

# Université des Sciences et Technologies de Lille

**Thèse de Doctorat**  
en  
**Structure et dynamique des systèmes réactifs**

Présentée par  
**Stéphane LONGELIN**

Sujet :  
**Etude de fluides supercritiques simples ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{D}_6$ ) par diffusion de neutrons, spectroscopie Raman et simulation de dynamique moléculaire.**

Soutenue le 8 avril 2004

## **Jury:**

<b>M. Marcel Besnard</b>	<b>Rapporteur</b> (Université de Bordeaux I)
<b>M. Pierre Damay</b>	<b>Examineur</b> (Hautes Etudes Industrielles Lille)
<b>M. Marc Descamps</b>	<b>Président</b> (Université des Sciences et Technologies de Lille)
<b>M. Henry Fischer</b>	<b>Rapporteur</b> (Institut Laue Langevin Grenoble)
<b>M. Jean-Pierre Gaspard</b>	<b>Examineur</b> (Université de Liège - Belgique)
<b>M. Abdenacer Idrissi</b>	<b>Examineur</b> (Université des Sciences et Technologies de Lille)
<b>M. Michael Kiselev</b>	<b>Examineur</b> (Russian Academy of Science Ivanovo - Russie)
<b>M. Helmut Schober</b>	<b>Examineur</b> (Institut Laue Langevin Grenoble)

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel du LASIR et d'HEI, pour m'avoir accueilli en temps que doctorant. Plus particulièrement mes collègues : F. Cavillon, P. Damay, F. Leclercq, A. Idrissi et F. Sokolic. Les diverses personnes que j'ai pu rencontrer tant au cours des missions (ILL, ISIS, JDN, GDR) que des activités sportives (HEI).

Je n'oublierais pas tous ceux qui par leur conseil, leur aide et leur disponibilité m'ont permis de réaliser certaines expériences : L. Boussekey, M. De Backer et F.-X. Sauvage.

Merci à J.-P. Verwaerde pour la conception de pièces mécaniques de qualité, avec des améliorations toujours pertinentes et en des temps records.

Je remercie également tous les étudiants qui, par leur dynamisme et leur joie de vivre, ont contribué à détendre l'atmosphère.

Merci à tous les professeurs de l'université qui durant mon cursus m'ont transmis une partie de leur connaissance : F. Abraham, M. Guelton, S. Obade, J.-P. Sawerysyn, G. Turrell...

Enfin merci à mes parents, mon grand-père et ma sœur pour m'avoir soutenu pendant toutes ces années et sans lesquels ce travail n'aurait été possible.

"Lorsque vous avez éliminé l'impossible, ce qui reste, si improbable soit-il, est nécessairement la vérité."

*Sir Arthur Conan Doyle*  
Le signe des Quatre

# Table des matières

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>5</b>
<b>CHAPITRE I Généralités sur les fluides supercritiques</b> .....	<b>7</b>
<b>A - Présentation de l'état supercritique et de ses applications</b> .....	<b>8</b>
<b>B - Universalité</b> .....	<b>10</b>
<b>CHAPITRE II Les techniques utilisées : diffusion de neutrons, spectroscopie Raman et simulation de dynamique moléculaire.</b> .....	<b>17</b>
<b>A - La diffusion de neutrons</b> .....	<b>18</b>
A.1 - Généralités sur la diffusion de neutrons. ....	18
A.2 - Les bases du Phénomène de diffusion' .....	20
A.2.a - Les variables $q$ et $\omega$ .....	20
A.2.b - Le potentiel ponctuel d'interaction.....	21
A.2.c - La section efficace différentielle partielle $d^2\sigma/(d\Omega dE)$ ' .....	21
A.2.d - Notions de cohérence et d'incohérence .....	23
A.2.e - Facteur de structure dynamique.....	24
A.2.f - Fonctions de corrélation de paires dépendantes du temps et fonctions intermédiaires .....	25
A.2.g - Facteur de forme dynamique et fonction de corrélation de densité nucléaire.....	27
A.2.h - Section efficace différentielle et facteur de structure statique.....	27
A.3 - Les différentes spectroscopies neutroniques .....	29
A.3.a - Structure.....	29
A.3.b - Dynamique.....	32
<b>B - La diffusion Raman</b> .....	<b>34</b>
B.1 - Généralités sur la spectroscopie Raman. ....	34
B.2 - Traitement numérique pour les basses fréquences en spectroscopie Raman. ....	35
<b>C - La simulation de dynamique moléculaire (SDM) : généralités</b> .....	<b>36</b>
C.1 - Calculs de simulation de dynamique moléculaire .....	37
C.1.a - Résolution des équations de mouvement.....	37
C.1.b - Conditions aux limites et troncature sphérique .....	38
C.2 - Le Potentiel.....	39
C.2.a - Interactions Lennard-Jones.....	39
C.2.b - Interactions électrostatiques .....	39
C.3 - Fonction d'auto corrélation (FAC).....	41
<b>CHAPITRE III Structure intra et intermoléculaire du <math>C_2D_6</math> par diffusion élastique de neutrons aux grands transferts de moments.</b> .....	<b>43</b>
<b>A - Technique expérimentale</b> .....	<b>45</b>
<b>B - Obtention des diffractogrammes à traiter</b> .....	<b>46</b>
B.1 - Diffractogrammes obtenus à différents points de la courbe de coexistence.....	46
B.2 - Corrections.....	47
<b>C - Ajustement</b> .....	<b>49</b>
C.1 - Modélisation de la structure intramoléculaire du $C_2D_6$ .....	51

C.1.a - Composition des distances et des Debye Waller .....	51
C.1.b - Les modèles d'ajustements .....	54
C.1.b.i Premier modèle : libration de type Debye Waller .....	54
C.1.b.ii Second modèle : distribution pseudo gaussienne des deutériums .....	58
C.2 - Traitement des expériences .....	64
C.2.a - Les diffractogrammes acquis corrigés .....	64
C.2.b - Détermination du domaine d'ajustement $q_{\min}$ et $q_{\max}$ .....	65
C.2.c - Ajustement de la structure moléculaire .....	70
C.3 - Première comparaison de l'amplitude de libration avec les données de spectroscopie. ....	72
C.3.a - Calculs simples de chimie quantique.....	72
C.3.b - Influence de la deutération sur la libration : Détermination de la barrière d'énergie et du niveau fondamental par calcul ab initio et semi-empirique.....	75
C.4 - Structure Intermoléculaire .....	76
C.4.a - Facteur de structure intermoléculaire $S_{\text{inter}}(Q)$ .....	76
C.4.b - Fonction de distribution radiale.....	77
<b>CHAPITRE IV Dynamique.....</b>	<b>83</b>
<b>A - Spectroscopie Raman .....</b>	<b>84</b>
A.1 - Technique expérimentale.....	84
A.2 - Spectres Raman en hautes fréquences .....	85
<b>B - Spin écho de neutrons.....</b>	<b>88</b>
B.1 - Technique expérimentale de spin écho.....	89
B.2 - Etude de la dynamique du $C_2D_6$ et du $CO_2$ à l'approche du point critique par spin écho de neutron : transition entre régime critique et hydrodynamique .....	93
B.2.a - Que mesure-t-on en spin écho ? Quelques grandeurs sont accessibles ? .....	93
B.2.b - Rappel théorique.....	96
B.2.c - Simulations préalables à la conduite des expériences .....	97
B.2.c.i Modèle de Kawazaki .....	97
B.2.c.ii Détermination des fenêtres de mesures à utiliser.....	99
B.2.d - Mesure expérimentale de spin écho.....	101
B.2.d.i Choix des $\xi$ et mesure des températures à étudier.....	101
• Choix des $\xi$ .....	101
• Mesure des températures .....	102
B.2.d.ii Mise en place de l'échantillon .....	103
B.2.d.iii Étalonnage de la base de temps. ....	103
B.2.d.iv Résolution en $q$ .....	104
B.2.d.v Reproductibilité en $\lambda$ pour un $q$ donné .....	107
B.2.e - Traitement des données .....	108
B.2.f - Ajustement.....	110
B.2.g - Résultats.....	112
<b>CHAPITRE V Simulation de dynamique moléculaire .....</b>	<b>121</b>
<b>A - Choix des paramètres du potentiel.....</b>	<b>123</b>
<b>B - Structure.....</b>	<b>124</b>
B.1 - Comparaison avec les données de la littérature.....	125
B.2 - Résultats.....	126
B.2.a - Les fonctions de distribution de paires.....	126
B.2.b - Distribution d'orientation .....	128
B.2.c - La densité locale. ....	130
B.2.d - Les intégrales de Kirkwood-Buff .....	134

<b>C - Dynamique : Spectroscopie Raman et simulation de dynamique moléculaire...</b>	<b>136</b>
C.1 - Spectre en basses fréquences Raman et fonctions de corrélation de vitesse calculées par simulation de dynamique moléculaire.....	136
C.2 - Le coefficient de diffusion.....	142
C.3 - Dynamique de la densité microscopique.....	156
C.4 - Interprétation de l'évolution de la position et de la largeur de la bande Raman en basses fréquences avec l'appui des résultats de simulation.....	161
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>163</b>
<b>ANNEXE 1</b>	<b>Les différentes abréviations utilisées .....</b>
<b>ANNEXE 2</b>	<b>Préparation des échantillons.....</b>
<b>ANNEXE 3</b>	<b>Régulation de température .....</b>
<b>ANNEXE 4</b>	<b>Le Coefficient de diffusion .....</b>
<b>TABLE DES ILLUSTRATIONS.....</b>	<b>183</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>187</b>



# INTRODUCTION

Les premières observations faites sur le point critique furent réalisées en 1822 par un scientifique français : le baron Charles Cagniard de la Tour (1777-1859)<sup>1,2,3,4</sup>. Il réalisa ses premières expériences sur l'éthanol et fut le premier à mesurer la température critique de l'eau.

En 1869, Thomas Andrews décrit pour la première fois l'état supercritique et emploie le terme de "point critique"<sup>5</sup>. Mais ce n'est ensuite que dans la seconde moitié du XX<sup>ème</sup> siècle que les applications apparaissent et que dans les années 70, l'extraction supercritique est employée industriellement.

Depuis, les recherches n'ont cessé de progresser dans ce domaine et des applications aussi nombreuses que variées sont aujourd'hui employées industriellement, de plus, la diversité des applications développées ces 30 dernières années laisse présager un avenir radieux pour ce domaine de la chimie.

Cette thèse entre dans le cadre d'études en cours dans l'équipe du LASIR sur l'évolution de la structure, des propriétés thermodynamiques et de transport à l'approche du point critique. Elle apporte des données nouvelles grâce à l'interaction de deux équipes au sein du même laboratoire, l'une spécialisée dans la diffusion de neutrons, l'autre dans la spectroscopie Raman et la simulation de dynamique moléculaire. Les propriétés particulières des fluides super critiques et notamment les effets collectifs à l'approche du point critique nous ont amenés à utiliser plusieurs techniques expérimentales afin de caractériser leur structure et leur dynamique.

Nous commencerons par présenter l'état supercritique au travers d'applications ainsi que les particularités physiques observées au point critique, nous poursuivrons par des généralités sur les différentes techniques utilisées pour l'étude de la structure et de la dynamique des fluides à l'approche du point critique. La structure sera abordée au travers de la diffusion de neutrons aux grands transferts de moment, nous présenterons une méthodologie de traitement pour la composition des amplitudes de vibrations et de la rotation de groupements appliquée à la molécule d'éthane. La dynamique sera quant à elle principalement abordée au travers du spin écho de neutrons que nous aborderons d'un point de vue plus expérimental. Enfin, la diffusion Raman permettra également l'accès à des informations dynamiques qui seront interprétées grâce aux données de simulation de dynamique moléculaire, cette dernière technique nous apportera également des informations sur la structure.



# **CHAPITRE I**

## **Généralités sur les fluides supercritiques**

<b>CHAPITRE I A - Présentation de l'état supercritique et de ses applications</b>	<b>8</b>
<b>CHAPITRE I B - Universalité</b>	<b>10</b>

Les états physiques usuels de la matière sont : gaz, liquide et solide. Entre ces trois états, il existe des comportements et des points particuliers liés aux transitions de phases : la fusion, la sublimation, le point triple où coexistent les trois états et le point critique au-delà duquel les fluides ne sont ni liquides ni gaz mais supercritiques.

La Figure 1 permet de situer la région critique dans une représentation en trois dimensions fonction de la densité, de la température et de la pression. Quelques exemples seront présentés, révélant l'intérêt de ces fluides pour des applications plus ou moins courantes. Nous terminerons en abordant l'universalité de ces phénomènes et la singularité du point critique.

## A - Présentation de l'état supercritique et de ses applications

L'état supercritique est caractérisé par le fait que le fluide considéré ne se trouve ni dans l'état gaz, ni dans l'état liquide. En variant simplement son volume, il est alors possible de passer de façon continue d'une densité élevée typique de la densité des liquides, à une densité très faible typique de la densité des gaz.

Comme le montre la Figure 1, il faut se placer au-dessus de l'isotherme critique pour se trouver dans le domaine supercritique, on voit qu'il est possible de passer de densités très faibles à des densités très élevées de façon parfaitement continue. Or, les propriétés de solvation des fluides sont dépendantes de la densité et varient énormément le long des isothermes supercritiques<sup>6</sup>. C'est cette propriété qui est utilisée dans de nombreuses applications. Il est également observé une augmentation de la réactivité de certaines réactions, en partie attribuée à un effet de température<sup>7,8</sup>.

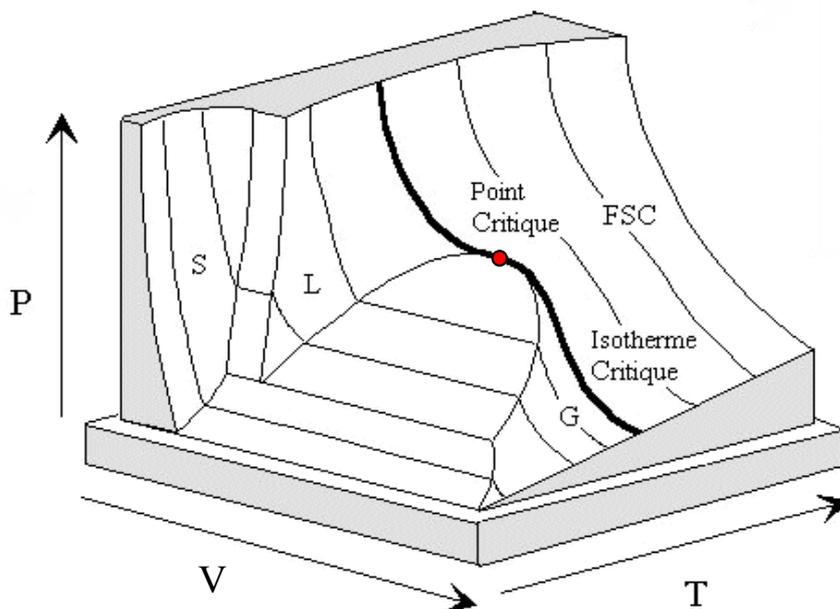


Figure 1 : Représentation 3D des courbes de coexistences en fonction de la température de la densité et de la pression<sup>9</sup>. FSC : Fluide Super Critique, S : Solide, G : Gaz, L :Liquide.

Comme le montre la Figure 2, le point critique est un point frontière entre la phase gaz, la phase liquide et le domaine supercritique. A la différence du point de fusion ou du point triple, les propriétés physiques du système varient considérablement à l'approche du point critique. Il s'agit en effet d'une transition continue, sans enthalpie de changement de phase, mais s'accompagnant de singularités sur les dérivées secondes des enthalpies libres notamment.

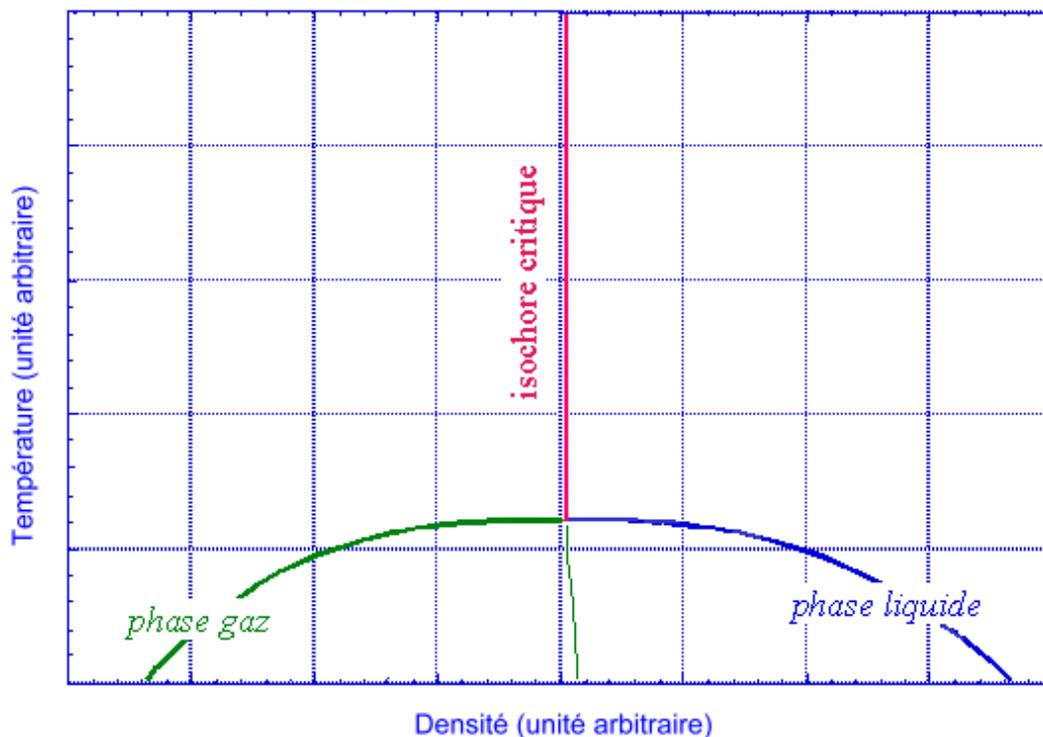


Figure 2 : Courbe de coexistence liquide gaz pour un fluide quelconque.

Les fluides, dans le domaine supercritique, ont des propriétés particulières et les domaines d'application sont très variés, ils passent par la solubilisation des graisses dans l'eau à la fabrication de poudres finement divisées<sup>10,11</sup>.

Seront ici présentées quelques applications afin de mieux cerner l'importance de ces fluides pour l'industrie et la recherche.

Un premier exemple pratique est l'utilisation de fluides supercritiques comme solvant pour la teinture des textiles, ils confèrent alors une meilleure tenue dans le temps des couleurs<sup>12</sup>.

En 1994, dans un souci de préservation et de conservation du patrimoine, la société SEPAREX a amélioré le procédé Wei T'o (désacidifiant pour les papiers), en utilisant du CO<sub>2</sub> supercritique ; ce procédé appliqué au traitement de manuscrits anciens de la bibliothèque de France, a non seulement rempli son office de désacidifiant mais semble également avoir amélioré les propriétés mécaniques des papiers traités.

Ces fluides sont essentiellement utilisés comme solvant, dans nombre d'applications allant de la chromatographie à l'extraction. Le CO<sub>2</sub> supercritique est largement utilisé en parfumerie comme solvant d'extraction pour différentes essences naturelles<sup>13,14,15</sup>, cette extraction supercritique a de nombreux avantages pour l'industrie cosmétique : pas ou peu d'énergie utilisée pour le chauffage, une extraction à froid (ou presque) qui ne favorisera donc pas la dénaturation des produits extraits. De plus, les fluides utilisés sont inodores et peu polluants comparativement à d'autres solvants. Les produits une fois traités, qu'ils soient cosmétiques ou alimentaires, ne conservent aucune trace des fluides utilisés comme le CO<sub>2</sub> parfois utilisé et qui présenterait pourtant un danger par inhalation. Ce principe d'extraction a également été appliqué à la détoxification de bois imprégnés de DDT (Dichloro Diphényl Trichloroéthane) ou autres substances toxiques<sup>16</sup> ; ce procédé est également applicable à l'extraction d'autres résidus de pesticides organochlorés sur des céréales par exemple : efficacité et rapidité, sans utilisation de solvant organique<sup>17,18</sup> sont les atouts de ce procédé.

Une dernière application est le traitement de bouchons de liège pour en extraire toutes les molécules organiques à l'origine du "goût de bouchon" dans le vin<sup>19</sup> (procédé breveté par le CEA).

Ces quelques exemples montrent l'intérêt grandissant de l'industrie et de la recherche pour ces fluides, dans un contexte où les préoccupations environnementales sont croissantes.

Les propriétés de transport au voisinage du point critique ont un comportement spécifique dont nous allons maintenant discuter.

## **B - Universalité**

Au point critique, certaines grandeurs thermodynamiques comme la compressibilité isotherme  $\beta$  et la conductivité thermique  $\Lambda$ <sup>20</sup> divergent. Près du point critique, le système est en effet soumis à de fortes fluctuations de densités, corrélées sur une distance  $\xi$  qui elle-même diverge au point critique. Des simulations de dynamiques moléculaires menées par S. Tucker<sup>21,22</sup> ont montré des inhomogénéités dans la densité locale à l'approche du point critiques, ainsi qu'une dépendance des fonctions de distributions radiales avec cette densité locale. La dynamique de la réorganisation de la densité locale calculée grâce à la fonction d'auto-corrélation de la densité locale devient également plus lente, ceci montre que le ralentissement critique affecte la dynamique local<sup>23</sup>.

Les études menées au LASIR ont pour but de déterminer la structure et la dynamique de la région critique à l'échelle mésoscopique et d'en déterminer ou vérifier expérimentalement les fonctions universelles proposées par les modèles ou la théorie.

J'ai abordé dans ma thèse l'étude de la dynamique de la région critique par la technique de l'écho de spin des neutrons (Cf. CHAPITRE IV B - ). La structure mésoscopique de la région

critique avait été déterminée lors de travaux antérieurs pour le CO<sub>2</sub> et le C<sub>2</sub>D<sub>6</sub> supercritique par diffusion de neutrons aux petits angles. Comme l'étude dynamique s'appuie sur les résultats de structure, je rappelle ici les principaux résultats obtenus par diffusion centrale de neutrons.

De la même façon que la diffusion de la lumière, la diffusion de neutrons aux petits angles, permet de caractériser les gros édifices dans les systèmes étudiés qui peuvent être des agrégats<sup>24</sup>, des édifices biologiques<sup>25</sup> ou même des micro émulsions<sup>26</sup>.

L'instrument D11 (ILL Grenoble), de par une distance échantillon détecteur réglable, permet de travailler aux très petits angles. L'étude des structures microscopiques demande une étude de la diffusion dans le domaine des très faibles transferts de moment  $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta)$ .

Deux méthodes sont utilisées pour obtenir des petites valeurs de  $q$  : d'abord l'utilisation d'une "grande" longueur d'onde ; typiquement comprise entre 4 et 15 Å , ensuite la définition de petits angles  $\theta$  . Le fait de jouer sur la distance échantillon détecteur permet de choisir la plage d'angle vue par le détecteur. La variation de la longueur d'onde et de la distance détecteur échantillon permet de couvrir une gamme de  $q$  allant de  $10^{-3}$  à  $10^{-1} \text{Å}^{-1}$ , qui permet de mesurer la taille d'objets allant de 10 à 1000 Å.

A l'approche du point critique, les longueurs de corrélation  $\xi$  des fluctuations de densité augmentent et sont alors caractérisées par une remontée aux petits angles du  $S(q)$  de plus en plus importante.

La mesure de l'intensité diffusée aux petits transferts de moments et un ajustement par la fonction adaptée permettent de déterminer la longueur de corrélation des fluctuations de densité pour chaque température.

La loi d'Ornstein-Zernike qui s'applique aux petites valeurs de  $q\xi$  est de la forme :

$$S(q) = \frac{\beta}{1 + q^2 \xi^2} \quad \text{Eq. 1}$$

En définissant la température réduite  $t = \frac{T - T_c}{T_c}$ , la compressibilité isotherme diverge selon :

$$\beta_T \propto S(0) \propto t^{-\gamma} \quad \text{Eq. 2}$$

La longueur de corrélation de fluctuation de densité :

$$\xi = \xi_0 * t^{-\nu} \quad \text{Eq. 3}$$

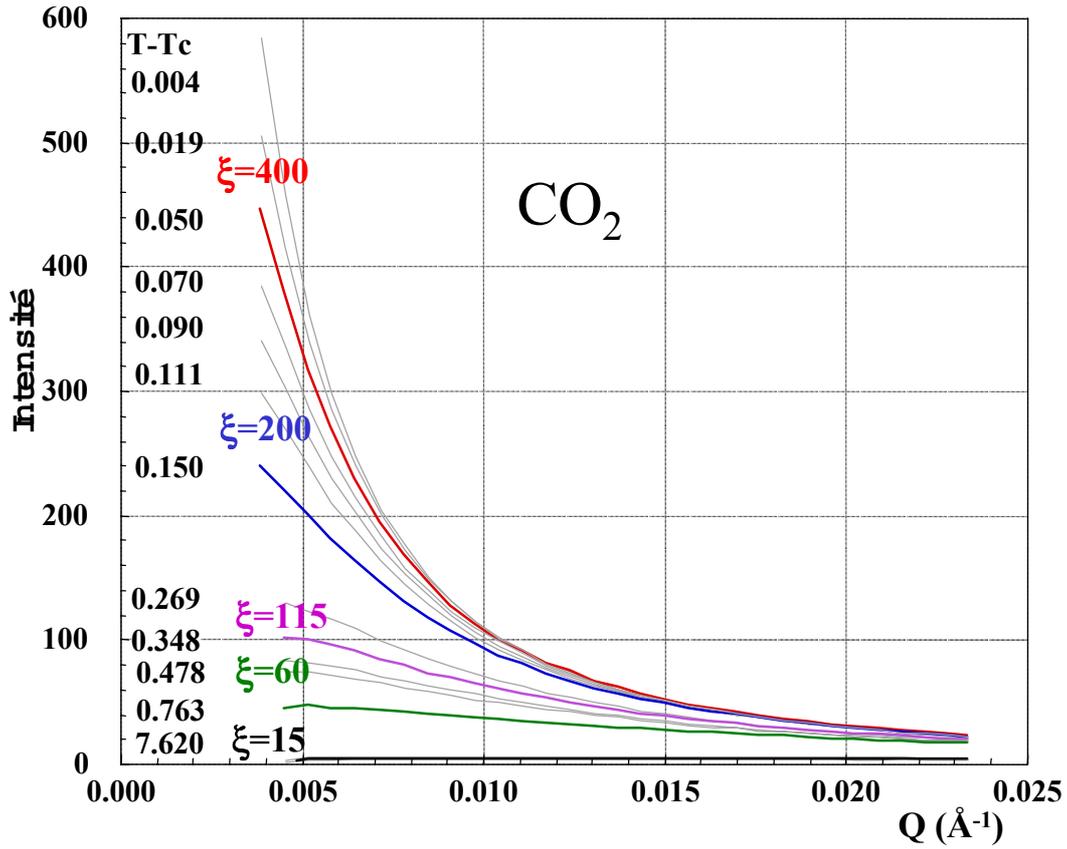


Figure 3 : Mesure du signal élastique  $S_{\xi}(q)$  aux petits angles sur D11 pour différentes températures.

Une fois les  $\xi$  et  $\beta$  déduits par ajustement des données expérimentales de la Figure 3 grâce à l'équation Eq. 1 pour chaque température, les lois d'échelles (Eq. 2 et Eq. 3) permettent de déduire les indices critiques  $\gamma = 1.23$  et  $\nu = 0.633$ .

La théorie des lois d'échelle montre que la variable pertinente dans la région critique n'est pas  $q$  ou  $\xi$  mais le produit  $x = q\xi$ . C'est dire qu'une propriété physique qui diverge au point critique aura la même valeur pour un même produit  $q\xi$ , qu'elle ait été mesurée à petit  $q$  et grand  $\xi$  ou grand  $q$  et petit  $\xi$ .

La fonction de diffusion critique universelle  $g(q\xi)$ , fonction de la variable  $q\xi$  permet de rassembler toutes les données en  $q$  et en  $\xi$  sur un même graphique valable pour tous les systèmes. À chaque  $S_T(q)$  fonction de  $q$  ( $q \in [q_{\min}, q_{\max}]$ ) mesuré pour une température donnée, correspond un  $\xi$  donné, déterminé précédemment. Ce  $S_{\xi}(q)$  mesuré pour un  $\xi$  donné permet de décrire la fonction critique universelle  $g(x)$  (Eq. 4) pour la structure dans l'intervalle  $[q_{\min} \xi, q_{\max} \xi]$ . Des mesures sur un même domaine de  $q$  mais à des températures différentes (donc des  $\xi$  différents) permettent de décrire la fonction universelle  $g(q\xi)$  dans des plages de  $q\xi$  différentes comme le présente la Figure 4.

$$S_{\xi}(q) \propto t^{-\gamma} * g(q\xi)$$

Eq. 4

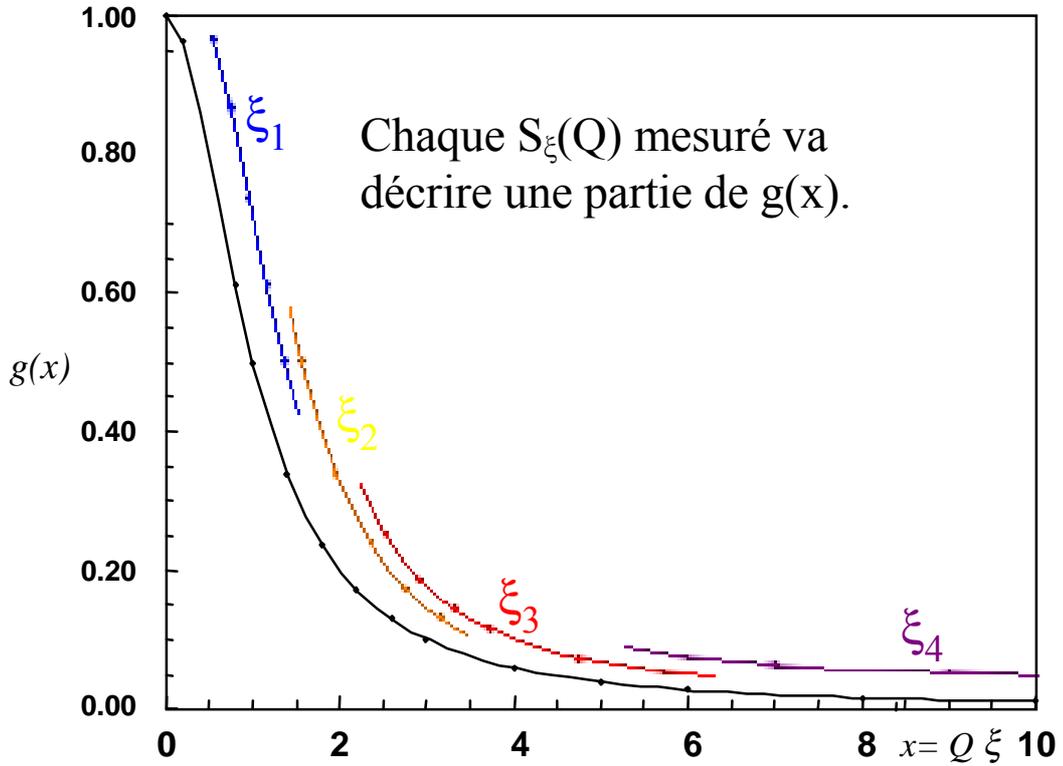


Figure 4 : Fonction universelle statique de diffusion critique  $g(q\xi)$ , construite à partir de plusieurs expériences de SANS.

Différents modèles ont été proposés pour décrire analytiquement cette fonction universelle, Ornstein-Zernike a proposé une description du régime hydrodynamique caractérisé par les petits  $q\xi$  (Eq. 5) ; Fisher a, lui, proposé une expression pour le régime critique  $q\xi > 8$  (Eq. 6), mais pour le régime transitoire n'existe que des modèles semi-empiriques plus ou moins satisfaisants (Figure 5).

Les expressions analytiques pour les deux limites sont données par les équations suivantes ; ces dernières décrivent les régimes hydrodynamique et critique :

$x \rightarrow 0$  Ornstein-Zernike<sup>27</sup>

$$g_0(x) = C_0 \frac{1}{1+x^2} \quad \text{Eq. 5}$$

$x \rightarrow \infty$  Fisher<sup>28</sup>

$$g_{\infty}(x) = C_{\infty} x^{-2+\eta} \quad \text{Eq. 6}$$

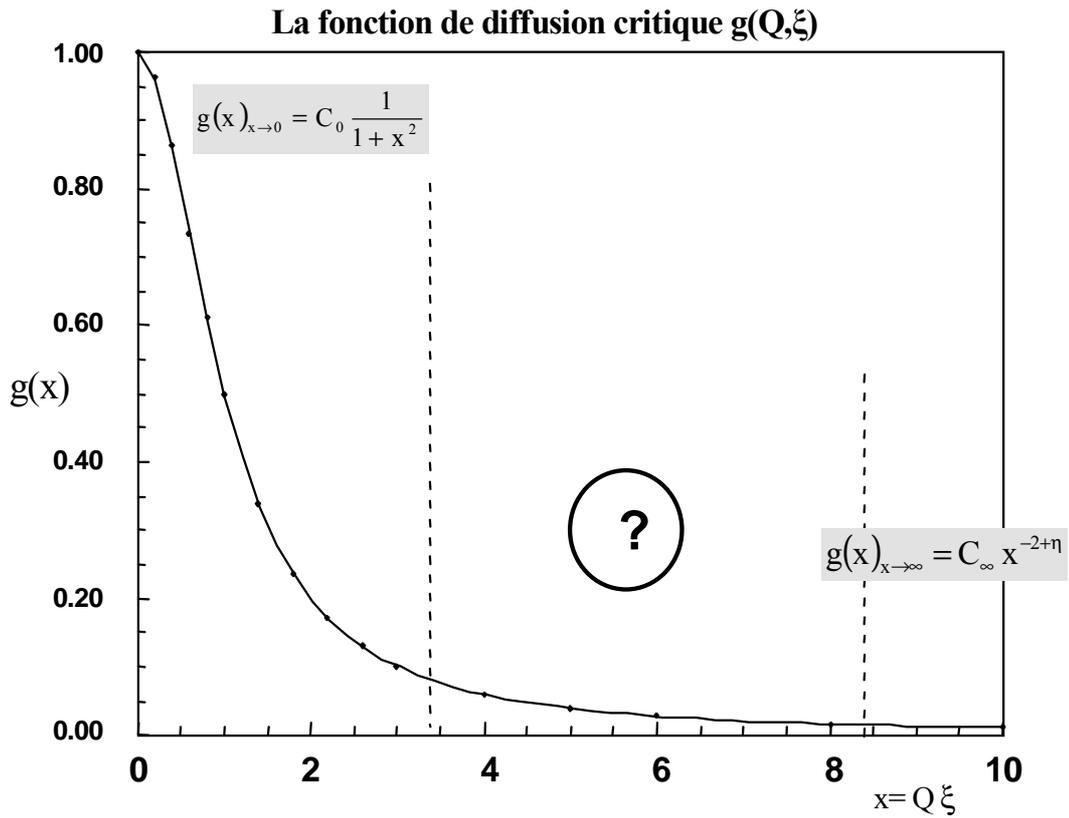


Figure 5 : Fonction universelle statique de diffusion critique  $g(q\xi)$  et domaines d'application des expressions analytiques.

La description de la région intermédiaire entre ces deux régimes ( $2.5 < x < 8$ ) est faite par divers "approximants" basés sur un développement des expressions Eq. 5 et Eq. 6 à un ordre supérieur.

Ornstein-Zernike étendue :

$$g(x) = C_{OZ} \frac{1}{1 + x^2 - C_4 x^4 + C_6 x^6 - C_8 x^8 + \dots} \quad \text{Eq. 7}$$

Fisher Langer :

$$g(x) = C_{FL} x^{\eta-2} \left( 1 + \frac{C_2}{x^{(1-\alpha)/\nu}} - \frac{C_3}{x^{1/\nu}} + \dots \right) \quad \text{Eq. 8}$$

La représentation en échelle semi-logarithmique de la fonction  $h(x) = \ln\left(\frac{g(x)}{g_{OZ}(x)}\right)$  proposée par Chen<sup>29</sup> met en exergue les écarts par rapport à la loi d'Ornstein-Zernike (Eq. 6) pour les différents modèles et pour les points expérimentaux (Figure 6).

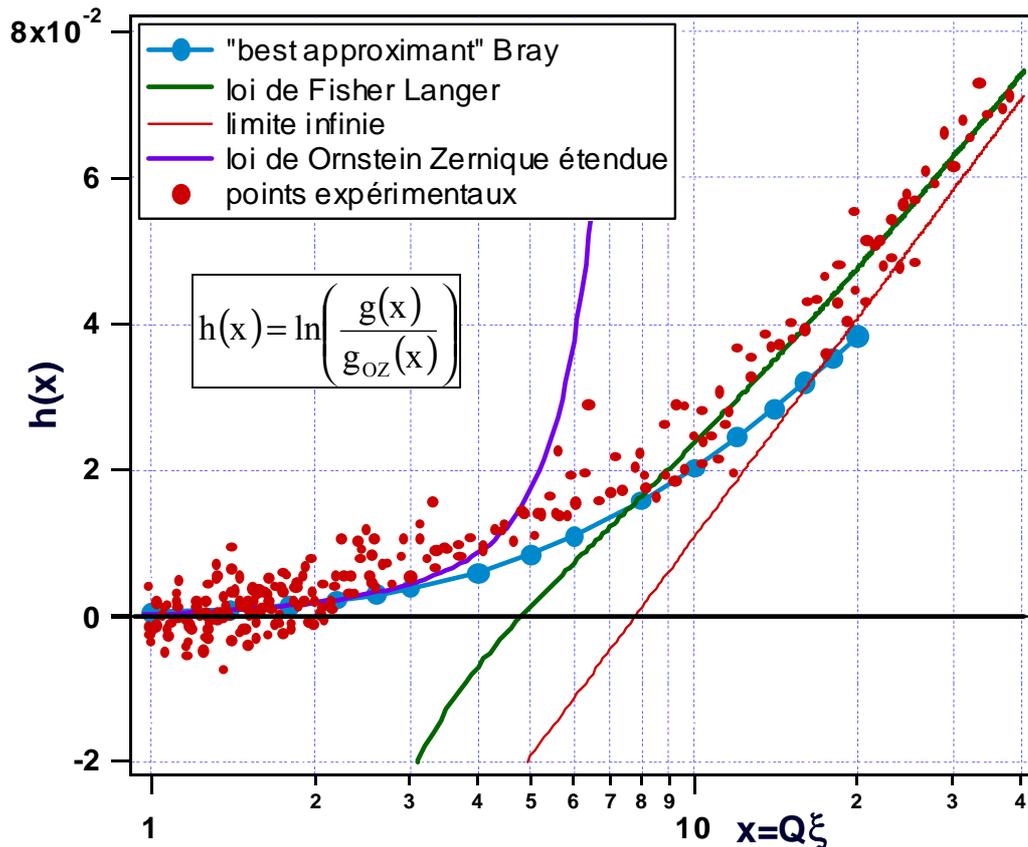


Figure 6 : Représentation semi logarithmique du logarithme du rapport de la fonctions expérimentales (ou approximantes) divisé par la fonction d'Ornstein-Zernike pour le  $\text{CO}_2$ .

La représentation  $h(x)$  est la plus adaptée pour caractériser les écarts avec les différents "approximants" et modèles proposés.

Les résultats des ajustements ont permis de préciser la valeur des exposants critiques :

$$\eta = 0.042 \pm 0.006$$

$$\gamma = 1.239 \pm 0.005$$

$$\gamma = \nu(2 - \eta) \Rightarrow \nu = 0.633$$

La Figure 7 qui suit, représente la fonction universelle statique de diffusion critique pour le cas du  $\text{C}_2\text{D}_6$ .

Ces travaux donnent une première mesure expérimentale de la fonction de diffusion critique dans le domaine de "crossover". La diffusion de la lumière atteint difficilement le régime critique du fait de sa longueur d'onde,  $\Delta T = T - T_c$  doit alors être très petit pour atteindre les mêmes  $q\xi$  qu'en diffusion des neutrons.

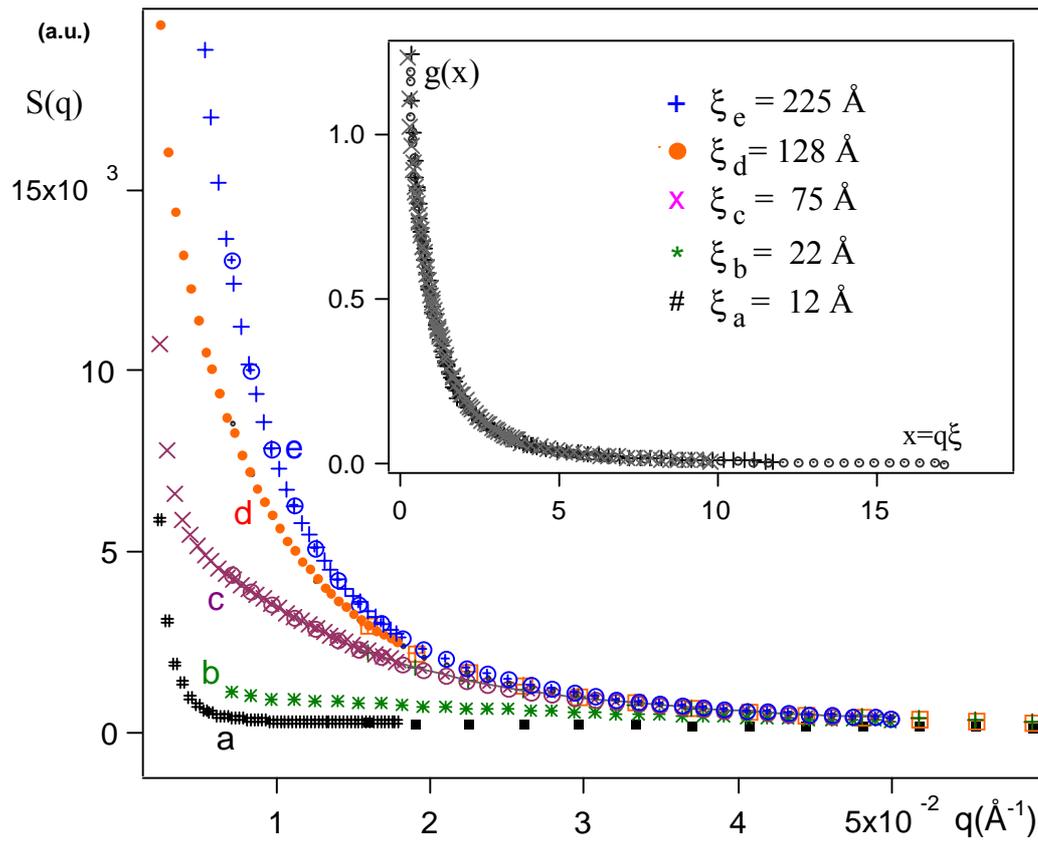


Figure 7 : Diffusion aux petits angles sur  $\text{C}_2\text{D}_6$  à différentes températures de l'isochore critique et fonction universelle statique correspondante.

## CHAPITRE II

### Les techniques utilisées : diffusion de neutrons, spectroscopie Raman et simulation de dynamique moléculaire.

<b>A - La diffusion de neutrons</b>	<b>18</b>
A.1 - Généralités sur la diffusion de neutrons.	18
A.2 - Les bases du Phénomène de diffusion'	20
A.2.a - Les variables $q$ et $\omega$	20
A.2.b - Le potentiel ponctuel d'interaction	21
A.2.c - La section efficace différentielle partielle $d^2\sigma/(d\Omega dE)$	21
A.2.d - Notions de cohérence et d'incohérence	23
A.2.e - Facteur de structure dynamique	24
A.2.f - Fonctions de corrélation de paires dépendantes du temps et fonctions intermédiaires	25
A.2.g - Facteur de forme dynamique et fonction de corrélation de densité nucléaire.	27
A.2.h - Section efficace différentielle et facteur de structure statique	27
A.3 - Les différentes spectroscopies neutroniques	29
A.3.a - Structure	29
A.3.b - Dynamique	32
<b>B - La diffusion Raman</b>	<b>34</b>
B.1 - Généralités sur la spectroscopie Raman.	34
B.2 - Traitement numérique pour les basses fréquences en spectroscopie Raman.	35
<b>C - La simulation de dynamique moléculaire (SDM) : généralités</b>	<b>36</b>
C.1 - Calculs de simulation de dynamique moléculaire	37
C.1.a - Résolution des équations de mouvement	37
C.1.b - Conditions aux limites et troncature sphérique	38
C.2 - Le Potentiel	39
C.2.a - Interactions Lennard-Jones	39
C.2.b - Interactions électrostatiques	39
C.3 - Fonction d'auto corrélation (FAC)	41

Les techniques disponibles pour l'étude de la matière sont nombreuses en effet : le désir d'obtenir des informations structurales et dynamiques sur les fluides, nous a conduit à utiliser plusieurs d'entre elles pour notre étude. La diffusion élastique des neutrons est un outil performant pour caractériser la structure des liquides tant à l'échelle des distances intra moléculaire, intermoléculaire que des effets à longue portée ; la diffusion inélastique de neutrons peut nous renseigner sur des temps de relaxations plus ou moins longs, typiques des fluctuations de densités, la spectroscopie Raman est utile pour analyser l'évolutions de bandes de vibration directement reliées aux forces intra et intermoléculaires, enfin la simulation de dynamique moléculaire est une technique qui confrontée aux résultats expérimentaux, nous permet alors de mieux les comprendre.

Nous allons ici donner quelques notions théoriques pour mieux cerner les informations accessibles par chacune des techniques utilisées.

## **A - La diffusion de neutrons**

### **A.1 - Généralités sur la diffusion de neutrons.**

La pertinence de l'outil neutronique vient du fait qu'il donne accès, non seulement à des informations structurales, mais aussi à des informations dynamiques.

On peut donc se concentrer selon le type d'expérience réalisée sur :

- des études de structure permettant de préciser la position moyenne des objets : atomes, molécules, clusters...
- des études de dynamique qui rendent compte du mouvement de ces objets, caractérisé par des échanges d'énergie entre le neutron et l'échantillon (modes internes de vibration, rotation,...).
- et enfin des relations qui existent entre structure et dynamique, comme le mouvement des objets étudiés à l'échelle d'une distance sondée (ex : mouvement de translation à plus ou moins longue distance).

Dans ce travail, j'ai été amené à caractériser par spectroscopie neutronique :

- 1- La structure microscopique de liquides moléculaires à l'approche du point critique en termes d'ordre intramoléculaire et intermoléculaire (Cf CHAPITRE III ) par l'étude de facteurs de structures aux grands transferts de moments ( $q$  de l'ordre de  $1\text{\AA}^{-1}$  à quelque dizaine d' $\text{\AA}^{-1}$ ).
- 2- La dynamique accompagnant l'établissement du régime critique dans les fluides moléculaires supercritiques (CHAPITRE IV B - ) ; pour cela il convient en premier lieu de caractériser la structure mésoscopique du fluide, c'est à dire de préciser l'échelle de distance  $\xi$  sur laquelle sont corrélées les fluctuations de densités. Comme nous l'avons déjà présenté, la divergence de  $\xi$  à l'approche du point critique a été étudiée par diffusion

centrale de neutrons (Cf. CHAPITRE I B - ). Rappelons que les données thermodynamiques (macroscopiques) caractéristiques du fluide étudié sont obtenues par la limite à  $q=0$ .

Pour introduire la mesure par spectroscopie neutronique de propriétés aussi différentes, une première partie présentera rapidement la théorie générale de la diffusion de neutrons. Le résultat de l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de neutrons incidents est caractérisé par la section efficace différentielle partielle  $d^2\sigma/(d\Omega dE)$  qui mesure le nombre de neutrons diffusés dans l'angle solide  $d\Omega$  en ayant subi un échange d'énergie  $dE$  (Cf. Figure 8) ; elle contient les termes à l'origine du contraste que sont les sections efficaces  $\sigma$  ou longueurs de diffusion  $b$  des atomes considérés.

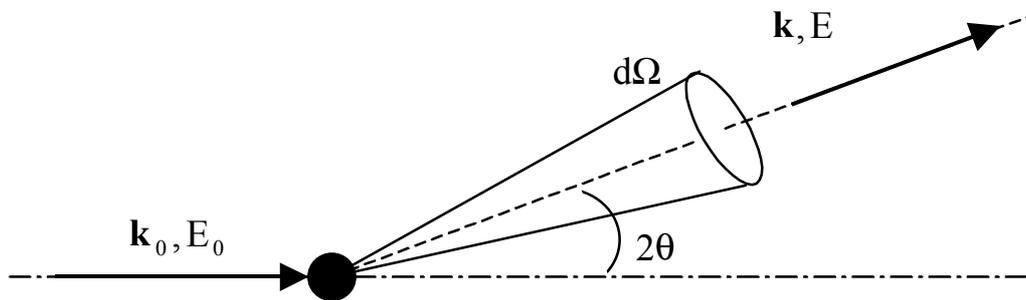


Figure 8 : Neutron frappant le système avec une énergie  $E_0$  et un vecteur d'onde  $\mathbf{k}_0$ , diffusé avec une énergie  $E$ , un vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  dans un angle solide  $d\Omega$ .

Cette quantité expérimentale peut être reliée à une fonction plus générale, indépendante de la méthode de mesure utilisée : le facteur de structure dynamique  $S(\mathbf{q}, \omega)$  pouvant s'écrire sous la forme de la double transformée de Fourier de la fonction d'auto corrélation de densité nucléaire  $G(\mathbf{r}, t)$ .

Si on intègre sur tous les échanges d'énergie  $dE$  possibles, on obtient la section efficace  $\frac{d\sigma}{d\Omega} = \int \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} dE$  qui ne retient que des informations correspondants à un ensemble de configurations instantanées ;  $d\sigma/d\Omega$  est relié au facteur de structure  $S(\mathbf{q})$ , cette quantité est mesurée par les diffractomètres qui ne trient pas les neutrons diffusés en fonction de leur énergie (CHAPITRE III).

