4*1.e-08
write(*,818) m4,cm4
write(75,818) m4,cm4

818 format(10x,'m4=',f10.4,2x,'10**8 cm-4 or',f10.0,2x,'rad.')

```

```

write(*,83) (gv(k),k=1,(nt-1))
write(*,82)
write(*,83)(rt(k),k=1,(nt-1))
open(unit=71,file='fichier_vib')
write(71,20)( gv(k),k=1,(nt-1))
open (unit=72,file='fichier_rot')
write (72,20)(absc(k),rt(k),k=1,(nt-1))
20 format(2f11.6)
81 format(' les vals de gv(t) sont :')
82 format(' les vals de rt(t) sont :')
83 format(1x,10f8.3)
anor11=2.*x1*1/sqrt(pie)*sqrt(c)*m
nn=6
anor1=anor11/float(nn)
c1=c*(m*1)**2

nt=2
in=1
gama=1.e-04
do 310 TE=TE1,TE2
tps=float(te)/100.
c2=c1/tps**2

anor=anor1/tps/tps

599 continue
do 600 i=in,20,1
res=0.0
res=float(i)/2.-int(i/2)
epsii=1.
if(eps.eq.1.)goto 90
epsii=eps**i
goto 91
90 if(res.eq.0.0) goto 161
91 s=1.
if(i.eq.1) goto 160
do 150 k=1,(i-1)
x=(-eps)**k
s=s+x
150 continue
160 ci=(-eps)**i
ai=s-ci*i
bi=1.-ci
161 continue

wi=0.

dw=1./fact1
do 285 ww=1,(fact2*iws)
w=ww*dw
wt=w*tps

arg1=c2*i*i

exn=test(arg1)
if(eps.ne.1.) goto 170
if(res.ne.0.) goto 170
C *****
C *****

```

```
5000  stop
      end
c     sous prog de calc de l'expo
      function test(a)
        real a
        if(a.gt.20.) goto 10
        test=exp(-a)
        goto 20
10    test=0.0
20    return
      end
```

```

program nacer

real ct,t,s,ww,w0
dimension y(600),v(600),u(600),g(600),xx(600),yy(600)
dimension w(600),mu(600),x(600),yyy(600),ys(600),b(600)
real m1a,m1c,m2,m2c,m4,m4c

c   Donnees *****
      np=300
      delta=1.96
      di=2.293e-3
      deltat=0.01
      base=1.0
      nt=100

c   Lecture du fichier x,y *****
      do 5 i=1,np
5      read(1,*) x(i),y(i)
      continue

      do 32 i=1,np
32     write(94,*) x(i),y(i)
      continue

c   calcul de l'aire de la bande*****
c   par la methode de trapeze *****

      s=y(1)*delta/2.
      do 501 i=2 , np
501     if (np - i ) 504,504,501
504     s= s + y(i) * delta
      s= s + y(i) * delta/ 2.
      write(4,*) ' delta=',delta,' cm-1', ' np=',np
      write(4,*) ' aire de band= ',s

c   normalisation du profile *****
350   do 350 i= 1, np
      y(i) = y(i)/s

c   preparation du fichier pour le spectre normalise *****

      write(4,*)'SPECTRE NORMALISE'
      write(*,*) np
      do 1111 i=1,np
1111  write(14,*) x(i),' ',y(i)
      write(*,*) np,x(1),x(np)

c   recherche de w0 correspondant au barycentre de la bande
c   le premier moment= 2b1+kdela *****

      hb=14.066
      pic = 0.1884955

c   calcul de wo
      p=0.0

```

```

p=x(1)*y(1)*delta/2.
do 8 i=2,np-1
8  p=p+x(i)*y(i)*delta
   continue
p=p+x(np)*y(np)*delta/2.
w0=p-hb
   write (4,*) w0

c  calcul du deuxieme moment *****

m2=0.0
m2=m2+y(1)*((x(1)-w0)**2)*delta/2.
do 6 i = 2,np-1
6  m2 = m2 + y(i)*delta *((x(i)-w0)**2)
   continue
m2=m2+y(np)*((x(np)-w0)**2)*delta/2.
write(4,*) '2eme moment = ',m2
m2p = m2 * pic * pic
write(4,*) '2eme moment pic = ',m2p