Les mesures de dynamique dans les fluides supercritiques ont utilisé la technique d'échos de spin. Dans ce cas, la mesure donne directement accès à la fonction intermédiaire  $F(\mathbf{q}, t)$  obtenue à partir de  $S(\mathbf{q}, \omega)$  par simple transformée de Fourier par rapport à la variable  $\omega$  (CHAPITRE IV B -).

## A.2 - Les bases du Phénomène de diffusion<sup>30,31</sup>

### A.2.a - Les variables $q$ et $\omega$

Un faisceau incident de neutrons de longueur d'onde  $\lambda_0$  est caractérisé par un vecteur d'onde  $\vec{k}_0$  (Figure 9) de norme :

$$k_0 = 2\pi/\lambda_0 \quad \text{Eq. 9}$$

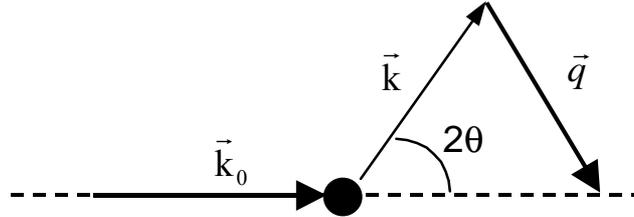


Figure 9 : Diffusion d'un neutron par un noyau.

Le vecteur de diffusion ou vecteur de transfert de moment  $\mathbf{q}$  est alors défini comme étant la différence entre le vecteur d'onde incident  $\mathbf{k}_0$  et le vecteur d'onde diffusé  $\mathbf{k}$ , que l'on écrit :

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k} \quad \text{Eq. 10}$$

Si on considère la diffusion élastique, sans échange d'énergie entre les neutrons et l'échantillon, alors les modules des vecteurs d'ondes incidents et diffusés sont identiques :

$$k_0 = k = \frac{2\pi}{\lambda_0} \quad \text{Eq. 11}$$

En posant  $(\mathbf{k}_0, \mathbf{k}) = 2\theta$ , on déduit la norme du vecteur de diffusion  $\mathbf{q}$  :

$$q = |\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}| = 2k_0 \sin(\theta) = \frac{4\pi}{\lambda_0} \sin(\theta) \quad \text{Eq. 12}$$

Pour un processus de diffusion inélastique ( $k \neq k_0$ ) mettant en jeu un échange d'énergie  $\Delta E$  on a :

$$\Delta E = E - E_0 = \hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - k_0^2) \quad \text{Eq. 13}$$

où  $m$  est la masse du neutron.

### A.2.b - Le potentiel ponctuel d'interaction<sup>32</sup>

Le potentiel d'interaction neutron-noyau  $V_j(\mathbf{r})$  est considéré comme ponctuel, centré sur le noyau diffuseur  $j$ , et pouvant être modélisé par une fonction Dirac  $\delta(\mathbf{r})$  ou pseudo potentiel de Fermi :

$$V_j(\mathbf{r}) = \frac{2 \pi \hbar^2}{m} b_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad \text{Eq. 14}$$

$b$  est la longueur de Fermi (ou longueur de diffusion) du centre diffuseur,  $\hbar$  la constante de Planck et  $m$  la masse du neutron,  $\mathbf{r}$  le vecteur position associé au neutron et  $\mathbf{R}_j$  celui associé au noyau.

Pour  $N$  diffuseurs, le potentiel d'interaction est la somme des potentiels d'interaction :

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) = \frac{2 \pi \hbar^2}{m} \sum_{j=1}^N b_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad \text{Eq. 15}$$

qui a pour TF

$$V(\mathbf{q}) = \sum_{j=1}^N \frac{2 \pi \hbar^2}{m_j} b_j e^{i \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j} \quad \text{Eq. 16}$$

### A.2.c - La section efficace différentielle partielle $d^2\sigma/(d\Omega dE)$ <sup>32,33</sup>.

Au cours de la diffusion, le neutron passe d'un état défini par le vecteur d'onde  $\mathbf{k}_0$  à un état défini par le vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  alors que le système diffusant passe d'un état  $\Theta_0$  à un état  $\Theta$ . L'utilisation de la règle d'or de Fermi donnant la probabilité de la transition entre deux états  $|\Theta_0, \mathbf{k}_0\rangle \rightarrow |\Theta, \mathbf{k}\rangle$  et du principe de conservation de l'énergie du système neutron+noyau, nous conduit à l'expression de la section efficace différentielle partielle de diffusion (Cf. Figure 8) :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k}{k_0} \left( \frac{m_n}{2 \pi \hbar^2} \right)^2 \sum_{\Theta, \Theta_0} |\langle \mathbf{k}, \Theta | V | \mathbf{k}_0, \Theta_0 \rangle|^2 \delta((E - E_0) + (E_\Theta - E_{\Theta_0})) \quad \text{Eq. 17}$$

Dans cette expression, la variation de spin n'est pas prise en compte, en effet le neutron passe d'un état de spin à un autre, mais l'absence de polarisation permet de moyennner sur tous les spins et de s'affranchir de la somme sur ce changement d'état.

L'utilisation de l'expression Eq. 16 donnant le potentiel d'interaction entre un neutron et  $N$  diffuseurs permet d'écrire directement :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k}{k_0} \sum_{\Theta, \Theta_0} \left| \sum_j \langle \Theta | b_j e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j} | \Theta_0 \rangle \right|^2 \delta((E - E_0) + (E_\Theta - E_{\Theta_0})) \quad \text{Eq. 18}$$

Or, la variation d'énergie pour le neutron  $E - E_0$  est égale à  $\hbar\omega$ , et la forme intégrale de la fonction Dirac est<sup>34</sup> :

$$\delta(-\hbar\omega + E_\Theta - E_{\Theta_0}) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\frac{(E_\Theta - E_{\Theta_0})}{\hbar}t} e^{-i\omega t} dt \quad \text{Eq. 19}$$

que l'on introduit dans Eq. 18 pour obtenir :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k}{k_0} \sum_{\Theta, \Theta_0} \left| \sum_j \langle \Theta | b_j e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j} | \Theta_0 \rangle \right|^2 \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\frac{(E_\Theta - E_{\Theta_0})}{\hbar}t} e^{-i\omega t} dt \quad \text{Eq. 20}$$

en développant on arrive à :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k}{k_0} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{\Theta, \Theta_0} \sum_{jj'} b_j b_{j'} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \Theta_0 | e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{j'}} | \Theta \rangle \langle \Theta | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j} | \Theta_0 \rangle e^{i\frac{E_\Theta}{\hbar}t} e^{i\frac{-E_{\Theta_0}}{\hbar}t} e^{-i\omega t} dt \quad \text{Eq. 21}$$

Or  $E_\Theta$  et  $E_{\Theta_0}$  sont les valeurs propres des états  $|\Theta\rangle$  et  $|\Theta_0\rangle$  on peut donc introduire les expressions exponentielles contenant ces valeurs propres dans l'expression entre Bra et Ket pour le passage d'un état  $\Theta_0$  à un état  $\Theta$ . On écrit alors :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k}{k_0} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{\Theta, \Theta_0} \sum_{jj'} b_j b_{j'} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \Theta_0 | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{j'}} | \Theta \rangle \langle \Theta | e^{i\frac{E_\Theta}{\hbar}t} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j} e^{i\frac{-E_{\Theta_0}}{\hbar}t} | \Theta_0 \rangle e^{-i\omega t} dt \quad \text{Eq. 22}$$

La définition de l'opérateur dépendant du temps de Heisenberg est :  $A(t) = e^{i\frac{H}{\hbar}t} A(0) e^{-i\frac{H}{\hbar}t}$ , son utilisation avec  $\mathbf{R}_j = \mathbf{R}_j(0)$  conduit alors à :

$$\langle \Theta | e^{i\frac{E_\Theta}{\hbar}t} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j} e^{i\frac{-E_{\Theta_0}}{\hbar}t} | \Theta_0 \rangle = \langle \Theta | e^{i\frac{E_\Theta}{\hbar}t} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(0)} e^{i\frac{-E_{\Theta_0}}{\hbar}t} | \Theta_0 \rangle = \langle \Theta | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(t)} | \Theta_0 \rangle \quad \text{Eq. 23}$$

que l'on remplace alors dans Eq. 22 pour obtenir :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k}{k_0} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{\Theta, \Theta_0} \sum_{jj'} b_j b_{j'} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \Theta_0 | e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{j'}(0)} | \Theta \rangle \langle \Theta | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(t)} | \Theta_0 \rangle e^{-i\omega t} dt \quad \text{Eq. 24}$$

et que l'on écrit en utilisant la relation de fermeture  $\sum_{\Theta} |\Theta\rangle \langle \Theta| = I$ <sup>35,36</sup> :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k}{k_0} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{\Theta_0} \sum_{jj'} b_j b_{j'} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \Theta_0 | e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_j(0)} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_j(t)} | \Theta_0 \rangle e^{-i\omega t} dt \quad \text{Eq. 25}$$

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k}{k_0} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{jj'} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle b_j b_{j'} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_j(0)} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_j(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad \text{Eq. 26}$$

où les crochets décrivent la moyenne thermique<sup>32</sup> de l'expression, à la température T du milieu.

#### A.2.d - Notions de cohérence et d'incohérence

Nous allons maintenant montrer que la quantité mesurée en spectroscopie neutronique peut être séparée en 2 contributions : une diffusion cohérente caractéristique des propriétés structurales et dynamiques d'ensemble des noyaux diffuseurs de l'échantillon et une diffusion incohérente résultant de l'écart à ce terme moyen, due aux interactions particulières de chaque noyau avec les neutrons.

En considérant qu'en général il n'y a pas de couplage entre la longueur de diffusion d'un noyau et sa position, on peut écrire l'équation Eq. 26 sous la forme :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k}{k_0} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{jj'} \langle b_j b_{j'} \rangle \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_j(0)} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_j(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad \text{Eq. 27}$$

Une particularité de la diffusion neutronique (due au fait que l'interaction des neutrons se fait avec les noyaux), est que la longueur de diffusion est différente pour un élément chimique donné<sup>37</sup> selon l'isotope et l'état de spin du diffuseur considéré.

NB : Contrairement aux rayons X qui "voient" les nuages électroniques des atomes (plus un atome est lourd, mieux il sera détecté), les neutrons "voient" les longueurs de diffusions propres à chaque noyau. En jouant sur la composition isotopique, on pourra alors jouer sur le contraste en diffusion de neutrons de certains éléments chimiques.

En considérant pour simplifier un système monoatomique, la longueur de diffusion de l'espèce chimique i s'écrit :

$$b_j = \langle b \rangle + \Delta b_j \quad \text{Eq. 28}$$

avec  $\langle b \rangle$  la moyenne sur les états isotopiques et de spin nucléaire et  $\Delta b_j$  l'écart à cette moyenne.

En partant de cette expression, la moyenne du produit  $\langle b_j b_{j'} \rangle$  s'écrit :

$$\langle b_j b_{j'} \rangle = \langle \langle b \rangle^2 + \Delta b_j \Delta b_{j'} + \langle b \rangle (\Delta b_j + \Delta b_{j'}) \rangle \quad \text{Eq. 29}$$

Or la moyenne d'un écart aléatoire est nulle  $\langle \Delta b_j \rangle = 0$ , Eq. 29 s'écrit alors :

$$\langle b_j b_{j'} \rangle = \langle b \rangle^2 + \langle \Delta b_j \Delta b_{j'} \rangle \quad \text{Eq. 30}$$

De plus, le produit de la moyenne de deux écarts non corrélés est nul :  $\langle \Delta b_j \rangle \langle \Delta b_{j'} \rangle = 0$ , par contre, la moyenne du carré d'un écart n'est pas nulle  $\langle \Delta b_j^2 \rangle \neq 0$  ce qui amène aux cas où :

$$j \neq j' \text{ avec } \langle \Delta b_j \rangle \langle \Delta b_{j'} \rangle = \langle \Delta b_j \Delta b_{j'} \rangle = 0$$

$$j = j' \text{ avec } \langle \Delta b_j \Delta b_j \rangle = \langle \Delta b^2 \rangle$$

De la longueur de diffusion moyenne et de l'écart à cette moyenne, on tire  $\sigma_{\text{coh}}$  et  $\sigma_{\text{inc}}$  qui sont respectivement les sections efficaces de diffusion cohérente et incohérente :

$$\sigma_{\text{coh}} = 4\pi \langle b \rangle^2 \quad \text{Eq. 31}$$

$$\sigma_{\text{inc}} = \langle \Delta b^2 \rangle = 4\pi (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) \quad \text{Eq. 32}$$

La section efficace différentielle partielle s'écrit alors en terme de section efficace différentielle incohérente et cohérente :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{\text{inc}} + \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{\text{coh}} \quad \text{Eq. 33}$$

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{\text{inc}} = \frac{k}{k_0} \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{\sigma_{\text{inc}}}{4\pi} \sum_j \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(0)} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad \text{Eq. 34}$$

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{\text{coh}} = \frac{k}{k_0} \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} \sum_{jj'} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{j'}(0)} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad \text{Eq. 35}$$

La partie cohérente est une somme sur les  $j$  et  $j'$ , elle représente l'interaction entre paires d'atomes et fait intervenir le carré de la moyenne des longueurs de Fermi

La partie incohérente représente l'interaction de chaque atome  $j$  avec lui-même et fait intervenir l'écart quadratique moyen des longueurs de diffusion.

### A.2.e - Facteur de structure dynamique

Le facteur de structure dynamique  $S(\mathbf{q}, \omega)$  est la fonction utilisée pour la description du système lors d'une expérience de diffusion. Cette fonction propre au système étudié ne

contient pas les termes de contraste et est indépendante de la technique utilisée, elle est issue de l'expression Eq. 27 :

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar N} \sum_{j, j'} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{j'}(0)} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad \text{Eq. 36}$$

Un facteur de structure dynamique "self" peut également être défini à partir de l'expression Eq. 34 et conduit à :

$$S(\mathbf{q}, \omega)_{\text{self}} = \frac{1}{2\pi\hbar N} \sum_j \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(0)} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad \text{Eq. 37}$$

Dans le cas simple d'un système monoatomique, les expressions Eq. 34 et Eq. 35 s'écrivent alors directement :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{\text{inc}} = \frac{k}{k_0} \frac{\sigma_{\text{inc}}}{4\pi} N S_{\text{self}}(\mathbf{q}, \omega) \quad \text{Eq. 38}$$

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{\text{coh}} = \frac{k}{k_0} \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} N S(\mathbf{q}, \omega) \quad \text{Eq. 39}$$

On peut également proposer une séparation du facteur de structure en un terme self (Eq. 37) et un terme distinct (Eq. 40) suivant que les indices  $j$  et  $j'$  soient égaux ou différents :

$$S(\mathbf{q}, \omega)_{\text{distinct}} = \frac{1}{2\pi\hbar N} \sum_{j \neq j'} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{j'}(0)} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad \text{Eq. 40}$$

La diffusion incohérente ne comprend que les corrélations d'un noyau avec lui-même, alors que le cohérent comprend non seulement la corrélation entre deux noyaux mais aussi d'un noyau avec lui-même. La distinction faite précédemment entre contributions self et distincte permet d'écrire l'expression donnant la section efficace différentielle partielle (Cf. Eq. 33) comme la somme de tous ces termes :

$$\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega \partial E} = \left( \frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega \partial E} \right)_{\text{inc}}^{\text{self}} + \left( \frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega \partial E} \right)_{\text{coh}}^{\text{self}} + \left( \frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega \partial E} \right)_{\text{coh}}^{\text{distinct}} \quad \text{Eq. 41}$$

### A.2.f - Fonctions de corrélation de paires dépendantes du temps et fonctions intermédiaires

Le formalisme en terme de  $G(\mathbf{r}, t)$  et de  $S(\mathbf{q}, \omega)$  fut introduit dans le milieu du XX<sup>ème</sup> siècle par Van Hove. La fonction de corrélation de paires dépendante du temps  $G(\mathbf{r}, t)$

représente la probabilité de trouver une particule en  $(\mathbf{r}, t)$  sachant qu'il y en avait une en  $(\mathbf{0}, 0)$ .

Le facteur de structure dynamique  $S(\mathbf{q}, \omega)$  est égal à une constante près à la double transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paires dépendante du temps  $G(\mathbf{r}, t)$  :

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iint S(\mathbf{q}, \omega) e^{i\omega t} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{q} d\omega \quad \text{Eq. 42}$$

L'expression réciproque est :

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \iint G(\mathbf{r}, t) e^{-i\omega t} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} dt \quad \text{Eq. 43}$$

Le passage de l'espace à deux variables  $(\mathbf{r}, t)$  à l'espace  $(\mathbf{q}, \omega)$  se fait également à l'aide des fonctions intermédiaires  $F_{qt}(\mathbf{q}, t)$  et  $F_{r\omega}(\mathbf{r}, \omega)$ , il peut être schématisé comme suit :

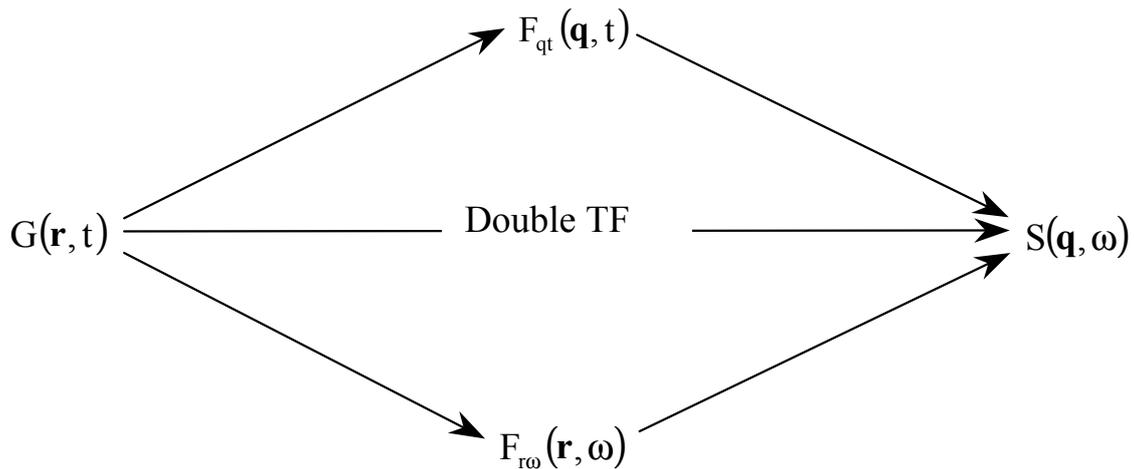


Figure 10 : Schématisation du passage de l'espace à deux variables  $(\mathbf{r}, t)$  à l'espace  $(\mathbf{q}, \omega)$ .

La fonction  $F_{qt}(\mathbf{q}, t)$  est celle directement accessible en spin écho de neutrons (Cf. CHAPITRE IV B.2.a - )

Les fonctions intermédiaires s'écrivent :

$$F_{qt}(\mathbf{q}, t) = \int G(\mathbf{r}, t) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad \text{Eq. 44}$$

et

$$F_{r\omega}(\mathbf{r}, \omega) = \int G(\mathbf{r}, t) e^{-i\omega t} dt \quad \text{Eq. 45}$$

Les différentes équations qui en découlent sont :

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int F_{qt}(\mathbf{q}, t) e^{-i\omega t} dt \quad \text{Eq. 46}$$

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int F_{qt}(\mathbf{q}, t) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{q} \quad \text{Eq. 47}$$

### A.2.g - Facteur de forme dynamique et fonction de corrélation de densité nucléaire.

L'expression Eq. 42 de la fonction de corrélation de paires dépendante du temps conduit, après un développement à l'aide de l'expression du facteur de structure dynamique (Eq. 36) à :

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N(2\pi)^3} \sum_{jj'} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_j(0)} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_j(t)} \rangle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{q} \quad \text{Eq. 48}$$

si on définit l'opérateur densité atomique comme une  $\delta$  fonction pour un système monoatomique :

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j(t)) \quad \text{Eq. 49}$$

Son introduction dans Eq. 48 conduit à une autre expression de la fonction de corrélation de paires dépendante du temps :

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{jj'} \int \langle \rho(\mathbf{r}', 0) \rho(\mathbf{r}'+\mathbf{r}, t) \rangle d\mathbf{r}' \quad \text{Eq. 50}$$

### A.2.h - Section efficace différentielle et facteur de structure statique

Lors d'une expérience de diffusion élastique de neutrons, c'est la section efficace de diffusion différentielle qui est mesurée. Elle correspond au nombre total de neutrons diffusés dans l'angle solide  $d\Omega$  sans tenir compte de leur énergie.

*La section efficace différentielle de diffusion  $d\sigma/d\Omega$  est le rapport du flux de neutrons d'énergie incidente  $E_0$  diffusé dans un élément d'angle solide  $d\Omega$  dans une direction  $\varphi$  sur le flux de neutrons incident ; la section efficace de diffusion différentielle est donc l'intégrale sur toutes les énergies de la section efficace de diffusion différentielle partielle.*

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \int \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} dE \quad \text{Eq. 51}$$

Comme pour la section efficace différentielle partielle, elle peut être décomposée en une partie cohérente et une partie incohérente (Cf. Eq. 33).qui donnent alors deux contributions :

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{inc} = \frac{k}{k_0} \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} N \quad \text{Eq. 52}$$

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{coh} = \frac{k}{k_0} \frac{\sigma_{coh}}{4\pi} N \int G(\mathbf{r},0) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad \text{Eq. 53}$$

NB : comme pour  $\left( \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} \right)$  (Eq. 37 & Eq. 40) il est possible de décomposer  $\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)$  en termes self et distinct.

le facteur de structure dynamique intégré sur toutes les énergies donne :

$$S(\mathbf{q}) = \int S(\mathbf{q},\omega) d(\hbar\omega) \quad \text{Eq. 54}$$

on retrouve son expression dans la section efficace de diffusion cohérente (Eq. 52) :

$$S(\mathbf{q}) = \int G(\mathbf{r},0) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad \text{Eq. 55}$$

Comme nous l'avons vu pour le facteur de structure dynamique  $S(\mathbf{q},\omega)$ , il existe des termes self (Eq. 37) et distinct (Eq. 40). Du fait que la fonction de corrélation de paires dépendante du temps est intimement liée au facteur de structure dynamique, nous retrouvons les deux contributions dans le  $G(\mathbf{r},t)$  et donc dans  $G(\mathbf{r},0)$  en s'affranchissant de la dépendance en temps. on écrit alors :

$$G(\mathbf{r},0) = G(\mathbf{r},0)^{self} + G(\mathbf{r},0)^{distinct} \quad \text{Eq. 56}$$

$G(\mathbf{r},0)^{self}$  peut s'exprimer sous la forme d'une  $\delta$  fonction et  $G(\mathbf{r},0)^{distinct}$  comme le produit de la densité atomique par unité de volume  $\rho_0$  et la fonction  $g(\mathbf{r})$  (expression normalisée à l'unité pour les grands  $r$  de  $G(\mathbf{r},0)^{distinct}$ ), ce qui s'écrit :

$$G(\mathbf{r},0) = \delta(\mathbf{r}) + \rho_0 g(\mathbf{r}) \quad \text{Eq. 57}$$

En introduisant cette équation dans l'expression Eq. 55 on obtient successivement :

$$S(\mathbf{q}) = \int [\delta(\mathbf{r}) + \rho_0 g(\mathbf{r})] e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad \text{Eq. 58}$$

$$S(\mathbf{q}) = 1 + \int \rho_0 g(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad \text{Eq. 59}$$

Comme nous travaillons sur un système désordonné isotrope, l'orientation de l'échantillon est sans importance. On calcule alors une moyenne sur toutes les orientations ( $g(\mathbf{r}) = g(r)$ ), et l'équation précédente peut s'écrire :  $S(q) = 1 + \int \rho_0 g(r) e^{iq \cdot r} dr$  qui devient :

$$S(q) = 1 + \frac{4\pi\rho_0}{q} \int_0^\infty (g(r)-1) r \sin(qr) dr \quad \text{Eq. 60}$$

On exprime alors la transformée de Fourier inverse de l'expression précédente pour obtenir  $g(r)$  :

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^\infty (S(q)-1) q \sin(qr) dq \quad \text{Eq. 61}$$

### A.3 - Les différentes spectroscopies neutroniques

La diffusion de neutrons permet non seulement des études en structure, notamment par la diffusion élastique de neutrons, mais aussi des études de dynamiques par diffusion inélastique.

La diffusion élastique peut nous renseigner sur la structure des composés étudiés à différentes échelles, suivant la gamme de  $q$  étudiée. Différents appareils ayant des caractéristiques propres permettent de sonder ces différents domaines.

#### A.3.a - Structure

L'obtention des données structurales dans l'espace direct passe par la TF du facteur de structure obtenu en diffusion de neutrons, afin d'accéder à la fonction de corrélation de paires  $g(r)$ . Cependant, même pour les domaines de transfert de moment  $q$  étendus (avec  $q_{\max}$  aussi grand soit il), le facteur de structure expérimental est tronqué et la TF s'en trouve affectée. Le  $g(r)$  obtenu peut alors laisser apparaître des oscillations parasites sans signification. Une fonction auxiliaire (fonction de Fermi<sup>38</sup>, fonction d'apodisation<sup>39</sup>) est en général utilisée pour s'affranchir au mieux des problèmes liés à la transformation de Fourier d'une fonction tronquée.

Nous avons donc choisi de travailler au maximum dans l'espace réciproque pour obtenir des facteurs de structure pouvant être étendus à des  $q$  infinis et donc qui donneront de bonnes TF, ceci en s'affranchissant de l'utilisation toujours délicate d'une fonction auxiliaire.

Pour décrire correctement la section efficace effective mesurée dans l'approximation d'une diffusion totalement élastique, il faut au préalable la corriger des échanges d'énergie entre les neutrons et le système diffuseur qui ne sont plus négligeables pour les petites longueurs d'ondes. Ces échanges d'énergie correspondent à l'effet de recul des atomes diffuseurs sous l'impacte des neutrons. Placzek<sup>40</sup> a proposé un développement en série de Taylor<sup>41</sup> au voisinage de  $q=0$  de l'expression Eq. 13. Ces corrections dépendent de la masse effective de l'atome, de l'énergie incidente et de l'efficacité du détecteur. P. Damay et al<sup>42</sup> ont montrés

que la correction d'inélasticité pouvait être menée à bien en ajustant un polynôme de degré pair.

La fonction de diffusion élastique expérimentale  $I(q)$  obtenue avec les neutrons, est la superposition d'une contribution intramoléculaire  $(d\sigma/d\Omega)_{intra}$ , d'une contribution intermoléculaire  $(d\sigma/d\Omega)_{inter}$  et d'un fond continu (inélastique, incohérent...) pris en compte lors de l'ajustement par un polynôme de degré pair  $Poly(q)$ .

$$I(q) = \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{intra} + \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{inter} + Poly(q) \quad \text{Avec } Poly(q) = A_0 + A_1 q^2 + A_2 q^4 \quad \text{Eq. 62}$$

Nous verrons ici que les deux contributions liées à l'ordre moléculaire ( $S_{intra}(q)$  et  $S_{inter}(q)$ ) ne s'étendent pas dans le même domaine de transfert de moment. La connaissance précise de la forme analytique de l'une de ces fonctions nous permet de déduire l'autre.

L'expression analytique du facteur de forme moléculaire  $S_{intra}(q)$  est connue en tout point de l'espace réciproque. Une fois le facteur de forme moléculaire ajusté et ses paramètres déterminés, la soustraction à l'intensité expérimentale  $I(q)$  nous donnera accès au facteur de structure intermoléculaire  $S_{inter}(q)$  qui est plat aux grandes valeurs de  $q$ , il pourra alors être étendu jusqu'à l'infini.

La contribution d'une distance inter atomique  $r_{\alpha\beta}$  au diffractogramme de diffusion de neutrons est donnée par la forme analytique suivante :

$$S_{\alpha\beta}(q) = b_{\alpha} b_{\beta} \frac{\sin(q r_{\alpha\beta})}{q r_{\alpha\beta}} \exp\left(-\frac{q^2 \delta r_{\alpha\beta}^2}{2}\right) \quad \text{Eq. 63}$$

où  $q$  est le transfert de moment,  $r_{\alpha\beta}$  la distance entre les atomes  $\alpha$  et  $\beta$ ,  $\delta r_{\alpha\beta}$  la fluctuation qui lui est associée.  $b_{\alpha}$  et  $b_{\beta}$  étant les longueurs de diffusion des atomes  $\alpha$  et  $\beta$ .

Dans ce  $S_{\alpha\beta}(q)$  le facteur  $\frac{\sin(q \cdot r_{\alpha\beta})}{q \cdot r_{\alpha\beta}}$  est le terme d'interférence qui va induire des oscillations, dont la période est proportionnelle à la distance  $r_{\alpha\beta}$ . Ces oscillations seront amorties par le terme exponentiel  $e^{-\frac{q^2 \delta r_{\alpha\beta}^2}{2}}$ .

Nous avons représenté sur la Figure 11,  $S_{\alpha\beta}(q)$  pour une distances  $r_{\alpha\beta} = 1.5\text{\AA}$  et pour deux valeurs de fluctuation  $\delta r_{\alpha\beta}$ . On voit que plus la valeur de la fluctuation  $\delta r_{\alpha\beta}$  est élevée, plus l'amortissement est important et donc plus faible est la contribution aux grands  $q$ . Ainsi, l'amplitude des fluctuations des distances inter atomiques étant reliée à l'amortissement, plus une liaison sera rigide, plus elle contribuera aux longues distances donc, moins ses oscillations seront amorties par la partie exponentielle de l'expression (Eq. 63).

La Figure 11 montre nettement que pour une fluctuation importante, l'amortissement sera très rapide ; dès lors, on pourra déterminer un  $q_{\min}$  au delà duquel les contributions intermoléculaires  $S_{\text{inter}}(q)$  seront totalement amorties et où ne subsistera que la contribution intramoléculaire, cette dernière sera alors ajustée par une fonction analytique ad hoc. La Figure 12 présente une fonction de distribution expérimentale pour le  $C_2D_6$ , nous pouvons y observer une remontée aux petits angles traduisant la présence des fluctuations de densités corrélées sur de longues distances, de tels phénomènes sont propres au voisinage du point critique, on observera également le pic du liquide vers  $1.5 \text{ \AA}^{-1}$ , puis les oscillations dues à la structure moléculaire.

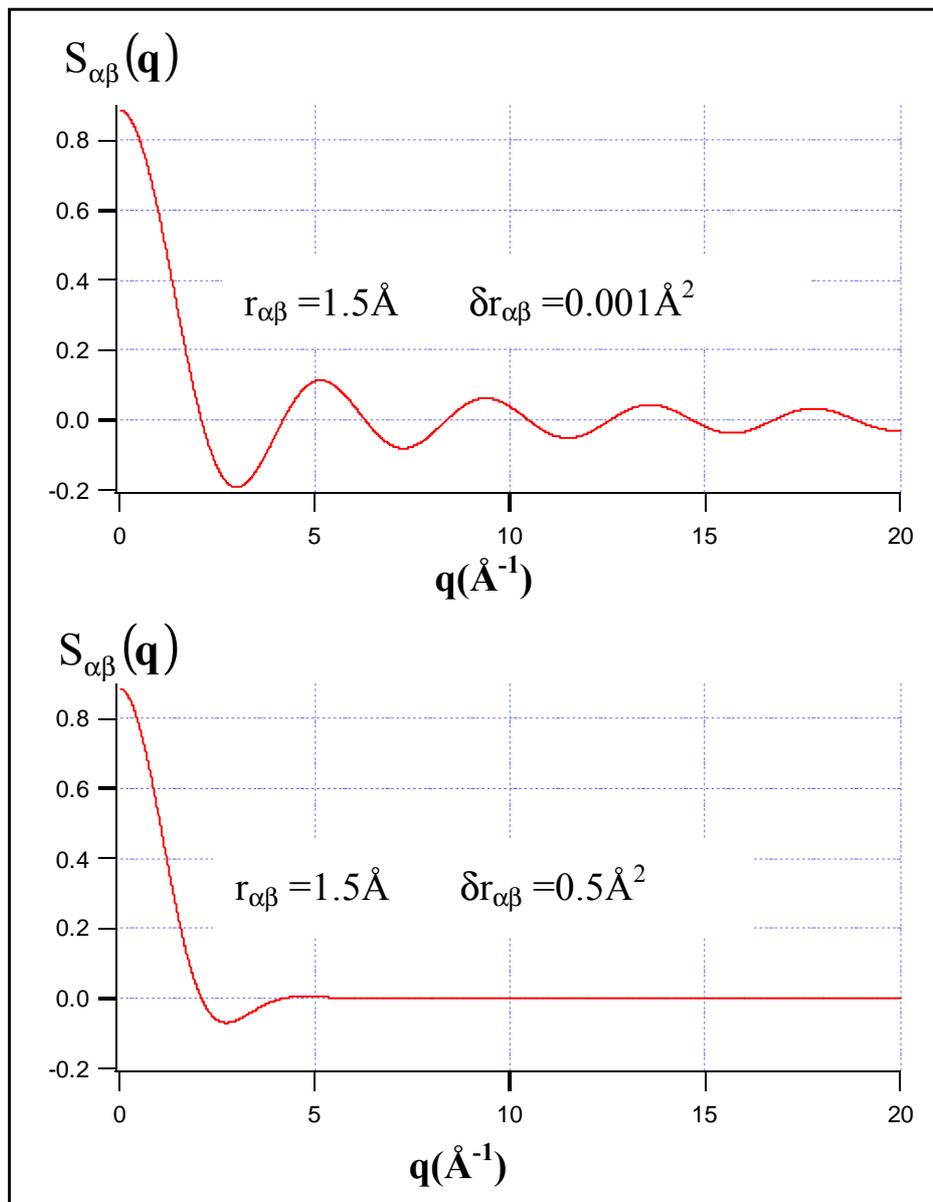


Figure 11 : Contribution élastique au diffractogramme de diffusion de neutron pour deux atomes séparés par une distance  $r_{\alpha\beta} = 1.5 \text{ \AA}$  et ayant respectivement une amplitude de libration de  $0.001 \text{ \AA}^2$  et  $0.5 \text{ \AA}^2$ .

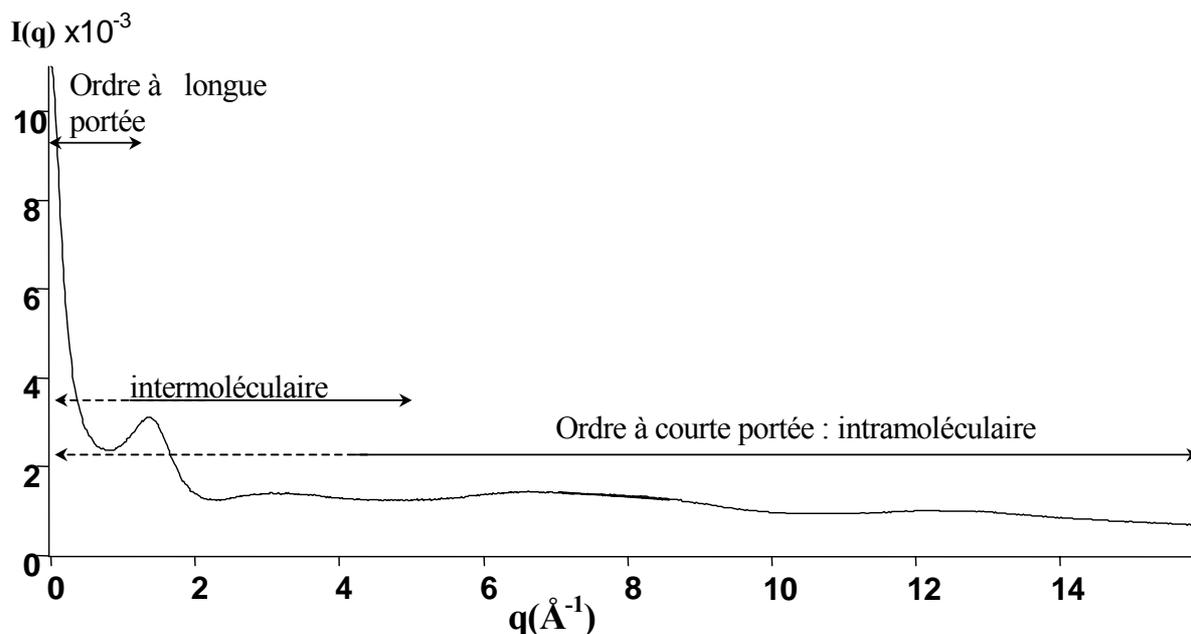


Figure 12 : Fonction de diffusion élastique de neutron pour le  $C_2D_6$  près du point critique et les différents domaines de contribution structuraux.

L'avantage d'une étude dans l'espace réciproque et non dans l'espace direct, est de pouvoir discriminer des distances identiques ayant des amplitudes de vibrations différentes, chose qui est plus difficile dans l'espace direct, puisque dans ce cas, des distances identiques contribueront au  $g(r)$  sous la forme de deux gaussiennes centrées sur le même point mais avec des largeurs différentes, il sera alors difficile de les séparer de manière pertinente.

La diffusion aux très petites valeurs de  $q$  ( $q < 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ ) nous permet d'étudier les longueurs de corrélation des fluctuations de densité (D11) alors qu'une étude pour une gamme de  $q$  entre  $0.2$  et  $17 \text{ \AA}^{-1}$  nous permettra d'analyser la structure de la molécule et l'ordre local (D4).

### A.3.b - Dynamique

Les diffusions quasi élastiques et inélastiques de neutrons permettent des études de dynamique. Pour les solides, la diffusion inélastique correspondra à un échange d'énergie et de moment avec l'agitation thermique des sites diffuseurs autour de leurs positions d'équilibre alors que la diffusion élastique correspondra à un échange de moment avec le solide traduisant la position fixe des atomes<sup>43</sup>.

Pour les liquides il n'existe pas de position fixe pour les sites diffuseurs et une diffusion quasi élastique sera observable, elle sera analysée en terme de diffusion microscopique.

Le facteur de structure dynamique  $S(\mathbf{q}, \omega)$  est donné par les expressions Eq. 36 et Eq. 37 que nous avons vu précédemment.

Pour la diffusion inélastique, l'échange d'énergie  $\hbar\omega$  entre le neutron et la matière peut être positif ou négatif suivant que le système gagne ou perd de l'énergie. (ceci dépendant

notamment de la température de l'échantillon et de la longueur d'onde du neutron : principe de la balance détaillée<sup>44,45</sup>).

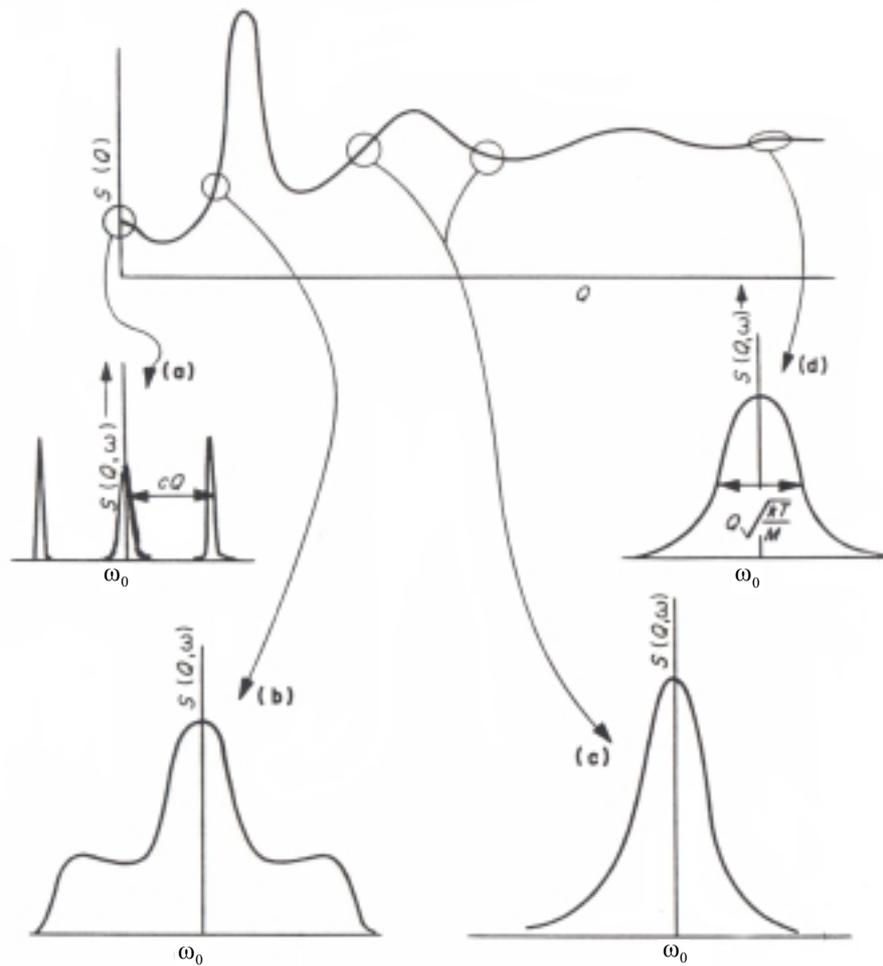


Figure 13 : Schémas représentant des  $S(q, \omega)$  pour différents  $q$ . La première courbe correspondant à la fonction de diffusion élastique  $S(q)$ <sup>46</sup> pour un fluide.

Pour différents transferts de moments, on peut voir sur ces schémas : la raie Rayleigh, qui est une diffusion quasi élastique centrée sur 0 et le doublet Brillouin inélastique centré sur  $\omega_B = qv_s$  où  $v_s$  est la vitesse du son. L'expression du facteur de structure dynamique dans la limite du régime hydrodynamique est donnée par<sup>47,48</sup> :

$$S(q, \omega) = \frac{1}{2\pi} S(q) \left[ \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{2q^2 D_T}{\omega^2 + (q^2 D_T)^2} + \frac{1}{\gamma} \left( \frac{q^2 A_B}{(\omega - qv_s)^2 + (q^2 A_B)^2} + \frac{q^2 A_B}{(\omega + qv_s)^2 + (q^2 A_B)^2} \right) \right]$$

Eq. 64

où  $A_B$  est l'atténuation de l'onde acoustique Brillouin,  $D_T$  la diffusivité thermique.  $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ .

La représentation graphique de cette équation est donnée ci dessous :

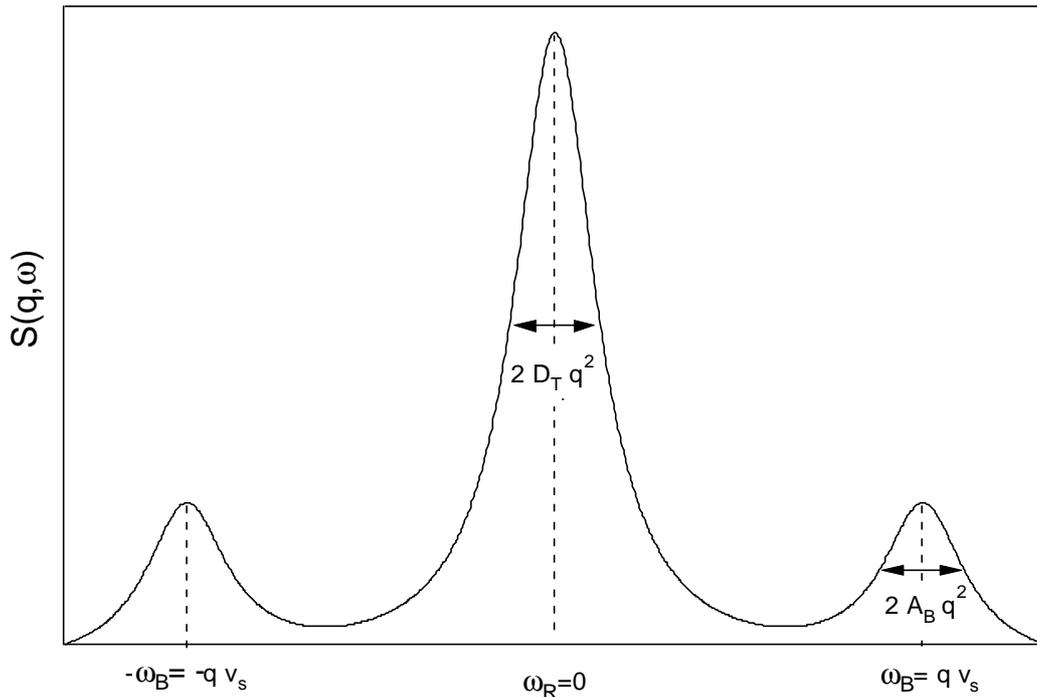


Figure 14 : Facteur de structure dynamique dans la limite hydrodynamique.

L'étude des diffusions quasi élastique Rayleigh et inélastique Brillouin nous renseignera donc sur la diffusivité thermique, la vitesse de propagation de l'onde acoustique et de son amortissement.

## B - La diffusion Raman

Comme pour la diffusion de neutrons, on peut exprimer une section différentielle de diffusion de la lumière. Cependant, du fait de la grande longueur d'onde des LASERS excitateurs utilisés comparativement à la longueur d'onde utilisée pour la diffusion de neutrons (longueur d'onde typique de l'ordre de  $5000\text{\AA}$  en Raman et de  $1\text{\AA}$  en neutron), les spectres Raman ne sont pas dépendant du transfert de moment  $q$ , contrairement aux spectres de diffusion de neutrons, où les spectres en énergie dépendent fortement de l'angle de diffusion<sup>49</sup>.

Cependant, il est tout de même observé pour les très petits nombres d'ondes de l'ordre de  $0.5\text{cm}^{-1}$  (zone du pic de Brillouin) une dépendance en  $q$  pour les spectres Raman qui n'affecte en rien les nombres d'onde de valeur supérieure lors de l'acquisition de spectres.

### B.1 - Généralités sur la spectroscopie Raman.

L'analyse de la réponse Raman en basses fréquences est reliée à la fonction de corrélation de la susceptibilité diélectrique  $\Pi(t)$ . Celle ci peut être exprimée en première approximation

en termes de polarisabilité moléculaire et polarisabilité induite par interaction dipôle-dipôle induit suivant l'expression :

$$\Pi_{\text{tot}}^{\text{ab}}(t) = \Pi_{\text{mol}}^{\text{ab}}(t) + \Pi_{\text{ind}}^{\text{ab}}(t) \quad \text{Eq. 65}$$

$$\Pi_{\text{tot}}^{\text{ab}}(t) = \sum_{i=1}^N \alpha_i^{\text{ab}}(t) + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \alpha_i^{\text{ab}}(t) \mathbf{T}_{ij}(t) \alpha_j^{\text{ab}}(t) \quad \text{Eq. 66}$$

Où  $a = x, y, z$  et  $b = x, y, z$ ,  $N$  est le nombre de molécules,  $\alpha_i^{\text{ab}}$  la polarisabilité de la molécule  $i$ ,  $\Pi_{\text{mol}}^{\text{ab}}$  et  $\Pi_{\text{ind}}^{\text{ab}}$  sont les composantes hors diagonales du tenseur de polarisabilité moléculaire totale et induite.  $\mathbf{T}_{ij}$  est le tenseur d'interaction entre la molécule  $i$  et la molécule  $j$ , il est donné par l'expression<sup>50</sup> :

$$\mathbf{T}_{ij} = \frac{3 \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} - r_{ij}^2 \mathbf{I}}{r_{ij}^5} \quad \text{Eq. 67}$$

où  $\mathbf{r}_{ij}$  est le vecteur reliant les centres de masse des molécules  $i$  et  $j$ , et  $r_{ij}$  son module.  $\mathbf{I}$  est la matrice unité.

Dans un liquide isotrope, toutes les combinaisons  $ab$  sont équivalentes (Eq. 65 & Eq. 66). Le calcul de la transformée de Fourier (TF) de ces fonctions donne les densités spectrales qui peuvent être comparées au spectre Raman en basses fréquences.

## B.2 - Traitement numérique pour les basses fréquences en spectroscopie Raman.

Les bandes présentes en basses fréquences sont en général masquées par le profil de la raie Rayleigh, il faut alors s'affranchir de cette dernière. Les spectres sont donc présentés sous forme réduite  $R(\bar{\nu})$ <sup>51,52</sup> qui a pour avantage de supprimer la contribution de la Rayleigh. Pour ce faire, nous avons appliqué à l'intensité Raman diffusée  $I(\bar{\nu})$  l'expression Eq. 68 .

$$R(\bar{\nu}) = \frac{\bar{\nu} \cdot I(\bar{\nu})}{(1 + n(\bar{\nu}))} \quad \text{Eq. 68}$$

avec  $n(\bar{\nu})$  le facteur de Bose Einstein :

$$n(\bar{\nu}) = \frac{1}{\left( e^{\frac{\hbar c \bar{\nu}}{k_B T}} - 1 \right)} \quad \text{Eq. 69}$$

où  $\bar{\nu}$  est le nombre d'onde,  $T$  la température,  $k_B$  la constante de Boltzmann ( $1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ),  $c$  la célérité de la lumière ( $2.997925 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ) et  $\hbar$  la constante de Planck ( $1.05459 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ ).

La Figure 15 montre les courbes correspondantes à  $n(\bar{\nu})$  et au facteur  $\frac{\bar{\nu}}{(1 + n(\bar{\nu}))}$  qui multiplie  $I(\bar{\nu})$  pour l'obtention de la forme réduite  $R(\bar{\nu})$ .

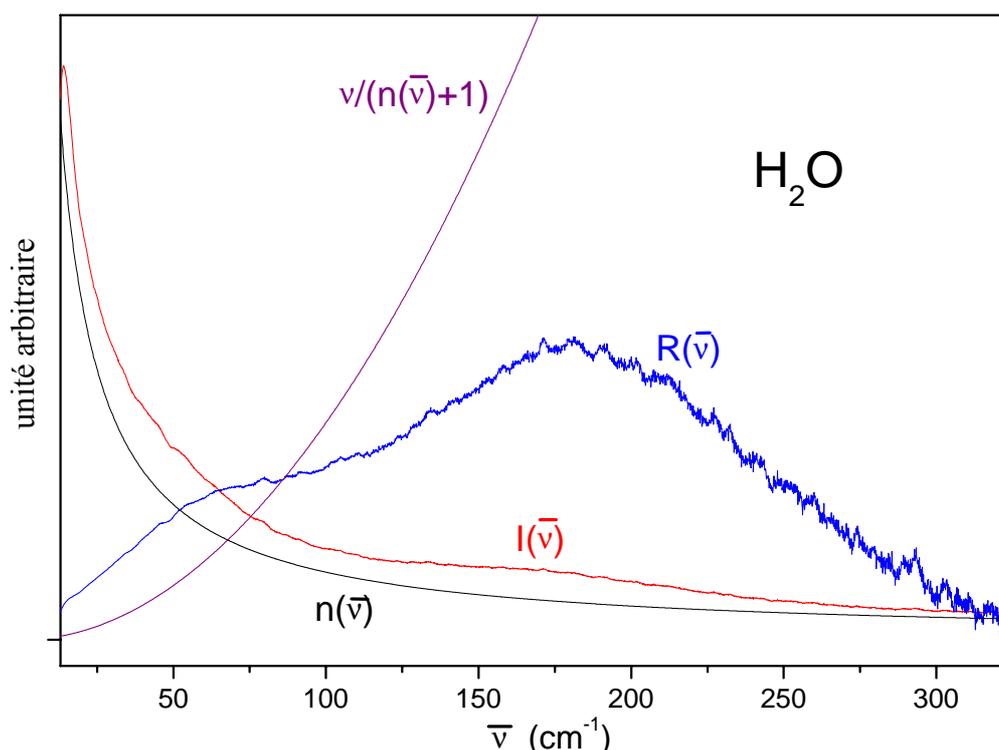


Figure 15 : Représentation du spectre brut de l'eau  $I(\bar{\nu})$ , de son spectre réduit  $R(\bar{\nu})$  et des contributions à l'équation donnant le spectre réduit<sup>53</sup>.

Les spectres expérimentaux représentés sur ce graphique (Figure 15), correspondent aux spectres brut et réduit de l'eau, enregistré à pression atmosphérique et à température ambiante. Ce dernier révèle la présence de deux bandes à  $60\text{cm}^{-1}$  et  $180\text{cm}^{-1}$  à peine perceptibles dans la représentation  $I(\bar{\nu})$ . Les 2 bandes observées pour l'eau attribuées à la liaison hydrogène<sup>54,55</sup> ont été respectivement associées au mouvement translationnel d'une molécule dans une cage formée par ses voisines ( $60\text{cm}^{-1}$ )<sup>142</sup> et à une déformation de la liaison hydrogène ( $180\text{cm}^{-1}$ ).

## C - La simulation de dynamique moléculaire (SDM) : généralités

La simulation de dynamique moléculaire est utilisée afin d'obtenir des informations microscopiques sur la dynamique et la structure du système étudié. En effet, les puissances de calculs actuels et le développement des techniques de simulation, ont largement contribué à une compréhension microscopique des fluides supercritiques<sup>56,57,58</sup>. La dynamique moléculaire consiste à intégrer les équations de mouvement couplées, de toutes les molécules du système étudié. Cela suppose une définition préalable des potentiels d'interactions, généralement en terme d'interactions de sites, incluant des forces de répulsion à courte portée (Lennard-Jones) et à longue portée (forces Coulombiennes).

Les trajectoires des molécules peuvent être analysées individuellement (on voit alors chaque molécule se déplacer et interagir) ou collectivement au moyen des outils de la physique statistique (valeurs moyennes, fonctions de corrélations dépendant du temps ...).

Nous présenterons ici dans un premier temps les techniques de calcul, suivies de généralités sur la forme du potentiel utilisé et pour finir, une présentation rapide des fonctions de corrélation qui sont essentielles pour l'étude de la dynamique du système.

## C.1 - Calculs de simulation de dynamique moléculaire

### C.1.a - Résolution des équations de mouvement

L'équation de mouvement de Newton sera résolue dans le cadre d'un modèle de potentiel  $U(\mathbf{r})$ .

Ainsi, l'équation de mouvement pour la  $i^{\text{ème}}$  molécule s'écrit

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{f}_i \quad \text{et} \quad \mathbf{f}_i = - \sum_j \nabla U(\mathbf{r}_{ij}) \quad \text{Eq. 70}$$

où  $\mathbf{f}_i$  est la force appliquée par toutes les autres molécules  $j$ , sur la molécule  $i$ ,  $U(\mathbf{r}_{ij})$  le potentiel décrivant l'interaction entre les molécules  $i$  et  $j$  séparées par la distance  $r_{ij}$ .

L'énergie totale d'interaction est écrite comme une somme d'interaction de paires. Cette interaction est une somme d'une interaction Lennard-Jones (LJ) et d'une interaction électrostatique.

$$U = \sum_{i\alpha} \sum_{j\beta} [U^{LJ}(r_{i\alpha j\beta}) + U^{EL}(r_{i\alpha j\beta})] = \sum_{i\alpha} \sum_{j\beta} \left[ 4\epsilon_{i\alpha j\beta} \left( \left( \frac{\sigma_{i\alpha j\beta}}{r_{i\alpha j\beta}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{i\alpha j\beta}}{r_{i\alpha j\beta}} \right)^6 \right) + \frac{q_{i\alpha} q_{j\beta}}{r_{i\alpha j\beta}} \right] \quad \text{Eq. 71}$$

$r_{i\alpha j\beta}$  est la distance entre le site  $\alpha$  de la molécule  $i$  et le site  $\beta$  de la molécule  $j$ ,  $q_{i\alpha}$  est la charge sur le site  $\alpha$  de la molécule  $i$ ,  $q_{j\beta}$  est la charge sur le site  $\beta$  de la molécule  $j$ .  $\sigma$  et  $\epsilon$  sont les paramètres de l'interaction LJ.

La force est directement proportionnelle à la dérivée seconde de la position par rapport au temps nous pouvons l'écrire :

$$\mathbf{f}_i = m_i \mathbf{a}_i$$

connaissant l'accélération  $\mathbf{a}_i$ , nous pouvons calculer la vitesse et la position de chaque particule :

$$\mathbf{a} = \frac{d\mathbf{v}}{dt} \quad \mathbf{v} = \frac{d\mathbf{r}}{dt}$$

L'intégration de ces équations est effectuée sur une suite d'intervalles discrets séparés par des intervalles de temps très courts  $dt$ . L'algorithme de Verlet ou "leap-frog" est l'un des plus utilisés en simulation de dynamique moléculaire, son intérêt consiste à prendre en compte la vitesse moyenne (Eq. 72) sur la durée du pas de calcul plutôt qu'à chaque pas, un grand changement de trajectoire entre  $t$  et  $t + dt$  sera dès lors mieux pris en compte par l'algorithme de Verlet.

Cet algorithme consiste à exprimer la vitesse  $v_i$  des molécules à un demi pas du point considéré :

$$v_i\left(t + \frac{dt}{2}\right) = v_i\left(t - \frac{dt}{2}\right) + a_i(t) dt \quad \text{Eq. 72}$$

suit alors le calcul de la position pour un pas complet :

$$r_i(t + dt) = r_i(t) + v_i\left(t + \frac{dt}{2}\right) dt \quad \text{Eq. 73}$$

A partir de ces équations, nous pourrions recalculer la force s'exerçant sur chaque molécule et continuer le calcul itératif.

### C.1.b - Conditions aux limites et troncature sphérique

Ne pouvant modéliser un système infini, la simulation utilise pour éviter les effets de bord les conditions aux limites (boundary conditions). La boîte de simulation est reproduite dans toutes les directions. Ainsi, on aura 26 boîtes identiques enserrant la boîte de simulation. Au cours des calculs, la particule et ses images se déplacent exactement de la même manière. Ainsi, si la particule sort de la boîte centrale, son image rentre simultanément par le côté opposé. Cette procédure est illustrée en deux dimensions sur la Figure 16.

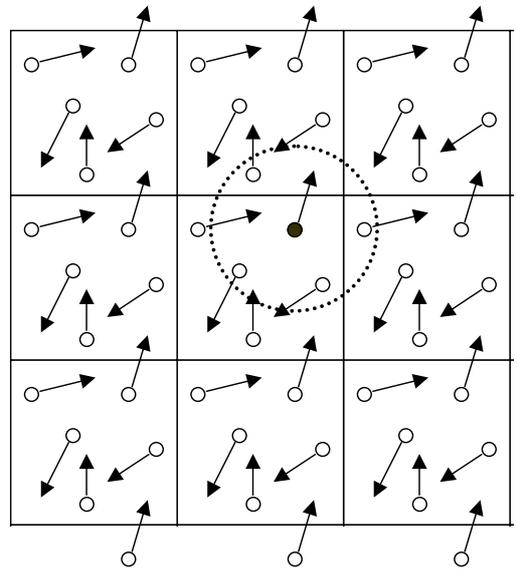


Figure 16 : Conditions aux limites.

Pour déterminer l'énergie potentielle d'interaction (Eq. 71), il faudrait calculer l'interaction d'une molécule avec toutes les autres molécules dans la boîte centrale et avec celles des boîtes images. Ce qui représente un grand effort de calcul. Pour réduire le nombre d'interactions calculé, l'énergie potentielle est uniquement calculée entre la molécule sonde et les autres situées à une distance inférieure à  $R_{cut}$ . Cette distance est tel que  $R_{cut} \leq \frac{L}{2}$ , où  $L$  est la

dimension de la boîte. Cette condition garantit qu'il n'y ait pas plus d'une image de chaque molécule prise en compte. La contribution de l'interaction de la molécule sonde avec les molécules situées à une distance supérieure à  $R_{\text{cut}}$  pour la partie Van der Waals, est donnée par :

$$2\pi \frac{N^2}{V} \int_{r_{\alpha\beta}=R_{\text{cut}}}^{\infty} U(r_{\alpha\beta}) r_{\alpha\beta}^2 dr_{\alpha\beta} \quad \text{Eq. 74}$$

Cependant, cette troncature n'est pas suffisante dans le cas des interactions électrostatiques à longue portée, on utilise la sommation d'Ewald.

## C.2 - Le Potentiel

Différents types de potentiels sont utilisés pour modéliser les interactions intermoléculaires : Buckingham, Lennard-Jones (LJ) et potentiels plus complexes<sup>59,60</sup> faisant intervenir un nombre plus important de paramètres.

Le potentiel LJ est choisi pour sa relative simplicité et pour le gain de temps de calcul qu'il apporte par rapport aux autres formes de potentiel utilisant plus de paramètres. Les interactions électrostatiques sont prises en compte par l'intermédiaire des charges localisées sur différents sites de la molécule (Les sites correspondent généralement à la position des atomes de la molécule considérée) ; les valeurs de ces charges sont déduites à partir de la valeur du moment dipolaire, quadripolaire ou multipolaire.

### C.2.a - Interactions Lennard-Jones

Le potentiel d'interaction de Lennard-Jones :

$$U_{ij}(r_{ij}) = 4 \epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad \text{Eq. 75}$$

$\sigma_{ij}$  grandeur relative à la taille effective des particules (homogène à une distance)

$\epsilon_{ij}$  détermine la profondeur du puit de potentiel (homogène à une énergie) .

Les paramètres de LJ décrivant l'interaction entre deux sites différents, sont donnés par la règle de combinaison de Lorenz-Berthelot :

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \\ \epsilon_{ij} &= \sqrt{\epsilon_{ii} \epsilon_{jj}} \end{aligned} \quad \text{Eq. 76}$$

### C.2.b - Interactions électrostatiques

Les charges sont placées sur différents sites (en général les atomes de la molécule) de façon à prendre en compte les interactions électrostatiques et reproduire les moments

multipolaires de la molécule. Les interactions à longues distances seront calculées à l'aide de la sommation d'Ewald.

L'interaction électrostatique entre deux charges  $q_i$  et  $q_j$  situées à une distance  $r_{ij}$  l'une de l'autre est donnée par l'expression :

$$U_{\text{elec}}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4 \pi \epsilon_0 r_{ij}} \quad \text{Eq. 77}$$

La connaissance de la géométrie de la molécule et de la valeur du moment dipolaire ou quadripolaire permet de remonter à la distribution de charges sur les différents sites de la molécule.

A titre d'exemple, nous allons illustrer le calcul des charges  $q_i$  sur les sites  $i$  ( $i \Leftrightarrow \text{C}$  ou  $\text{O}$ ) d'une molécule de  $\text{CO}_2$  connaissant son moment quadripolaire  $Q$ . La composante  $Q_{\alpha\beta}$  est donnée par la somme :  $\sum_i q_i \mathbf{r}_{i,\alpha} \cdot \mathbf{r}_{i,\beta}$  où  $i$  se réfère aux différents atomes de la molécule,  $r$  est la distance de l'atome par rapport à l'origine du repère lié aux axes principaux de la molécule. Dans le cas de la molécule  $\text{CO}_2$ , l'origine coïncide avec la position du carbone, l'axe  $z$  est l'axe moléculaire. Les composantes du moment quadripolaire sont données par l'expression suivante :

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_i q_i (3 \mathbf{r}_{i,\alpha} \cdot \mathbf{r}_{i,\beta} - r_i^2 \cdot \delta_{\alpha\beta}) \quad \text{Eq. 78}$$

où  $\delta$  le symbole de Kronecker.

La trace associée à ce tenseur est égale à 0 :  $Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz} = 0$

En utilisant la composante  $Q_{zz}$  on peut calculer la charge sur les atomes de la molécule.

$$Q_{zz} = \frac{1}{2} [2q_o (3 \mathbf{r}_{o,z} \cdot \mathbf{r}_{o,z} - r^2) + q_c (3 \mathbf{r}_{c,z} \cdot \mathbf{r}_{c,z} - r^2)] \quad \text{Eq. 79}$$

$$Q_{zz} = \frac{1}{2} [2q_o r_{o,z}^2] \quad \text{Eq. 80}$$

$$Q_{zz} = 2q_o r_{o,z}^2 \quad \text{Eq. 81}$$

la charge sur l'atome d'oxygène est donnée par :

$$q_o = \frac{Q}{2 * r_{CO}^2} \quad \text{avec} \quad r_{CO} = r_{o,z} \quad \text{Eq. 82}$$

Par ailleurs, le respect de la neutralité électrique de la molécule nous conduit à la charge sur l'atome de carbone :

$$q_c = -\frac{1}{2} q_o \quad \text{Eq. 83}$$

### C.3 - Fonction d'auto corrélation (FAC)

Les FAC<sup>61</sup> sont des outils mathématiques performants pour l'exploitation des données de simulations de dynamiques moléculaires. Ce sont des fonctions qui permettent de mettre en évidence la corrélation qui existe entre les valeurs prises par une propriété dynamique  $U$  à un instant  $t$  et à un instant  $t + \Delta t$ . Elles peuvent s'appliquer à des propriétés temporelles d'un système plus ou moins ordonné.

**FAC** : cas général pour une fonction de la variable ( $x$ )

Regardons la propriété  $U$ , fonction de la variable  $x$  : La fonction d'auto corrélation  $C(\Delta x)$  se note :

$$C(\Delta x) = \langle U(\Delta x) U(0) \rangle = \langle U(-\Delta x) U(0) \rangle \quad \text{Eq. 84}$$

L'origine de coordonnée peut être choisie arbitrairement du fait de l'invariance translationnelle<sup>62</sup>.

Une telle invariance translationnelle revient à écrire :

$$C(\Delta x) = \langle U(x + \Delta x) U(x) \rangle \quad \text{Eq. 85}$$

Le calcul de trois points de la FAC est représenté schématiquement ci dessous :

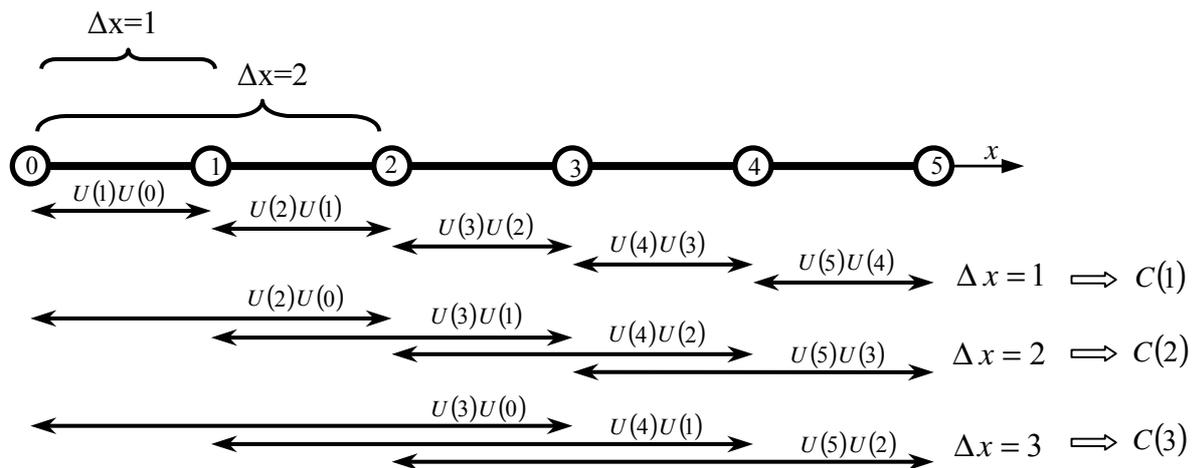


Figure 17 : Schématisation du calcul d'une fonction d'autocorrélation.

La moyenne  $\langle U(x + \Delta x) U(x) \rangle$  est calculée pour chaque  $\Delta x$ , nous donnant alors pour chaque  $\Delta x$  un point de la FAC.

**Exemple** : FAC de vitesse

Si nous prenons comme exemple la vitesse  $v_i(t)$  où l'indice  $i$  désigne une particule, la FAC sera alors composée de moyennes faites sur un temps fini (nombre de pas) et sur  $N$  particules, cette fonction nous renseignera sur le temps moyen pendant lequel la vitesse à l'instant  $t$  est corrélée à sa vitesse initiale.

A partir de ces fonctions de corrélation, des propriétés macroscopiques du système étudié tel que le coefficient de diffusion, le coefficient de friction, la viscosité... peuvent être calculées. La transformée de Fourier de ces fonctions permet d'accéder à la densité d'état de la propriété dynamique étudiée (*i.e.* les caractéristiques fréquentielles).

## CHAPITRE III

### Structure intra et intermoléculaire du $C_2D_6$ par diffusion élastique de neutrons aux grands transferts de moments.

<b>A - Technique expérimentale</b>	<b>45</b>
<b>B - Obtention des diffractogrammes à traiter</b>	<b>46</b>
B.1 - Diffractogrammes obtenus à différents points de la courbe de coexistence	46
B.2 - Corrections	47
<b>C - Ajustement</b>	<b>49</b>
C.1 - Modélisation de la structure intramoléculaire du $C_2D_6$	51
C.1.a - Composition des distances et des Debye Waller	51
C.1.b - Les modèles d'ajustements	54
C.1.b.i Premier modèle : libration de type Debye Waller	54
C.1.b.ii Second modèle : distribution pseudo gaussienne des deutériums	58
C.2 - Traitement des expériences	64
C.2.a - Les diffractogrammes acquis corrigés	64
C.2.b - Détermination du domaine d'ajustement $q_{\min}$ et $q_{\max}$	65
C.2.c - Ajustement de la structure moléculaire	70
C.3 - Première comparaison de l'amplitude de libration avec les données de spectroscopie.	72
C.3.a - Calculs simples de chimie quantique.	72
C.3.b - Influence de la deutération sur la libration : Détermination de la barrière d'énergie et du niveau fondamental par calcul ab initio et semi-empirique.	75
C.4 - Structure Intermoléculaire	76
C.4.a - Facteur de structure intermoléculaire $S_{\text{inter}}(Q)$	76
C.4.b - Fonction de distribution radiale	77

L'étude de la structure des fluides supercritiques est un sujet de recherche qui ne s'est développé que très récemment avec les applications industrielles. Dans cette région, les propriétés physico-chimiques dépendent fortement de la densité.

D'un point de vue structural, sur l'isochore critique, le fluide est entre les états liquide et gaz, par exemple, le volume molaire critique de l'eau est de  $55\text{cm}^3$  contre  $18\text{cm}^3$  pour le liquide dans les conditions normales. La distance moyenne entre les molécules du fluide supercritique est ainsi beaucoup plus importante que dans le liquide (pour lequel les molécules sont pratiquement en contact) mais inférieure à celle dans la phase gaz. Les interactions sont moins importantes que dans le liquide ; la partie répulsive du potentiel d'interaction jouant un rôle moins important. Le facteur de structure  $S(q)$  et la fonction de distribution de paires  $g(r)$  sont moins structurés que dans les liquides ordinaires.

Ce chapitre est consacré à l'étude de la structure de l'éthane deutéré  $\text{C}_2\text{D}_6$  près du point critique par diffusion de neutrons. La structure de  $\text{CO}_2$  supercritique avait déjà été réalisée au laboratoire. Le choix de  $\text{C}_2\text{D}_6$  s'est imposé pour plusieurs raisons, la température et la pression critique sont suffisamment basses, l'étude de la diffusion aux petits angles avait été faite au laboratoire et surtout ce fluide est un excellent diffuseur pour les neutrons.

Le diffractogramme de diffusion obtenu est la superposition du facteur de structure intramoléculaire et intermoléculaire.

Comme le facteur de structure du fluide supercritique est structuré et peut être intense, il faut déterminer la forme de la molécule et les déplacements quadratiques moyens d'atomes avec beaucoup de précision, afin de retirer la contribution moléculaire au diffractogramme total et obtenir le facteur de structure intermoléculaire avec suffisamment de résolution.

La fonction de distribution radiale intermoléculaire sera obtenue par transformée de Fourier.

Les expériences sur la structure de l'éthane ont été menées à l'institut Laue Langevin de Grenoble sur les spectromètres D4b et D4c. L'un des échantillons préparé à la densité critique (Cf. annexe 02 Préparation des échantillons) a été sélectionné. Pour des températures inférieures à la température critique, le système est diphasé. Il est alors possible de faire des mesures le long de la courbe de coexistence dans la phase liquide ou dans la phase gaz en ajustant la fenêtre de mesure dans la partie inférieure ou supérieure de la cellule. Au-dessus de la température critique, le système est monophasique et les diffractogrammes mesurés ont alors pour objectif de déterminer l'effet de température à densité constante. Sur l'isochore critique il sera intéressant de regarder si les fluctuations de densité corrélées sur de grandes distances à l'approche du point critique ont une influence sur l'ordre local. Les points thermodynamiques pour lesquels les diffractogrammes ont été mesurés sont représentés sur la Figure 18.

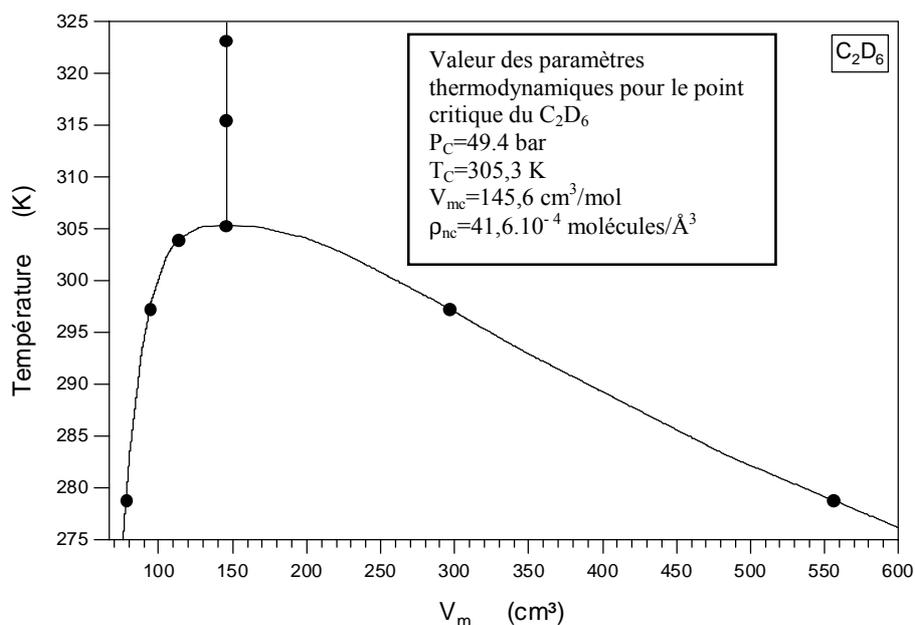


Figure 18 : courbe de coexistence théorique pour l'éthane<sup>63</sup> et points prospectés par diffusion élastique de neutrons.

La diffusion de neutrons aux grands transferts de moments permet grâce à une étude précise des facteurs de structure ou de leur transformée de Fourier d'obtenir des paramètres structuraux des molécules, mais également des informations quant à l'ordre local<sup>64</sup>.

Dans ce chapitre, nous présenterons d'abord l'appareil utilisé et les traitements nécessaires à effectuer sur les données acquises pour obtenir le signal de l'échantillon seul. Ensuite, une méthodologie pour la composition des fluctuations des distances dans les molécules sera présentée. Celle-ci permettant de réduire le nombre de paramètres indépendants lors de l'ajustement des courbes expérimentales du facteur de structure par leur forme analytique. Enfin nous montrerons la nécessité de prendre en compte la rotation empêchée des groupements méthyles dans l'éthane, au travers d'une fonction de densité de probabilité de présence des deutériums sur leurs groupements. Cette dernière fonction étant introduite dans la forme analytique du facteur de forme moléculaire utilisé pour l'ajustement.

## A - Technique expérimentale

Le spectromètre utilisé est D4 (versions b et c) de l'ILL. La détection sur D4c est assurée par 9 détecteurs mobiles couvrant chacun 8° d'angle et séparés par 7° d'angle. L'obtention d'un diffractogramme complet se fera donc en deux temps, pour couvrir tous les angles. Un premier diffractogramme sera acquis par plages de 8°, suivi d'un déplacement des détecteurs de 7.5° pour l'acquisition d'un second diffractogramme qui, recomposé avec le premier donnera le diffractogramme total.

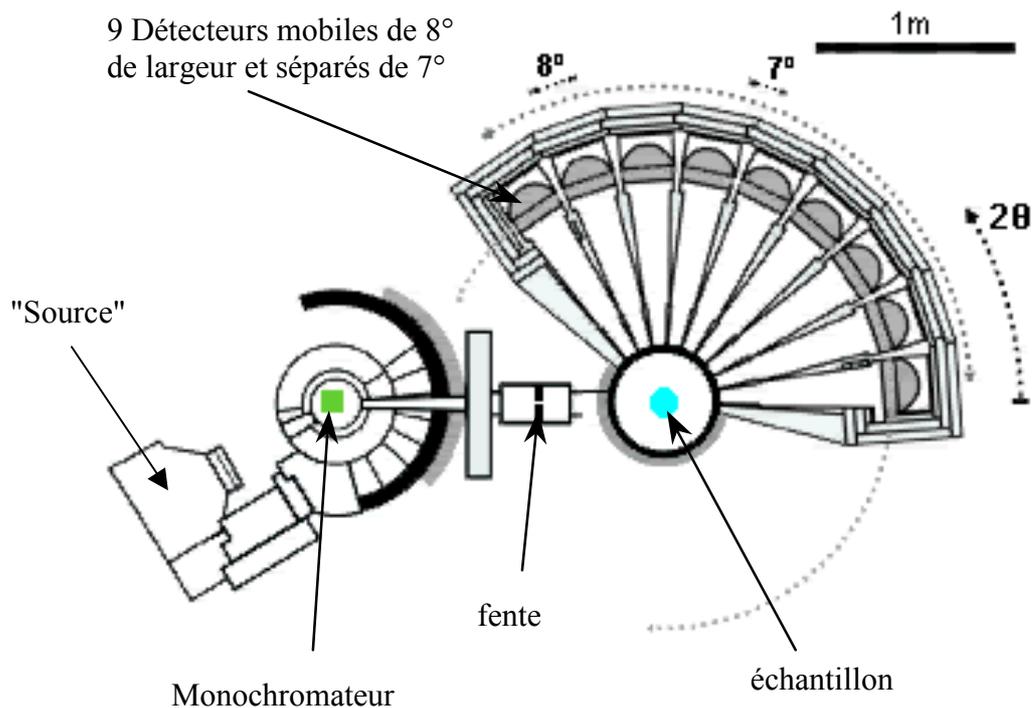


Figure 19 : Représentation du spectromètre D4c de l'ILL pour la diffusion élastique de neutrons <sup>65</sup>.

## B - Obtention des diffractogrammes à traiter

### B.1 - Diffractogrammes obtenus à différents points de la courbe de coexistence

Les expériences ont été menées sur un échantillon de  $C_2D_6$  préparé à la densité critique, comme détaillé dans l'annexe 02 (Préparation des échantillons), le même échantillon de haute pureté isotopique (99.999%) a été utilisé pour toutes les techniques utilisées (SANS, NSE, Raman).

L'originalité des échantillons préparés à la bonne densité, est qu'ils donnent la possibilité de se déplacer en tout point de la courbe de coexistence liquide gaz, et sur l'isochore critique par simple élévation de température. De plus, le conditionnement des échantillons à l'avantage de ne pas nécessiter de montage complexe et encombrant, comme c'est le cas lors d'utilisation de cellules haute pression pour travailler sur isotherme supercritique.

Le désir de travailler au plus près du point critique à nécessité l'utilisation d'une régulation de température au millième de degré dont la présentation et l'utilisation sont illustrées en annexe 03 (Régulation de température). Cette régulation de température a été utilisée pour toutes les expériences de diffusion de neutrons.

Les diffractogrammes bruts, présenté ci après, montrent le signal acquis pour différentes températures, dans lesquels on trouve non seulement la contribution de l'échantillon mais aussi les contributions dues à l'environnement de l'échantillon et dont il va falloir s'affranchir.

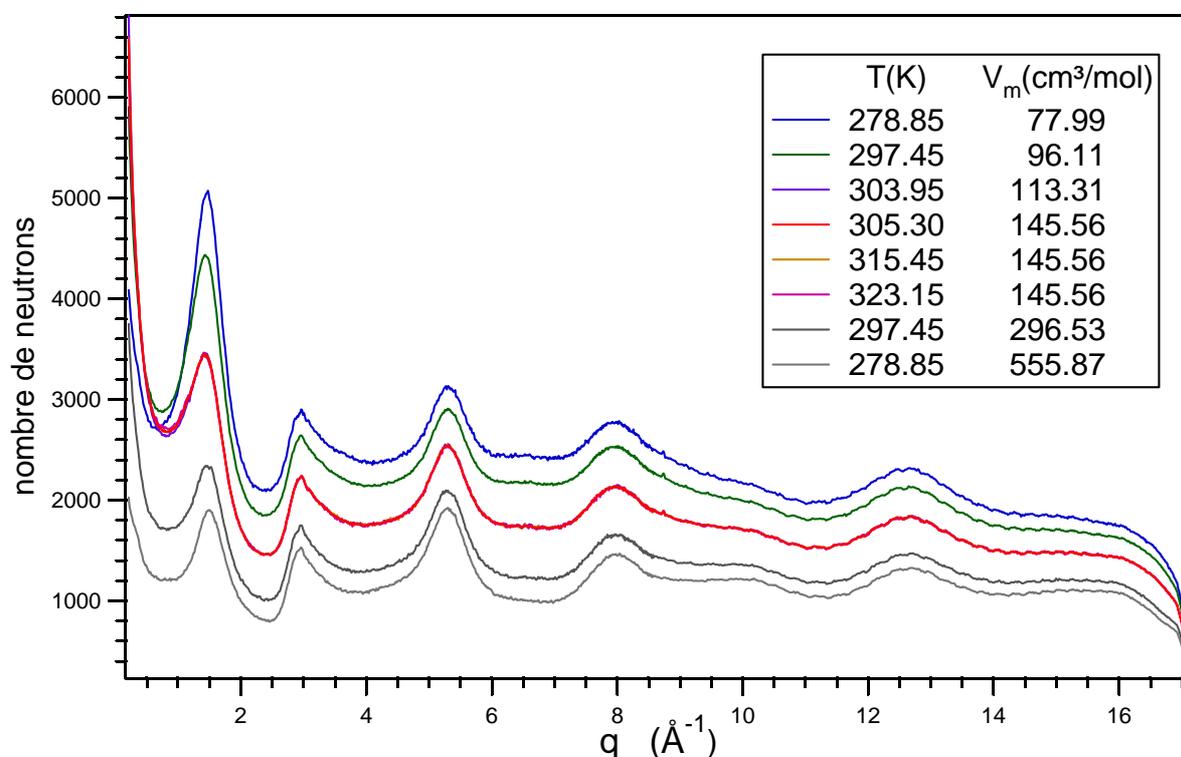


Figure 20 : Diffractogrammes bruts de diffusion de neutrons pour le  $C_2D_6$  à différents points de la courbe de coexistence et de l'isochore critique.

Le décalage en ordonnée des diffractogrammes étant directement liés à la densité. À ce stade, on ne peut distinguer la contribution de la molécule qui est "noyée" dans le signal total où la contribution la plus importante est celle de l'environnement échantillon. Ce qui va donc nous amener à effectuer des corrections pour accéder au signal de l'échantillon seul.

## B.2 - Corrections

Comme le montre la figure précédente, les diffractogrammes expérimentaux obtenus, ne sont pas directement exploitables, il va falloir leur appliquer plusieurs corrections avant de pouvoir les analyser.

Une première étape consiste à rassembler les "morceaux" de diffractogramme : en effet, du fait de la géométrie du spectromètre (Cf. Figure 19 et paragraphe A - ) il est nécessaire de faire au moins deux acquisitions successives pour obtenir l'intégralité d'un diffractogramme. Trois acquisitions successives ont été effectuées pour chaque diffractogramme afin d'éviter au mieux les effets de bord des détecteurs lors du rassemblement des données. De plus des recouvrements plus importants permettent de bien ajuster les acquisitions entre elles pour l'obtention du diffractogramme total.

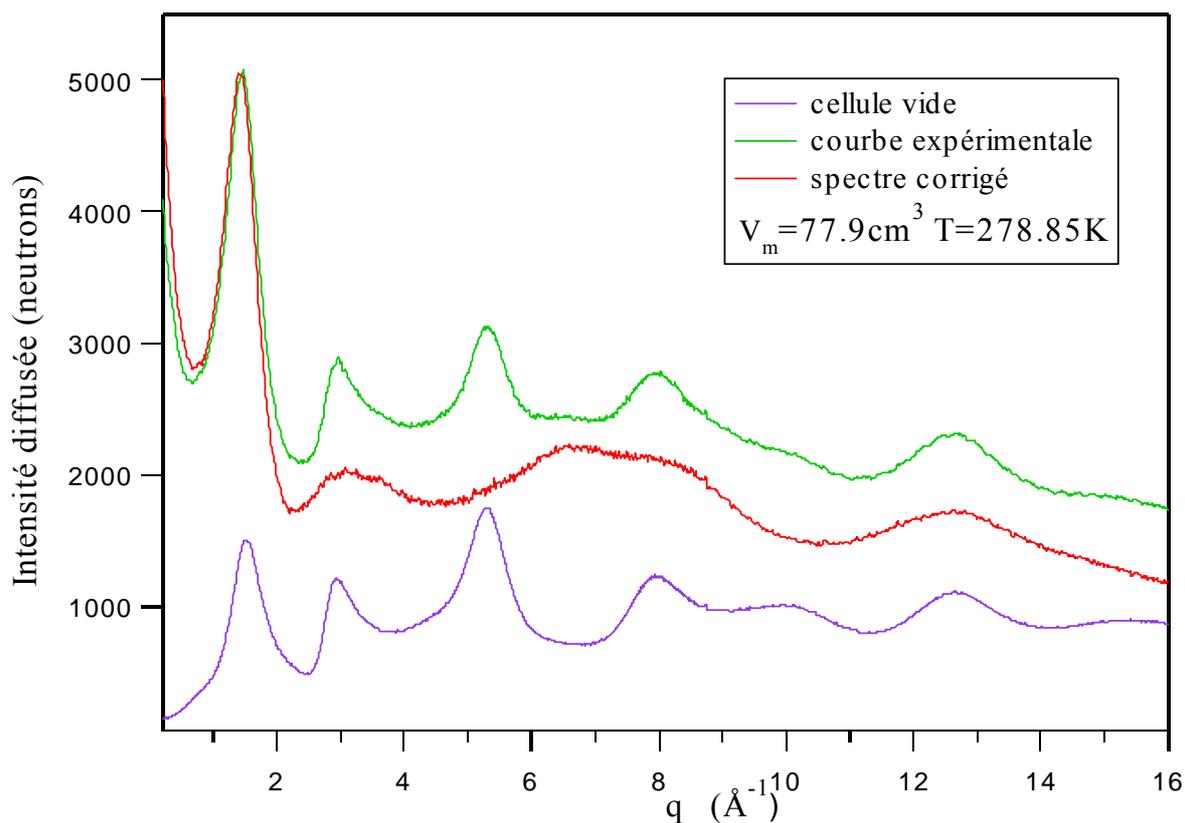


Figure 21 : Présentation du diffractogramme de la cellule vide des diffractogrammes du  $C_2D_6$  brut et corrigé de l'environnement échantillon.

L'origine des transferts de moments est déterminée à l'aide d'un échantillon référence présentant des pics de Bragg bien définis et dont les positions sont connues avec précision. Ceci permet alors de recalculer le 0 de l'appareil en transfert de moment pour éviter un déplacement en  $q$  des données expérimentales. L'échantillon référence utilisé peut être par exemple du Nickel

Comme nous l'avons évoqué précédemment dans la Figure 20, la prise en compte de l'environnement échantillon est essentielle, le formalisme de Paalman et Pings(1962) est utilisé pour s'en affranchir. Cette correction tient compte des différentes influences entre les éléments composant l'environnement échantillon. Il faut noter que ces différentes contributions de l'environnement sont mutuellement reliées ce qui complique le traitement<sup>66</sup>.

Dans notre cas, du fait de la géométrie particulière de notre porte échantillon, une simple soustraction pondérée par un coefficient ajusté est suffisante :

$$I_{\text{corrigé}} = I_{\text{Tot}} - A I_{\text{Cellule Vide}} \quad \text{Eq. 86}$$

Les diffractogrammes obtenus après soustraction de la cellule sont présentés dans la Figure 22 où la décroissance du signal visible pour chaque courbe est imputable à la diffusion parasite inélastique. On voit également sur ce graphique une augmentation importante du bruit avec le volume molaire.

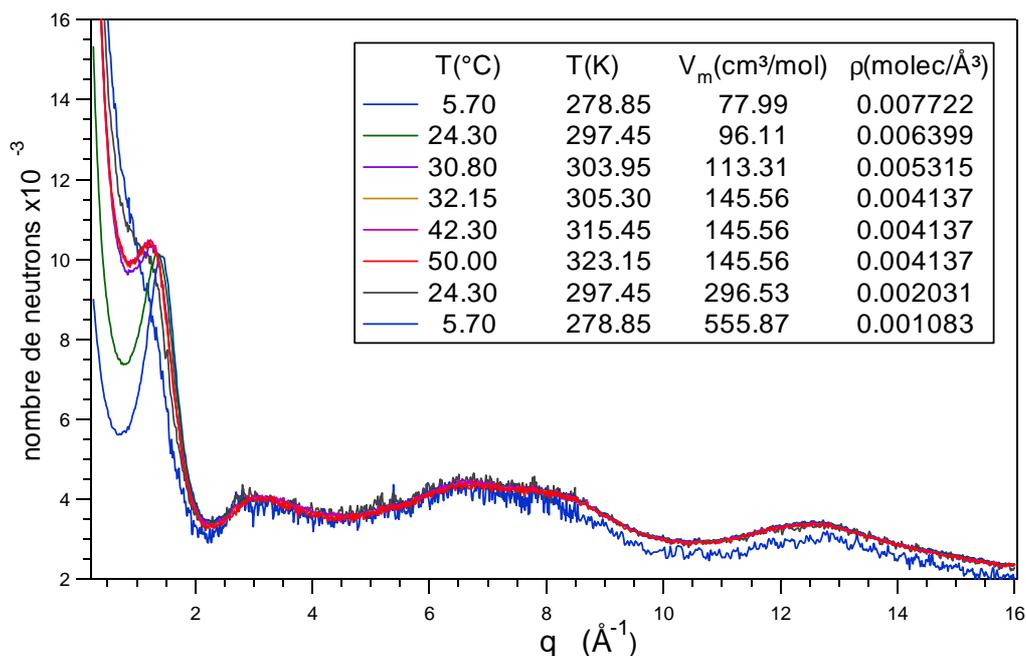


Figure 22 : Fonctions de diffusions élastiques expérimentales à différents points thermodynamiques.

La contribution inélastique n'est pas corrigée en premier lieu, mais sera prise en compte lors de l'ajustement de la structure moléculaire par un polynôme de degré pair.

L'inélasticité est issue du fait que pour un angle donné tous les neutrons arrivant sur le détecteur sont comptés sans tenir compte de leur énergie (Cf. Eq. 54). Il va donc falloir retirer au diffractogramme expérimental les neutrons qui ont subi un léger échange d'énergie. La contribution inélastique traduit le fait que chaque point de la courbe expérimental est issu d'une intégrale en énergie <sup>67</sup> et que les diffractogrammes sont obtenus en fonction de l'angle et pas du transfert de moment  $q$  exact qui est donné par l'expression Eq. 12. On voit clairement dans cette expression du transfert de moment,  $q$  en travaillant à un  $\theta$  donné, on compte les neutrons indifféremment de leur longueur d'onde donc de leur énergie.

La diffusion incohérente ( Cf. CHAPITRE II A.2.d - ) contribue de façon continue et non structuré au diffractogramme total. Il sera implicitement prise en compte dans le polynôme utilisé pour rendre compte de l'inélasticité lors des ajustements.

La diffusion multiple due au fait qu'un neutron diffusé par un noyau peut rencontrer un second noyau et alors subir une seconde diffusion, ainsi que la self absorption sont également pris en compte dans le polynôme.

On voit donc que le polynôme utilisé tiens compte de plusieurs phénomènes physiques, mais, la contribution principale reste malgré tout l'inélastique.

## C - Ajustement

Le diffractogramme de diffusion d'un liquide moléculaire est la superposition du facteur de forme moléculaire et du facteur de structure intermoléculaire (Cf.Eq. 62). Les molécules étant

relativement rigides, le signal dû à la molécule s'étend jusqu'à des valeurs très élevées de vecteur de transfert de moment  $q$  (Typiquement  $50 \text{ \AA}^{-1}$ ). Par contre le facteur de structure intermoléculaire couvre une région allant de  $q=0$  à environ  $10 \text{ \AA}^{-1}$ , un diffractogramme typique obtenu pour  $C_2D_6$  est reporté sur la Figure 12.

Les expériences de diffusion de neutrons ont été réalisées en utilisant des longueurs d'ondes de  $0.7$  et  $0.5 \text{ \AA}$ , les vecteurs de transferts mesurables ne dépassent pas  $18 \text{ \AA}^{-1}$  et  $25 \text{ \AA}^{-1}$  respectivement ( $q_{\max} = 4\pi/\lambda$ ).

La fonction de distribution radiale est obtenue par la transformée de Fourier du facteur de structure déterminé à partir de l'expérience, comme le diffractogramme mesuré n'est pas complet, la coupure pose des problèmes importants pour effectuer la transformée de Fourier. En effet, une coupure abrupte provoque des oscillations parasites dans tout le diffractogramme de l'espace réel  $r$ . Des palliatifs numériques sont souvent utilisés (fonction d'apodisation), mais ces artifices de calculs ne sont pas utilisables lorsqu'une précision maximale est nécessaire. Car d'une part les résultats sont sensiblement faussés en intensité et d'autre part en position des pics.

Nous avons développé au laboratoire une méthode plus élaborée et plus précise qui consiste à déterminer le facteur de forme moléculaire dans l'espace  $q$  par ajustement numérique, le facteur de forme moléculaire est ensuite retiré au diffractogramme total et la transformée de Fourier du facteur de structure intermoléculaire restant peut alors être réalisée dans les meilleurs conditions puisque le diffractogramme obtenu après soustraction ne présente plus de structure dans la région des grands  $q$ . La méthode s'appuie sur le fait que le facteur de forme moléculaire peut être décrit sous forme d'une fonction analytique dans le domaine de  $q$ . En effet chaque paire d'atomes AB liés rigidement dans la molécule produit un signal égale à  $j_0(qr)$  qui est la fonction de Bessel sphérique égale à  $\sin(qr)/(qr)$ , ce signal est atténué par un facteur exponentiel  $e^{-\frac{\delta r^2 q^2}{2}}$  où  $\delta r$  est l'amplitude moyenne de déviation de  $r$  au carré reliée à la fréquence de vibration entre les atomes.

Dans le cas de la diffusion de neutrons, cette fonction est multipliée par les longueurs de diffusion  $b_a$  et  $b_b$  des atomes. Pour une molécule diatomique AB le signal s'écrit :

$$S(q) = 2b_a b_b j_0(qr_{ab}) e^{-\frac{\delta r^2 q^2}{2}} \quad \text{Eq. 87}$$

Le facteur 2 prend en compte la paire AB et la paire BA. Le facteur de forme moléculaire peut ainsi être déterminé dans l'espace réciproque par un ajustement de moindre carré non linéaire dans lequel les distances inter atomiques et les déviations quadratiques moyennes sont les paramètres ajustables.

Le principal problème qui se pose pour ajuster le facteur de forme moléculaire est de trouver le domaine de transfert de moment sur lequel effectuer l'ajustement. En effet, comme on le voit sur la Figure 12 présentée antérieurement, seul le facteur de forme moléculaire contribue au diffractogramme pour les plus grandes valeurs de  $q$  ; dans la région intermédiaire

(entre 3 et  $10\text{\AA}^{-1}$ ) le facteur de structure intermoléculaire peut, selon le cas, apporter une contribution plus ou moins étendue en  $q$ .

L'un des points importants de la procédure d'ajustement sera de déterminer au mieux la valeur minimum  $q_{\min}$  de vecteur de transfert à prendre en compte dans le calcul, le domaine allant de  $q_{\min}$  à  $q_{\max}$ . Un meilleur ajustement nécessite le plus grand domaine de  $q$  possible, mais la contribution intermoléculaire doit être négligeable sur ce domaine.

Nous allons d'abord présenter les modèles que nous avons utilisés pour décrire la molécule de  $\text{C}_2\text{D}_6$  prenant en compte la rotation empêchée des groupement  $\text{CD}_3$ , le premier traitant l'oscillation de  $\text{CD}_3$  comme un facteur Debye Waller, le second utilisant une distribution pseudo gaussienne de largeur ajustables. Les résultats obtenus sont comparés aux résultats obtenus par spectroscopie. Enfin, le facteur de structure et la fonction de distribution de paires  $g(r)$  intermoléculaires sont respectivement obtenus par soustraction du facteur de structure moléculaire à la courbe expérimentale et par TF.

## C.1 - Modélisation de la structure intramoléculaire du $\text{C}_2\text{D}_6$

Dans une molécule formée de  $n$  atomes, il existe  $n(n-1)/2$  paires. Il y a deux paramètres ajustables par paire, la distance et la déviation moyenne, ce qui donne formellement  $n(n-1)$  paramètres ajustables soit 56 pour une molécule à 8 atomes. Heureusement, la molécule de  $\text{C}_2\text{D}_6$  possède un haut degré de symétrie, par exemple, les 6 distances C-D sont égales; de plus, il est possible de construire toutes les distances à partir des paramètres élémentaires  $r_{\text{CC}}$ ,  $r_{\text{CD}}$  et l'angle  $\text{DCC}$ ; en faisant l'hypothèse que les déviations quadratiques moyennes sont indépendantes, il est possible de réduire le nombre de paramètres à 7.

La minimisation de ce nombre de paramètres nous a tout d'abord conduits non seulement à composer les distances et les angles, mais aussi les amplitudes de vibrations des distances intramoléculaires; il a également été nécessaire d'introduire des vibrations sur les angles; enfin, l'introduction de la libration des groupements méthyles initialement modélisée par une simple vibration, s'est vue prise en compte par une fonction de distribution de probabilité des deutériums sur le cercle formé par les deutériums des groupements méthyles, plus à même de décrire les grandes amplitudes de libration.

### C.1.a - Composition des distances et des Debye Waller

Avant toute chose, notons que la moyenne d'une fluctuation aléatoire (autour de 0) est nulle, par contre l'écart quadratique moyen (racine de la moyenne du carré de la fluctuation autour de la valeur moyenne de la variable) nous permet d'accéder à une valeur positive représentative de l'écart à la moyenne.

Soit  $L$  une distance instantanée,  $L_0$  sa valeur moyenne et  $\delta L$  sa fluctuation autour de  $L_0$  :

$$L = L_0 + \delta L \quad \text{Eq. 88}$$

La valeur moyenne de la fluctuation est nulle  $\langle \delta L \rangle = 0$

$$\langle L^2 \rangle = \langle (L_0 + \delta L)^2 \rangle = \langle L_0^2 \rangle + \langle (\delta L)^2 \rangle + 2\langle L_0 \rangle \langle \delta L \rangle \quad \text{Eq. 89}$$

nous pouvons alors écrire  $\langle L^2 \rangle = L_0^2 + \langle \delta L^2 \rangle$

Le calcul d'une fluctuation (amplitudes de vibrations) à partir de la combinaison des autres fluctuations est essentielle pour réduire le nombre de paramètres de l'ajustement, nous allons ici, présenter un exemple de composition de fluctuations pour un système à trois atomes, faisant intervenir une fluctuation d'angle avant de généraliser l'expression pour le calcul de la fluctuation entre 2 atomes séparés par N liaisons covalentes.