c  calcul du quatrieme moment *****

m4 =0.0
m4=m4+y(1)*((x(1)-w0)**4)*delta/2.
do 7 i = 2,np-1
7  m4 = m4 +y(i) * delta*((x(i)-w0)**4)
   continue
m4=m4+y(np)*((x(np)-w0)**4)*delta/2.
m4p = m4 * pic**4
write(4,*) '4eme moment = ',m4

write(4,*) '4eme moment pic = ',m4p
c=(m4-2*m2*m2)*d1
write(4,*) 'couple =',c
write(4,*) 'racine couple =',sqrt(c)

c  fonction de correlation *****

g(1)=1.
j=2
402 g(j)=g(j)+y(1)*cos((x(1)-w0)*t*pic)*delta/2.
    t=deltat*(j-1)
do 302 i=2,np-1
302 g(j)=g(j)+y(i)*delta*cos((x(i)-w0)*t*pic)
    j=j+1
    if(j-nt) 402 ,402, 403
403 g(j)=g(j)+y(np)*cos((x(np)-w0)*t*pic)*delta/2.
do 500 j=1,nt
500 write(44,*) j      , g(j)

c  temps de correlation *****

ct = 0.5
do 203 j = 2,nt
203 ct = ct + g(j)
    ct = ct * deltat
write(4,*) 'ct temps de correlation =',ct

stop

```

```
c   Calcul de la racine de l'equation f(x0)=0
real a,b,eps,eta,x,xx
integer ifail
external f
a=2.0
b=4.
eps=1.e-5
eta=0.0
ifail=1
call c05adf(a,b,eps,eta,f,x,ifail)
if(ifail.gt.0) write (*,*) ifail

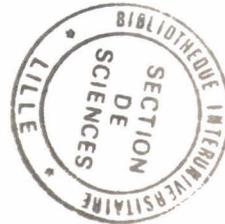
write (*,*) x
stop
end
real function f(x)
real aa,bb,cc,dd,aa1,di1,x
real tan
aa=3.160817*1.e2
bb=-2.7752
cc=-41.4
dd=1.71396*1e4
aa1=33.09228
t=0.167
f=(aa*x/(bb+cc*x+dd*t))-tan(aa1*t/x)

return
end
```

```

program nacer
real aa,bb,cc,zz
dimension y(400),v(400),u(400),g(400),xx(400),yy(400)
c      pour calculer la fonction de corrélation du rotateur
c      libre
c      fonction de corrélation
np=300
nt=300
T = 298
c      c = I/K
c      c = 10.405
c      c = 6.89e-2
deltat=0.01
a= c / T
g(1)= 1.
j=2
80    t=deltat*(j-1)
      g(j)=0
      do 90 i=0,np
90    g(j)=g(j)+a*i*cos(i*t*0.1884)*exp(-a*i*i/2.)
      j=j+1
      if ( j - nt ) 80, 80, 100
100   do 110 j=1 , nt
110   write (26,*) j , g(j)
      write (*,*) a
c
      stop
end

```



Résumé

Nous avons entrepris l'étude par spectroscopie infrarouge de l'effet de la pression sur la dynamique moléculaire orientationnelle de la molécule HCl en solution.

Pour rendre possible cette étude, une cellule haute pression a été conçue pour générer de très hautes pressions sur un échantillon liquide (une solution en particulier) et pour pouvoir mesurer ses spectres infrarouges.

Une étude plus rigoureuse des profils est obtenue à l'aide de la théorie de GORDON qui permet d'interpréter le profil de la bande d'absorption en termes de dynamique moléculaire de l'état liquide. Nous nous sommes intéressés surtout aux moments de la bande, à la partie réelle de la fonction d'autocorrélation du moment dipolaire et au temps de corrélation.

Au plan théorique, nous avons introduit un modèle de collision soluté-solvant pour interpréter la diminution du moment d'ordre deux de la bande lorsque la pression augmente. Nous avons poursuivi et amélioré le travail antérieur sur le modèle théorique d'interaction rotation-translation. Nous avons introduit la notion de temps de vie de la cage formée par les molécules du solvant pour rendre compte de l'annulation rapide de la fonction de corrélation expérimentale. Par ailleurs, nous avons appliqué le modèle au système moléculaire HCl/CCl₄.

MOTS-CLES

- Spectroscopie infrarouge, -Pression, -Dynamique moléculaire
- Interaction soluté-solvant, - Profil de bande