Soit un triangle dont les longueurs des cotés sont appelées a,b,c et  $\gamma$  l'angle entre a et b.

$$c = \left| \sqrt{a^2 + b^2 - 2 a b \cos(\gamma)} \right| \quad \text{Eq. 90}$$

Nous calculons  $\langle \delta c^2 \rangle$  où  $\delta c$  s'exprime comme la somme de différentielles partielles<sup>68</sup> :

$$\delta c = \frac{\partial c}{\partial a} \delta a + \frac{\partial c}{\partial b} \delta b + \frac{\partial c}{\partial \gamma} \delta \gamma \quad \text{Eq. 91}$$

et :

$$\begin{aligned} \delta c^2 = & \left( \frac{\partial c}{\partial a} \delta a \right)^2 + \frac{\partial c}{\partial a} \delta a \frac{\partial c}{\partial b} \delta b + \frac{\partial c}{\partial a} \delta a \frac{\partial c}{\partial \gamma} \delta \gamma \\ & + \frac{\partial c}{\partial b} \delta b \frac{\partial c}{\partial a} \delta a + \left( \frac{\partial c}{\partial b} \delta b \right)^2 + \frac{\partial c}{\partial b} \delta b \frac{\partial c}{\partial \gamma} \delta \gamma \\ & + \frac{\partial c}{\partial \gamma} \delta \gamma \frac{\partial c}{\partial a} \delta a + \frac{\partial c}{\partial \gamma} \delta \gamma \frac{\partial c}{\partial b} \delta b + \left( \frac{\partial c}{\partial \gamma} \delta \gamma \right)^2 \end{aligned} \quad \text{Eq. 92}$$

En prenant la moyenne de cette expression et en considérant que les fluctuations des différentes distances et des angles ne sont pas corrélées, on obtient :

$$\langle \delta c^2 \rangle = \left( \frac{\partial c}{\partial a} \right)^2 \delta a^2 + \left( \frac{\partial c}{\partial b} \right)^2 \delta b^2 + \left( \frac{\partial c}{\partial \gamma} \right)^2 \delta \gamma^2 \quad \text{Eq. 93}$$

Où les dérivées partielles s'écrivent :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial c}{\partial a}\right)^2 &= \frac{(a - b \cos(\gamma))^2}{c^2} \\ \left(\frac{\partial c}{\partial b}\right)^2 &= \frac{(b - a \cos(\gamma))^2}{c^2} \\ \left(\frac{\partial c}{\partial \gamma}\right)^2 &= \frac{(a b \sin(\gamma))^2}{c^2} \end{aligned} \quad \text{Eq. 94}$$

La généralisation de la composition des fluctuations pour réduire le nombre de paramètres d'ajustements, nous amène à écrire l'expression Eq. 95<sup>69</sup>. Elle permet de calculer les déviations à la distance moyenne entre deux atomes quelconques A et B d'une molécule. Ces deux atomes étant séparés par N liaisons covalentes.

$$\langle \delta r_{AB}^2 \rangle = \sum_{n=1}^N \left( \frac{\partial r_{AB}}{\partial r_n} \right)^2 \langle \delta r_n^2 \rangle + \sum_{m=1}^M \left( \frac{\partial r_{AB}}{\partial \theta_m} \right)^2 \langle \delta \theta_m^2 \rangle \quad \text{Eq. 95}$$

$r_{AB}$  la distance entre les atomes A et B

$r_n$  la n<sup>ième</sup> liaison inter atomique

$\theta_m$  le m<sup>ième</sup> angle entre deux liaisons,  $\langle \delta r_{AB}^2 \rangle$ ,  $\langle \delta r_n^2 \rangle$ ,  $\langle \delta \theta_m^2 \rangle$  les fluctuations carrées moyennes correspondantes .

N le nombre de liaisons covalentes entre A et B, M le nombre d'angles pertinents correspondant (angles simples, dièdres...).

L'application à la molécule de  $C_2D_6$  conduit aux calculs des distances et de leurs amplitudes présentées sur la :

$$k = r_{CD} \sin(\pi - \alpha) \quad (\text{rayon de la base du cône } -CD_3)$$

$$h = r_{CD} \cos(\pi - \alpha) \quad (\text{hauteur du cône } -CD_3)$$

$$r_{DD} = 2 k \sin\left(\frac{\pi}{3}\right) = \sqrt{3} k \quad \text{Eq. 96}$$

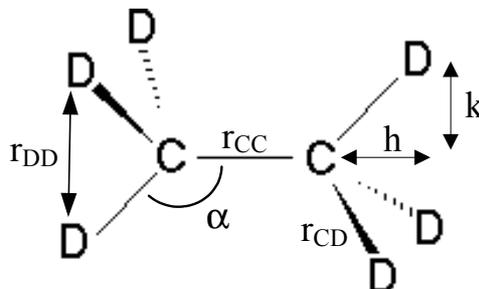


Figure 23 : Molécule de  $C_2D_6$ .

les déviations aux distances calculées précédemment :

$$\delta k = \sqrt{(\delta r_{CD} \sin(\pi - \alpha))^2 + (\delta \alpha r_{CD} \cos(\pi - \alpha))^2} \quad \text{Eq. 97}$$

$$\delta h = \sqrt{(\delta r_{CD} \cos(\pi - \alpha))^2 + (\delta \alpha r_{CD} \sin(\pi - \alpha))^2} \quad \text{Eq. 98}$$

$$\delta r_{DD} = \sqrt{3} \delta k \quad \text{Eq. 99}$$

### C.1.b - Les modèles d'ajustements

#### C.1.b.i Premier modèle : libration de type Debye Waller

Dans ce premier modèle, la composition des Debye Waller sera utilisée pour le calcul de la fluctuation de l'angle dièdre, la libration sera ici considérée comme un Debye Waller.

La distance entre deux atomes de deutérium de deux groupements  $CD_3$  différents s'écrit :

$$r_{DiDj} = \sqrt{2 r_{CD}^2 + r_{CC}^2 - 4 r_{CC} (r_{CD} \cos(\alpha)) + 2 r_{CD}^2 (\cos^2(\alpha) - \sin^2(\alpha) \cos(\varphi))} \quad \text{Eq. 100}$$

$\varphi$  est l'angle dièdre entre les deutériums des groupements méthyles, il est égal à  $\frac{\pi}{3}$ .

De l'équation Eq. 100, on déduit l'expression donnant la fluctuation entre deux atomes de deutériums de deux carbones différents, nous supposons la molécule de symétrie  $D_{3d}$ , ce qui correspond à la forme décalée.

$$\delta r_{DiDj}^2 = 2 \left( \frac{\partial r_{DiDj}}{\partial r_{CD}} \right)^2 \langle \delta r_{CD}^2 \rangle + \left( \frac{\partial r_{DiDj}}{\partial r_{CC}} \right)^2 \langle \delta r_{CC}^2 \rangle + 2 \left( \frac{\partial r_{DiDj}}{\partial \alpha} \right)^2 \langle \delta \alpha^2 \rangle + \left( \frac{\partial r_{DiDj}}{\partial \varphi} \right)^2 \langle \delta \varphi^2 \rangle \quad \text{Eq. 101}$$

Cette forme du  $\delta r_{DiDj}$  prend en compte la libration dans une fluctuation  $\delta \varphi$  de type debye Waller, notons que  $r_{DiDj}$  est fonction de  $\varphi$  et  $\delta \varphi$ , deux paramètres traduisant la libration.

L'expression de la distance  $r_{DiDj}$  (Eq. 100) entre deux deutériums de deux carbones différents est le point de départ du calcul de  $\delta r_{DiDj}$  issu de l'équation générale Eq. 95. Les différentes contributions des fluctuations  $(\delta r_{CC}, \delta r_{CD}, \delta \alpha, \delta \varphi)$  à  $\delta r_{DiDj}$  seront calculées en utilisant les expressions des dérivées partielles de  $r_{DiDj}$ , nous aboutirons finalement à l'expression de l'amplitude de la vibration pour deux atomes séparés par un angle dièdre et prenant en compte la libration dans une fluctuation angulaire  $\delta \varphi$ .

Le calcul de ces différentes amplitudes de vibrations va nous permettre d'exprimer de façon analytique la contribution intramoléculaire  $S_{intra}(q)$  à la fonction de diffusion expérimentale  $I(q)$ .

Le facteur de structure moléculaire est composé de toutes les contributions inter atomiques de la molécule et s'écrit :

$$S_{\text{int ra}}(q) = \text{Ampli} \left( 2 S_{\text{CC}}(q) + 12 S_{\text{CD}}(q) + 12 S_{\text{DD}}(q) + 12 S_{\text{CiDj}}(q) + 18 S_{\text{DiDj}}(q) \right) \quad \text{Eq. 102}$$

Dans cette équation Eq. 102 , les contributions  $S_{\text{CC}}(q)$ ,  $S_{\text{CD}}(q)$ ,  $S_{\text{DD}}(q)$  et  $S_{\text{DiDj}}(q)$  s'écrivent en utilisant l'équation Eq. 87 et les expressions des distances et fluctuations présentées précédemment avec prise en compte de la libration par un  $\delta\varphi$ .

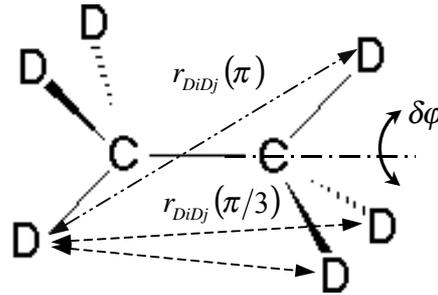


Figure 24 : Distance entre deux deutériums pour les angle dièdre  $\pi/3$  et  $\pi$

Pour la contribution des distances entre deux atomes de deutériums sur des carbones différents  $\text{D}_i\text{D}_j$  il sera nécessaire de séparer  $S_{\text{DiDj}}(q)$  en 18 contributions de deux types distincts, du fait des distances différentes entre les deutériums définissant un angle dièdre d'une valeur moyenne  $\pi/3$  (12 contributions  $S_{\text{DiDj}}(q, \pi/3)$ ) d'une part et  $\pi$  (6 contributions  $S_{\text{DiDj}}(q, \pi)$ ) d'autre part (Cf. Eq. 103 et Figure 24).

$$S_{\text{DiDj}}(q) = \left( \begin{array}{l} 12 b_D b_D \frac{\sin(q r_{\text{DiDj}}(\pi/3))}{q r_{\text{DiDj}}(\pi/3)} \exp\left(-\frac{q^2 \delta r_{\text{DiDj}}^2(\pi/3)}{2}\right) \\ + 6 b_D b_D \frac{\sin(q r_{\text{DiDj}}(\pi))}{q r_{\text{DiDj}}(\pi)} \exp\left(-\frac{q^2 \delta r_{\text{DiDj}}^2(\pi)}{2}\right) \end{array} \right) \quad \text{Eq. 103}$$

Une fois la géométrie de la molécule établie de façon analytique dans le facteur de forme moléculaire, il est alors possible d'ajuster les diffractogrammes de diffusion de neutrons.

La fonction d'ajustement utilisant le modèle avec composition des Debye Waller s'écrit :

$$F(q) = A_0 + A_1 q^2 + A_2 q^4 + \text{Ampli} \left( \begin{array}{l} 2 S_{\text{CC}}(q) + 12 S_{\text{CD}}(q) + 12 S_{\text{DD}}(q) \\ + 12 S_{\text{CiDj}}(q) + 6 S_{\text{DiDj}}(q, \pi) + 12 S_{\text{DiDj}}\left(q, \frac{\pi}{3}\right) \end{array} \right) \quad \text{Eq. 104}$$

*Rappel des paramètres utilisés pour l'ajustement*

Ampli amplitude du signal

- $\delta\phi$  **fluctuation sur l'angle de libration  $\phi$**
- $r_{CC}$  longueur de la liaison carbone carbone
- $\delta r_{CC}$  amplitude de la vibration carbone carbone
- $r_{CD}$  longueur de la liaison carbone deutérium
- $\delta r_{CD}$  amplitude de la vibration carbone deutérium
- $\alpha$  angle CCD
- $\delta\alpha$  amplitude de la vibration sur l'angle CCD
- $A_0$  premier terme du polynôme d'inélasticité
- $A_1$  second terme du polynôme d'inélasticité
- $A_2$  troisième terme du polynôme d'inélasticité

Un premier test de la fonction d'ajustement prenant en compte la libration dans une fluctuation angulaire a été effectué sur les données correspondant à  $T=278.85K$  et  $V_m=77.99cm^3$ . Les contributions des diffusions inélastique et incohérente ont été prises en compte dans cette fonction par un polynôme de degré pair :  $(A_0 + A_1 q^2 + A_2 q^4)$ .

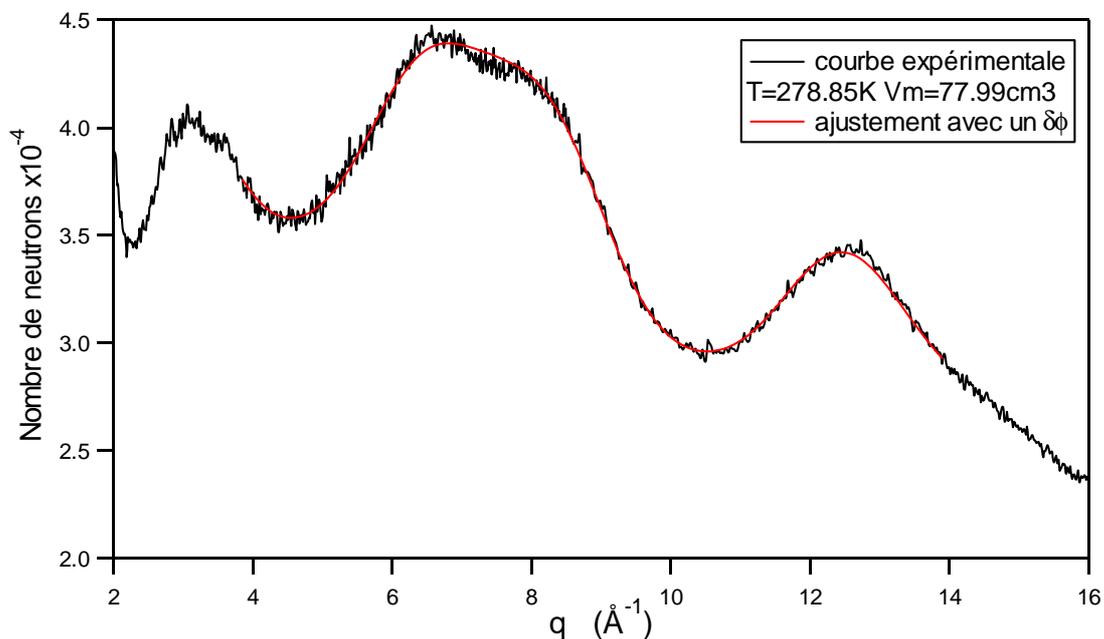


Figure 25 : Ajustement du diffractogramme expérimental de diffusion de neutron du  $C_2D_6$   $T=278.85K$   $V_m=77.99cm^3$  avec la fonction utilisant des fluctuations sur les angles.

La Figure 25 nous montre un bon ajustement de la fonction expérimentale par la forme analytique définie précédemment. Les résultats obtenus par l'ajustement et la matrice de covariance sont présentés dans le tableau suivant.

	résultats	incertitudes	$\delta\phi$	$r_{CC}$	$\delta r_{CC}$	$r_{CD}$	$\delta r_{CD}$	$\pi - \alpha$	$\delta\alpha$
$\delta\phi$ (rad)	0.158 <sub>0</sub>	0.0052	<b>1</b>	-0.127	<b>0.847</b>	0.370	<b>-0.853</b>	0.240	<b>0.858</b>
$r_{CC}$ (Å)	1.511 <sub>5</sub>	0.0021	-0.127	<b>1</b>	0.014	-0.138	0.353	<b>0.799</b>	-0.059
$\delta r_{CC}$ (Å)	0.064 <sub>6</sub>	0.0037	<b>0.847</b>	0.014	<b>1</b>	0.457	<b>-0.789</b>	0.339	<b>0.789</b>
$r_{CD}$ (Å)	1.081 <sub>1</sub>	0.0003	0.370	-0.138	0.457	<b>1</b>	-0.408	-0.043	0.333
$\delta r_{CD}$ (Å)	0.073 <sub>0</sub>	0.0014	<b>-0.853</b>	0.353	<b>-0.789</b>	-0.408	<b>1</b>	-0.004	<b>-0.859</b>
$\pi - \alpha$ (rad)	1.178 <sub>4</sub>	0.0012	0.240	<b>0.799</b>	0.339	-0.043	-0.004	<b>1</b>	0.188
$\delta\alpha$ (rad)	0.082 <sub>9</sub>	0.0046	<b>0.858</b>	-0.059	<b>0.789</b>	0.333	<b>-0.859</b>	0.188	<b>1</b>

Tableau 1 : Résultats pour l'ajustement de la courbe expérimentale à  $T=278.85K$   $V_m=77.99cm^3$  et matrice de covariance associée.

La matrice de covariance normalisée est ici présentée dans la partie droite du Tableau 1. Elle nous montre l'interdépendance de certains paramètres de l'ajustement, interdépendance normale puisqu'elle reflète la combinaison des distances et des fluctuations.

Une valeur de 1 dans la matrice de covariance indique une corrélation totale entre les paramètres, ils sont d'ailleurs tous totalement corrélés avec eux même, la diagonale ne comporte donc que des 1. En gras les valeurs les plus élevée, supérieures à 0.7 indiquant une inter dépendance importante des paramètres liés à ces valeurs.

On remarque que les amplitudes de vibrations sont ici en générale très corellées entre elles. Cette dépendance est encore plus forte entre la libration et les vibrations avec des valeurs supérieures à 0.847.

Le tableau présenté ci dessous reporte les valeurs des distances intramoléculaires CC et CD ainsi que l'angle entre ces deux liaisons pour différentes méthodes expérimentales appliquées à la molécule d'éthane deutéré.

	70,71	72	Résultats avec utilisation d'un $\delta\phi$
$r_{CC}$ (Å)	1,5323	1,523	1.511 <sub>5</sub>
$r_{CD}$ (Å)	1,071	1,089	1.081 <sub>1</sub>
CCD= $\alpha$ (deg)	111,0	111,8	112.4 <sub>8</sub>

Tableau 2 : Longueur des liaisons covalentes dans l'éthane et angle CCD.

Les valeurs des différents paramètres ajustés (Tableau 1) semblent correctes malgré une valeur de la distance CC de 1.511 Å, inférieure à celles proposées dans d'autres études (Tableau 2), l'angle CCD calculé semble lui dépasser la moyenne de 1 degré.

La valeur de 0.158rad pour le paramètre  $\delta\phi$  équivaut à une amplitude de libration des groupements méthyles de 9.05 degrés. Cette valeur semble trop importante pour être décrite correctement par un simple terme de fluctuation sur l'angle de la libration  $\phi$ . En effet, le modèle utilisé pour la libration ne permet par sa définition que de décrire les petites

amplitudes de libration, il convenait donc de faire un modèle plus performant permettant de passer de façon continue de la forme figée à la rotation libre, pour pouvoir ensuite appliquer le modèle à d'autres molécules dont l'amplitude de libration pourrait être grande<sup>73</sup>. C'est pour cela qu'il a été nécessaire d'introduire une fonction de distribution de probabilité de présence des deutériums sur le cercle formé par les méthyles. Cette dernière fonction permet de décrire de manière précise tous les types de rotations quelles soient totalement libres, empêchées ou figées.

#### C.1.b.ii Second modèle : distribution pseudo gaussienne des deutériums

Le modèle consiste à définir une fonction de distribution pseudo gaussienne des groupements CH<sub>3</sub> autour de l'axe principal de la molécule (rotation empêchée) avec un paramètre d'ordre  $\delta$  permettant de décrire la largeur de la distribution.

La fonction choisie s'écrit :

$$f(\varphi) = e^{\delta \cos n(\varphi - \varphi_0)} \quad \text{Eq. 105}$$

avec  $n=3$  permettant de positionner les trois hydrogènes sur le cercle.

La Figure 26 représente cette fonction pour  $n=3$  et  $\varphi_0 = 0$ .

Le paramètre  $\delta$  permettra de passer de façon continue de la rotation libre à la molécule figée.

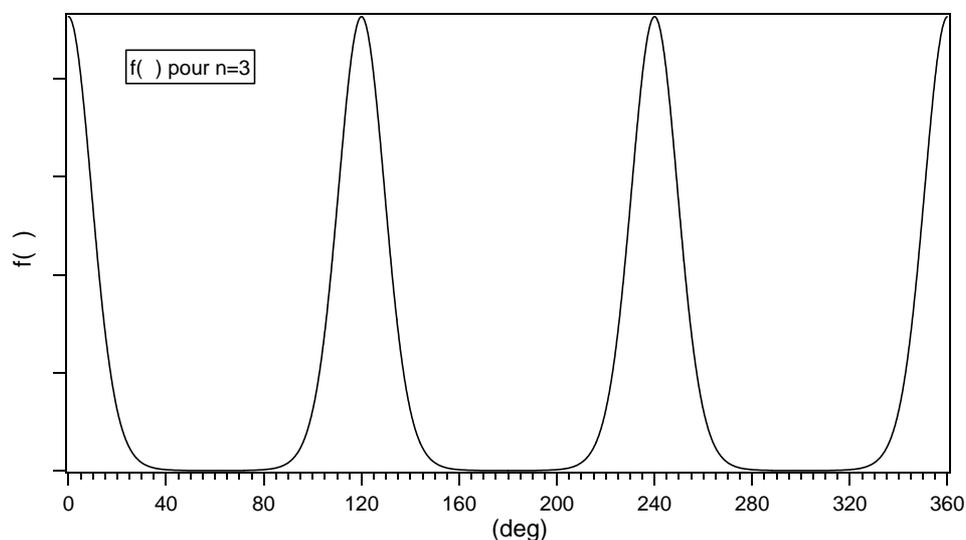


Figure 26 : Représentation de  $f(\varphi) = e^{\delta \cos 3\varphi}$ .

Pour prendre en compte nos 3 deutériums par groupements méthyles dans le calcul du facteur de forme moléculaire ( $S_{\text{intra}}(q)$ ) il nous a fallu normaliser la fonction pour ensuite lui donner un poids total de 3.

Le coefficient de normalisation  $N_\delta$  est calculé<sup>74</sup> à partir de l'intégrale de la fonction  $e^{\delta \cos(3\cdot\varphi)}$  entre 0 et  $2\pi$  ; soit :

$$N_{\delta} = \frac{1}{\int_0^{2\pi} e^{\delta \cos(3\varphi)} d\varphi} \quad \text{Eq. 106}$$

Le dénominateur étant proportionnel à une fonction de Bessel modifiée (Eq. 107) d'ordre 0, on écrit le facteur de normalisation  $N_{\delta}$ .

$$I_0(z) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{z \cos(\varphi)} d\varphi \quad \text{Eq. 107}$$

$$N_{\delta} = \frac{1}{2\pi I_0(\delta)} \quad \text{Eq. 108}$$

La densité de probabilité de présence pour les trois deutériums (normalisée à 3) des groupements méthyles s'écrit :

$$P_{\delta}(\varphi) = \frac{3}{2\pi I_0(\delta)} e^{\delta \cos(3\varphi)} \quad \text{Eq. 109}$$

La fonction  $P_{\delta}(\varphi)$  modélisant la libration des deutériums établie, il nous faut relier le paramètre d'ordre  $\delta$  à la largeur à mi-hauteur  $2\delta\varphi$  des pics observables pour différents  $\delta$  dans la Figure 27.

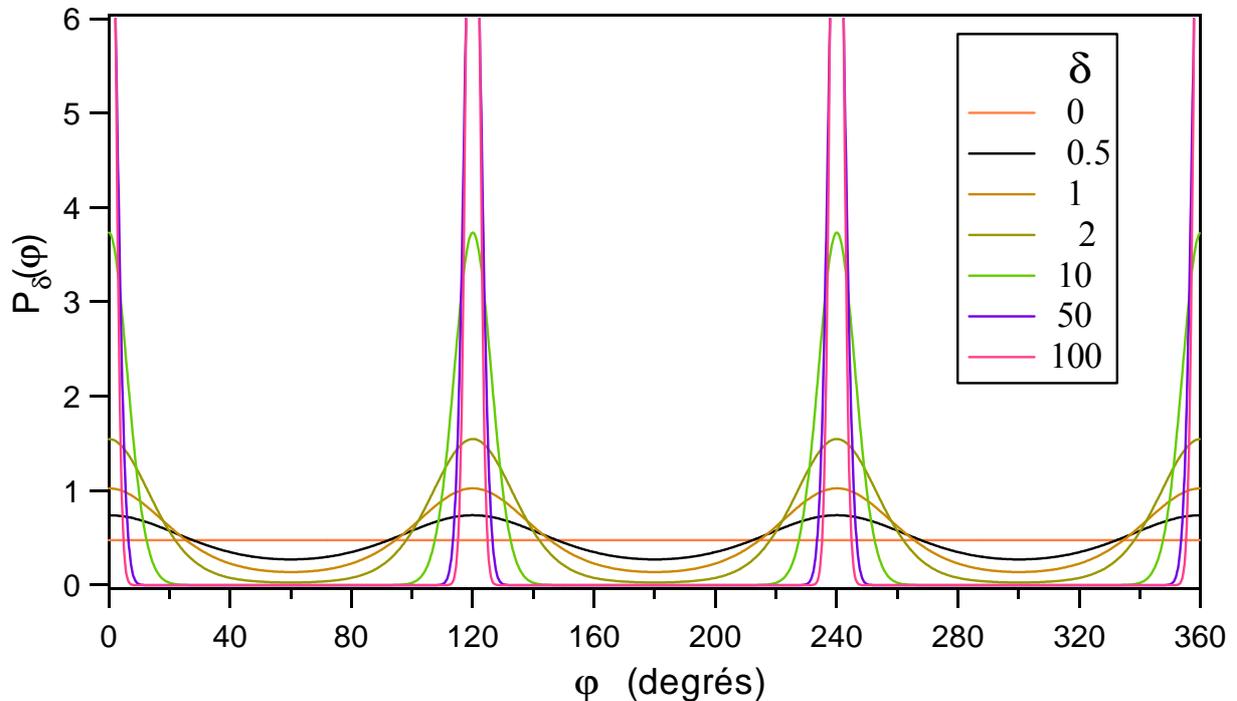


Figure 27 : Distribution des atomes de deutériums pour différentes valeurs du paramètre d'ordre  $\delta$ .

En partant de l'expression intégrale du cosinus moyen de la fonction  $P_\delta(\varphi)$  on arrive à :

$$\langle \cos(3\varphi) \rangle = \frac{\cosh(\delta)}{\sinh(\delta)} - \frac{1}{\delta} \quad \text{Eq. 110}$$

L'amplitude de la libration est alors calculée comme suit :

$$\delta\varphi = \frac{1}{3} a \cos\left(\frac{1}{\tanh(\delta)} - \frac{1}{\delta}\right) \quad \text{Eq. 111}$$

Pour vérifier la validité de l'amplitude de librations calculée ici, nous avons essayé de la relier directement à la largeur à mi-hauteur d'une gaussienne.

Un développement limité au premier ordre du cosinus dans l'expression de  $P_\delta(\varphi)$  nous donne une équation de forme gaussienne au voisinage de 0. Après identification avec l'expression de la demie largeur à mi hauteur d'une gaussienne nous obtenons  $\delta\varphi = \sqrt{\frac{2}{9\delta}}$ .

Une expression simple permettant une vérification rapide des résultats.

L'utilisation de cette densité de probabilité de présence normalisée, nous permet d'écrire l'expression du facteur de forme moléculaire et notamment la contribution des distances  $r_{D_i D_j}(\varphi)$  au  $S_{\text{intra}}(q)$  qui seules utilisent  $P_\delta(\varphi)$ .

Lors de la procédure d'ajustement, la distance  $r_{D_i D_j}(\varphi)$  ainsi que le poids  $P_\delta(\varphi)$  associé à  $S_{D_i D_j}(q)$  sont calculés pour chaque angle  $\varphi$  de l'intervalle 0 et  $2\pi$ . Ceci nous permettant d'accéder au  $S_{D_i D_j}(q)$  total qui est l'intégrale de  $S_{D_i D_j}(q, \varphi)$  pour  $\varphi \in [0, 2\pi[$ .

Pour la programmation de la fonction, nous avons découpé cet intervalle de  $2\pi$  radians en 300 points pour une bonne précision (des simulations ont montrés qu'à partir de 60 points l'ajustement était acceptable), la somme des valeurs discrète calculées  $\sum_{i=0}^{300} S_{D_i D_j}(q, \varphi_i)$  nous donne la contribution totale d'une distance  $r_{D_i D_j}$  (Eq. 112) au  $S_{\text{intra}}(q)$  (Eq. 113) qu'il faut multiplier par 6 pour obtenir la contribution de toutes les paires  $D_i D_j$  au facteur de structure. En effet, chaque  $S_{D_i D_j}(q)$  calculé prend en compte l'interaction d'un deutérium avec les 3 deutérium du groupement opposé, du fait de la normalisation à 3 de la fonction de distribution  $P_\delta(\varphi)$ .

Pour un nombre M de pas de calcul sur  $2\pi$  radians ( $m \in [0, M[$ ,  $\varphi_m = 2\pi m/M$ ) on écrit :

$$r_{D_i D_j}(\varphi_m) = \sqrt{((\sin(\varphi_m) k)^2 + (r_{CC} + 2h)^2 + (k(\cos(\varphi_m) - 1))^2)} \quad \text{Eq. 112}$$

$$S_{D_i D_j}(Q) = \sum_{m=0}^{M-1} P_\delta(\varphi_m) b_D b_D \frac{\sin(q r_{mD_i D_j})}{q r_{mD_i D_j}} \exp\left(-\frac{q^2 dr_{mD_i D_j}^2}{2}\right) \quad \text{Eq. 113}$$

La fonction d'ajustement Totale sera donc écrite comme suit :

$$F(q) = A_0 + A_1 q^2 + A_2 q^4 + \text{Ampli} (2 S_{CC}(q) + 12 S_{CD}(q) + 12 S_{DD}(q) + 12 S_{CDj}(q) + 6 S_{DiDj}(q))$$

Eq. 114

**Notons que cette expression (Eq. 114) doit être prise avec précaution**, en effet, la contribution  $S_{DiDj}(q)$  est celle de l'expression Eq. 113 utilisant la fonction  $P_\delta(\varphi_m)$  et prenant déjà implicitement en compte trois deutériums dans son expression ( $6 \times 3 = 18$ ).

#### *Rappel des paramètres utilisés*

*Ampli* amplitude du signal

$\delta$  **paramètre relié à l'amplitude de libration des méthyles**

$r_{CC}$  longueur de la liaison carbone carbone

$\delta r_{CC}$  amplitude de la vibration carbone carbone

$r_{CD}$  longueur de la liaison

$\delta r_{CD}$  amplitude de la vibration carbone deutérium

$\alpha$  angle carbone carbone deutérium

$\delta \alpha$  amplitude de la vibration sur l'angle CCD

$A_0$  premier terme du polynôme d'inélasticité

$A_1$  second terme du polynôme d'inélasticité

$A_2$  troisième terme du polynôme d'inélasticité

Entre les deux modèles présentés, seul le calcul de la contribution de la paire DiDj change. Il nous faut maintenant tester la validité des expressions utilisées pour l'ajustement. Pour cela, nous avons choisi dans un premier temps, de tracer la courbe correspondant à l'expression Eq. 114 pour différentes valeurs de  $\delta$  allant de la rotation libre à la molécule rigide, pour ainsi visualiser les changements qui s'opèrent sur le facteur de forme moléculaire.

La Figure 28 nous montre l'importance de la rotation interne sur le facteur de forme moléculaire. L'application de cette nouvelle fonction Eq. 114 à l'ajustement de la courbe expérimentale ( $T=278.85K$   $V_m=77.99\text{cm}^3$ ) va permettre par comparaison avec les valeurs proposées dans la littérature et les valeurs calculées dans le cas de l'utilisation d'une fluctuation angulaire pour la modélisation de la libration (premier modèle), de valider ou non ce modèle utilisant une densité de probabilité de présence  $P_\delta(\varphi)$ .

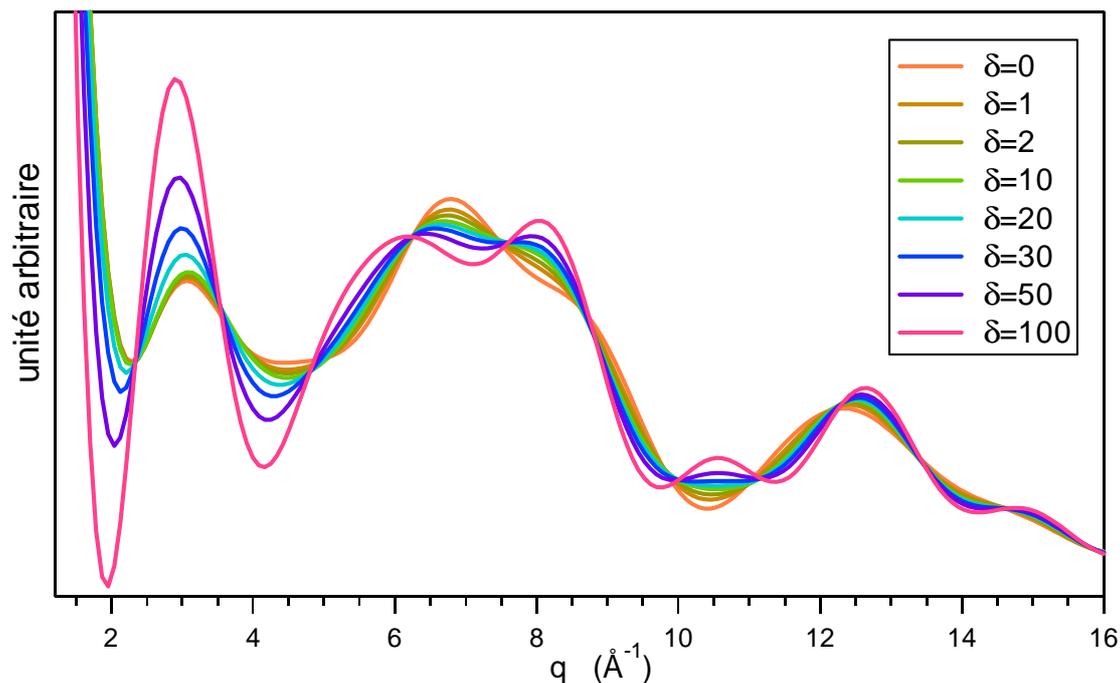


Figure 28 : Evolution de la forme analytique du facteur de forme moléculaire en fonction du paramètre de libration  $\delta$ .

La précision des expériences et la variation suffisante de la forme analytique du  $S(q)$  en fonction de  $\delta$  vont nous permettre de déterminer ce paramètre d'amplitude de la libration avec précision.

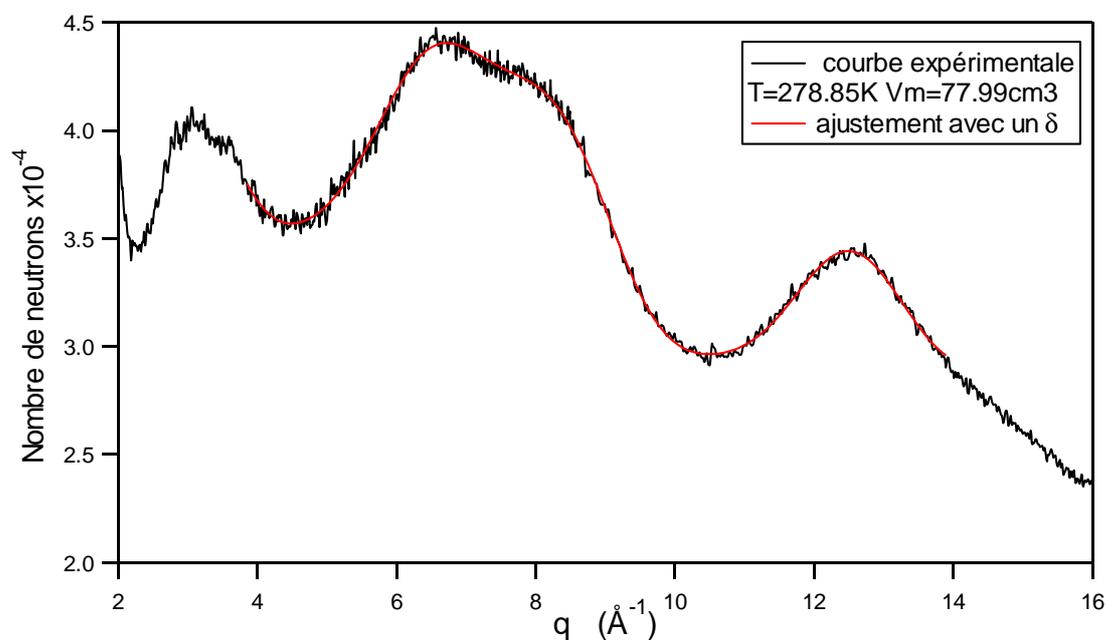


Figure 29 : Ajustement d'une fonction expérimentale  $T=278.85\text{K}$   $V_m=77.99\text{cm}^3$ .

Le tableau suivant présente les résultats de cet ajustement ainsi que la matrice de covariance associée :

	résultats	incertitudes	$\delta$	$r_{CC}$	$\delta r_{CC}$	$r_{CD}$	$\delta r_{CD}$	$\pi - \alpha$	$\delta \alpha$
$\delta$	1.762 <sub>1</sub>	0.0881	<b>1</b>	-0.200	-0.517	-0.111	<b>-0.738</b>	0.001	<b>0.823</b>
$r_{CC}$ (Å)	1.520 <sub>8</sub>	0.0020	-0.200	<b>1</b>	0.143	0.048	0.513	<b>0.858</b>	-0.203
$\delta r_{CC}$ (Å)	0.045 <sub>8</sub>	0.0035	-0.517	0.143	<b>1</b>	-0.162	0.583	-0.016	-0.430
$r_{CD}$ (Å)	1.082 <sub>4</sub>	0.0003	-0.111	0.048	-0.162	<b>1</b>	0.018	-0.017	-0.148
$\delta r_{CD}$ (Å)	0.071 <sub>9</sub>	0.0011	<b>-0.738</b>	0.513	0.583	0.018	<b>1</b>	0.310	<b>-0.767</b>
$\pi - \alpha$ (rad)	1.185 <sub>7</sub>	0.0011	0.001	<b>0.858</b>	-0.016	-0.017	0.310	<b>1</b>	-0.091
$\delta \alpha$	0.085 <sub>5</sub>	0.0036	<b>0.823</b>	-0.203	-0.430	-0.148	<b>-0.767</b>	-0.091	<b>1</b>

Tableau 3 : Résultats et matrice de covariance pour l'ajustement de la courbe expérimentale T=278.85K  $V_m=77.99\text{cm}^3$  utilisant le second modèle.

Si on compare les matrices de covariances présentées dans le Tableau 1 et le Tableau 3, on remarque moins de valeur en gras (supérieure à 0.7) dans la matrice de covariance associée au second modèle d'ajustement, ce qui traduit un gain d'indépendance entre les paramètres lors de l'utilisation de cette méthode.

	Résultats avec utilisation d'un $\delta\phi$ (cf Tableau 1)	Résultats avec utilisation de $\delta$ (cf Tableau 3)
$r_{CC}$ (Å)	1.511 <sub>5</sub>	1.520 <sub>8</sub>
$\delta r_{CC}$ (Å)	0.064 <sub>6</sub>	0.045 <sub>8</sub>
$r_{CD}$ (Å)	1.081 <sub>1</sub>	1.082 <sub>4</sub>
$\delta r_{CD}$ (Å)	0.073 <sub>0</sub>	0.071 <sub>9</sub>
CCD = $\alpha$ (deg)	112.4 <sub>8</sub>	112.0 <sub>6</sub>
$\delta \alpha$ (deg)	4.7 <sub>5</sub>	4.9 <sub>0</sub>

Tableau 4 : Comparaison des deux modèles pour l'ajustement de la fonction expérimentale T=278.85K  $V_m=77.99\text{cm}^3$ .

Nous voyons dans ce tableau que la distance  $r_{CC}$  est sous estimée dans le modèle utilisant une libration de la forme  $\delta\phi$ , elle se compare maintenant directement à la littérature (Tableau 2) en utilisant une densité de probabilité de présence pour la modélisation de la libration, il en est de même pour l'angle CCD qui semblait trop grand dans le premier modèle.

L'algorithme d'ajustement utilisant notre fonction modèle nous retourne un facteur de confiance pour chaque ajustement effectué : le "Chisquare", qui est normalisé au nombre de points de la courbe ajustée, il doit donc être proche de 1 pour un bon ajustement. Les matrices de covariances vont dans le sens d'un meilleur ajustement par la seconde méthode employée comme nous l'avons vu précédemment. Par ailleurs, les valeurs du facteur de confiance font

de même :  $\text{Chisq}_1=1.2652$ ,  $\text{Chisq}_2=0.9476$ . Une valeur plus élevée indiquant une déviation plus importante entre la courbe ajustée et la courbe expérimentale.

Toutes les valeurs des paramètres ajustés par la seconde méthode sont en accord avec les données de la littérature, nous retrouvons également des amplitudes de vibration pour les liaisons covalentes comparables à celles d'études antérieures et notamment en bon accord avec celles proposées par Bartell & al<sup>70</sup> et par Kuchitsu & al<sup>75</sup>, ce dernier comparant les résultats donnés par diffractions électronique avec ceux obtenus à partir des données de spectroscopie pour l'éthane et sa forme deutérée.

## C.2 - Traitement des expériences

La forme analytique de la fonction d'ajustement étant maintenant déterminée, il va nous falloir pour obtenir les données les plus pertinentes possibles définir les bornes de l'ajustement. En se basant sur le fait qu'à partir d'un  $q_{\min}$  qu'il faudra déterminer, seul l'intramoléculaire contribue. Et qu'aux très grand  $q$  un ombrage de la cellule (certaines parties de l'échantillon étant vues par tous les détecteurs, d'autres non) dû au montage va nécessiter la détermination d'un  $q_{\max}$ .

La détermination de ces bornes passera par des ajustements itératifs faisant varier successivement chacune d'entre elles.

### C.2.a - Les diffractogrammes acquis corrigés

L'utilisation de nos cellules préparées à la densité critique, nous a permis de mesurer le signal élastique de neutrons sur la courbe de coexistence et sur l'isochore critique, les densités ont été calculées à l'aide des expressions proposées par Douslin et Harrison<sup>63</sup> et les diffractogrammes acquis dans un intervalle de transfert de moment  $q \in [0.2, 17]$  un domaine suffisamment étendu pour une séparation correcte des contributions intra et intermoléculaires ainsi qu'une bonne prise en compte de l'inélasticité.

état	T (°C)	T (K)	$\rho_n$ (molec/Å <sup>3</sup> ) <sup>63</sup>	$V_m = N/\rho_n \cdot 10^{24}$
Liq	5.70	278.85	7.722 E-3	77.99
Liq	24.13	297.45	6.399 E-3	94.11
Liq	30.80	303.95	5.315 E-3	113.31
Crit	32.15	305.30	4.137 E-3	145.56
SupCrit	42.30	315.45	4.137 E-3	145.56
SupCrit	50.00	323.15	4.137 E-3	145.56
Gaz	24.13	297.45	2.031 E-3	296.53
Gaz	5.70	278.85	1.083 E-3	555.87

Tableau 5 : Paramètres thermodynamiques des expériences menées par diffusion de neutron.

$V_m$  le volume molaire (cm<sup>3</sup>),  $\rho_n$  la densité (molec/Å<sup>3</sup>),  $N$  le nombre d'Avogadro.

Les expériences à 24.13 et 5.70°C, faites sur la phase supérieure de l'échantillon, donc à de faibles densités, ne nous ont pas permis d'obtenir un signal suffisamment précis, même si le C<sub>2</sub>D<sub>6</sub> est un très bon diffuseur. En conséquence les deux courbes ne seront pas présentées dans les graphiques pour la clarté de la présentation.

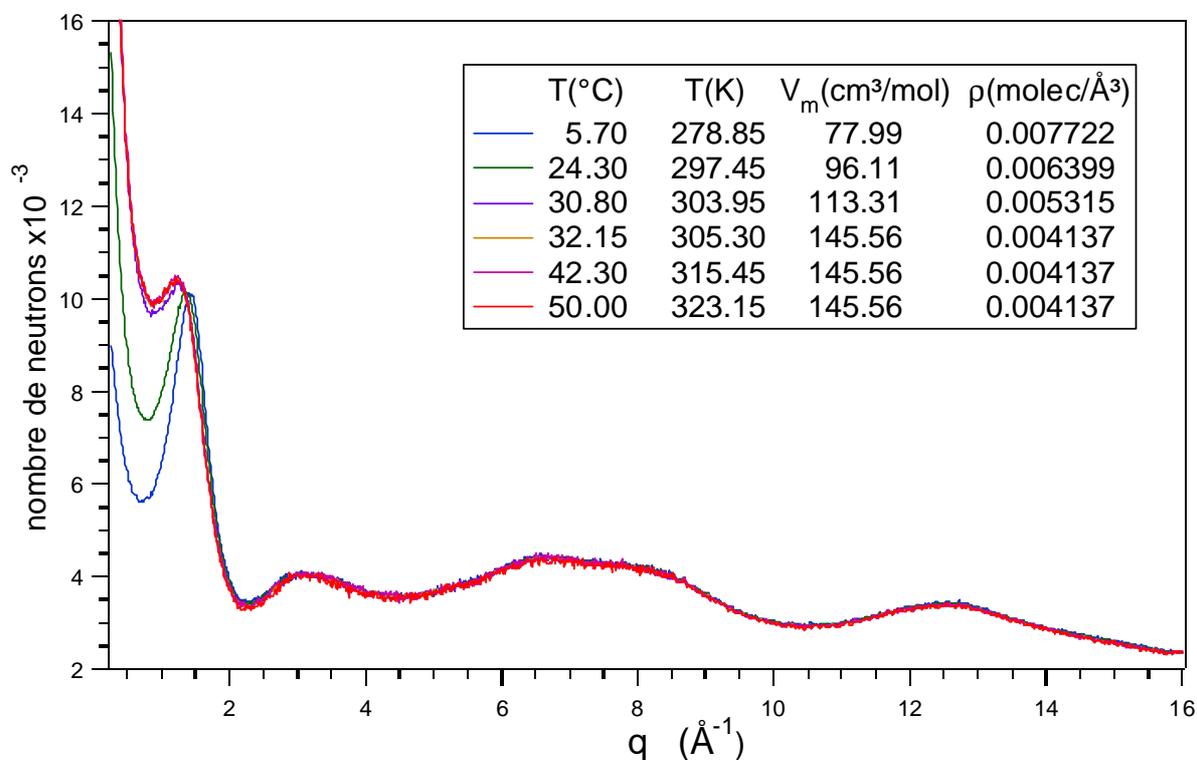


Figure 30 : Facteurs de structures expérimentaux pour différents points thermodynamiques.

Nous remarquons qu'aux grands transferts de moments, et pour différentes températures, les courbes présentées ne subissent aucune variation. Ceci nous indique que la contribution intramoléculaire est nettement prédominante dans ces régions.

### C.2.b - Détermination du domaine d'ajustement $q_{\min}$ et $q_{\max}$

Chaque diffractogramme expérimental obtenu entre (0.211 et 17.108 Å<sup>-1</sup>) et interpolé à 2000 points a été ajusté à l'aide de notre fonction analytique  $S_{\text{intra}}(q)$  utilisant la densité de probabilité de présence. Nous avons donc fixé une des bornes en faisant varier l'autre

Dans un premier temps nous cherchons à déterminer la borne inférieure avec la borne supérieure fixée à 15 Å<sup>-1</sup>. Pour cela, la borne inférieure de l'ajustement est variée de 2.3 à 6.1 Å<sup>-1</sup> avec un pas de 0.0168 Å<sup>-1</sup>. Cette procédure d'ajustements successifs est appliquée à chaque courbe expérimentale. La détermination de la borne inférieure est imputable à la nécessité de déterminer la frontière inférieure sous laquelle la contribution intermoléculaire prend trop d'importance (Cf CHAPITRE II A.3.a -).

Dans un second temps la borne supérieure est déterminée en la faisant varier de 13 à 16 Å<sup>-1</sup> avec un pas de 0.0168 Å<sup>-1</sup>. La borne inférieure étant elle fixée à la valeur trouvée lors de la série d'ajustements précédents soit 3.85 Å<sup>-1</sup>. La nécessité du traitement de la borne supérieure est ici imputable à la géométrie du montage utilisé, et surtout à l'insert placé dans le cryostat orange (Standard ILL) contenant notre échantillon, celui ci donnant un phénomène d'ombrage pour les grands angles, il y a une perte de neutrons aux grands  $q$ , ceux ci étant absorbés par les bords des fenêtres (masques de Cadmium) (Cf. annexe 03 régulation).

Nous avons simultanément enregistré les paramètres issus de chaque ajustement pour ensuite pouvoir tracer leur évolution en fonction de la valeur de la borne supérieure et de la borne inférieure. Cette opération de détermination des bornes a nécessité plus de 400 ajustements successifs pour chaque diffractogramme expérimental. Les résultats de ces ajustements répétés sont présentés dans la Figure 31 et la Figure 32.

Les critères que nous retiendrons pour valider les bornes à choisir ( $q_{\min}$  et  $q_{\max}$ ) pour l'ajustement final, sont : la stabilité des paramètres que nous avons suivi lors de la variation des bornes et avec bien évidemment des valeurs qui doit être acceptables, c'est à dire comparables aux valeurs déjà référencées par d'autres chercheurs.

Nous discuterons ensuite de l'évolution caractéristique de certains paramètres ayant guidé notre choix quant aux bornes supérieure et inférieure.

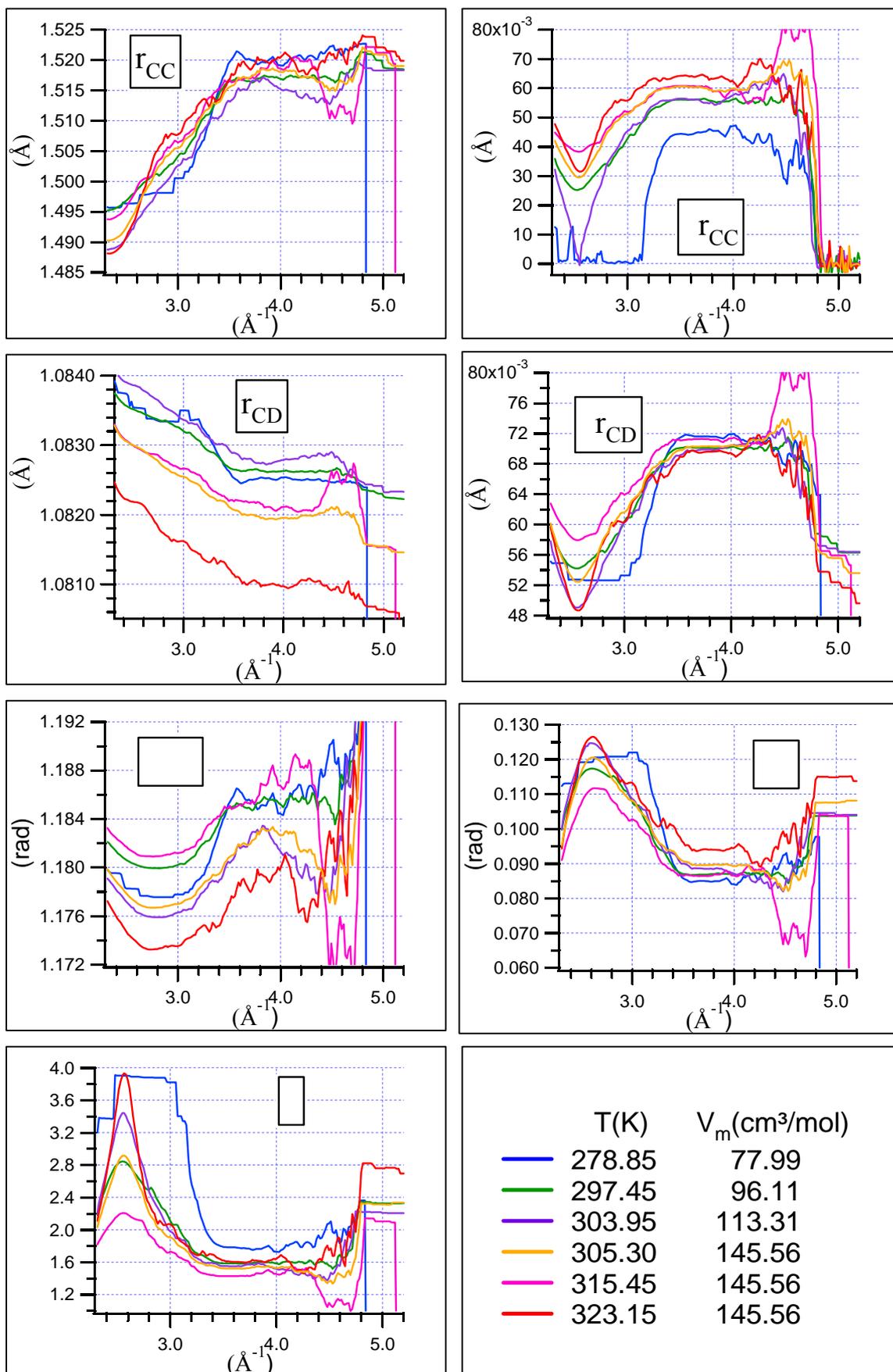


Figure 31 : Evolutions des paramètres d'ajustement en fonction de la borne inférieure  $q_{\min}$ .

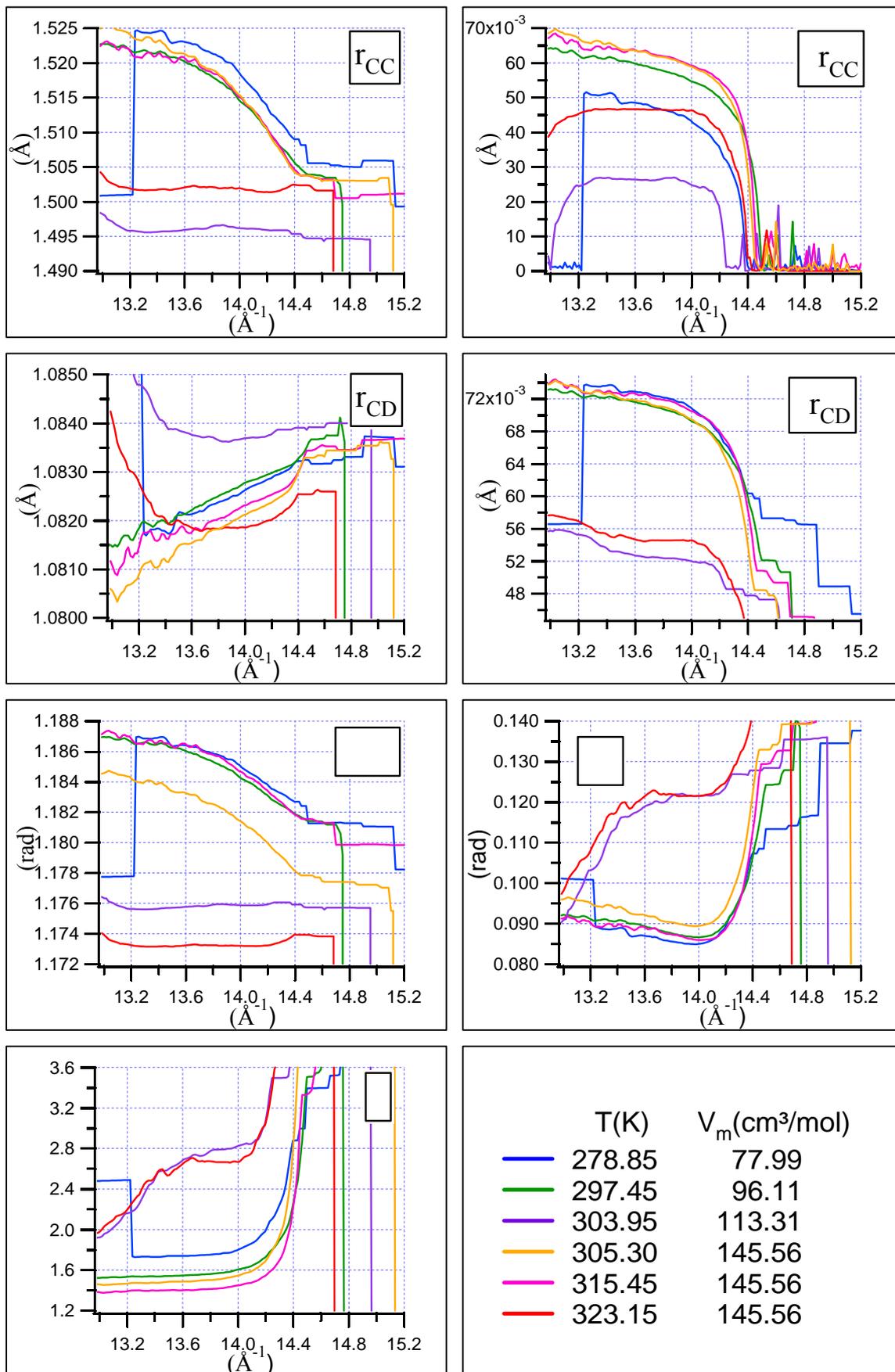


Figure 32 : Evolutions des paramètres d'ajustement en fonction de la borne supérieure  $q_{\max}$ .

L'ensemble des graphiques présentés sur la Figure 31 permet la détermination de la borne inférieure d'ajustement. L'évolution de  $\delta r_{CC}$  est caractéristique, on remarque un plateau entre  $3.5$  et  $4.5 \text{ \AA}^{-1}$  où la valeur du paramètre est stable et pertinente. En dehors de cet intervalle la fluctuation sur la distance  $r_{CC}$  étant nulle pour la plus faible des températures. Une évolution similaire est observée pour les paramètres  $r_{CC}$  et  $\delta r_{CD}$ , pour  $\delta\alpha$  et  $\delta$ , c'est un "puit" de stabilité qui est observé entre  $3.5$  et  $4.5 \text{ \AA}^{-1}$ .

La Figure 32 nous permet de déterminer la borne supérieure d'ajustement. Pour tous les graphiques présentés dans cette figure, on observe une coupure au-delà de  $14.5 \text{ \AA}^{-1}$  qui est la manifestation du phénomène d'ombrage de l'échantillon par les fenêtres de cadmium utilisé dans le montage, et que nous avons déjà évoqué antérieurement. Pour le paramètre  $\delta r_{CC}$ , un plateau de stabilité est observé entre  $13$  et  $14.2 \text{ \AA}^{-1}$ . Pour chaque paramètre suivi, la température la plus basse ( $278\text{K}$ ) présente une coupure vers les plus petits  $q_{\max}$  à  $13.2 \text{ \AA}^{-1}$ . On remarque également des plages où, bien que les paramètres évoluent de façon croissante (voir  $r_{CD}$ ) on observe des plages où le "bruit" est moins important, ces plages correspondent à des plateaux observés pour d'autres paramètres.

Pour pouvoir choisir au mieux les bornes  $q_{\min}$  et  $q_{\max}$ , l'évolution de chaque paramètre à été analysée et les domaines de stabilité dans lesquels ils sont les plus stables ont été relevés.

Les graphiques Figure 33 et Figure 34 représentent les domaines de stabilités des variables suivies en fonction des bornes d'ajustements inférieure (Figure 31) et supérieure (Figure 32), les domaines de stabilités des variables utilisées dans le polynôme prenant en compte la diffusion "parasite" (fond continu des diffusions inélastique et incohérente) sont également présentés.

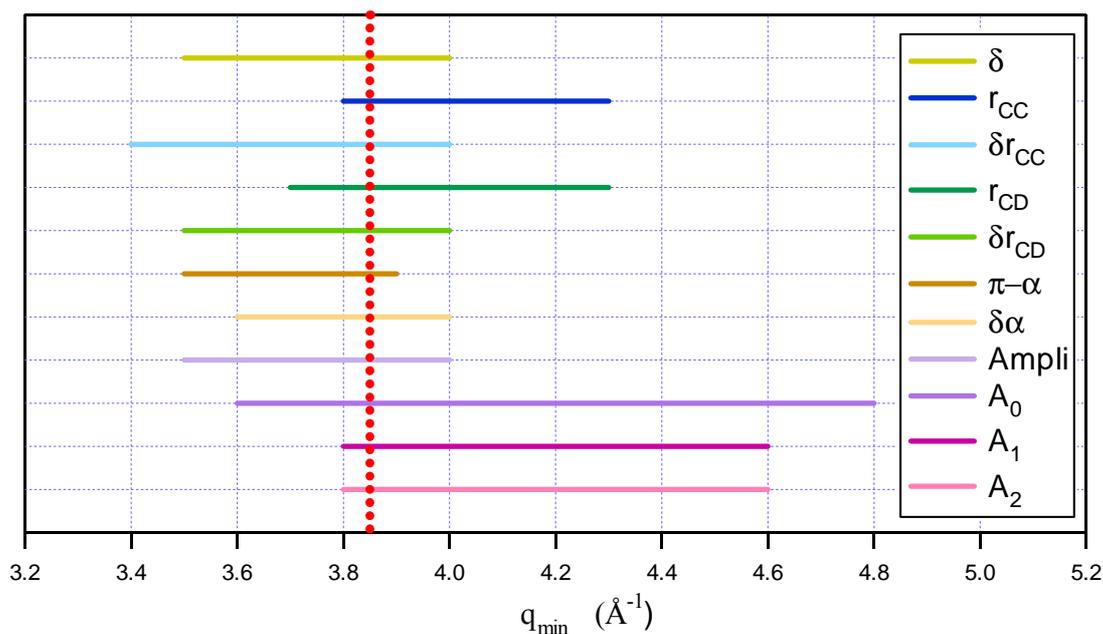


Figure 33 : Plages de stabilité des paramètres en fonction de  $q_{\min}$  ( $q_{\max}$  est fixé à  $15 \text{ \AA}^{-1}$ )

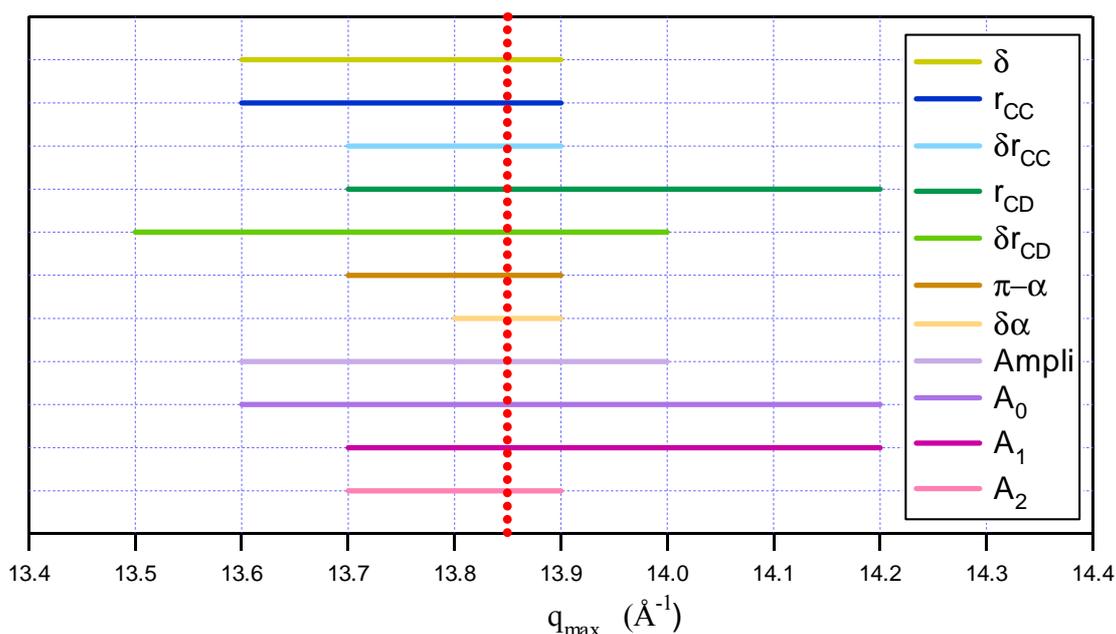


Figure 34 : Plages de stabilité des paramètres en fonction de  $q_{\max}$  ( $q_{\min}$  est fixé à  $3.85 \text{ \AA}^{-1}$ )

Aux vues des résultats résumés sur les deux figures précédentes nous prendrons pour la borne inférieure  $q_{\min} = 3.85 \text{ \AA}^{-1}$  et pour la borne supérieure un transfert de moment de  $q_{\max} = 13.85 \text{ \AA}^{-1}$ .

### C.2.c - Ajustement de la structure moléculaire

Une fois les bornes d'ajustement déterminées, nous avons entrepris l'ajustement des données expérimentales pour en extraire la structure de la molécule d'éthane et accéder alors par soustraction à la contribution intermoléculaire, qui nous donnera par TF inverse la fonction de distribution de paires nous permettant de voir si la structure du fluide subit des modifications à l'approche du point critique.

Les valeurs des paramètres obtenues pour chaque expérience sont reportées dans le tableau ci dessous :

	Liquide			Supercritique			Gaz	
T (K)	278.85	297.45	303.95	305.30	315.45	323.15	297.45	278.85
$V_m$ ( $\text{cm}^3$ )	77.99	94.11	113.31	145.56	145.56	145.56	296.53	555.87
$\delta$	1.762 $\pm 0.088$	1.588 $\pm 0.058$	1.561 $\pm 0.083$	1.530 $\pm 0.066$	1.453 $\pm 0.080$	1.595 $\pm 0.109$	1.089 $\pm 0.109$	1.422 $\pm 0.234$
$\Delta\varphi$ (deg)	20.15	20.92	21.05	21.20	21.56	20.89	23.43	21.71
$r_{CC}$ (Å)	1.5208 $\pm 0.0019$	1.5182 $\pm 0.0016$	1.5182 $\pm 0.0023$	1.5195 $\pm 0.0019$	1.5201 $\pm 0.0026$	1.5204 $\pm 0.0029$	1.4978 $\pm 0.0063$	1.4800 $\pm 0.0094$

$\delta r_{CC}$ (Å)	0.0458 ±0.0035	0.0562 ±0.0023	0.0558 ±0.0034	0.06006 ±0.0025	0.0598 ±0.0035	0.0644 ±0.0036	0.0987 ±0.0044	0.0911 ±0.0071
$r_{CD}$ (Å)	1.0824 ±0.0003	1.0825 ±0.0002	1.0826 ±0.0003	1.0818 ±0.0003	1.0802 ±0.0004	1.0809 ±0.0004	1.0803 ±0.0008	1.0847 ±0.0012
$\delta r_{CD}$ (Å)	0.0719 ±0.0011	0.0704 ±0.0008	0.0704 ±0.0013	0.0708 ±0.0010	0.0717 ±0.0013	0.0700 ±0.0016	0.0810 ±0.0024	0.0843 ±0.0038
$\pi - \alpha$ (rad)	1.1857 ±0.0011	1.1859 ±0.0009	1.1836 ±0.0012	1.1834 ±0.0010	1.1874 ±0.0014	1.1792 ±0.0015	1.1674 ±0.0030	1.1607 ±0.0045
$\delta\alpha$ (rad)	0.0854 ±0.0036	0.0874 ±0.0028	0.0890 ±0.0042	0.0901 ±0.0034	0.0876 ±0.0046	0.0939 ±0.0051	0.0664 ±0.0117	0.0601 ±0.0194
$\alpha$ (deg) angle CCD	112.07	112.05	112.18	112.20	111.97	112.43	113.11	113.49
$\delta\alpha$ (deg)	4.89	5.01	5.10	5.16	5.02	5.38	3.80	3.44
Ampli	0.9881 ±0.0048	0.9805 ±0.0037	0.9765 ±0.0054	0.9750 ±0.0044	0.9776 ±0.0058	0.9654 ±0.0068	1.0525 ±0.0127	1.0842 ±0.0210
$A_0$	4.5753 ±0.0046	4.5647 ±0.0036	4.5684 ±0.0053	4.5632 ±0.0043	4.5649 ±0.0057	4.5137 ±0.0066	4.6266 ±0.0121	4.6737 ±0.0191
$A_1$	-0.0141 ±0.0001	-0.0140 ±0.0001	-0.0144 ±0.0001	-0.0143 ±0.0001	-0.0144 ±0.0001	-0.0139 ±0.0002	-0.0179 ±0.0003	-0.0216 ±0.0005
$A_2 * 10^5$	2.9095 ±0.0603	2.8444 ±0.0652	3.0409 ±0.0684	2.9861 ±0.0553	3.0253 ±0.0728	2.8535 ±0.0863	4.3937 ±0.1524	5.7553 ±0.2414

Tableau 6 : Paramètres ajustés pour les différentes expériences.

L'analyse du Tableau 6 nous montre que lors d'un déplacement le long de la courbe de coexistence, de la densité la plus forte vers la densité la plus faible, on remarque l'augmentation générale des valeurs des erreurs, ceci est la conséquence de la diminution du rapport signal/bruit pour les faibles densités, rendant ainsi plus difficile l'ajustement.

Les deux ajustements effectués côté gaz de la courbe de coexistence confortent cette idée, ils nous montrent une réelle difficulté de la fonction à retrouver des valeurs acceptables pour les paramètres ; la densité étant trop faible le signal expérimental est imprécis. Nous ne discuterons donc pas d'avantage ces résultats pour le gaz.

Le paramètre  $r_{CD}$  utilisé pour le calcul de la longueur de la liaison CD est presque constant, cette bonne définition résulte du fait que cette liaison contribue 12 fois au diffractogramme total, contrairement à la liaison CC qui elle, ne contribue que deux fois, l'erreur sur la détermination de  $r_{CC}$  est également de ce fait plus importante.

La température et la densité n'ont pas d'influence sur la structure intramoléculaire. Les distances et fluctuations restent constantes.

Un jeu unique de paramètre va être extrait de ces données, nous donnant la géométrie de la molécule, qui sera utilisé pour "soustraire" la molécule et l'inélasticité des diffractogrammes expérimentaux. Ceci afin d'obtenir la partie intermoléculaire du facteur de structure.

L'expérience à  $V_m=97.28\text{cm}^3$  et  $T=297.45\text{K}$  est celle d'où résulte les plus petites erreurs sur les paramètres calculés. C'est donc cette expérience qui sera utilisée comme référence pour définir la géométrie de la molécule dans la gamme de températures et de densités étudiées.

paramètres et leurs valeurs			<sup>76</sup>	paramètres et leurs valeurs			<sup>76</sup>
$\delta$	<b>1.588</b>	$\pm 0.058$		$\Delta\phi$ (deg)	20.92		
				libration			
$r_{CD}$ (Å)	<b>1.0825</b>	$\pm 0.0002$	1.072	$r_{DD}$ (Å)	1.7378	1.72	
$\delta r_{CD}$ (Å)	<b>0.0704</b>	$\pm 0.0008$	0.0105	$\delta r_{DD}$ (Å)	0.1288	0.1747	
$r_{CC}$ (Å)	<b>1.5182</b>	$\pm 0.0016$	1.54	$r_{CiDj}$ (Å)	2.1705	2.180	
$\delta r_{CC}$ (Å)	<b>0.0562</b>	$\pm 0.0023$	0.1492	$\delta r_{CiDj}$ (Å)	0.0955	0.0907	
$\pi - \alpha$ (rad)	<b>1.1859</b>	$\pm 0.0009$	1.1885	$r_{DiDj}(\pi)$ (Å)	3.0758	3.07	
$\delta\alpha$ (rad)	<b>0.0874</b>	$\pm 0.0028$		$\delta r_{DiDj}(\pi)$ (Å)	0.1173	0.1882	
CCD (deg)	112.05		111.9	$r_{DiDj}(\pi/3)$ (Å)	2.5378	2.54	
$\delta\alpha$ (deg)	5.01			$\delta r_{DiDj}(\pi/3)$ (Å)	0.0988	0.1124	

Tableau 7 : Paramètres de la molécule d'éthane, en gras : les 7 paramètres indépendants ajustés et leurs incertitudes d'ajustement

Si nous comparons ces valeurs à celles proposées par H. Bertagnolli & al<sup>76</sup> nous retrouvons des valeurs très proches en ce qui concerne les distance intra moléculaires, mais, on ne trouve pas dans cet article  $\delta r_{DiDj}(\pi/3) > \delta r_{CC}$ , alors que physiquement, non seulement la fluctuations sur la distance CC contribuent à la fluctuation de DiDj, mais, y contribuent également les fluctuations sur CD et sur l'angle  $\alpha$ . La fluctuation de la distance CiDj doit avoir une valeur supérieure à la fluctuation sur la distance CC.

### C.3 - Première comparaison de l'amplitude de libration avec les données de spectroscopie.

#### C.3.a - Calculs simples de chimie quantique.

Des études ont été faites pour déterminer la hauteur de la barrière de potentiel pour la rotation des groupements méthyles<sup>77,78</sup>, où un potentiel modèle est utilisé pour figurer la libration empêchée qui conduits à des résultats consistants avec les données de capacités calorifiques et des spectres vibrationnels<sup>79</sup>. Un potentiel type parabole a également été utilisé<sup>80</sup>, mais, le plus simple reste aussi le plus utilisé<sup>81 82 83</sup>, il est de la forme :

$$V = \frac{V_{\max}}{2} * (1 - \cos(3\theta)) \quad \text{Eq. 115}$$

où  $V_{\max}$  est la hauteur de la barrière de potentiel. Celle ci a été calculée grâce aux données thermodynamiques<sup>84</sup> ou par simulation<sup>85</sup> ; pour la molécule d'éthane et sa forme deutérée, les potentiels qui décrivent la rotation interne sont les mêmes pour les deux formes de la molécule : même forme et même barrière<sup>79</sup>. Ce type de potentiel intramoléculaire est également utilisé dans les simulations de dynamique moléculaire sur les groupements méthyles de manière à modéliser la libration sur les angles dièdres<sup>86</sup>.

Si nous considérons le niveau fondamental pour la libration, dans le fond du puits de potentiel, l'approximation harmonique peut être faite et le potentiel s'écrit :

$$V = \frac{1}{2} * k * \theta^2 \quad \text{Eq. 116}$$

Un ajustement présenté dans la Figure 35 nous montre une bonne adéquation entre les deux formes de potentiel dans le fond du puits. Dans l'approximation harmonique, nous pouvons donc calculer la fonction d'onde associée au niveau fondamental et remonter à l'amplitude de libration par le biais du carré de la fonction d'onde. Le calcul du carré de cette fonction d'onde nous permettra de déterminer l'amplitude de libration pour une particule de masse  $m$  dans un puits de potentiel harmonique.

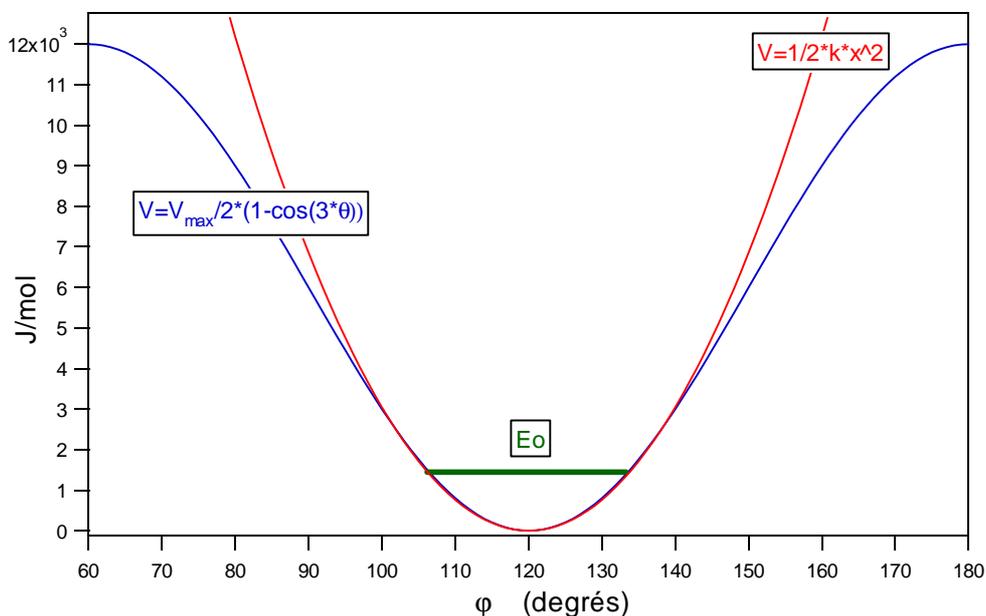


Figure 35 : Potentiel de rotation restreinte ajusté par un potentiel harmonique.

Le carré de la fonction d'onde<sup>87,88,89</sup> définit la probabilité de présence d'une particule dans un puits de potentiel. Pour le potentiel harmonique le carré de cette fonction d'onde normalisée s'écrit :

$$\psi^2 = \left( \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} * e^{-\frac{\alpha * x^2}{2}} \right)^2 \quad \text{Eq. 117}$$

avec  $\alpha = 4 \pi^2 * \frac{\omega}{2\pi} \frac{m}{h} = \frac{2 E_0 m}{\hbar^2}$  x en (m)  $E_0$  en (J)

$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05459E^{-34} \text{ J s}$   $m = \frac{M}{N}$  (kg) masse du deutérium

Pour les groupements méthyle la position des atomes est plus simplement donnée en radians ou en degrés, la formule précédente s'écrit :

$$\psi^2 = \left( \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} * e^{-\frac{\alpha * (r_{CD} \sin(\pi - \alpha))^2}{2}} \right)^2 \quad \text{Eq. 118}$$

Connaissant la valeur d'énergie du niveau fondamental, nous pourrions accéder à l'amplitude de libration. Des valeurs de la littérature sont reportées dans le tableau ci dessous.

$V_{\max}$ $\text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$V_{\max}$ $\text{J mol}^{-1}$	$v_{0 \leftarrow 1}$ $\text{Cal mol}^{-1}$	$v_{0 \leftarrow 1}$ $\text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$v_{0 \leftarrow 1}$ $\text{J mol}^{-1}$	Réf	$E_0 = \frac{\Delta E}{2}$ $\text{J mol}^{-1}$	$\Delta\phi$ (deg)
1006±44	12029±523	807.5±21.5	282.5±7.5	3379±90	84	1689.5	19.76
960	11485				81		
965	11506	786±29	275±10	3289±120	79	1644.5	20.03
1009	12067				88		
1074±50	12835±592				85		

Tableau 8 : Données pour le C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> calcul du niveau fondamental et de l'amplitude de libration (demi largeur à mi hauteur) par ajustement gaussien de Eq. 118.

$$\left. \begin{array}{l} \Delta E = \hbar \cdot \omega \\ E_0 = \frac{\hbar \cdot \omega}{2} \end{array} \right\} \Delta E = 2 \cdot E_0 \quad \text{Eq. 119}$$

Les valeurs de barrière d'énergie et de transitions  $v_{0 \leftarrow 1}$  calculées expérimentalement<sup>79,84</sup> nous permettent de remonter à la valeur de l'énergie du niveau fondamental pour le C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (Eq. 119).

Nous pouvons calculer grâce à l'équation Eq. 118 et un ajustement de sa représentation par une gaussienne, la demi-largeur à mi-hauteur  $\Delta\theta$  de la distribution  $\psi^2$  qui est directement comparable à l'amplitude de la libration  $\Delta\phi$  calculée par le modèle de densité de probabilité de présence utilisé lors des ajustements des courbes expérimentales de diffusion élastique de neutrons.

Ces valeurs d'énergie de barrière et de transition nous amènent à une demi amplitude de libration  $\Delta\theta$  de l'ordre de  $20^\circ$  pour le  $C_2H_6$ . Cette valeur est proche de celle trouvée grâce aux données de diffusion de neutrons ( $21^\circ$ ) ; mais pour savoir si la deutération affecte la libration, des calculs ab-initio et semi empiriques ont été entrepris.

### C.3.b - Influence de la deutération sur la libration : Détermination de la barrière d'énergie et du niveau fondamental par calcul ab initio et semi-empirique.

Des calculs semi empiriques et ab-initio ont été menés sur l'éthane, dans le but de déterminer la hauteur de la barrière et le niveau fondamental d'énergie rotationnelle pour les formes hydrogénée et deutérée de l'éthane.

2 logiciels ont été utilisés : MOPAC avec approximation pour les calculs semi empiriques et GAMESS-UK pour les calculs ab-initio.

Les résultats obtenus mettent nettement en évidence l'inefficacité du calcul semi empirique à reproduire la valeur expérimentale de la barrière d'énergie rotationnelle  $V_0$  ; alors que les calculs ab-initio donnent eux des valeurs d'énergie proches de celles mesurées expérimentalement, de l'ordre de  $12000 \text{ J mole}^{-1}$ .

631G / RHF	$C_2H_6$			$C_2D_6$		
	meV	$cm^{-1}$	$J \text{ mole}^{-1}$	meV	$cm^{-1}$	$J \text{ mole}^{-1}$
$V_0$	125,1	1009,1	12071,2743	125,1	1009,05	12071,2743
$1 \leftarrow 0$	0	0	0	0	0	0
$2 \leftarrow 0$	25,44	205,2	2454,78192	18,33	147,849	1768,71669
$3 \leftarrow 0$	25,44	205,2	2454,78192	18,32	147,769	1767,75176
$4 \leftarrow 0$	49,18	396,68	4745,52574	35,85	289,165	3459,27405
$5 \leftarrow 0$	49,18	396,68	4745,52574	35,85	289,165	3459,27405
DeltaV	24,59	198,34	2372,76287	17,93	144,623	1730,11949
$E_0$	12,295	99,171	1186,381435	8,965	72,3115	865,059745
$\alpha$			5.88732e+20			8,58511E+20
$\theta$ ( $^\circ$ )			23.6			19.5

Tableau 9 : exemple de calcul ab-initio effectué par B. Nicolai

Ces calculs ab-initio nous conduisent respectivement à des amplitudes de libration  $\theta$  de  $23.6^\circ$  pour le  $C_2H_6$  et  $19.5^\circ$  pour le  $C_2D_6$ . Des valeurs qui nous montrent que l'amplitude de libration diminue légèrement avec la deutération. Les valeurs des amplitudes de libration calculées à partir de façon ab-initio sont proches de celles déterminées à partir des données de la littérature pour le  $C_2H_6$  ( $20^\circ$  : Tableau 8) et à partir de nos données de diffusion de neutrons pour le  $C_2D_6$  ( $20.9^\circ$  : Tableau 7).

Nous avons donc montré que l'amplitude de libration calculée grâce au modèle qui nous a permis d'ajuster la fonction de diffusion neutron aux grands transferts de moments est valable.

La structure de notre molécule d'éthane étant validée, nous pouvons maintenant nous intéresser à la contribution intermoléculaire qu'il nous reste, une fois l'intra et la partie polynomiale retirée de la fonction totale.

Je tiens ici à remercier B. Nicolai pour les calculs effectués avec différentes bases pour l'éthane hydrogéné et deutéré.

## C.4 - Structure Intermoléculaire

### C.4.a - Facteur de structure intermoléculaire $S_{inter}(Q)$

Un ajustement de la contribution intramoléculaire aux grands transferts de moments sur les diffractogrammes de diffusion de neutrons expérimentaux nous a permis après soustraction d'obtenir le  $S_{inter}(Q)-1$  (Figure 36) qui oscille autour 0.

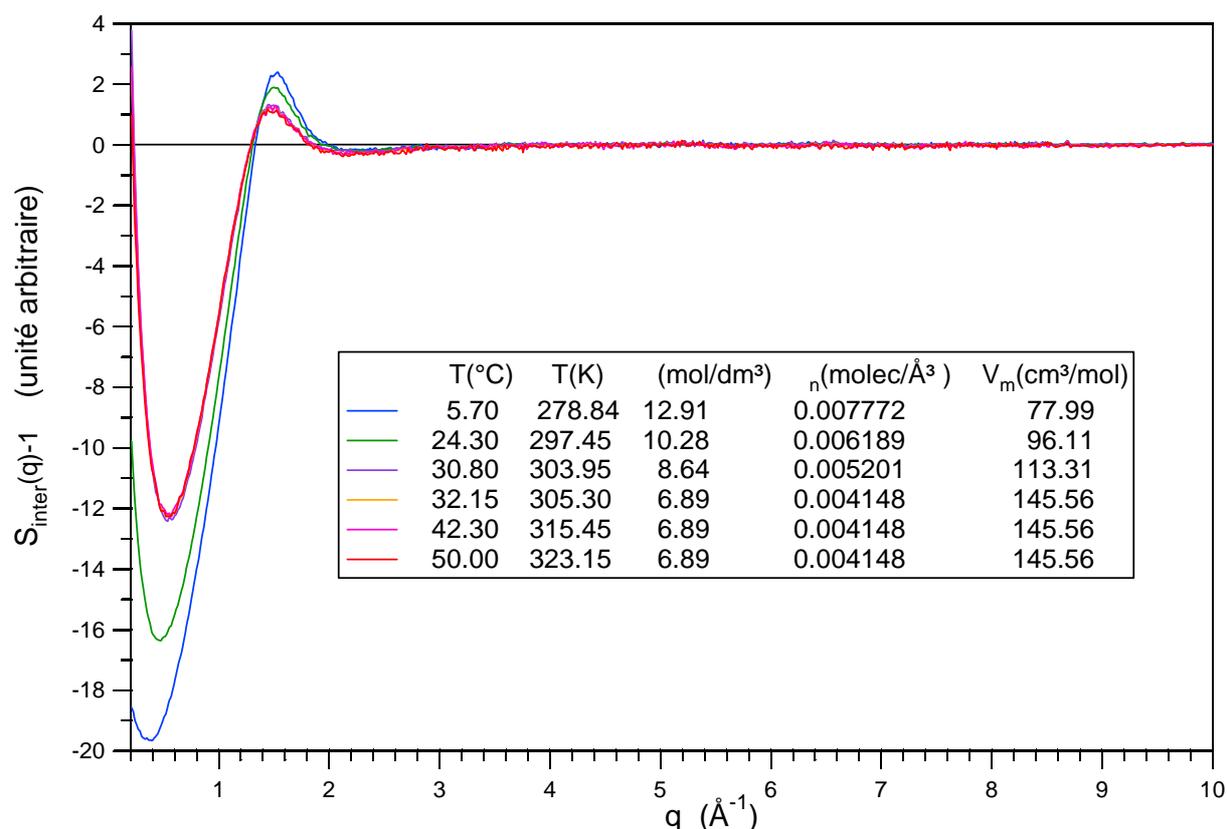


Figure 36 : Présentation des fonctions  $S_{inter}(q)-1$  sur la courbe de coexistence et sur l'isochore critique entre  $q=0$  et  $10 \text{ \AA}^{-1}$

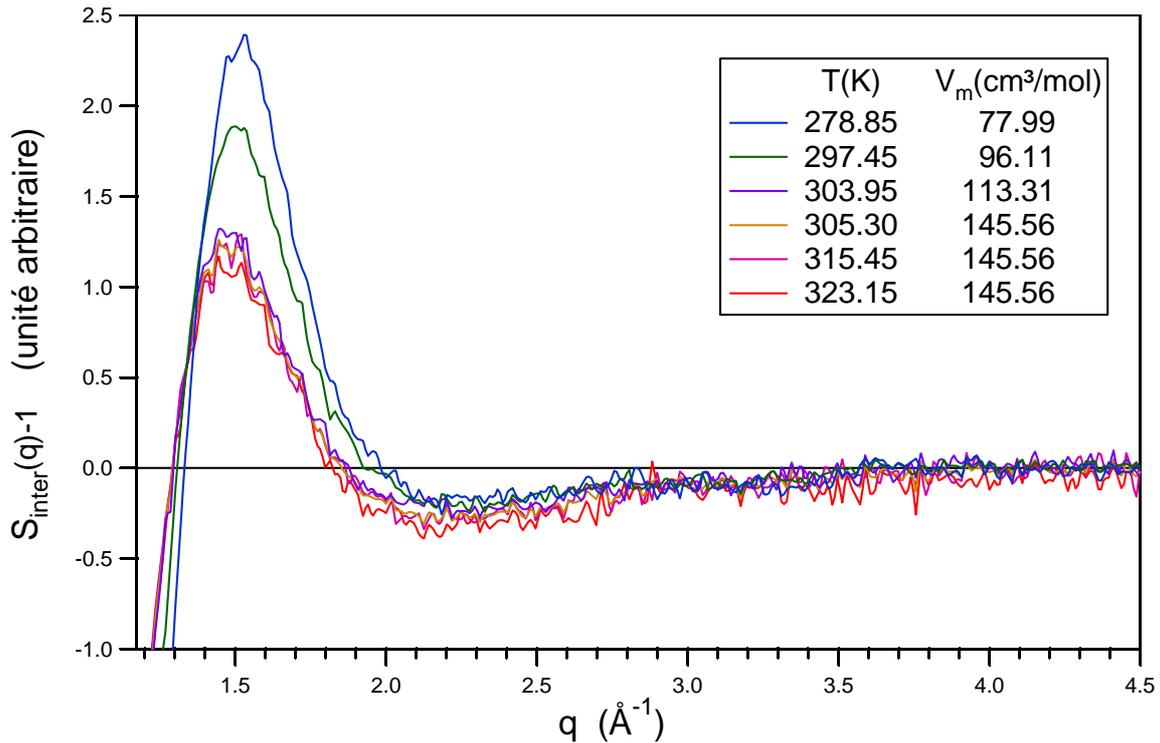


Figure 37 : gros plan sur la zone 1.2 à 4.5 Å<sup>-1</sup>.

Ces facteurs de structures intermoléculaires sont très peu structurés au delà de 4 Å<sup>-1</sup> contrairement aux données de Waldner, H. Bertagnolli & al<sup>90 91 92</sup>, ces chercheurs présentent le facteur de structure intermoléculaire pour l'éthane et pour un mélange éthane/méthane à différents points thermodynamiques de l'isotherme à 370K, où le signal observé est structuré jusqu'à des q supérieurs à 6 Å<sup>-1</sup>. Cette différence peut être expliquée par une méthode d'ajustement moins précise que celle développée ici.

#### C.4.b - Fonction de distribution radiale

La Transformée de Fourier inverse du facteur de structure intermoléculaire S(q) donne la fonction de distribution de paires g(r) dans l'espace direct. L'équation rendant compte du passage de l'espace réciproque à l'espace direct est présentée ci-dessous.

$$S(q)-1 = \frac{4 \pi \rho_0}{q} \int_0^{\infty} r (g(r)-1) \sin(q r) dq \quad \text{Eq. 120}$$

pour le passage de l'espace réel à l'espace réciproque on utilise :

$$g(r)-1 = \frac{1}{2 \pi^2 r \rho_0} \int_0^{\infty} q (S(q)-1) \sin(q r) dq \quad \text{Eq. 121}$$

La fonction de corrélation de paires est définie par l'expression

$$D(r) = 4 \pi r^2 \rho_0 (g(r) - 1)$$

Eq. 122

Une transformation de Fourier appliquée à des données tronquées peut induire l'apparition de pic parasites, il va donc nous falloir prêter une attention toute particulière au traitement des  $S_{\text{inter}}(q)$  pour obtenir des  $g(r)$  de qualité.

Différents tests sur l'un des  $S_{\text{inter}}(q)$  expérimentaux ( $T=278.85\text{K}$ ) ont donc été effectués en extrapolant et en interpolant les données. Ces tests vont ici être présentés :

**Test 1 : extrapolation aux grand q**

Le  $S_{\text{inter}}(q) - 1$  pour  $T=278.85\text{K}$  a été extrapolé à des valeurs de  $q$  de  $17, 34, 51, \dots \text{\AA}^{-1}$ . Les points au-delà de  $q_{\text{max}} = 13.8 \text{\AA}^{-1}$  (borne supérieure de l'ajustement de la structure intramoléculaire) étant affectés de la valeur 0.

Les transformées de Fourier ont été calculées pour voir l'influence de l'extrapolation à de grands transferts de moments. Les  $D(r)/4\pi$  obtenus sont présentés ci dessous, leur amplitude permettant une meilleure visualisation du bruit issu de la transformation de Fourier comparativement à la fonction de distribution de paires  $g(r)$ .

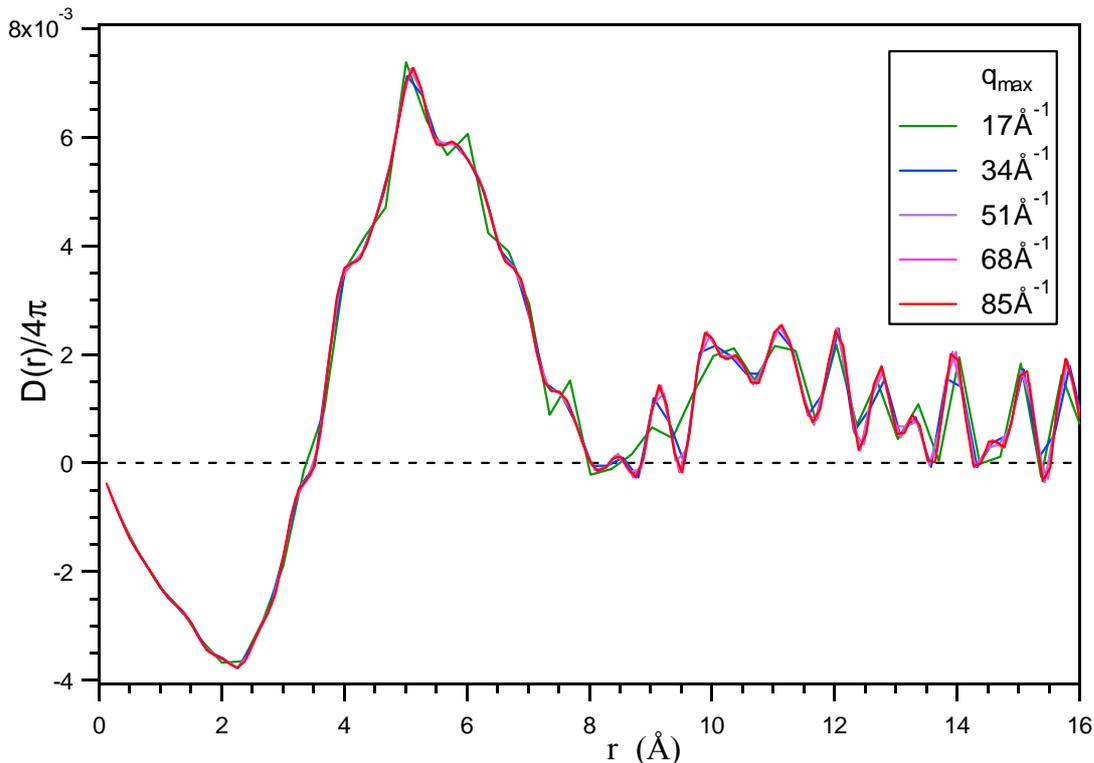


Figure 38 :  $D(r)/4\pi$  calculées par l'intermédiaire de la TF de  $q[S(q) - 1]$  pour différentes interpolations à des  $q_{\text{max}}$  successifs ( $T=278.85\text{K}$  et  $V_m=77.99\text{cm}^3$ ).

La Figure 38 nous montre les  $D(r)/4\pi$  issues des TF de  $q[S(q) - 1]$  pour différentes extrapolations, les RDF restent très bruitées même en étendant les fonction  $S(q) - 1$  à de très

grands  $q$ . L'extrapolation aux grands transferts de moment montre une très légère amélioration de  $D(r)/4\pi$ . Nous allons maintenant mettre à 0 une partie de la courbe expérimental  $S(q)-1$  entre un  $q_{\min}$  et  $q_{\max} = 17\text{\AA}^{-1}$ .

Notons que la représentation  $D(r)/4\pi$  permet d'obtenir la densité macroscopique par le calcul de la pente à l'origine (Cf. Eq. 122).

En considérant qu'au-delà d'une certaine valeur de transfert de moment, la partie intermoléculaire ne contribue plus, et sachant que la contribution de la molécule a été soustraite sur tout le domaine de  $q$  avec un ajustement effectué entre  $3.85\text{\AA}^{-1}$  et  $13.85\text{\AA}^{-1}$ , nous allons avant d'effectuer la TF, mettre à 0 tous les points du  $S_{\text{inter}}(q)-1$  où la partie intermoléculaire ne contribue pas. Cette opération est effectuée pour des  $q_{\min}$  successifs allant de  $3.86\text{\AA}^{-1}$  à  $11.36\text{\AA}^{-1}$ .

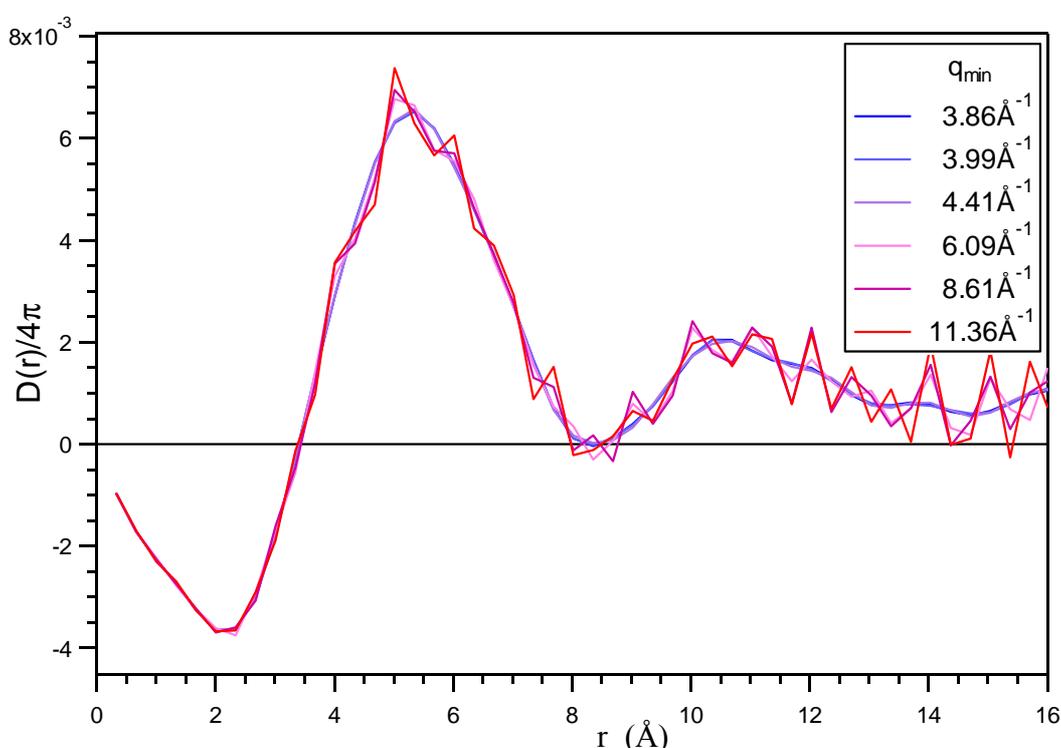


Figure 39 :  $D(r)/4\pi$  pour  $T=278.85\text{K}$ , en utilisant  $S_{\text{inter}}(q)-1=0$  entre  $q_{\min}$  et  $17\text{\AA}^{-1}$  avant d'effectuer la TF.

Nous remarquerons ici que pour les  $q_{\min}$  inférieurs à  $4.41\text{\AA}^{-1}$ , les  $D(r)/4\pi$  ne sont plus bruités.

Au vue des résultats issus de la Figure 38 et de la Figure 39 nous appliquerons à tous nos  $S_{\text{inter}}(q)$ ; une extrapolation à  $q_{\max} = 51\text{\AA}^{-1}$  avec  $S_{\text{inter}}(q)-1=0$  entre  $4\text{\AA}^{-1}$  et  $51\text{\AA}^{-1}$  avant d'effectuer la transformation de Fourier. Cette procédure nous permettra d'obtenir de bons  $g(r)$  et  $D(r)/4\pi$  à différents points de la courbe de coexistence et de l'isochore critique.

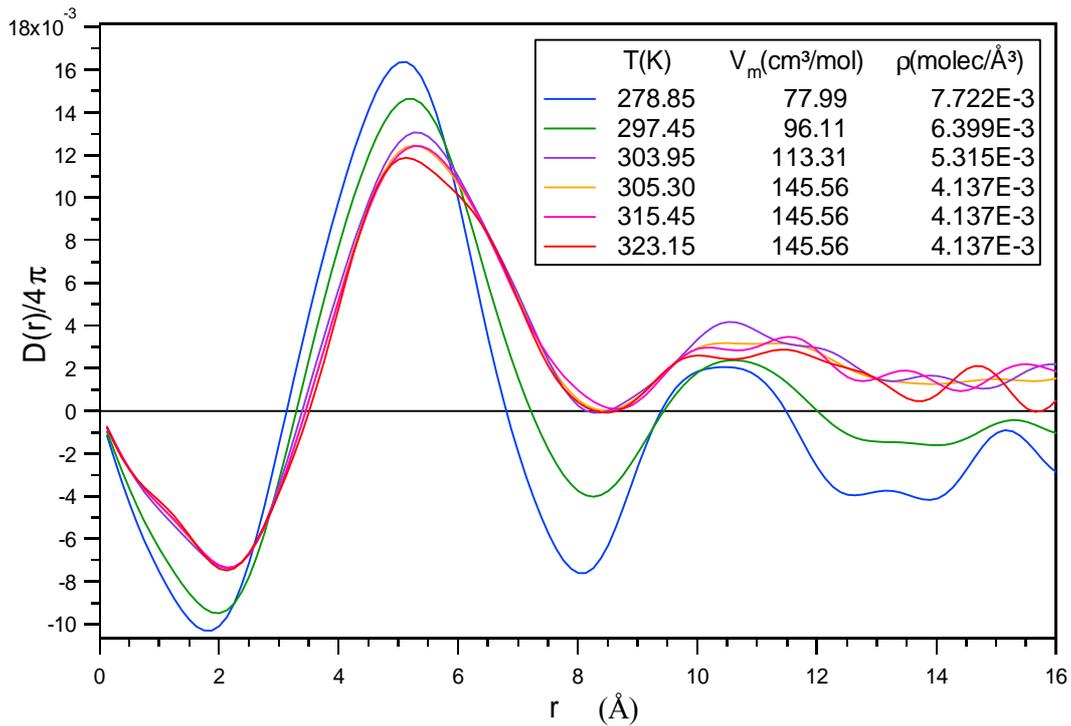


Figure 40 : Fonctions de corrélations de paires issues expérimentales à un facteur d'amplitude  $4\pi$  près.

L'expression de la fonction de corrélation de paires  $D(r)$  donnée par l'équation Eq. 122 permet d'effectuer des vérifications supplémentaires sur les résultats obtenus. En effet, la pente de cette fonction pour les petits  $r$  doit être proportionnelle à la densité macroscopique de l'échantillon.

La pente de  $D(r)/4\pi$  a donc été calculée entre 0 et  $1\text{Å}$ , et les résultats sont présentés dans le Tableau 10. Ceci va nous permettre de valider nos transformées de Fourier en retrouvant à partir de cette pente la densité macroscopique pour chaque expérience.

	T(°C)	molec/Å <sup>3</sup>	Pente de $D(r)/4\pi$ entre 0 et $1\text{Å}^{-1}$	erreur
Liq	278.85	7.772E-3	-7.5999 E-3	0.000225
Liq	297.45	6.189E-3	-6.5037 E-3	0.000174
Liq	303.95	5.201E-3	-4.8956 E-3	0.000175
Crit	305.30	4.148E-3	-4.1779 E-3	0.000213
SCrit	315.45	4.148E-3	-4.1428 E-3	0.000210
SCrit	323.15	4.148E-3	-4.1197 E-3	0.000275
Gaz	297.45	2.065E-3	-4.3179 E-3	0.000221
Gaz	278.85	1.054E-3	-5.2105 E-3	0.000134

Tableau 10 : Densités théoriques<sup>63</sup> et pentes des fonctions  $D(r)/4\pi$ .

Les résultats nous montrent une très bonne adéquation entre les valeurs retrouvées par l'ajustement de la fonction de corrélation de paires et les valeurs de densités données sur la courbe de coexistence coté liquide et sur l'isochore critique par Douslin et Harrison<sup>63</sup>.

Sont également présentés dans le Tableau 10 les valeurs trouvées pour la phase gaz. Malgré une mauvaise statistique sur cette phase du fait de la faible densité, nous remarquons tout de même un bon accord avec les valeurs attendues de la densité (Tableau 5).

Les fonctions de corrélations de paires obtenues pour la partie intermoléculaire sont présentées ci dessous :

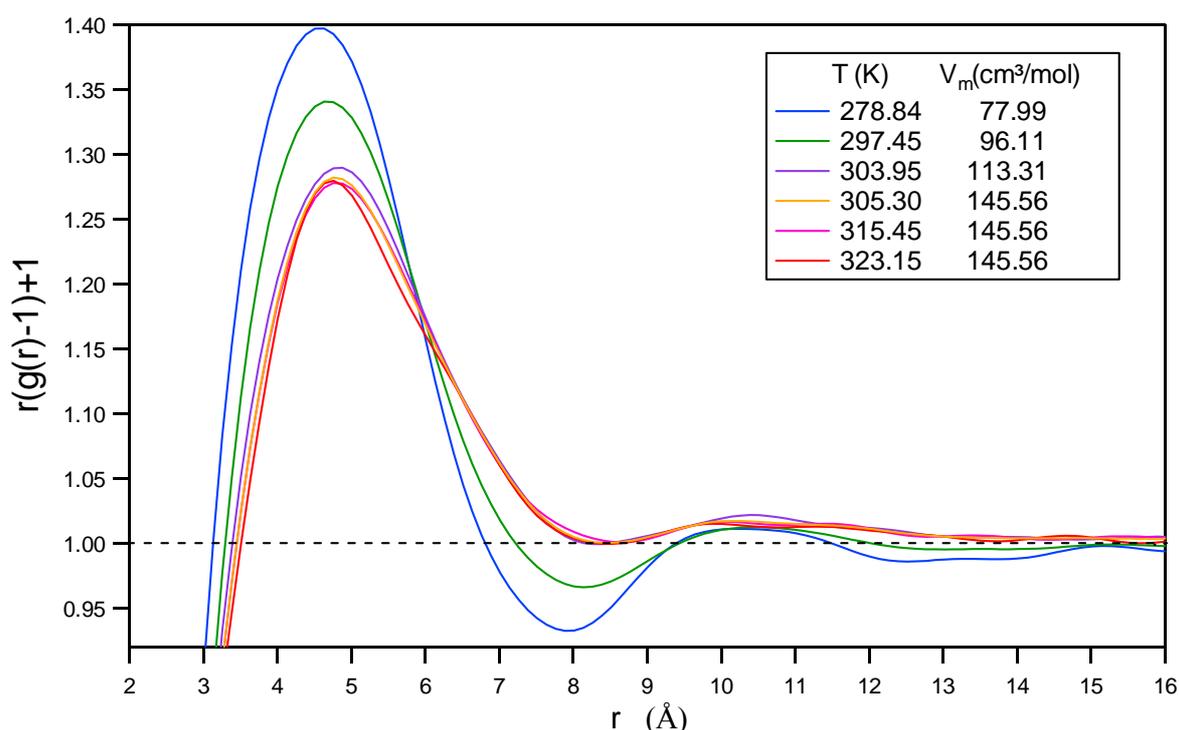


Figure 41 :  $g(r)$  expérimentaux du  $C_2D_6$  à différents points thermodynamiques.

Nous observons ici l'évolution des fonctions de corrélation de paires, sur la courbe de coexistence coté liquide et sur l'isochore critique, la position du premier pic est en accord avec les courbes présentées par Bertagnoli & al à différentes densités de la phase supercritique sur l'isotherme à 370K<sup>76</sup>.

Les Figure 41 et Figure 40 nous montrent un déplacement du pic des premiers voisins, vers les plus grandes distance lorsque l'on augmente le volume molaire (la densité diminue), sur l'isochore critique, nous n'observons pas de déplacement ; cet effet est donc directement lié à la densité et non à la température. Des observations similaires peuvent être faites sur des fluides encore plus simples tel que l'argon dans domaine supercritique sur l'isotherme à 350K<sup>93</sup>.

Cette partie nous a donc montré la nécessité d'un traitement minutieux des données expérimentales dans le but d'obtenir des facteurs de structure intermoléculaire propres. Ce traitement a mis en lumière la nécessité de prendre en compte les vibrations angulaires et les mouvements de librations lors de l'établissement de la forme analytique du facteur de forme moléculaire, la procédure décrite avec précision dans le paragraphe CHAPITRE III C - est également applicable à d'autres types de molécules. Une méthode de détermination des bornes d'ajustement du facteur de forme moléculaire sur le diffractogramme expérimental de diffusion de neutrons aux grands transferts de moments a également été présentée (CHAPITRE III C.2.b - ), et nous a permis de déterminer avec précision la limite inférieure de l'ajustement à partir de laquelle la structure intermoléculaire ne contribue plus (cf. Figure 12) ainsi que la borne supérieure où un ombrage de la cellule par le porte échantillon était observé. Le traitement numérique utilisé pour les transformées de Fourier a également été détaillé et a permis d'obtenir des fonctions de distributions de paires intermoléculaires précises pour différents points thermodynamiques de la courbe de coexistence et sur l'isochore critique, qui pourront servir de base à la modélisation d'un potentiel utilisable en simulation de dynamique moléculaire.

## CHAPITRE IV

### Dynamique

<b>A - Spectroscopie Raman</b>	<b>84</b>
A.1 - Technique expérimentale	84
A.2 - Spectres Raman en hautes fréquences	85
<b>B - Spin écho de neutrons</b>	<b>88</b>
B.1 - Technique expérimentale de spin écho	89
B.2 - Etude de la dynamique du C <sub>2</sub> D <sub>6</sub> et du CO <sub>2</sub> à l'approche du point critique par spin écho de neutron : transition entre régime critique et hydrodynamique	93
B.2.a - Que mesure-t-on en spin écho ? Quelques grandeurs sont accessibles ?	93
B.2.b - Rappel théorique	96
B.2.c - Simulations préalables à la conduite des expériences	97
B.2.c.i Modèle de Kawazaki	97
B.2.c.ii Détermination des fenêtres de mesures à utiliser	99
B.2.d - Mesure expérimentale de spin écho	101
B.2.d.i Choix des $\xi$ et mesure des températures à étudier	101
B.2.d.ii Mise en place de l'échantillon	103
B.2.d.iii Étalonnage de la base de temps.	103
B.2.d.iv Résolution en q	104
B.2.d.v Reproductibilité en $\lambda$ pour un q donné	107
B.2.e - Traitement des données	108
B.2.f - Ajustement	110
B.2.g - Résultats	112

## A - Spectroscopie Raman

### A.1 - Technique expérimentale

La décomposition du signal Raman est assurée par un triple monochromateur "Coderg T800" permettant un balayage en nombre d'onde par la rotation simultanée de trois réseaux montés sur le même axe. Le spectromètre est couplé à un micro ordinateur permettant d'automatiser l'acquisition et ainsi d'accumuler les spectres dont le rapport signal sur bruit s'améliore d'un facteur  $\sqrt{n}$  avec  $n$  le nombre d'accumulations.

Grâce à un grand parcours optique pour le faisceau collecté, l'appareil permet d'utiliser au maximum la sélectivité en nombre d'onde des réseaux et d'obtenir une très bonne résolution, l'inconvénient majeur étant un temps d'acquisition très long du fait de vitesses de balayages relativement lentes, nous avons utilisé des vitesses de  $32\text{cm}^{-1}\text{mn}^{-1}$  pour l'acquisition des spectres en basses fréquences dans une gamme de longueurs d'ondes allant de 10 à  $400\text{cm}^{-1}$  (soit 9mn pour un balayage) ; les spectres en basses fréquences ont eux été réalisés à une vitesse de  $64\text{cm}^{-1}\text{mn}^{-1}$  entre  $700$  et  $2500\text{cm}^{-1}$  (soit 28 minutes pour un balayage). Pour chaque spectre, nous avons accumulé une dizaine de balayages.

Une attention toute particulière a été portée à la valeur de l'intensité excitatrice. En effet, des phénomènes de fluctuations très importantes de la lumière transmise et projetée sur une surface plane au dos du spectromètre lors de l'approche du point critique ont été observés. Ceci nous a conduit à utiliser une puissance laser limitée : entre 100 et 200mW. Cette faible puissance influant de façon non négligeable sur le rapport signal sur bruit, il a été nécessaire d'optimiser les paramètres réglables influençant la qualité des spectres.

Les paramètres à prendre en compte sont le nombre de balayages limité par le temps de froid de notre cryostat (temps maximum pendant lequel il reste de l'azote liquide dans le cryostat), l'ouverture des fentes du monochromateur, l'ouverture du diaphragme de l'objectif de transfert, la vitesse de balayage. Ceux ci ont donc été réglés au mieux, l'alignement des optiques et de l'échantillon ayant été vérifié à chaque mesure.

La longueur d'onde doit être choisie de telle manière qu'il y ait le moins de fluorescence possible, ce qui rendrait inexploitable tout ou une partie du spectre. Celle utilisée sera la  $514.5\text{nm}$  optimale pour le détecteur et ne donnant aucune fluorescence pour nos échantillons.

La géométrie employée pour la collecte de la lumière diffusée est une géométrie à  $90^\circ$ .

La régulation de température a été assurée par un cryostat Oxford DN1704 équipé de 4 fenêtres en saphir.

La température a été contrôlée à l'aide d'une régulation PID Oxford ITC4 donnant une stabilité de l'ordre du dixième de degré et utilisant une sonde de platine ( $100\ \Omega$ ) intégrée au cryostat.

La mesures de température au niveau de l'échantillon est assurée par une sonde de platine ( $100\ \Omega$ ) directement en contact avec celui ci.

Le premier problème rencontré a été l'adaptation de l'expérience au fait que nous voulions réguler la température à l'aide d'un cryostat, chose qui n'était à l'origine pas prévu sur le spectromètre Raman utilisé. Bien que la taille du cryostat utilisé soit des plus raisonnable (420mm de haut x 80mm de large à la base), l'encombrement au niveau de l'échantillon rendait impossible la focalisation de l'objectif de transfert (focale : 50mm) sur l'échantillon.

Un second objectif de transfert de focale ajustable permettant une bonne collecte de la lumière diffusée et la formation de l'image du faisceau focalisé (collimaté) au centre de l'échantillon a donc été mis au point par L. Boussekey<sup>94</sup>.

La taille réduite des fenêtres du cryostat et la place restreinte au niveau de la chambre de celui ci ne nous ont pas permis de viser la phase supérieure de nos échantillons. Les expériences menées ne nous permettront donc de suivre l'évolution du spectre que sur la branche liquide de la courbe de coexistence et sur l'isochore critique (dès lors que  $T > T_c$ ).

## A.2 - Spectres Raman en hautes fréquences

Un spectre Raman en hautes fréquences est donné sur la Figure 42. Les deux bandes observées vers  $1388\text{cm}^{-1}$ , et  $1285\text{cm}^{-1}$  sont attribuées principalement à une résonance de Fermi entre la transition fondamentale à  $1354\text{cm}^{-1}$  et l'harmonique du mode de déformation à  $667\text{cm}^{-1}$ <sup>95</sup>.

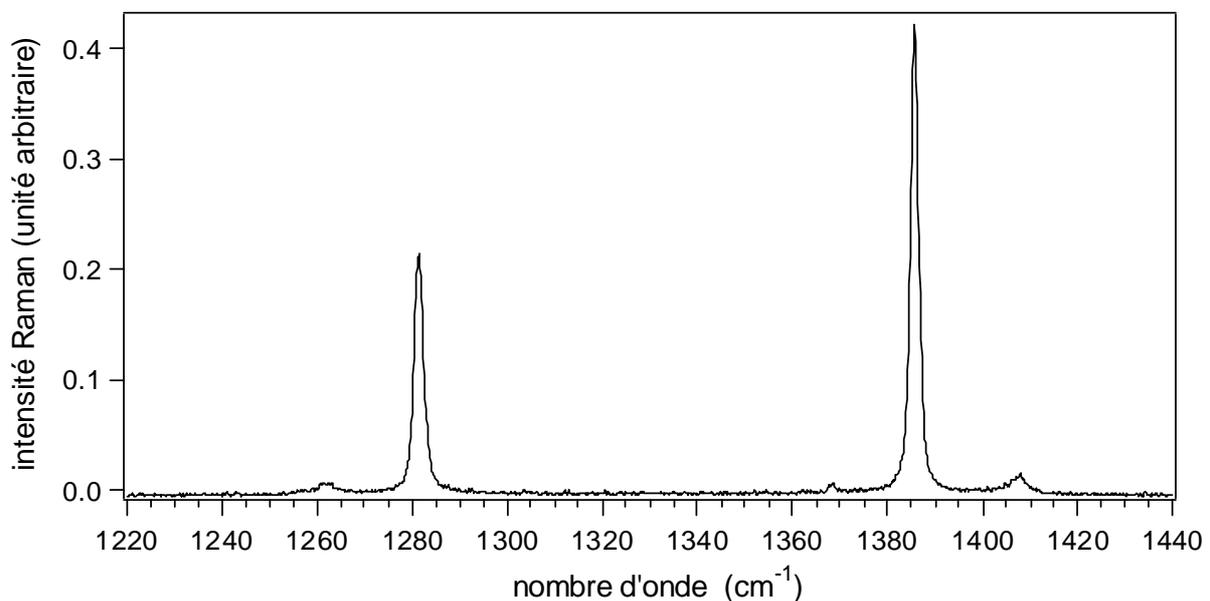


Figure 42 : Spectre Raman en hautes fréquences pour le  $\text{CO}_2$

Les modes de vibration intramoléculaire sont sensibles aux changements qui s'opèrent au niveau de l'ordre local (Ce qui n'exclue pas les changements de l'ordre à longues distances). Le déplacement de ces fréquences donnera donc des informations sur la nature des interactions intermoléculaires. La variation de la largeur à mi-hauteur de ces modes de vibration donnera quant à elle des informations sur la distribution d'environnement autour de ces modes (Figure 43 et Figure 44).

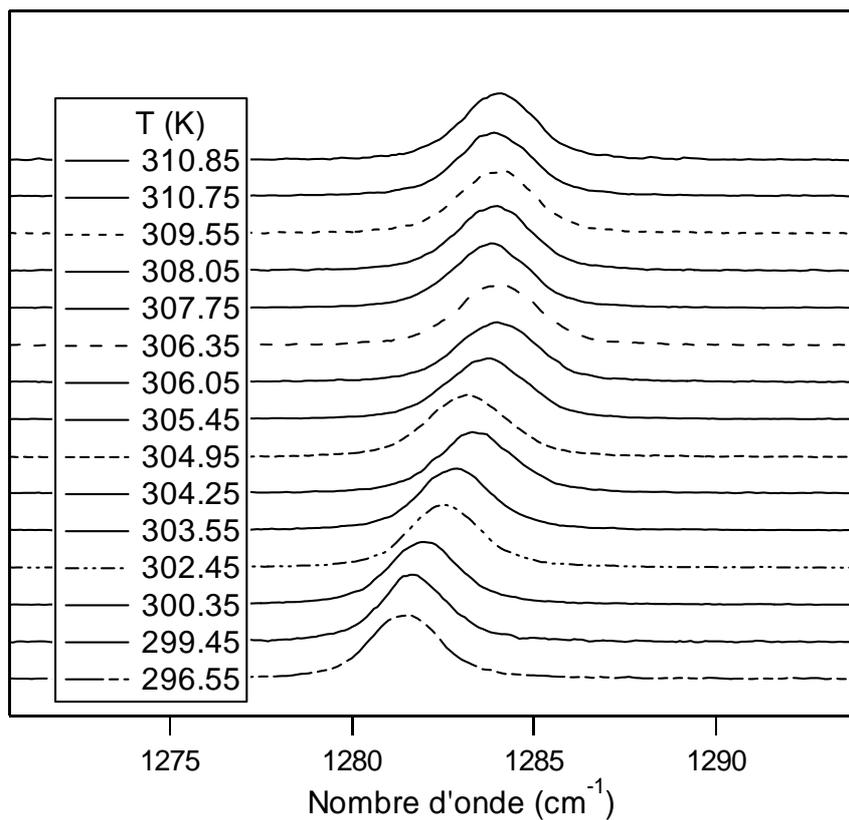


Figure 43 : Evolution de la bande à  $1285\text{cm}^{-1}$  à différentes températures.

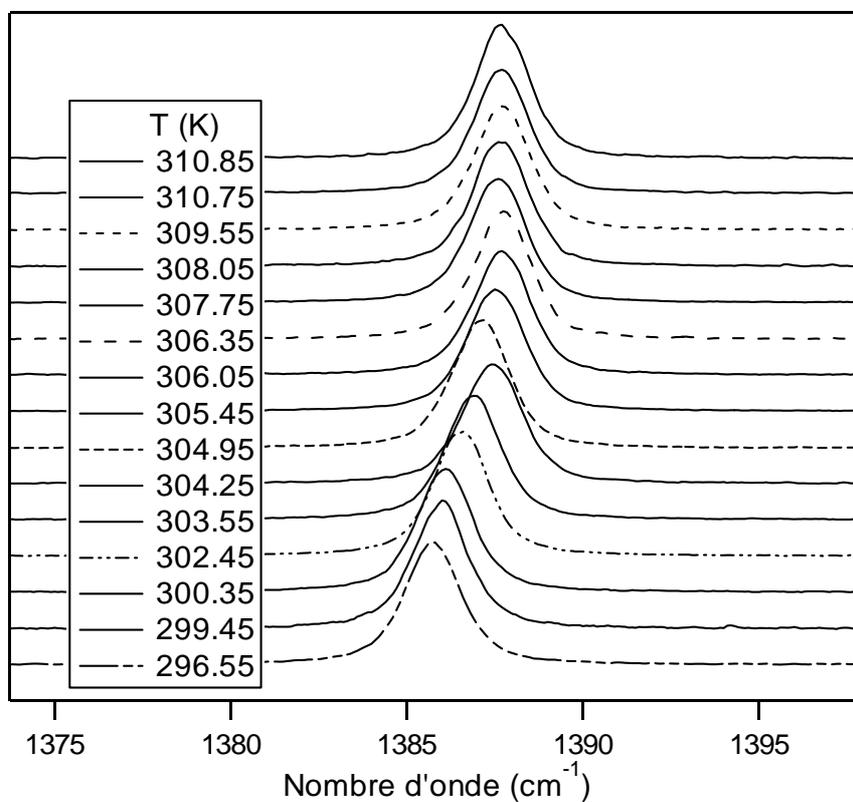


Figure 44 : Evolution de la bande à  $1388$  à différentes températures.

Une procédure d'ajustement a donc été utilisée pour suivre l'évolution de la position et de largeur à mi hauteur des deux bandes  $2\bar{\nu}_2^s$  et  $2\bar{\nu}_2^c$ . Les résultats de cette procédure montrent que les positions de ces modes évoluent de la même manière : ces deux bandes se déplacent vers les hautes fréquences le long de la courbe de coexistence et leur positions restent pratiquement constantes le long de l'isochore critique (Figure 45 et Figure 46).

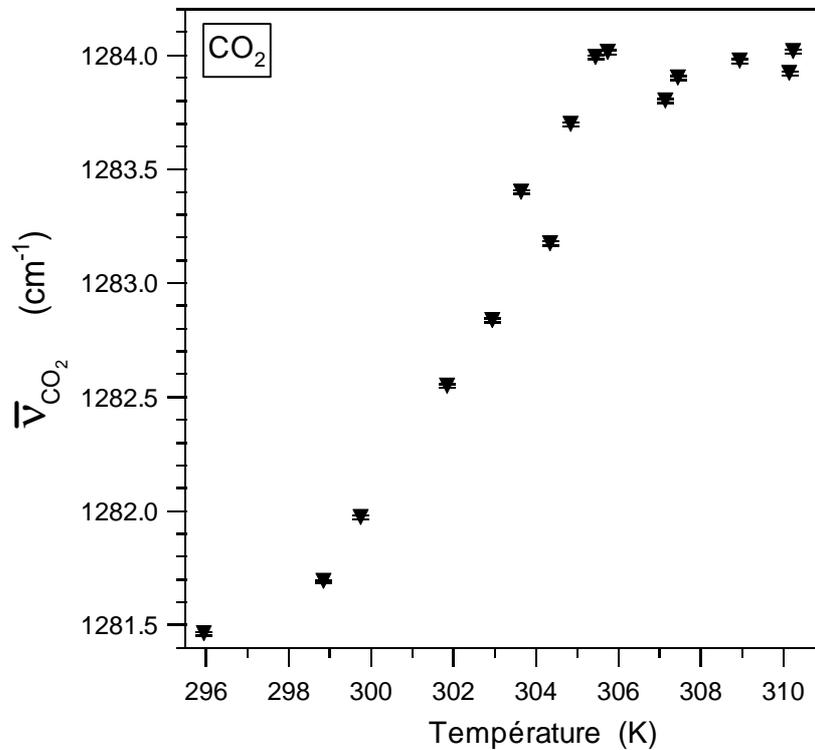


Figure 45 : Position de la bande à  $1285\text{cm}^{-1}$  en fonction de la température.

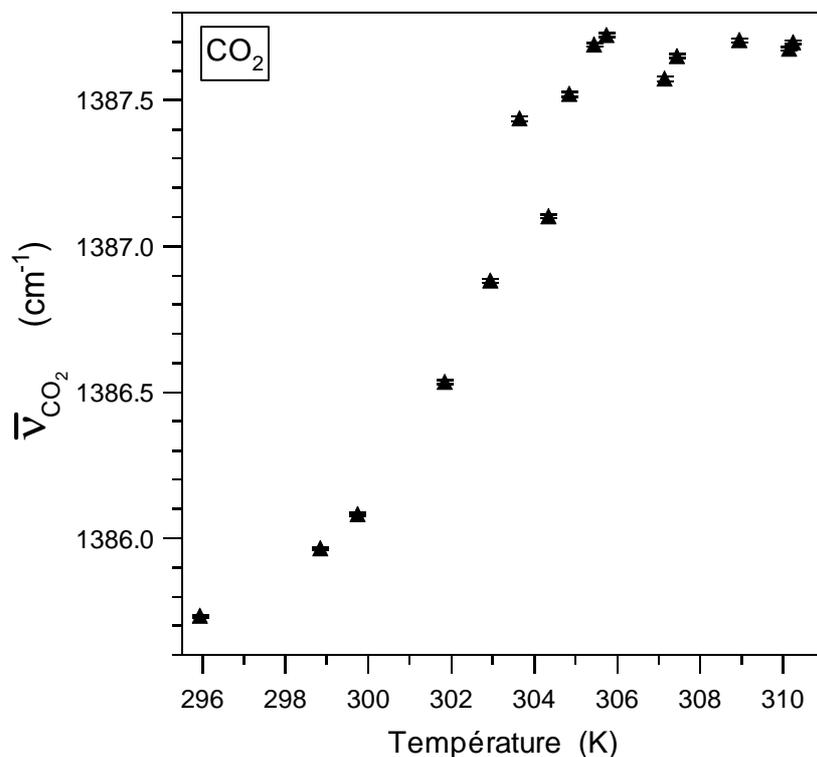


Figure 46 : Position de la bande  $1388\text{cm}^{-1}$  en fonction de la température.

En ce qui concerne les largeurs de ces deux bandes, elles suivent une évolution qui présente une forme en cloche et dont le maximum se trouve autour du point critique (Figure 47). Nous pouvons constater deux points symétriques autour d'une température proche de la température critique. Du fait que le changement de la largeur dépend principalement de l'environnement direct, ce résultat implique que l'écart entre la densité locale et la densité macroscopique est sensiblement le même pour ces deux points thermodynamiques. La variation de la largeur de la bande est ainsi directement reliée à la structure mésoscopique du système (fluctuations de densité à l'approche du point critique et corrélation spatiale de ces fluctuations).

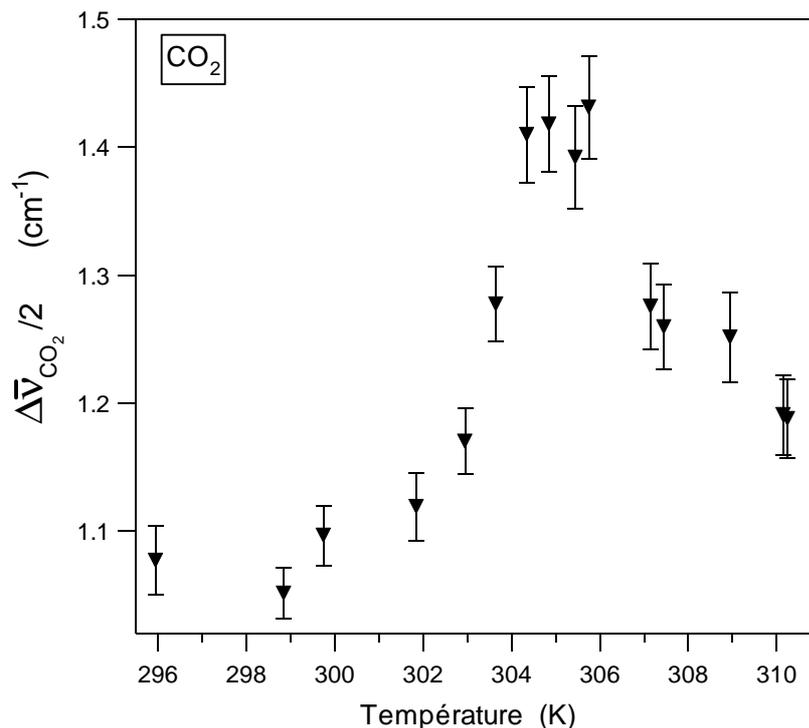


Figure 47 : Demie largeur à mi-hauteur de la bande à  $1285\text{cm}^{-1}$  en fonction de la température

## B - Spin écho de neutrons

Une fois la structure des fluctuations de densités étudiées par diffusion de neutrons petits angles et les longueurs de corrélations de ces fluctuations déterminées pour plusieurs points thermodynamiques, une étude en dynamique a été entreprise en spin écho de neutrons aux mêmes points thermodynamiques que pour l'étude de structure.

Seront donc ici présentés la partie expérimentale du spin écho de neutrons, les résultats concernant les deux systèmes étudiés et pour terminer les résultats mis sous forme de fonction universelle dynamique seront comparés à des fonctions modèles proposées pour décrire les régimes hydrodynamique, critique et intermédiaire.

Notons que nous rappellerons ici les résultats déjà obtenus par l'équipe sur le  $\text{CO}_2$  et nous présenterons les premiers résultats de spin écho de neutrons sur le  $\text{C}_2\text{D}_6$ .

## B.1 - Technique expérimentale de spin écho

La technique d'écho de spin de neutron nous permet la mesure précise du changement de vitesse des neutrons après avoir frappé un échantillon. En d'autres termes, l'analyse de faibles échanges d'énergies entre les neutrons et l'échantillon.

La technique d'écho de spin a été introduite par Feri Mezei en 1972 alors qu'il travaillait au réacteur expérimental de Budapest. IN11 a été l'instrument pionnier dans ce domaine, il a été mis en place à l'ILL en 1979.

Nous présenterons tout d'abord cet appareil (Figure 48) et l'influence de ses différents composant sur l'orientation du spin des neutrons, sur laquelle s'appuie la mesure d'écho de spin.

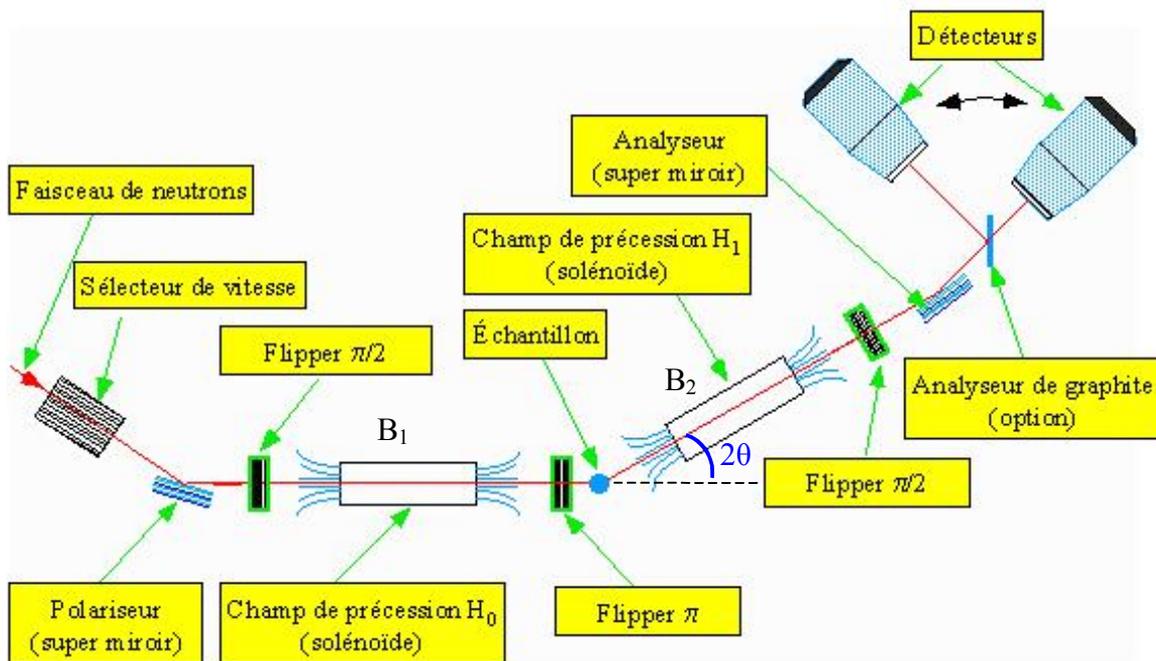


Figure 48 : Instrument IN11 de l'ILL<sup>96</sup>

La chose essentielle à retenir pour le Spin écho est que lorsqu'un moment magnétique est placé dans un champ magnétique, il en résulte un couple. Donc, si on applique au spin du neutron un champ magnétique qui lui est perpendiculaire, il va tourner autour de la direction de ce champ comme schématisé ici, c'est ce principe qui régit le fonctionnement de cette expérience et dont les détails vont être présentés, pour comprendre comment la précession de Larmor va pouvoir servir de "chronomètre".

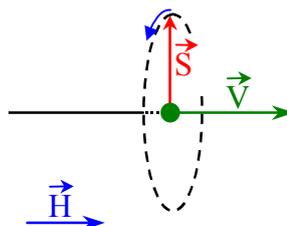


Figure 49 : schématisation de la précession du spin d'un neutron ayant une vitesse  $\vec{v}$ , polarisé verticalement, placé dans un champ magnétique  $\vec{H}$

Le faisceau initial est polychromatique, composé de neutrons ayant diverses longueurs d'ondes ❶.

Il est tout d'abord monochromatisé (avec une certaine largeur de distribution de vitesse  $\Delta v \approx 10\%$ ) grâce à un sélecteur de vitesse mécanique ❷ : Cylindre comportant des rainures hélicoïdales, en fonction de la vitesse de rotation du cylindre, seuls les neutrons ayant une vitesse adaptée passeront dans les rainures les autres rencontreront les parois et seront absorbés.

Une fois la vitesse des neutrons sélectionnée ❷, les spins des neutrons sont orientés à l'aide d'un super miroir polariseur ❸, de telle façon que les spins soient parallèles à la direction du faisceau (axe x) ❹.

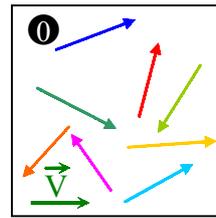
Les neutrons polarisés, dont les spins sont parallèles au faisceau ❹ sont basculés de  $\pi/2$  autour de l'axe y à l'aide d'un Flipper  $\pi/2$  ❺ (en fait les spins tournent de  $180^\circ$  autour d'un champ  $\vec{H}$  perpendiculaire à l'axe x orienté à  $45^\circ$  dans le plan du flipper). (Figure 49).

De plus le nombre de tours  $n_t$  effectué par les spins des neutrons autour de l'axe de rotation s'exprime de la façon suivante :

$$n_t = \frac{1}{135.65} H d \lambda$$

Où H (Gauss) est la valeur du champ magnétique, d (cm) l'épaisseur du "flipper" et  $\lambda$  (Å) la longueur d'onde des neutrons.

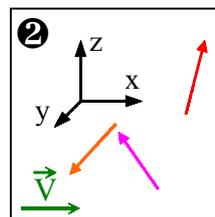
Après le flipper  $\pi/2$ , les spins sont perpendiculaires au sens de déplacement des neutrons ❻.



**Faisceau polychromatique non polarisé**

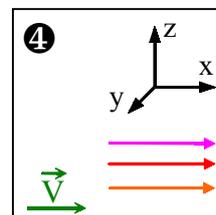


**Sélecteur de vitesse mécanique<sup>97</sup>**

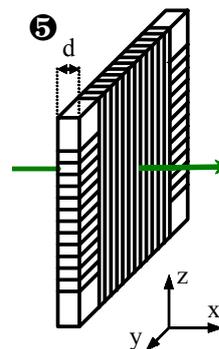


**Faisceau monochromatique non polarisé**

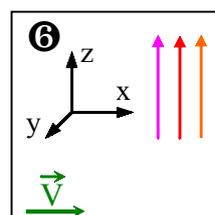
**❸ super miroir polariseur : Fe-Co sur silicium pur.**



**Faisceau monochromatique polarisé**



**Flipper  $\pi/2$**



**Polarisation (spins) perpendiculaire au faisceau**

Juste après le flipper  $\pi/2$  et juste avant l'entrée dans la bobine  $B_1$ , nous allons adopter une schématisation plus adaptée pour la représentation du mouvement de rotation des spins des neutrons autour de la direction du champ magnétique  $\textcircled{6} \rightarrow \textcircled{6}'$ .

Les neutrons entrent maintenant dans la première bobine  $B_1$   $\textcircled{7}$  où ils vont effectuer un nombre de révolutions (précession de Larmor) autour de l'axe du champ proportionnel à leur temps de séjour dans  $\vec{H}_1$ .

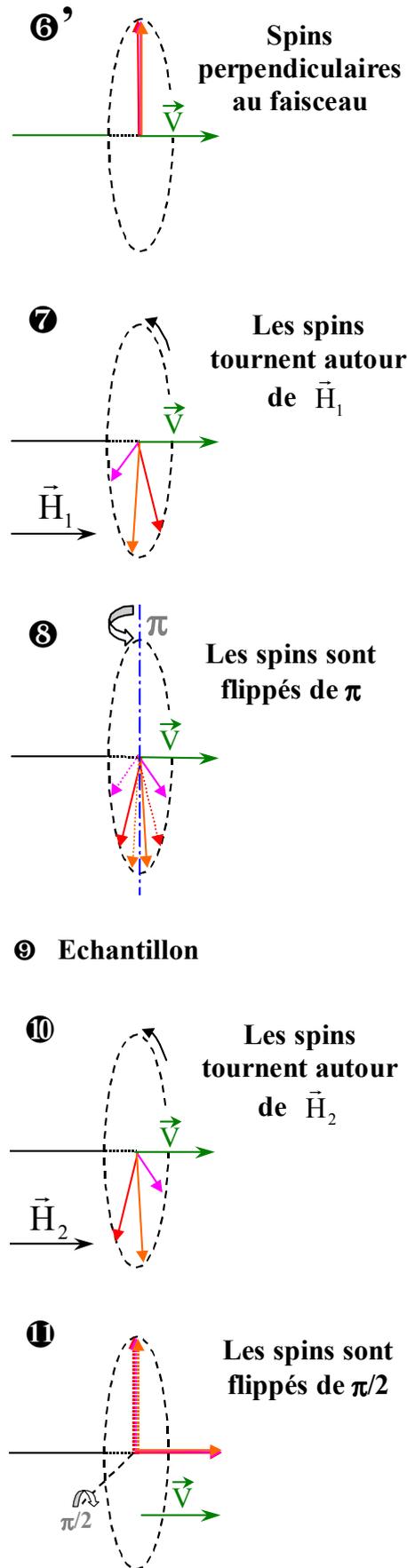
L'angle décrit par le spin autour du champ dans une bobine de longueur  $l$  et pour un neutron de vitesse  $v$  s'écrit<sup>98</sup> :

$$\phi = 2\pi\gamma_L \frac{\int H dl}{v} \quad \text{Eq. 123}$$

avec  $\gamma_L$  la constante de Larmor

Les neutrons sont ensuite flippés de  $\pi$  autour de leur direction de déplacement  $\textcircled{8}$  avant de passer dans l'échantillon  $\textcircled{9}$ , suivi par un passage dans la bobine  $B_2$   $\textcircled{10}$ . La polarisation à la sortie de  $B_2$ , et après le dernier flipper  $\pi/2$  va nous renseigner sur la différence du nombre de révolutions effectués par les spins entre les bobines  $B_1$  et  $B_2$ , ce qui nous donnera accès à la différence de vitesses des neutrons diffusés (à un angle donné) après qu'ils aient frappés l'échantillon ; notons que certains effectueront plus de révolutions que d'autres dans les bobines (les neutrons n'ont pas tous exactement la même vitesse).

Le schéma  $\textcircled{11}$  nous montre le cas où l'échantillon produit une diffusion totalement élastique, donc sans changement de vitesse des neutrons, le nombre de tours effectués par le spin dans  $B_1$  et  $B_2$  étant identiques (pas de déphasage), ils seront orientés de la même façon à la sortie de  $B_2$  (ceci nous sert à étalonner l'instrument lors d'une expérience).



L'angle total de précession des spins après avoir traversés les deux bobines est alors :

$$\phi = 2\pi\gamma_L \left( \frac{\int H_1 dl_1}{v_1} - \frac{\int H_2 dl_2}{v_2} \right) = \phi_1 - \phi_2 \quad \text{Eq. 124}$$

$v_1$  et  $v_2$  étant la vitesse des neutrons avant et après diffusion par l'échantillon.

$\phi_1$  et  $\phi_2$  les angles de polarisation des neutrons à l'entrée de  $B_1$  et à la sortie de  $B_2$ .

$H_1$  et  $H_2$  les valeurs des champs magnétiques dans  $B_1$  et  $B_2$ .

Cette expression nous montre bien que pour une diffusion totalement élastiques ( $v_1=v_2$ ), la vitesse des neutrons ne change pas, donc  $\phi = 0$  ce qui est représenté dans les schémas **6'** et **11** qui nous montrent des polarisations identiques.

L'angle  $\phi$  est donc directement relié au changement de vitesse des neutrons, donc au transfert d'énergie qu'ils ont subis lors de la diffusion par l'échantillon et par là même au changement de la polarisation (avant  $B_1$  et après  $B_2$ ) qui sera mesuré par le détecteur.

Le détecteur permet de mesurer la polarisation moyenne  $\langle P \rangle$  après  $B_2$ , qui est directement reliée à la fonction de diffusion intermédiaire  $S(q, t)$ .

En effet la polarisation pour un neutron est donnée par<sup>99</sup> :

$$P_x = \langle \cos(\phi_2 - \phi_1) \rangle \quad \text{Eq. 125}$$

La polarisation totale mesurée est alors la polarisation moyenne de tous les neutrons diffusés à un  $q$  donné :

$$\langle P \rangle = \frac{\int S(q, \omega) \cos(\omega t) d\omega}{\int S(q, \omega) d\omega} \quad \text{Eq. 126}$$

On reconnaît au numérateur de cette fonction l'expression de la TF de  $S(Q, \omega)$  et au dénominateur le facteur de structure statique.

$$\langle P \rangle = \frac{S(q, t)}{S(q)} \quad \text{Eq. 127}$$

Nous ne mesurons donc pas en spin écho la fonction résolue en énergie  $S(q, \omega)$  mais nous accédons directement à la mesure de la fonction intermédiaire de diffusion  $S(q, t)$ . Pour un  $q$  donné. Les mesures seront effectuées pour différents temps  $t$ , ceux ci étant reliés à la valeur du champ  $H$  par l'expression Eq. 128 on pourra alors faire des mesures en fonction de  $t$  à un  $q$  donné en jouant sur le valeur du champs dans les bobines.

$$t = \hbar \gamma_L \frac{1H}{m v^3} \quad \text{Eq. 128}$$

Classiquement nous représentons  $S(q, t)/S(q, t = 0)$  qui nous donnera alors la valeur unité pour  $t = 0$

## B.2 - Etude de la dynamique du $C_2D_6$ et du $CO_2$ à l'approche du point critique par spin écho de neutron : transition entre régime critique et hydrodynamique

L'objectif de l'expérience de spin écho de neutrons entreprise dans le cadre de cette thèse est d'effectuer une mesure expérimentale de la fonction universelle dynamique dans la zone de transition entre les régimes critique et hydrodynamique pour le  $C_2D_6$ <sup>100</sup>.

Nous aborderons l'expérience de spin écho d'un point de vue expérimental, avec la description du travail préparatoire, des recalibrages en  $q$  du multi-détecteur et pour terminer le traitement des données et les résultats préliminaires.

### B.2.a - Que mesure-t-on en spin écho ? Quelques grandeurs sont accessibles ?

La quantité observée en spin écho est la fonction intermédiaire  $F_{qt}(q, t)$  que nous avons déjà rencontrée (Cf. partie CHAPITRE II A.2.f -). Il est d'usage en spin écho de neutron de la nommer  $S(q, t)$ , nous adopterons donc ici ce formalisme, mais, la variable temporelle sera désormais notée  $\tau$  plutôt que  $t$ , pour éviter toute confusion avec la température réduite qui sera elle notée  $t$ .

L'expression de ce facteur de structure dynamique a déjà été présentée (Cf. Eq. 64) et il peut être mis sous la forme :

$$S(q, \omega) = \frac{1}{2\pi} S(q) \left[ \frac{C_p - C_v}{C_p} \frac{2\Gamma_R}{\omega^2 + \Gamma_R^2} + \frac{C_v}{C_p} \left( \frac{\Gamma_B}{(\omega - \omega_B)^2 + \Gamma_B^2} + \frac{\Gamma_B}{(\omega + \omega_B)^2 + \Gamma_B^2} \right) \right] \quad \text{Eq. 129}$$

$C_p$  et  $C_v$  étant respectivement les capacités calorifiques à pression et volume constant.

Cette dernière écriture fait ressortir les paramètres qui nous intéresseront lors du traitement des données, à savoir : les demi largeurs des bandes Rayleigh et Brillouin respectivement notées  $\Gamma_R$  et  $\Gamma_B$  ainsi que la position du Brillouin notée  $\omega_B$ .

L'expression de  $S(q, \tau)$  mesurée, dont la forme analytique découle de l'expression précédente est :

$$S(q, \tau) = I_R * \exp\left(\frac{-\tau}{\tau_R}\right) + I_B * \cos(\tau \cdot \omega_B) * \exp\left(\frac{-\tau}{\tau_B}\right) \quad \text{Eq. 130}$$

On distingue deux contributions qui s'additionnent dans cette écriture :

- une composante diffusive Rayleigh où  $I_R$  est le facteur d'amplitude et  $\tau_R$  est le temps caractéristique relié à la largeur de la raie Rayleigh (Eq. 129).
- une composante propagative Brillouin où  $I_B$  est un facteur d'amplitude,  $\tau_B$  est l'amortissement Brillouin relié à la largeur de la raie Brillouin  $1/\tau_B$  et  $\omega_B = v_s q$  avec  $v_s$  la vitesse du son.

Nous allons représenter différents  $S(q, \omega)$  et les TF  $S(q, \tau)$  qui y sont associées pour visualiser l'effet de chacun paramètres sur les courbes que nous obtiendrons expérimentalement par la suite. Les satellites Brillouin donneront sur le profil  $S(q, \tau)$  mesuré des oscillations dont il faudra tenir compte lors du traitement de données.

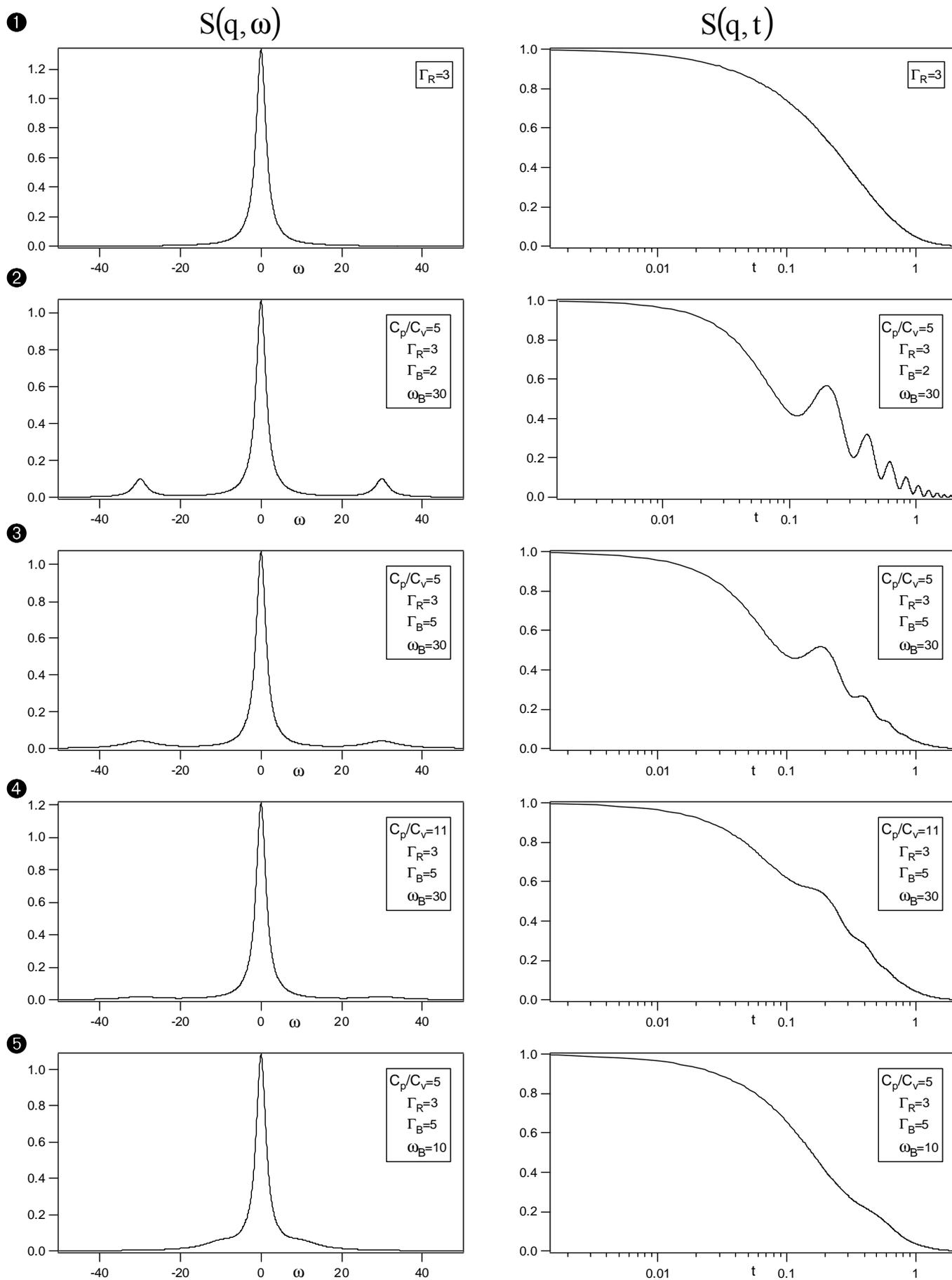


Figure 50 : Influence des paramètres  $\gamma$ ,  $\Gamma_R$ ,  $\Gamma_B$  et  $\omega_B$  sur  $S(q, \omega)$  et  $S(q, t)$ .

Dans cette série de graphiques, chaque numéro correspond à une simulation de  $S(q, \omega)$  et à sa TF  $S(q, \tau)$ . Notons qu'ici la modulation due au Brillouin n'est pas amortie par la convolution avec la distribution de  $\lambda$ , qui n'est effective que lors des mesures et sur laquelle nous reviendrons ultérieurement lors de l'analyse des résultats de spin écho.

- ❶ Représentation d'une simple Rayleigh et de sa transformée de Fourier qui est une décroissance exponentielle, cette dernière est représentée en échelle semi-logarithmique pour mettre en évidence  $\tau_R$ .
- ❷ L'introduction du doublet Brillouin dans  $S(q, \omega)$  induit une modulation sur le profil de la Rayleigh dans le  $S(q, \tau)$ .
- ❸ Une largeur de Brillouin plus importante induit un amortissement plus important de la modulation.
- ❹ L'augmentation du rapport  $C_p/C_v$  implique une augmentation du rapport  $I_R/2I_B$  se traduisant par une diminution de l'amplitude de la modulation Brillouin.
- ❺ Une position différente des pics Brillouin, donc une énergie différente ou une vitesse de propagation du son différente se traduira par une fréquence de modulation différente. On voit des modulations de même fréquence dans les graphiques ❷ ❸ et ❹ ; alors que dans le graphique ❺ un  $\omega_B$  plus petit induit une fréquence plus faible.

### B.2.b - Rappel théorique

A une température donnée correspond une longueur de corrélation de fluctuation de densité  $\xi$  caractéristique ; une divergence des  $\xi$  est observée à l'approche du point critique, la loi universelle en  $q\xi$  ( $q\xi$  variable sans dimension) décrivant cette évolution est modélisée par la fonction d'Ornstein Zernike<sup>101,102</sup> et des mesures expérimentales de cette fonction ont été faites avec grande précision en diffusion élastique de neutrons aux petits angles. Ayant déterminé les  $\xi$  pour différents points de la courbe de coexistence et de l'isochore critique, des mesures de dynamique ont ensuite été entreprises par spin écho de neutrons. Ces mesures donnent accès à la fonction  $S(q, \tau)$  : une mesure du signal quasi élastique Rayleigh, dont la largeur est caractéristique du temps de relaxation observé à un  $q$  donné<sup>103,104</sup>. Comme pour la structure (Cf CHAPITRE I B - ) il est possible de regrouper les mesures de largeurs Rayleigh en fonction de  $q\xi$  pour obtenir une seule courbe universelle.

- un  $q\xi \ll 1$  sera alors caractéristique du régime hydrodynamique
- un  $q\xi \gg 1$  caractérisera le régime critique
- en régime transitoire  $q\xi$  est proche de 1.

Kawazaki a fait une description de ce régime à partir de la théorie du couplage de mode (description microscopique des interactions à travers différents modes d'excitations du système : chaleur, viscosité, modes acoustiques), en tenant compte de la loi d'Ornstein

Zernike et en supposant  $z$  l'exposant universel relatif à la viscosité égal à 0, un rappel de cette loi sera fait au cours de ce chapitre.

### B.2.c - Simulations préalables à la conduite des expériences

La fonction universelle  $F(x)$  utilise la variable sans dimension  $x = q\xi$ , elle est fonction de la largeur Rayleigh  $\Gamma_R$  mesurée en spin écho. Sa représentation nécessite la connaissance des longueurs de corrélations  $\xi$  des fluctuations de densité aux différents points thermodynamiques où seront faites les mesures. L'étude de la dynamique est donc faite à des températures pour lesquelles les  $\xi$  ont déjà été caractérisés par l'étude de structure en diffusion de neutrons aux petits transferts de moment.

L'obtention de données de qualité va tout d'abord passer par une préparation minutieuse de l'expérience. Une connaissance théorique préalable des résultats attendus nous permettra de déterminer les paramètres expérimentaux à utiliser pour réaliser chaque mesure dans la gamme d'énergie et de transfert de moment approprié.

Pour préciser la zone transitoire entre régime critique et régime hydrodynamique, il faut choisir des valeurs de  $q\xi$  encadrant 1.

#### B.2.c.i Modèle de Kawazaki

Kawazaki, a fait une description du régime transitoire (entre régime hydrodynamique et régime critique) à partir de la théorie du couplage de modes<sup>105,106,107</sup>.

L'expression proposée est une fonction continue qui pour la largeur de la Rayleigh est :

$$\Gamma_R = A q^3 F(q\xi) \quad \text{Eq. 131}$$

La fonction modèle  $F(q\xi)$  tend vers 1 pour les grand  $q\xi$  ;  $\Gamma_R$  a alors une variation en  $q^3$  caractéristique du régime critique (Eq. 134) ; pour le régime hydrodynamique (petits  $q\xi$ ) la fonction  $F(q\xi)$  tend vers  $2\pi/q\xi$  et donne alors une expression de la largeur  $\Gamma_R$  en  $q^2$  (loi de Landau Placzek) caractérisant le régime hydrodynamique (Eq. 133).

$$F(x) = \frac{2}{\pi} \left( x^{-1} + x^{-3} + (1 - x^{-4}) \arctan(x) \right) \quad \text{avec } x = q\xi \quad \text{Eq. 132}$$

Pour les petits  $q\xi$  on retrouve le comportement hydrodynamique en  $D_T q^2$  :

$$F(x) \rightarrow \frac{3}{8\pi x} \quad \Gamma_R \rightarrow D_T q^2 \quad \text{Eq. 133}$$

Pour les grands  $q\xi$  comportement en  $q^3$  :

$$F(x) \rightarrow 1 \quad \Gamma_R \rightarrow A q^3 \quad \text{Eq. 134}$$

La figure ci dessous nous présente la fonction universelle de diffusion décrite par Kawazaki

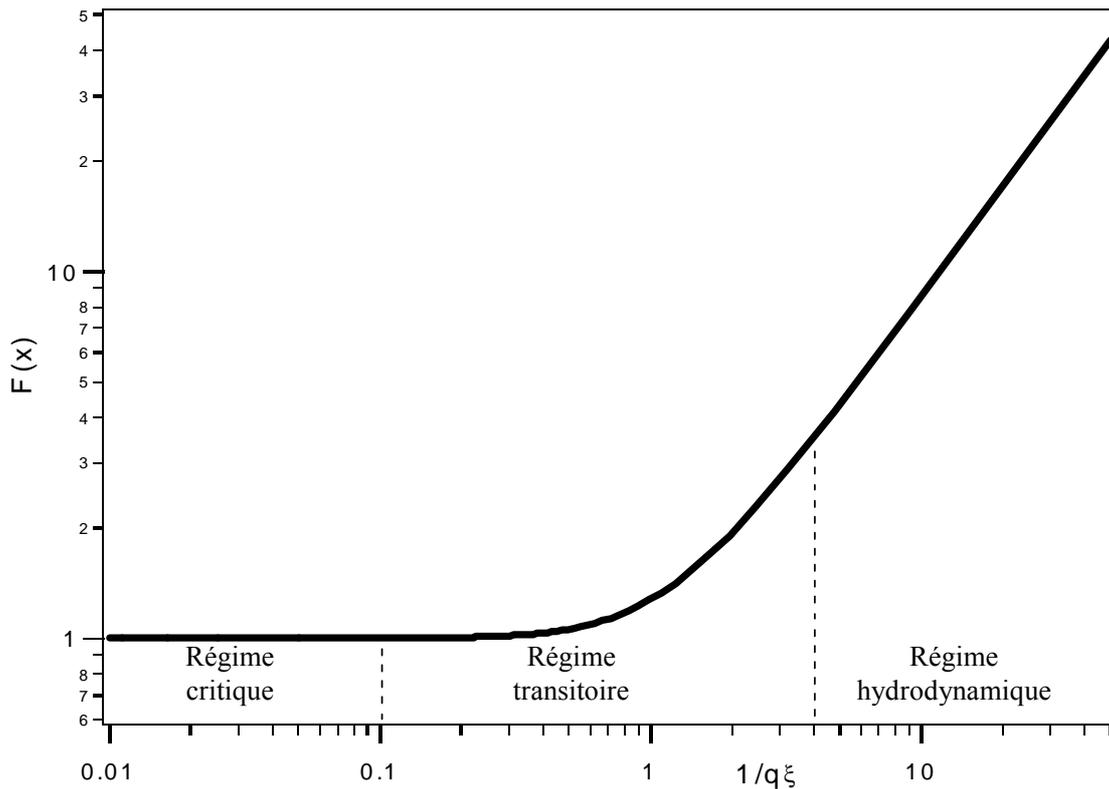


Figure 51 :  $F(x)$  de Kawasaki en fonction de  $1/q\xi$  avec  $x = q\xi$  (Cf. Eq. 132).

Cette fonction montre un régime transitoire dans le domaine  $0.1 < 1/q\xi < 3$  soit  $10 > q\xi > 0.3333$ . Pour étudier la région critique, les mesures doivent être effectuées dans ce domaine. Pour chaque  $\xi$  choisi (donc pour chaque température), nous allons déterminer la plage de transferts de moment dans laquelle il faudra effectuer les mesures.

Le tableau ci dessous donne une idée de la gamme de  $q$  à sonder pour différents  $\xi$  entre 10 et  $200\text{\AA}$  pour des mesures dans la zone transitoire.

$\xi$ ( $\text{\AA}$ )	$q_{\min} = \frac{10}{\xi}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$q_{\max} = \frac{0.33}{\xi}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )
10	1	0.033
20	0.5	0.0165
50	0.2	0.0066

100	0.1	0.0033
200	0.05	0.00165

Tableau 11 : Domaine de  $q$  à prospecter pour différents  $\xi$  pour que  $0.1 < 1/q\xi < 3$ .

Comme le montre le Tableau 11 plus on sera proche du point critique (plus  $\xi$  est grand), plus les valeurs de  $q$  à sonder seront petites et plus la gamme de  $q$  sera étroite.

### B.2.c.ii Détermination des fenêtres de mesures à utiliser

La Figure 52 présente des simulations de la fonction  $F(x) = \Gamma_R / Aq^3$  à des  $\xi$  donnés (entre 2 et  $500 \text{ \AA}^{-1}$ ) en fonction de  $q$ , afin de visualiser la plage de  $q$  correspondant au régime transitoire pour chaque  $\xi$ .

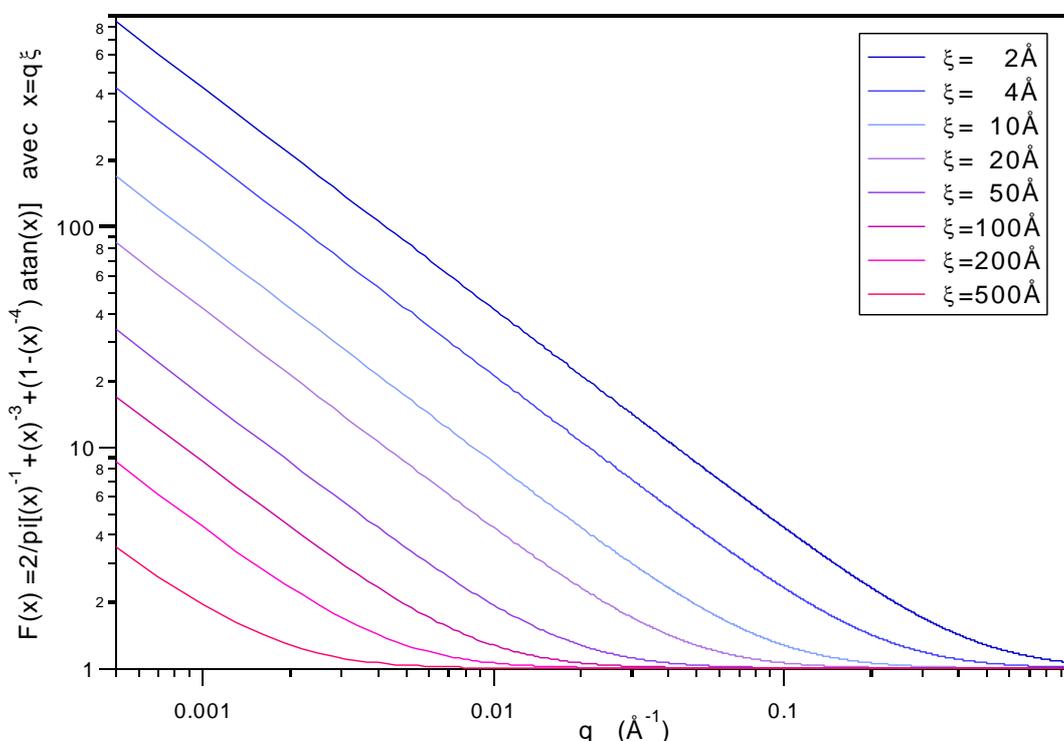


Figure 52 : Simulation de  $F(x)$  pour différentes valeurs de  $\xi$  (Cf. Eq. 132).

Les différentes représentations de  $F(x)$  en fonction de  $q$  nous permettent de quantifier le déplacement de la courbure vers les petits  $q$  (caractéristique du "crossover") lorsque  $\xi$  augmente.

La Figure 12 reporte les valeurs calculées de largeur Rayleigh  $\Gamma_R$  en meV en fonction de  $q$ , pour différentes valeurs de longueur de corrélation des fluctuations de densité  $\xi$ .

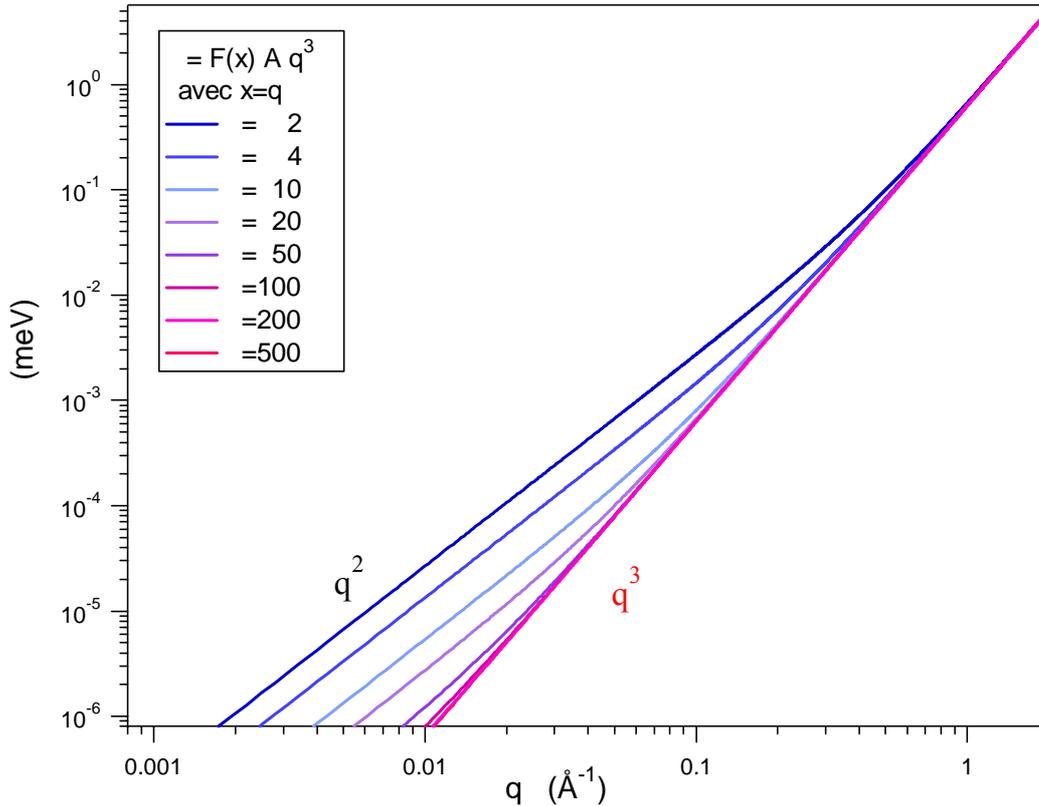


Figure 53 : Largeur Rayleigh en fonction de  $q$  pour différents  $\xi$  avec  $A=0.62\text{\AA}^3\text{meV}$  (Cf. Eq. 131).

La valeur de la constante  $A$  utilisée dans ces graphiques est donnée par Berger & al<sup>108</sup> pour le mélange cyclohexane aniline, elle est égale à  $0.62\text{\AA}^3\text{meV}$  ( $1.52 \cdot 10^{-13}\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ). P. Egelstaff<sup>109</sup> donne un ordre de grandeur pour les liquides de  $2.5 \cdot 10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$  pour  $D_T$ .

Le faisceau de courbes est délimité par les régimes hydrodynamique (proportionnel à  $q^2$  Cf. Eq. 133) et critique (proportionnel à  $q^3$  Cf. Eq. 134).

Les plages de temps  $\tau$  et de transfert de moment  $q$  accessibles par l'appareil sont limitées par les longueurs d'ondes utilisables (entre 4 et  $12\text{\AA}$ ) et la gamme d'angle de diffusion observable par le détecteur ( $2\theta=2$  à  $120$  degrés).

Le Tableau 12 présente les différentes plages de transfert de moment, d'énergie et de temps accessible par IN11 pour plusieurs longueurs d'ondes  $\lambda$ .

Notons que le passage des (meV) aux (ns) est donné par la relation :

$$E(\text{meV}) = \frac{6.58 \cdot 10^{-4}}{\tau(\text{ns})} \quad \text{Eq. 135}$$

$\lambda$ ( $\text{\AA}$ )	$q_{\min}$ ( $2\theta_{\min} = 2^\circ$ )	$q_{\max}$ ( $2\theta_{\max} = 120^\circ$ )	$\tau_{\min}$ (ns)	$E_{\max}$ (meV)	$\tau_{\max}$ (ns)	$E_{\min}$ (meV)
4	0.110	2.721	0.01	0.066	3.3	2E-04

6	0.073	1.814	0.04	0.016	11.1	5.9E-05
8	0.055	1.360	0.09	0.0073	26.4	2.5E-05
10	0.044	1.088	0.18	0.0036	51.7	1.3E-05

Tableau 12 : Domaines de  $q$  et de  $\tau$  accessibles pour différentes longueurs d'ondes <sup>110</sup>

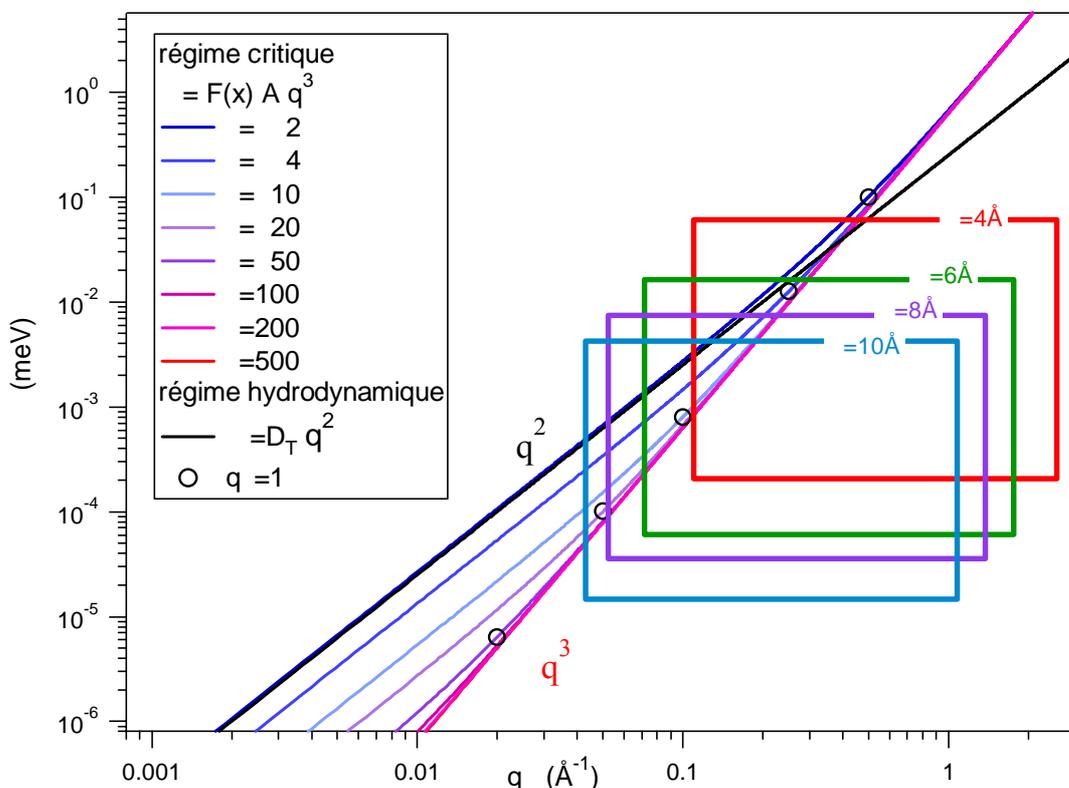


Figure 54 : Largeur de la Rayleigh en fonction de  $q$  pour différents  $\xi$ , et "fenêtres" de mesures couvertes par IN11 pour différentes longueurs d'ondes du faisceau incident.

La Figure 54 montre que pour des  $\xi$  compris entre 2 et 20 Å, les valeurs de la largeur Rayleigh pour lesquelles la variable sans dimension  $q\xi$  est égale à 1 tombent parfaitement dans les fenêtres de mesure de IN11. Le choix de deux longueurs d'ondes (vers 5 et 8 Å<sup>-1</sup>) nous permettra de sonder la gamme de  $q\xi$  désirée ( $10 > q\xi > 0.333$ ).

### B.2.d - Mesure expérimentale de spin écho

#### B.2.d.i Choix des $\xi$ et mesure des températures à étudier

- Choix des  $\xi$

Les points thermodynamiques où les mesures de NSE ont été effectuées pour le C<sub>2</sub>D<sub>6</sub> sont reportés sur la courbe de coexistence ci dessous avec les valeurs de  $\xi$  correspondantes mesurées par SANS.

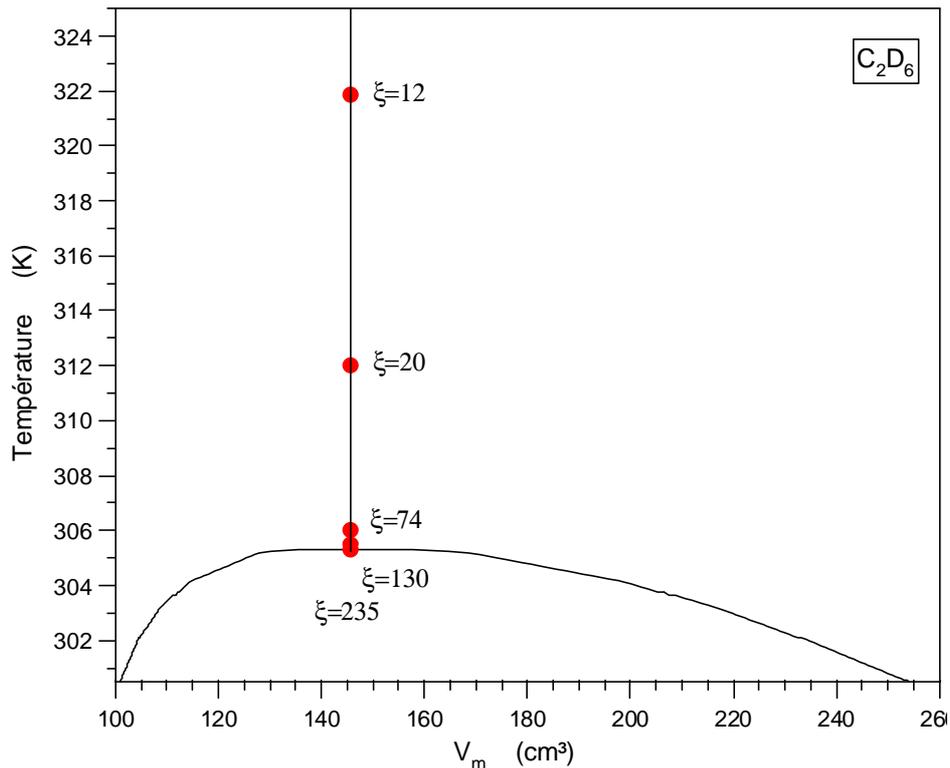


Figure 55 : Courbe de coexistence du  $C_2D_6$  avec report des points de mesure de spin écho.

- Mesure des températures

La détermination des températures de fonctionnement repose sur une mesure des résistances des sondes échantillon et régulation placées sur notre insert ainsi qu'un suivi des valeurs de températures du cryostat.

Des relevés sur l'évolution des températures et leur stabilité dans l'insert sont présentées dans l'annexe 03 (Régulation de température). On y voit une très bonne stabilité de la température au millième de Kelvin.

La pression à l'intérieur du cryostat a été régulièrement contrôlée à l'aide d'un manomètre digital et maintenue à 4.00Torr. Le maintien d'une pression minimale permet d'assurer un échange thermique suffisant (mais pas trop fort) et constant entre le cryostat et l'insert. Le cryostat joue alors le rôle d'une puissance de froid stable pour l'insert de régulation. La température du cryostat sera maintenue à environ 1 degré sous la température de consigne de l'insert. L'utilisation d'un montage absolument identique à celui déjà utilisé sur D11 (pour  $CO_2$  et  $C_2D_6$ ) et IN11 (pour  $CO_2$ ) nous a garanti une excellente reproductibilité dans la valeur des résistances mesurées aux bornes des sondes de platines échantillon et régulation.

La tension d'alimentation de la résistance chauffante de l'insert est également contrôlée régulièrement pour garder une puissance de chauffe de l'ordre de 0.5W.

Une trop grande différence de température entre le cryostat et l'insert induit des gradients de température au niveau de l'échantillon.

Une trop petite différence tend à annuler l'effet de la régulation de l'insert (couplage direct entre l'insert et le cryostat), ce qui conduit à une moins bonne régulation.

### B.2.d.ii Mise en place de l'échantillon

La mise en place de l'échantillon dans le faisceau est rendue délicate par l'encombrement du cryostat, de la configuration du porte échantillon et de l'insert.

En premier lieu il nous faut régler la hauteur de l'échantillon (solidaire du cryostat) par rapport au faisceau en rehaussant plus ou moins le cryostat. Un fin fil de cadmium est collé à l'échantillon au niveau du ménisque, il sert de repère en hauteur lors de la prise de photos (radiographie neutrons). Un film polaroïd simplement placé derrière l'échantillon, est alors illuminé par le faisceau pendant un temps raisonnable. Cette procédure permet d'obtenir des images témoins de la position des différents éléments dans le cryostat (Figure 56).

Le positionnement de l'ensemble porte échantillon/insert dans le cryostat pose également un problème pour l'alignement en rotation. En effet, il faut illuminer au maximum l'échantillon. L'entrée de la fente du porte échantillon repérée sur la canne du cryostat (dont il est solidaire) par un index est alignée au mieux de visu. Ensuite, l'alignement est optimisé en observant la transmission en fonction de la rotation appliquée sur la canne.

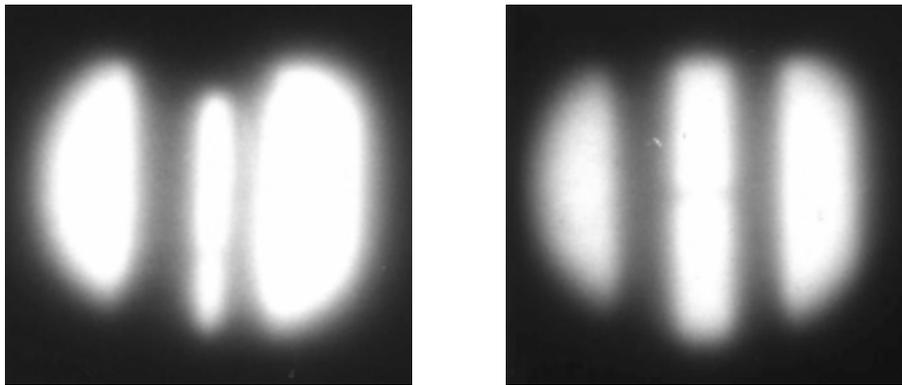


Figure 56 : Photo du positionnement de l'échantillon dans le cryostat.

NB : On distingue dans la première photo un léger signe de la présence de notre repère sur le ménisque dans le bas de la tache centrale, ce même repère est plus visible sur la seconde photo et est parfaitement centré. De plus, on constate que le porte échantillon n'est pas bien aligné en rotation dans la première photo, il masque une partie de la transmission. Dans la seconde photo l'échantillon est bien centré et illuminé au maximum.

Une fente est ensuite placée devant le cryostat pour que seul l'échantillon soit illuminé. La mise en place de cette fente est également suivie par photo.

### B.2.d.iii Étalonnage de la base de temps.

L'étalonnage de l'appareil en temps ( $\tau$ ) est effectué avec l'utilisation de diffuseurs cohérents tels que le carbone vitreux et le graphite pour les deux longueurs d'ondes ( $\lambda = 5\text{\AA}$  ou  $8\text{\AA}$ ) respectivement choisies et sélectionnées par la vitesse de rotation du sélecteur mécanique.

#### B.2.d.iv Résolution en $q$

Depuis la première série de mesure en NSE sur le  $\text{CO}_2$ <sup>104</sup>, le détecteur de IN11 a été remplacé par un multi-détecteur (32 cellules x 32 cellules).

Nous avons donc commencé par vérifier la reproductibilité des mesures en répétant quelques mesures de la précédente campagne d'acquisition de données sur le même échantillon de  $\text{CO}_2$ .

Or, nous avons mesuré des temps de Fourier inférieurs à ceux déjà obtenus pour le  $\text{CO}_2$ .

Deux hypothèses étaient alors envisageables :

- une mauvaise reproductibilité de la régulation de température
- un décalage en transfert de moment.

La bonne maîtrise de notre régulation a permis une excellente reproductibilité entre les valeurs relevées et celles utilisées lors de la précédente campagne de mesures. Si la température était en cause, les différences observées entre les deux séries de résultats sur le  $\text{CO}_2$  n'auraient pas été perceptibles pour les mesures aux petits  $\xi$ , or, ces différences sont observées quelque soit  $\xi$  ce qui les impute donc à un décalage en transfert de moment.

Il nous fallait donc vérifier le recalage des expériences en  $q$ .

Cette procédure a été entreprise par S. Pouget\*, qui a montré un mauvais centrage de la diffusion sur le multi-détecteur en relevant les comptages sur chacun de ses 1024 éléments en utilisant un échantillon diffuseur. L'image suivante a alors été obtenue :

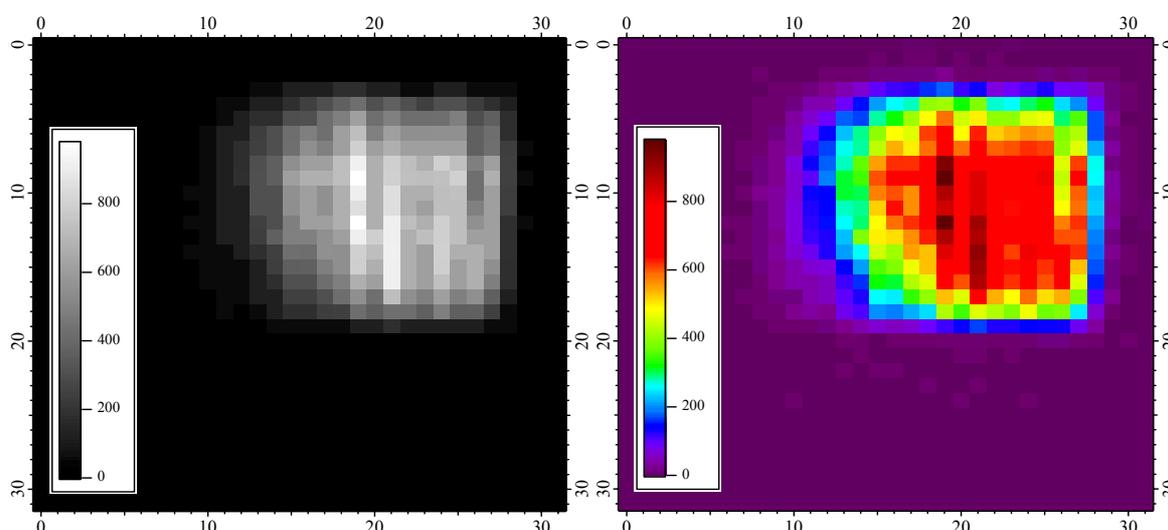


Figure 57 : 2 images du même comptage sur le multi-détecteur 32x32  
Les graduations relèvent les centres de chaque élément du multi-détecteur.

On se rend compte sur la Figure 57 que le signal n'est pas centré. Le transfert de moment attendu  $q_0$  du fait de l'angle utilisé, ne correspond pas au transfert de moment réel. Il est nécessaire d'effectuer une correction de "zéro" sur chaque acquisition afin de recalibrer nos données en transfert de moment  $q_C$  (Cf. Figure 58).

---

\* S. Pouget ILL Grenoble

La dépendance en  $q$  des mesures étant importante (surtout pour les petits angles), nous avons utilisé les avantages du multi-détecteur afin d'augmenter la précision en  $q$  et éviter de moyenniser sur un domaine de  $q$  correspondant à la largeur totale du faisceau diffusé, comme c'était le cas pour le détecteur précédent. Le multi-détecteur, nous a permis d'augmenter la résolution en  $q$  par un découpage en deux groupes de détecteurs comme montré dans la Figure 58. La moyenne est faite sur chacun des deux groupes d'éléments avec une pondération par le comptage sur chacun d'eux. On obtient alors deux courbes expérimentales pour chaque acquisition, correspondant à des  $q$  très proches l'un de l'autre :  $q_L$  et  $q_H$ , la méthode d'obtention des valeurs de ces deux transferts de moment est illustrée dans la Figure 58.

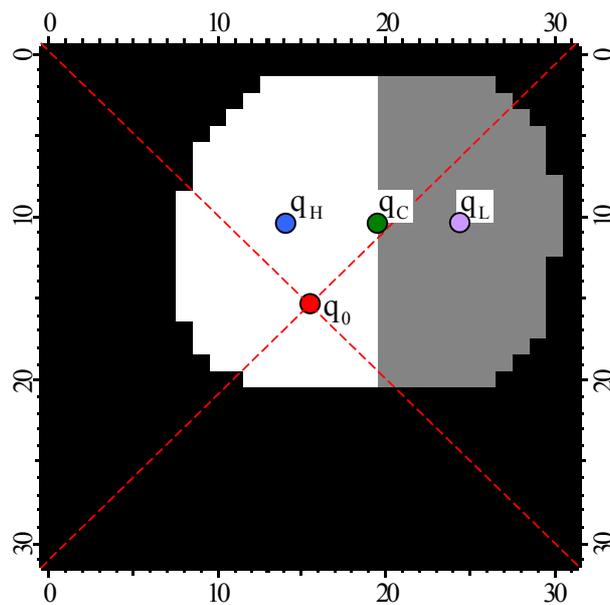


Figure 58 : Représentation du découpage en deux groupes d'éléments du multi-détecteur, permettant l'obtention de deux  $S(q, \tau)$  pour chaque acquisition.

$q_0$  correspond au transfert de moment moyen attendu lors de la mesure. Ce  $q$  est directement relié à la position angulaire à laquelle le multi-détecteur a été placé et correspond au centre du multi-détecteur  $32 \times 32$ .

$q_C$  Transfert de moment moyen (pondéré) obtenu du fait d'un décalage spatial du détecteur.

$q_L$  Transfert de moment moyen inférieur (pondéré) correspondant à la partie blanche de la figure.

$q_H$  Transfert de moment moyen supérieur (pondéré) correspondant à la partie grise de la figure.

Cette dépendance en transfert de moment est observable sur les trois graphiques suivants où la séparation en deux groupes d'éléments pour le multi-détecteur est illustrée par les jeux de  $S(q, \tau)$  présentés pour trois expériences réalisées à trois  $q_0$  différents ( $0.044$ ,  $0.076$  et  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$ )

<sup>1)</sup> , pour une longueur d'onde  $\lambda = 4.95\text{\AA}$  et une température correspondant à une longueur de corrélation de fluctuation de densité  $\xi = 74\text{\AA}$  .

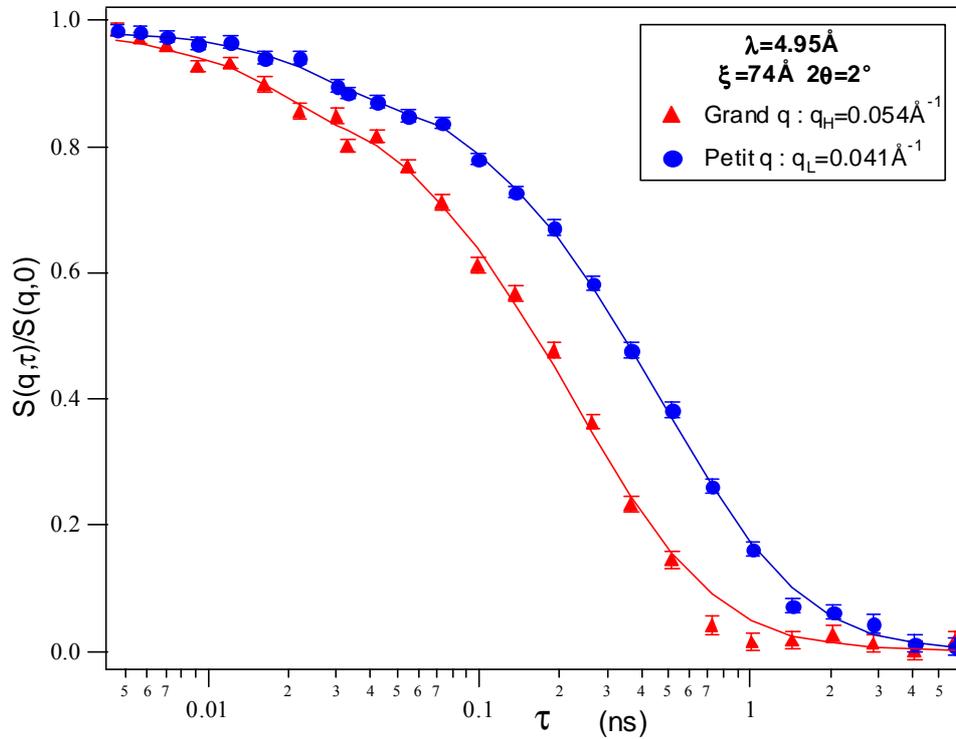


Figure 59 : Les deux  $S(q, \tau)$  obtenus pour un  $q_0$  attendu de  $0.044\text{\AA}^{-1}$ .

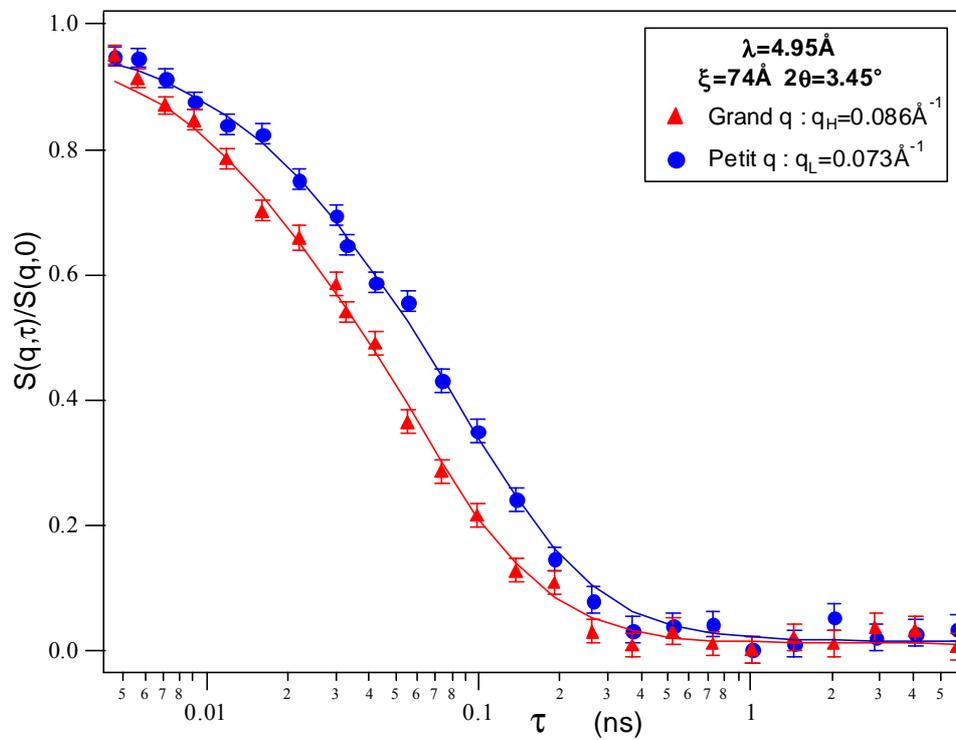


Figure 60 : Les deux  $S(q, \tau)$  obtenus pour un  $q_0$  attendu de  $0.076\text{\AA}^{-1}$ .

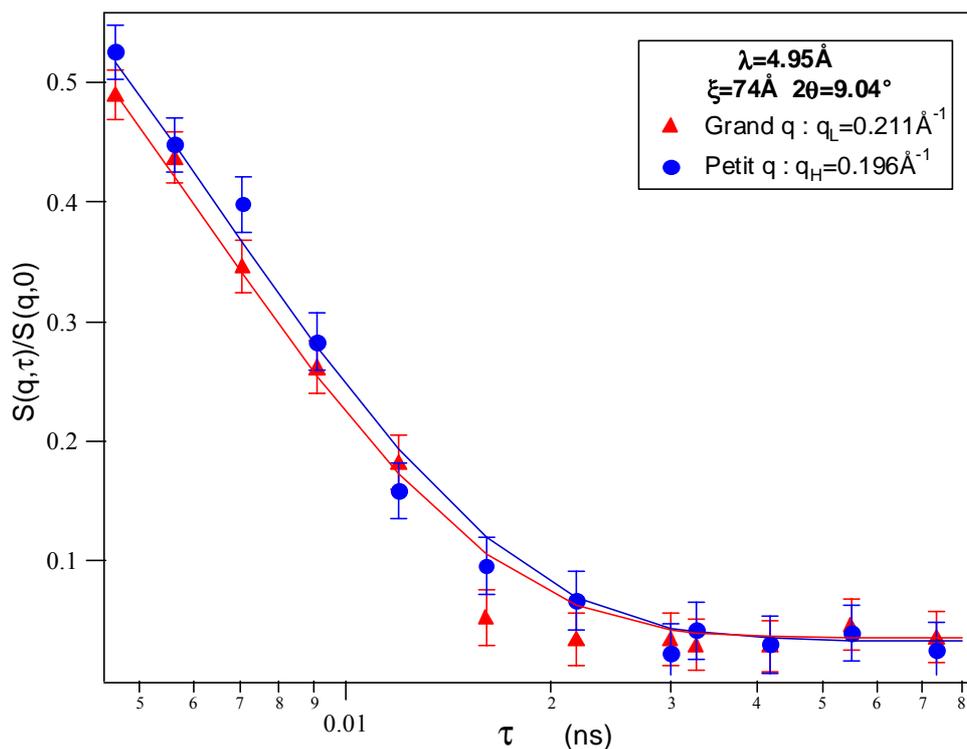


Figure 61 : Les deux  $S(q, \tau)$  obtenus pour un  $q_0$  attendu de  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$ .

Les jeux de courbes obtenues aux plus grands angles, montrent une influence faible de  $q_L$  et  $q_H$  sur les temps de Fourier obtenus (Figure 61). Par contre, pour les plus petits angles les deux temps de Fourier obtenus pour chaque expérience diffèrent de façon relativement importante (Figure 59). Le découpage en deux groupes de détecteurs nous a permis d'augmenter de façon significative la précision des mesures aux petits transfert de moment.

Les deux longueurs d'ondes et les angles utilisés lors des expériences sont reportés dans le tableau ci dessous ainsi que les transferts de moment correspondants.

$\lambda = 4.95 \text{ \AA}$		$\lambda = 7.80 \text{ \AA}$	
$q_0 (\text{ \AA}^{-1})$	$2\theta (\text{deg})$	$q_0 (\text{ \AA}^{-1})$	$2\theta (\text{deg})$
0.044	2	0.0276	1.92
0.06	2.7	0.041	2.95
0.076	3.45	0.06	4.27
0.14	6.32		
0.2	9.04		
0.25	11.3		

Tableau 13 : Les longueurs d'ondes et  $q$  utilisés.

#### B.2.d.v Reproductibilité en $\lambda$ pour un $q$ donné

La reproductibilité des expériences par rapport à la longueur d'onde  $\lambda$  à été vérifiée. Pour

cela, deux mesures consécutives, à deux longueurs d'ondes différentes ont été effectuées pour un même  $q$ , ceci pour plusieurs températures.

Le changement de longueur d'onde nous permet de changer la fenêtre de mesure en  $\tau$ .

Les courbes correspondantes à deux expériences réalisées pour  $\xi = 74\text{\AA}$  et  $\xi = 235\text{\AA}$  avec  $\lambda = 4.95\text{\AA}$  et  $\lambda = 7.80\text{\AA}$  sont présentées dans la Figure 62.

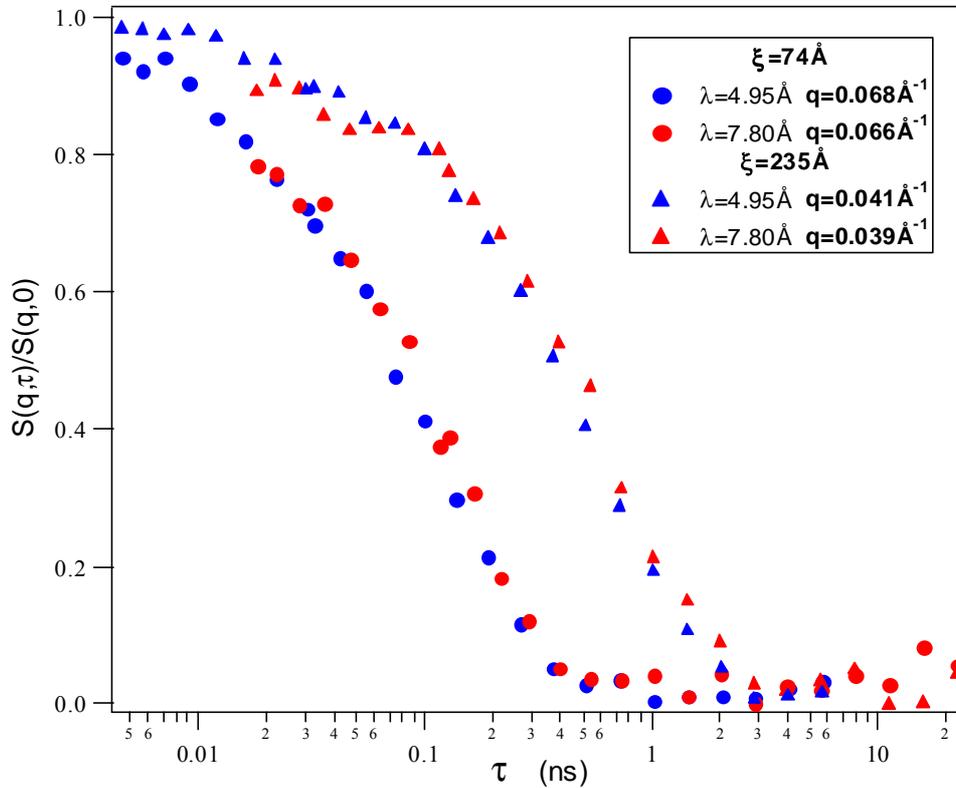


Figure 62 : Reproductibilité en  $q$  pour le deux  $\lambda$  pour le  $C_2D_6$ .

On observe un très bon recouvrement des mesures prises aux mêmes transferts de moment pour deux longueurs d'ondes différentes.

### B.2.e - Traitement des données

Les lignes de bases des courbes expérimentales présentées précédemment ne montrent pas de déplacement en ordonnée, elles sont tangentes à  $y=0$ . Ceci montre que les corrections dues à la diffusion incohérente et à l'environnement échantillon n'auront que peu d'influence sur le traitement. Des vérifications ont été faites dans ce sens et confirment cette remarque, seul les traitements pour les plus petits angles ont donc pris en compte la correction de cellule vide.

L'expression du  $S(q, \omega)$  pour le régime hydrodynamique ( $q\xi \ll 1$ ) montre une composante correspondant à la diffusion Rayleigh et une composante correspondant à la diffusion inélastique des neutrons par l'onde acoustique Brillouin comme nous l'avons déjà vu dans l'expression générale Eq. 129.

Le rapport des intensités quasi élastique Rayleigh  $I_R$  et inélastique Brillouin  $I_B$  est donné par le rapport de Landaw-Placzek et vérifie<sup>105</sup> :

$$\frac{I_R}{2I_B} = \frac{C_p}{C_v} - 1 \quad \text{Eq. 136}$$

A l'approche de la température critique, les longueurs de corrélation des fluctuations de densités divergent en  $t^{-\nu}$ ,  $t$  est la température réduite et  $\nu$  l'exposant critique relié à la divergence des  $\xi$ , et est donnée par :

$$\xi_T = \xi_0 * t^{-\nu} \quad \text{Eq. 137}$$

$$t = \frac{T - T_C}{T_C} \quad \text{Eq. 138}$$

ce phénomène induit une augmentation du rapport  $\frac{I_R}{2I_B}$  divergeant en  $t^{-(\gamma-\alpha)}$  du fait des lois d'échelles associées aux capacités calorifiques qui s'écrivent :

$$C_p = C_{p_0} t^{-\gamma} \quad \text{Eq. 139}$$

$$C_v = C_{v_0} t^{-\alpha} \quad \text{Eq. 140}$$

avec  $\gamma$  et  $\alpha$  les exposant critiques associés à ces grandeurs.

Il en résulte qu'à l'approche du point critique, l'amplitude de la Rayleigh devient prédominante par rapport à celle du Brillouin.

La valeur de la demi largeur de la Rayleigh  $\Gamma_R$  diverge en  $t^{\gamma-\psi}$  avec  $\psi$  l'exposant critique associé à la conductivité thermique (Eq. 142). En introduisant l'expression du coefficient de diffusion thermique  $D_T = \frac{\Lambda_T}{\rho C_p}$  dans l'équation Eq. 133 et en utilisant les lois d'échelles définissant  $C_p$  et  $\Lambda_T$ , on arrive à :

$$\Gamma_R = \frac{\Lambda_0}{\rho C_{p_0}} t^{\gamma-\psi} Q^2 \quad \text{Eq. 141}$$

$$\Lambda_T = \Lambda_0 * t^{-\psi} \quad \text{Eq. 142}$$

-Pour le régime hydrodynamique  $q\xi \ll 1$ , la demie largeur de la Rayleigh est donnée par la loi de Landaw-Placzek  $\Gamma_R = D_T q^2$  (on regarde à une distance  $\frac{1}{q}$

plus grande que les fluctuations de densité présentes dans le fluide).

-Pour le régime critique  $q\xi \gg 1$  on va s'écarter du comportement en  $Dq^2$  et tendre vers une loi en  $q^3$  par l'introduction de l'hypothèse des lois d'échelles<sup>111</sup>

(on regarde à une distance  $\frac{1}{q}$  plus petite que les fluctuations de densité présentes dans le fluide)

-Pour le régime transitoire, l'utilisation de la théorie du couplage de mode et de la loi d'Ornstein Zernike conduit à l'expression Eq. 131 donnée par Kawasaki.

### B.2.f - Ajustement

L'expression de  $S(q, \tau)$  mesurée comprend une composante Rayleigh et une composante Brillouin. L'expression Eq. 130 est rappelée ici :

$$S(q, \tau) = I_R * \exp\left(\frac{-\tau}{\tau_R}\right) + I_B * \cos(\tau \omega_B) * \exp\left(\frac{-\tau}{\tau_B}\right)$$

$I_R$  est le facteur d'amplitude Rayleigh  $\tau_R$  est la largeur Rayleigh,  $I_B$  l'amplitude de la composante Brillouin,  $\omega_B$  et  $\tau_B$  sont reliés à l'énergie et à l'amortissement du Brillouin.

Les données expérimentales obtenues sont le résultat de la convolution de  $S(q, \tau)$  avec la distribution de temps de l'appareil, dont la largeur est  $\sigma = \frac{3 \Delta \lambda}{\lambda \tau}$ . Il est nécessaire de prendre en compte cette convolution qui se traduit notamment par un amortissement de la modulation Brillouin, et sans laquelle l'ajustement ne pourrait être efficace.

L'équation ci dessous est celle utilisée pour l'ajustement des courbes expérimentales.

$$I(q, \tau_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(q, \tau_0) \exp\left(-\ln 2 \frac{(\tau - \tau_0)^2}{\sigma^2}\right) dt + I_{BG} \quad \text{Eq. 143}$$

Le terme Brillouin est très visible pour les  $\xi < 100 \text{Å}$  pour les longueurs de corrélations supérieures, il devient plus délicat de le prendre en compte. De plus il contribue essentiellement aux petits temps et est amorti par la convolution avec le distribution de temps lié à la distribution de  $\lambda$ . Il ne sera pas pris en compte dans tous les ajustements, en effet lorsque l'on change de longueur d'onde, donc de fenêtre en temps, la modulation Brillouin n'est plus visible et ne peut donc être ajustée, on la distingue surtout pour les très petits temps.

La bande Brillouin se déplace en énergie avec le transfert de moment suivant la relation :  $E_B = \mu_0 q$ , ceci associé à la remontée aux petits transferts de moment observée pour les fluides proches du point critiques entraîne simultanément un déplacement du Brillouin et une augmentation de l'intensité Rayleigh qui font que la bande Brillouin sera dans la bande Rayleigh. Dans ces conditions, il sera plus difficile de la prendre en compte.

Les intensités des différentes contributions étant reliées de façon à ce que leur somme soit égale à 1 :  $I_R + I_B + I_{BG} = 1$  où  $I_{BG}$  est le terme prenant en compte le fond continu (cellule vide et diffusion incohérente).

Les paramètres ajustés sont :  $I_R$ ,  $I_{BG}$ ,  $\tau_R$  et  $\omega_B$ , quant aux paramètres Brillouin  $\tau_B$  il ne sera pas ajustés, mais fixé aux valeurs relevées par Ford & al<sup>112</sup>.

Les corrections réelles de cellules vides, comme nous l'avons déjà dit sont minimales et n'ont pu être faites que pour les petits angles car, la diffusion faible de la cellule vide nécessitait des temps de comptages très importants. Ces corrections n'ayant qu'une faible influence sur les données, l'acquisition de spectres sur les systèmes étudiés a été favorisée plutôt que d'utiliser le temps qui nous était imparti sur des mesures de peu d'importance. Lors des ajustement aux plus grands  $q$ , la prise en compte de la cellule vide est faite par l'utilisation d'une constante de ligne de base  $I_{BG}$ .

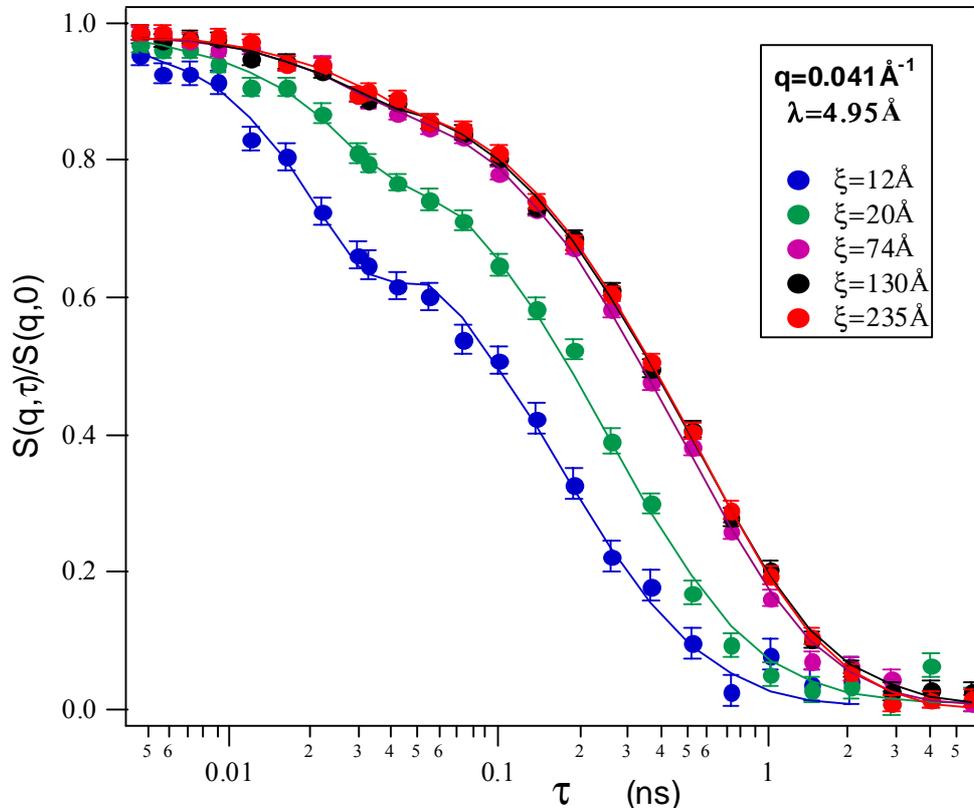


Figure 63 : Ralentiement critique mesuré à un  $q$  donné pour différents  $\xi$  pour le  $C_2D_6$ .

Sur la Figure 63 sont représentés les différents points expérimentaux mesurés à un  $q$  donné pour plusieurs  $\xi$  ainsi que les fonctions ajustées, on voit très nettement la modulation Brillouin sur le profil de la Rayleigh, surtout pour les petites longueurs de corrélation des fluctuations de densité. Cette figure met en évidence le ralentissement critique observé à un transfert de moment donné pour des  $\xi$  croissants.

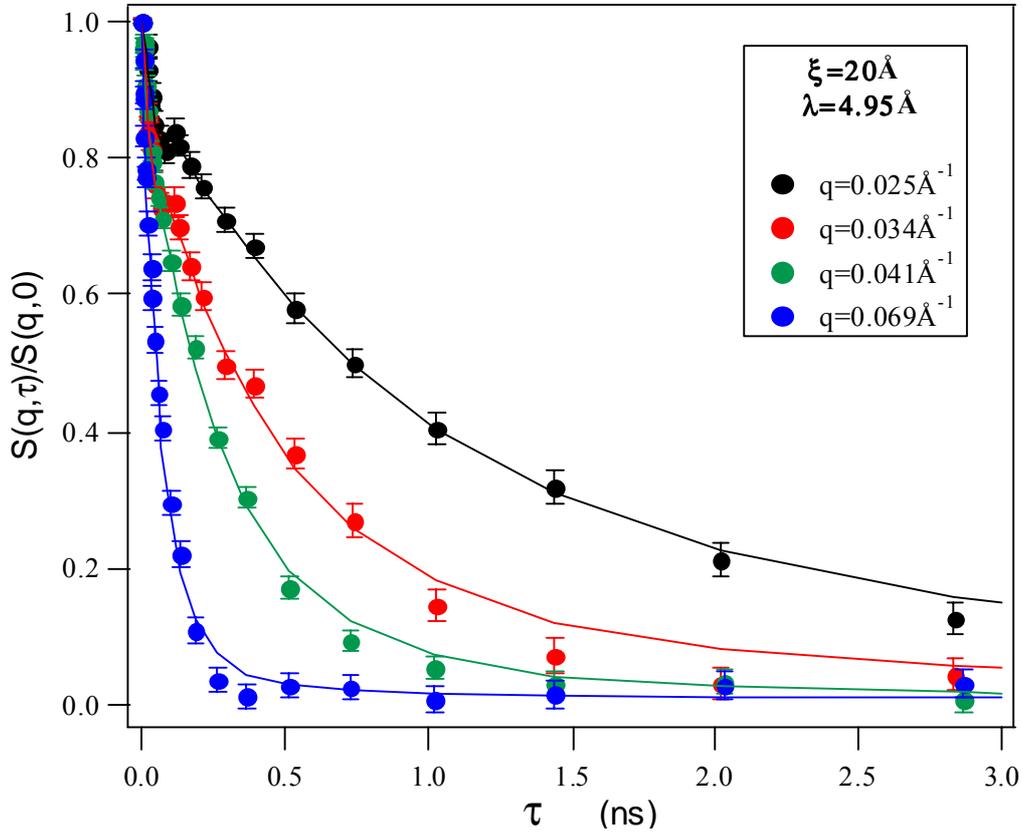


Figure 64 : Ralentissement critique mesuré à un  $\xi$  donné pour différents  $q$  pour le  $C_2D_6$ .

Comme le montre la figure précédente, le ralentissement critique est également observable pour un  $\xi$  donné, lorsque l'on sonde des distances  $\frac{1}{q}$  de plus en plus grandes.

### B.2.g - Résultats

$\lambda$ (Å)	$q$ (Å <sup>-1</sup> )	$\xi$ (Å)	$q\xi$	$I_R$	$\pm \Delta I_R$	$\tau_R$ (ns)	$\pm \Delta \tau_R$	$\omega_B$	$\pm \Delta \omega_B$		
7.8	0.026	12	0.31	0.79	0.03	0.3	0.039	61	8		VB
7.8	0.035	12	0.42	0.84	0.03	0.24	0.02	72	8		VB
4.95	0.042	12	0.50	0.87	0.02	0.162	0.011	81	6		VB
4.95	0.054	12	0.65	0.91	0.02	0.088	0.005	109	12		VB
4.95	0.056	12	0.67	0.905	0.019	0.081	0.006	105	12		B

4.95	0.069	12	0.83	0.895	0.023	0.052	0.004	115	12		B
4.95	0.073	12	0.88	0.92	0.03	0.043	0.004	125	19		B
4.95	0.086	12	1.03	0.89	0.03	0.039	0.003	126	12		B
4.95	0.136	12	1.63	0.96	0.01	0.0108	0.0004	0	0		
4.95	0.151	12	1.81	0.972	0.012	0.0098	0.0004	0	0		
7.8	0.026	20	0.52	0.94	0.02	0.82	0.05	47	6		VB
7.8	0.035	20	0.70	0.9	0.01	0.49	0.03	68	7		VB
4.95	0.042	20	0.84	0.97	0.01	0.29	0.01	69	7		B
4.95	0.054	20	1.08	0.95	0.01	0.165	0.006	93	8		B
4.95	0.056	20	1.12	0.949	0.012	0.12	0.005	97	15	①	B
7.8	0.057	20	1.14	0.89	0.02	0.123	0.009	85	15	①	B
7.8	0.066	20	1.32	0.94	0.02	0.108	0.007	139	42		B
4.95	0.069	20	1.38	0.968	0.011	0.075	0.003	205	43		B
4.95	0.073	20	1.46	0.93	0.02	0.069	0.004	67	9		B
4.95	0.086	20	1.72	0.98	0.02	0.047	0.003	111	22		B
4.95	0.136	20	2.72	0.989	0.008	0.0146	0.0004	0	0		
4.95	0.151	20	3.02	0.981	0.008	0.012	0.0004	0	0	①	
7.8	0.025	74	1.85	0.98	0.01	2.37	0.08	53	6		VB
7.8	0.034	74	2.52	0.96	0.01	1.12	0.04	59	6		VB
7.8	0.039	74	2.89	0.948	0.01	0.626	0.023	57	7		B
4.95	0.041	74	3.03	0.99	0.008	0.505	0.014	61	11	①	VB
7.8	0.048	74	3.55	0.936	0.011	0.327	0.013	79	13		B
4.95	0.053	74	3.92	0.99	0.008	0.246	0.007	93	15		VB
4.95	0.055	74	4.07	0.983	0.009	0.183	0.006	83	20	②	B
7.8	0.057	74	4.22	0.962	0.014	0.19	0.009	120	35	②	B
7.8	0.066	74	4.88	0.98	0.02	0.135	0.007	139	58	③	B
4.95	0.068	74	5.03	0.97	0.01	0.108	0.004	123	26	②③	B
4.95	0.073	74	5.40	0.97	0.02	0.087	0.004	76	22		B
4.95	0.086	74	6.36	0.97	0.02	0.059	0.003	90	20		B
4.95	0.136	74	10.06	0.993	0.008	0.0162	0.0005	0	0		
4.95	0.151	74	11.17	0.985	0.008	0.013	0.0004	0	0	③	
4.95	0.196	74	14.50	0.967	0.009	0.0067	0.0002	0	0		
4.95	0.211	74	15.61	0.962	0.009	0.0062	0.0002	0	0		
4.95	0.246	74	18.20	0.975	0.012	0.0043	0.0002	0	0		
4.95	0.261	74	19.31	0.957	0.012	0.0037	0.0002	0	0		
7.8	0.024	130	3.12	0.966	0.01	2.57	0.08	50	7		VB
7.8	0.035	130	4.55	0.996	0.009	1.25	0.04	75	10		VB
7.8	0.039	130	5.07	0.932	0.009	0.668	0.023	89	12	②	B
4.95	0.04	130	5.20	0.99	0.01	0.539	0.015	61	10		VB
7.8	0.048	130	6.24	0.928	0.011	0.343	0.014	66	10		B
4.95	0.053	130	6.89	0.99	0.008	0.243	0.007	85	17		VB

4.95	0.055	130	7.15	0.991	0.009	0.215	0.007	111	17		B
4.95	0.068	130	8.84	0.969	0.01	0.112	0.004	125	25		B
4.95	0.073	130	9.49	0.97	0.02	0.081	0.004	76	33		B
4.95	0.086	130	11.18	0.94	0.02	0.057	0.003	62	11	③	B
4.95	0.136	130	17.68	0.98	0.01	0.0152	0.0005	0	0		
4.95	0.151	130	19.63	0.97	0.01	0.0134	0.0004	0	0		
4.95	0.196	130	25.48	0.967	0.009	0.0072	0.0002	0	0		
4.95	0.211	130	27.43	0.969	0.009	0.006	0.0002	0	0		
4.95	0.246	130	31.98	0.968	0.012	0.0045	0.0002	0	0	④	
4.95	0.261	130	33.93	0.975	0.012	0.0041	0.0002	0	0		
7.8	0.024	235	5.64	0.981	0.01	2.761	0.086	53	7		VB
7.8	0.035	235	8.23	0.988	0.009	1.23	0.04	53	6		VB
7.8	0.039	235	9.17	0.967	0.009	0.686	0.024	68	8	④	B
4.95	0.04	235	9.40	1	0.01	0.545	0.015	56	10	④	VB
7.8	0.048	235	11.28	0.954	0.011	0.374	0.015	68	11		B
4.95	0.053	235	12.46	0.997	0.008	0.254	0.007	76	13		VB
4.95	0.055	235	12.93	0.965	0.009	0.183	0.006	108	21		B
4.95	0.068	235	15.98	0.957	0.01	0.126	0.005	83	11		B
4.95	0.073	235	17.16	0.94	0.02	0.087	0.005	50	9		
4.95	0.086	235	20.21	0.97	0.02	0.055	0.003	72	36		
4.95	0.136	235	31.96	0.97	0.01	0.0157	0.0005	0	0	④	
4.95	0.151	235	35.49	0.97	0.01	0.0132	0.0004	0	0		
4.95	0.196	235	46.06	0.966	0.009	0.0068	0.0002	0	0		
4.95	0.211	235	49.59	0.977	0.009	0.0067	0.0002	0	0		
4.95	0.246	235	57.81	0.977	0.012	0.0042	0.0002	0	0		
4.95	0.261	235	61.34	0.968	0.012	0.0037	0.0002	0	0		

Tableau 14 : Résultats du traitement des expériences avec  $q = q_L$  ou  $q_H$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ) pour le  $C_2D_6$ .

Ce tableau présente les résultats des ajustements et donne pour chacune des expériences les paramètres utilisés que sont la longueur d'onde  $\lambda$ , le transfert de moment  $q$  et la longueur de corrélation de la fluctuation  $\xi$  associée à la température prospectée.

Dans l'avant dernière colonne de ce tableau, ont été placés des numéros qui permettent de recouper les données par paires.

- Les symboles pleins (●) pour la reproductibilité en  $\lambda$  ; ils vérifient que pour deux  $\lambda$  différent aboutissant à deux  $q$  identiques par le réglage de l'angle de diffusion ( $2\theta$ ) et pour un même  $\xi$ , on obtient les mêmes  $\tau_R$  (Déjà observé visuellement Figure 62).
- Les symboles vides (○) permettent une vérification du "scaling" en  $q\xi$ . C'est à dire que pour des valeurs de  $q\xi$  identiques, on doit obtenir des valeurs de  $\Gamma_R/q^3$  donc de  $1/(\tau_R q^3)$  identiques.

Dans la dernière colonne sont précisées les spécificité du traitement, à savoir la prise en compte ou non de la cellule vide (si oui symbole V), la prise en compte du Brillouin (si oui symbole B).

	$q\xi$	$\xi$ (Å)	$q$ (Å <sup>-1</sup> )	$\tau_R$ (ns)	$\tau_R q^3 10^5$ (ns Å <sup>-3</sup> 10 <sup>5</sup> )
①	3.02	20	0.151	0.012	4.13
①	3.03	74	0.041	0.505	3.48
②	5.03	74	0.068	0.108	3.40
②	5.07	130	0.039	0.668	3.96
③	11.17	74	0.151	0.013	4.48
③	11.18	130	0.086	0.057	3.63
④	31.98	130	0.246	0.0045	6.70
④	31.96	235	0.136	0.0157	3.95

Tableau 15 : Vérification du "scaling" en  $q\xi$  pour le C<sub>2</sub>D<sub>6</sub>.

Ce tableau présente quelques données permettant la vérification du "scaling" en  $q\xi$ . Comme la courbe universelle est telle que  $\Gamma_R/Aq^3 = 1/Aq^3\tau_R = f(1/q\xi)$ , nous cherchons à obtenir pour un même  $q\xi$ , des valeurs de  $q^3\tau_R$  identiques. Or, pour les temps courts, on sort de la fenêtre de mesure, ce qui se traduit expérimentalement par une décroissance exponentielle non complète, ne pouvant alors observer que le "pied" de cette décroissance (Cf. Figure 61), les ajustement sont dès lors beaucoup plus délicats et donnent des valeurs s'écartant de celles attendues. Ceci est illustré par les valeurs de  $q^3\tau_R$  relevées pour  $q\xi \approx 31.97$  (Cf. symbole ④), en effet la très faible valeur de  $\tau_R$  relevée de 0.0045ns est entachée d'une imprécision importante qui se répercute sur le calcul de  $q^3\tau_R$ , pour cela, nous supprimerons dans les représentations graphiques qui suivent, les point correspondant à des courbes expérimentales tronquées, sortant de la fenêtre de mesure du spectromètre et correspondant à des temps  $\tau_R$  inférieurs à 0.008ns (lignes en italique dans le Tableau 14) équivalant à une largeur  $\Gamma_R = 0.082\text{meV}$ . Si on regarde le Tableau 12, on constate que le temps minimum défini à  $\lambda = 4\text{Å}$  est de 0.01ns (or nous avons utilisé  $\lambda = 4.95\text{Å}$  ce qui donne un temps minimum un peu plus grand).

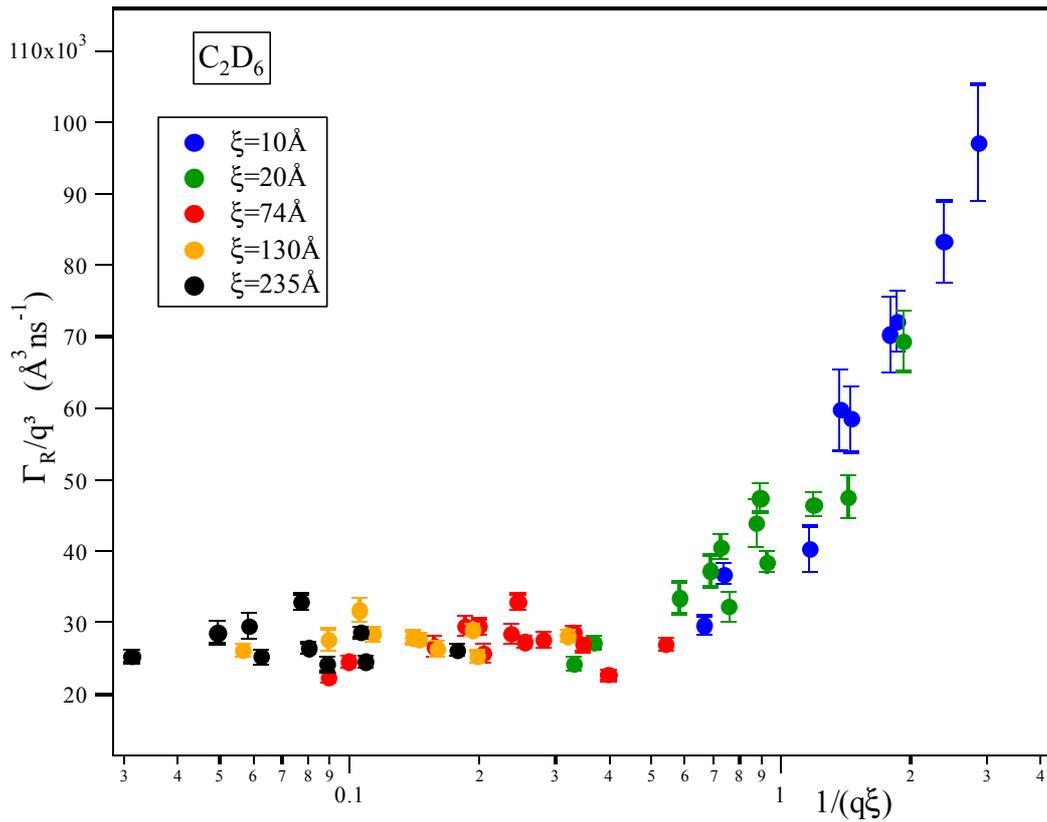


Figure 65 : représentation de  $\Gamma_R / q^3$  en fonction de  $1/(q\xi)$  pour le  $CO_2$  à différentes valeurs de  $\xi$ .

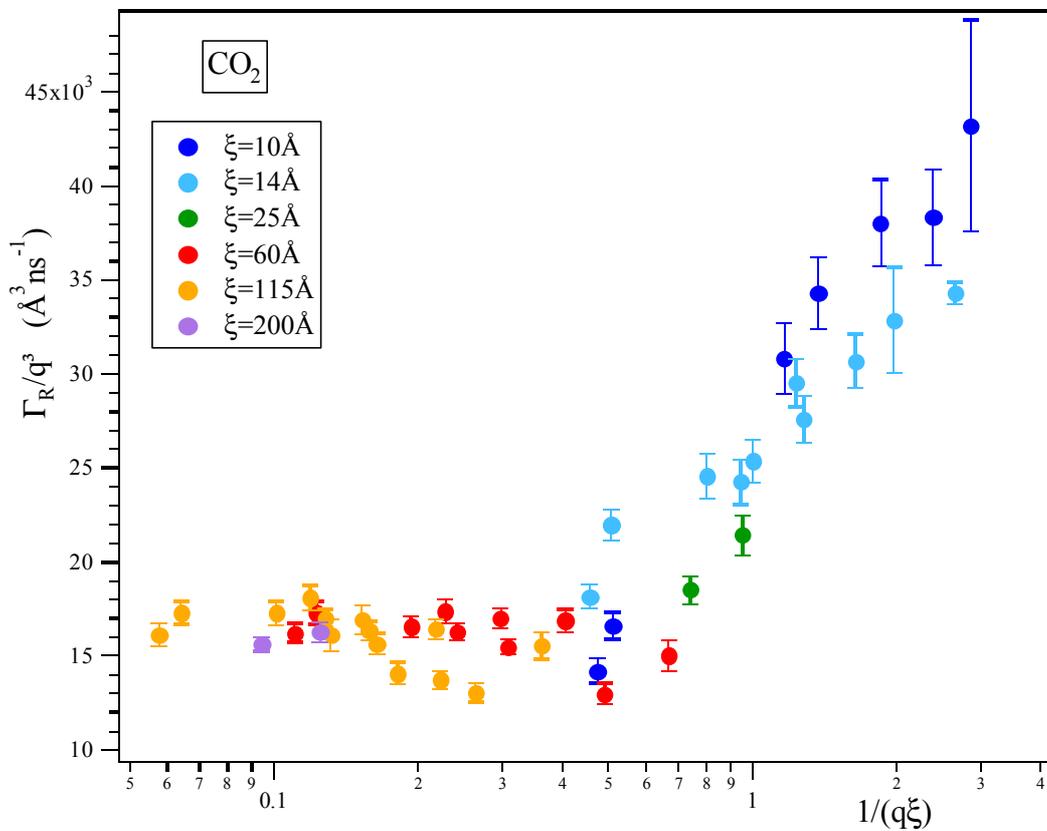


Figure 66 : Représentation de  $\Gamma_R / q^3$  en fonction de  $1/(q\xi)$  pour le  $CO_2$  à différentes valeurs de  $\xi$ .

Les courbes présentées pour le  $C_2D_6$  (Figure 65) et le  $CO_2$  (Figure 66) mettent nettement en évidence les différents régimes décrits précédemment.

La division de chaque nuage de points par le facteur d'amplitude  $A$  permet d'obtenir les points de la courbe universelle, celle ci ayant une ligne de base unité. Les points correspondant aux deux systèmes étudiés seront alors reportés sur le même graphique pour obtenir la courbe universelle dynamique expérimentale.

Les valeurs relevées pour les facteurs d'amplitude par ajustement du modèle de Kawazaki sont :

$$A_{C_2D_6} = 27490 \pm 538 \text{ \AA}^3 \text{ ns}^{-1} \text{ et } A_{CO_2} = 17565 \pm 364 \text{ \AA}^3 \text{ ns}^{-1}.$$

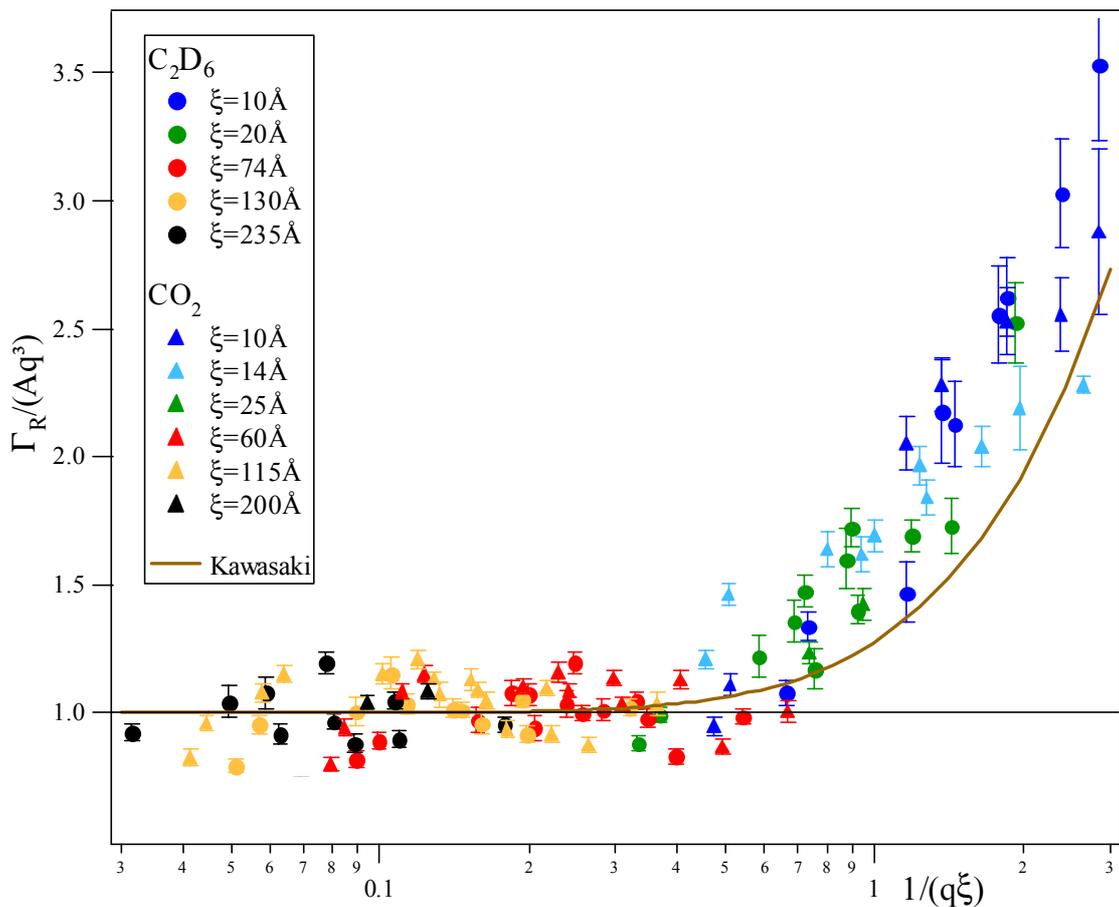


Figure 67 : Représentation expérimentale de la courbe universelle dynamique et du modèle de Kawazaki.

La Figure 67 montre une très bonne adéquation des valeurs expérimentales obtenues pour le  $CO_2$  et pour le  $C_2D_6$  sur cette représentation universelle. Sur ces trois derniers graphiques les différents régimes sont nettement visibles, ils avaient d'ailleurs déjà été représentés schématiquement dans la Figure 51.

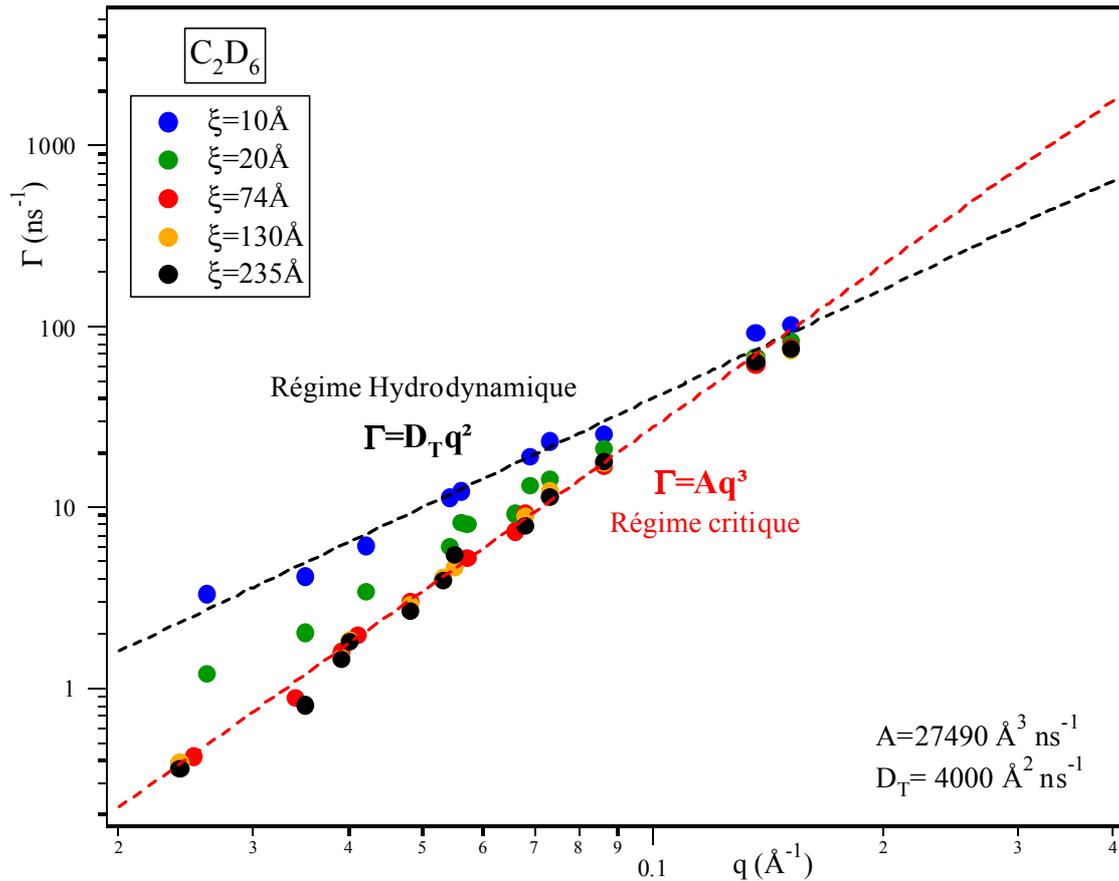


Figure 68 : Représentation de la largeur de la Rayleigh en fonction de  $q$  pour différentes valeurs de  $\xi$ , avec  $A_{\text{C}_2\text{D}_6} = 27490 \text{\AA}^3 \text{ns}^{-1}$  et  $D_T = 4000 \text{\AA}^2 \text{ns}^{-1}$  <sup>113</sup>.

Sur la figure ci dessus, est représentée l'évolution de  $\Gamma_R$  en fonction de  $q$  pour les points correspondant aux mesures expérimentales effectuées sur le  $\text{C}_2\text{D}_6$ . Nous avons également tracé les limites hydrodynamique et critique en utilisant les constantes  $A_{\text{C}_2\text{D}_6}$  et  $D_T$ , respectivement issues de l'ajustement de nos données (Cf. Figure 65) et des données de Moster et al<sup>113</sup> pour la diffusivité thermique. Pour cette dernière grandeur  $D_T$ , nous avons pris la valeur donnée au plus loin du point critique par Moster (333K) afin de se trouver sans ambiguïté en régime hydrodynamique.

Cette représentation est à associer à celle déjà présentée dans la Figure 54 lors de la préparation des expériences. En regardant Figure 65 on pouvait prévoir la position des différents points de la Figure 68, en effet, ceux correspondant à un  $\xi = 10 \text{\AA}$ , se trouvaient sur la montée correspondant au régime hydrodynamique, pour  $\xi = 20 \text{\AA}$  on se trouve dans le régime transitoire, les points correspondant sont ici positionnés entre les deux régimes, pour les plus grands  $\xi$  les points correspondent au régime critique visible sur les deux figures.

L'expérience effectuée sur IN11 nous a permis de montrer la nécessité de corriger l'offset de 0 en transfert de moment pour chaque mesure, cette correction étant d'autant plus nécessaire que le  $q$  sondé est petit. Ces corrections effectuées, nous pouvons présenter les

données acquises par l'équipe lors d'une première campagne de mesures sur le CO<sub>2</sub> ainsi que les données issues de cette expérience sur le même graphique. Ceci nous permet alors de comparer la reproductibilité entre les deux séries d'expériences effectuées avec des détecteurs différents.

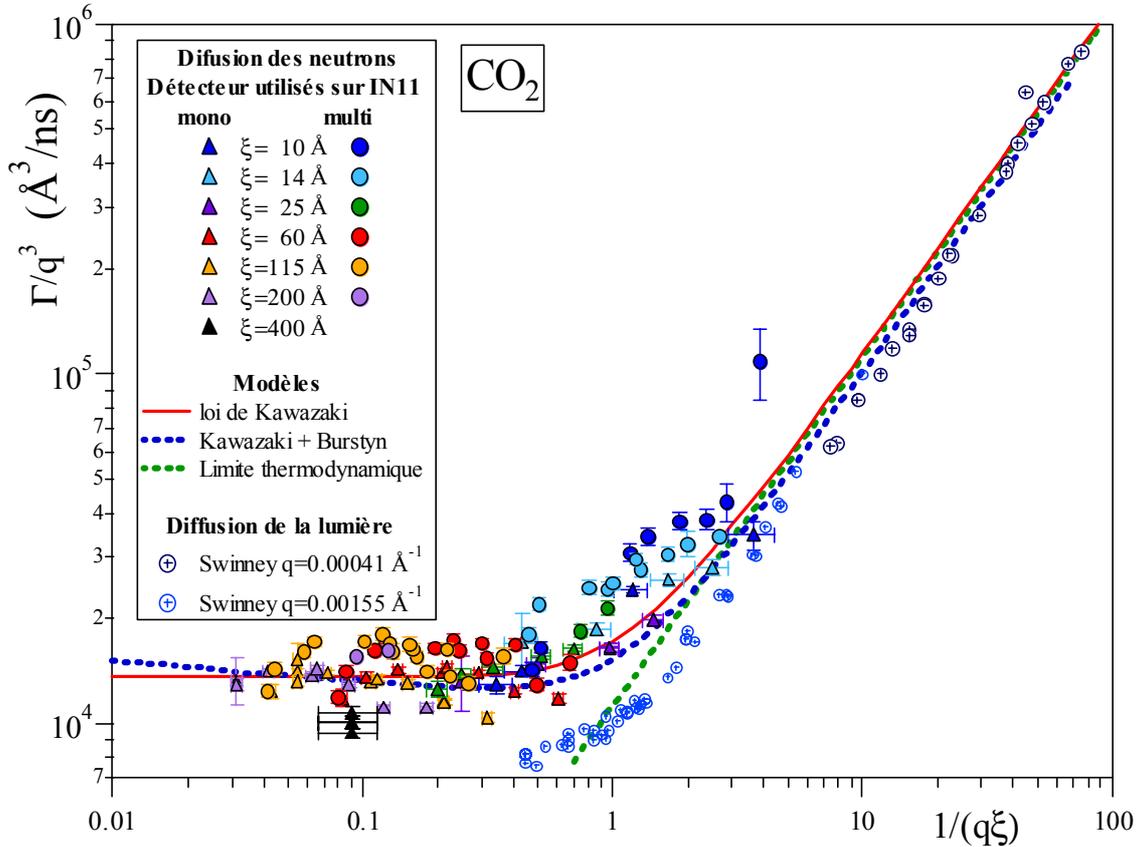


Figure 69 : Représentation de  $\Gamma_R / q^3$  pour le CO<sub>2</sub> avec l'utilisations des données acquise sur IN11 avec le mono et le multi-détecteur ainsi que le tracé de différents modèles et les données de diffusion de la lumière par Swinney<sup>114</sup>).

Nous constatons sur ce graphique que les valeurs des données acquises avec le multi-détecteur sont légèrement supérieures à celles acquise avec le mono détecteur et ce quelque soit  $\xi$  considéré. Cette nouvelle expérience met donc en lumière un décalage en transfert de moment entre le nouveau et l'ancien détecteur.

Nous pouvons également noter sur les Figure 68 et Figure 69 une description expérimentale de la courbe universelle qui diffère du modèle de Kawazaki. Or, ce dernier, lors de l'établissement de son modèle, a négligé l'exposant critique relatif à la viscosité  $z$ , celui ci a été déterminé pour le CO<sub>2</sub> et est égal à 0.063; il serait donc intéressant de pouvoir développer un nouveau modèle prenant en compte cette viscosité.



## **CHAPITRE V**

### **Simulation de dynamique moléculaire**

<b>A - Choix des paramètres du potentiel.</b>	123
<b>B - Structure</b>	124
B.1 - Comparaison avec les données de la littérature	125
B.2 - Résultats	126
B.2.a - Les fonctions de distribution de paires	126
B.2.b - Distribution d'orientation	128
B.2.c - La densité locale.	130
B.2.d - Les intégrales de Kirkwood-Buff.	134
<b>C - Dynamique</b>	136
C.1 - Spectre en basses fréquences Raman et fonctions de corrélation de vitesse calculées par simulation de dynamique moléculaire.	136
C.2 - Le coefficient de diffusion	142
C.3 - Dynamique de la densité microscopique	156
C.4 - Interprétation de l'évolution de la position et de la largeur de la bande Raman en basses fréquences avec l'appuie des résultats de simulation.	161

Les techniques de spectroscopie de vibration en basses fréquences (10 à 400cm<sup>-1</sup>) sont des outils importants pour analyser les interactions intermoléculaires. Ainsi, des études par spectroscopie Raman ont été réalisées pour les fluides supercritiques purs comme le CO<sub>2</sub><sup>115,116,117,118</sup>, le CF<sub>3</sub>H<sup>119,120</sup>, le C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH<sup>121</sup> et pour des solutions où ils sont utilisés comme solvants<sup>122</sup>.

L'analyse par simulation de dynamique moléculaire a été entreprise afin d'aider à l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie Raman. L'objet de ces simulations n'était pas de reproduire les valeurs numériques obtenues par l'expérience mais de savoir comment le modèle de potentiel d'interaction utilisé permet d'expliquer qualitativement les variations des valeurs expérimentales et donner une image physique qui permettrait de comprendre de façon microscopique la dynamique et la structure du CO<sub>2</sub> le long de la courbe de coexistence et le long de l'isochore critique. Cependant la simulation a ses limites, en effet, la valeur de la longueur de corrélation des fluctuations de densité est limitée par la taille de la boîte de simulation, en particulier lorsqu'on considère les points thermodynamiques proches du point critique, la taille de la boîte limite l'étendue dans l'espace de la validité des fonctions de corrélations calculées. Par ailleurs, l'existence de grandes longueurs de corrélation induit une fluctuation collective très lente qui rend très difficile la convergence vers un état d'équilibre<sup>123</sup>. La simulation est basée sur un modèle de potentiel d'interaction, dont le point critique (dont la détermination est non triviale) est en générale loin de la valeur expérimentale. Ceci rend la comparaison directe entre la simulation et l'expérience plus difficile. La simulation est donc utilisée dans ce travail comme un moyen de produire une image physique simple qui permet de donner une base à l'interprétation des propriétés expérimentales présentées ici.

L'objectif de l'analyse par spectroscopie Raman en basses fréquences et par simulation de dynamique moléculaire du CO<sub>2</sub> est de recueillir des informations complémentaires à celles obtenues par diffusion de neutrons afin de comprendre les propriétés particulières de ce système à l'approche du point critique. Les questions posées étaient de savoir :

- (i) Comment évolue la densité d'état associée aux mouvements de translation et de rotation, et comment cette évolution peut aider à l'interprétation du spectre Raman en basses fréquences ?
- (ii) Comment évolue le coefficient de diffusion à l'approche du point critique ? En effet, la diffusion est un paramètre important dans les processus d'extraction et de réactions se produisant dans la région supercritique. Il existe une disparité entre les valeurs expérimentales du coefficient de diffusion<sup>124</sup>. Par ailleurs d'autres résultats expérimentaux ont reporté une décroissance du coefficient de diffusion de molécules solutés (acétone, benzène, naphthalène) dissoutes dans le CO<sub>2</sub> à l'approche du point critique<sup>125,126,127</sup>. Nous avons essayé de prévoir l'évolution du coefficient de diffusion et de lui donner une interprétation microscopique avec l'aide de la simulation de dynamique moléculaire.

- (iii) Comment les fluctuations de densité (calculées à partir du model de potentiel utilisé en simulation) peuvent elles rendre compte de l'évolution de la position et de la largeur à mi-hauteur de la bande observée par spectroscopie Raman en basses fréquences ?

Les points thermodynamiques auxquels ont été menés les simulations et auxquels correspondent les spectres Raman en basses fréquences sont donnés sur la courbe de coexistence liquide-gaz du CO<sub>2</sub> (Figure 70).

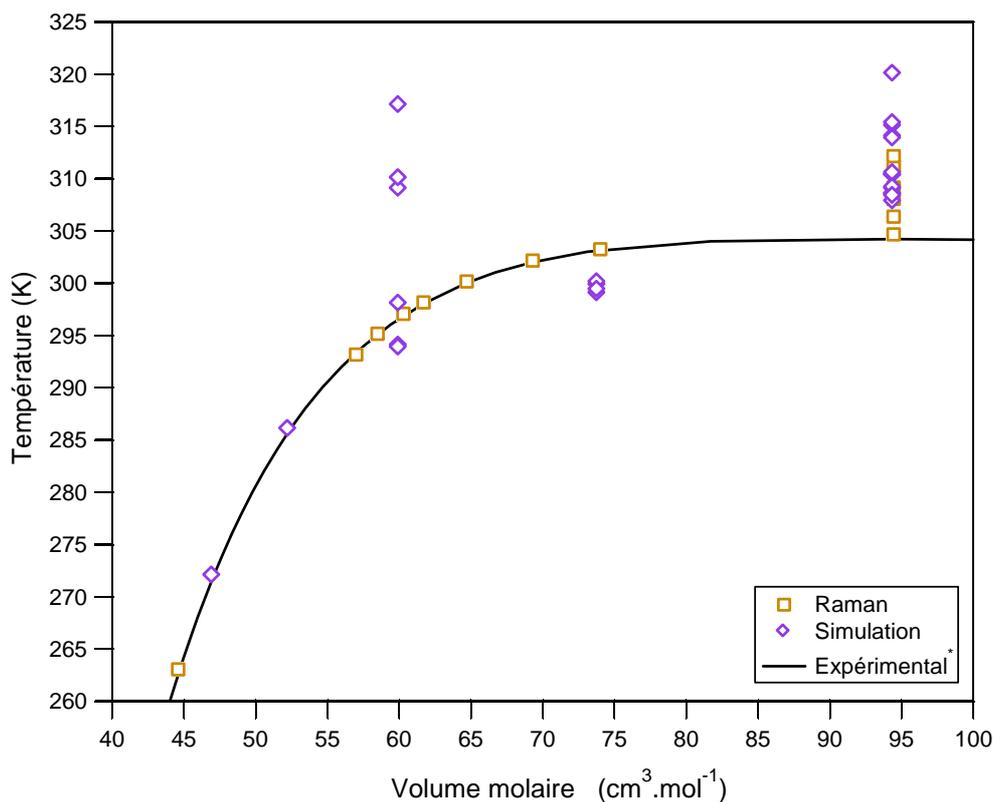


Figure 70 : Courbe de coexistence liquide-gaz de CO<sub>2</sub> \*<sup>128</sup>.

## A - Choix des paramètres du potentiel.

Böhm & al<sup>129</sup> ont montré qu'un potentiel à deux sites ne permettait pas d'obtenir des résultats satisfaisants quant à la structure du CO<sub>2</sub> liquide, résultat également obtenu par Cipriani et al<sup>130</sup> pour les densités élevées. Il semblait donc nécessaire d'utiliser un potentiel à trois sites. Cependant, une autre question se pose lors de l'examen des potentiels déjà proposés : faut il ou non prendre en compte la déformation angulaire dans la molécule de CO<sub>2</sub>?

La comparaison faite par Adya & Wormald<sup>131</sup> avec des potentiels rigides répond à cette question, elle nous montre que lorsque la molécule est considérée comme flexible, on surestime les distances intermoléculaires pour les plus proches voisins lors du calcul des fonctions de distributions radiales. Il convenait alors de considérer une molécule rigide et un

potentiel à trois sites. Nous avons choisi d'utiliser le potentiel MSM<sup>132</sup> du nom de ses auteurs C.S. Murthy, K. Singer et I.R. McDonald. Les paramètres du potentiel sont les suivants :

$$\begin{aligned}\sigma_{oo} &= 3.383 \text{ \AA} & \epsilon_{oo} &= 83.1 \text{ K} \\ \sigma_{cc} &= 3.126 \text{ \AA} & \epsilon_{cc} &= 29.0 \text{ K}\end{aligned}$$

La distance entre les deux atomes d'oxygène de la molécule est  $l_{oo}=2.32 \text{ \AA}$  et  $l_{co}=l_{oo}/2$ .

Le moment dipolaire du CO<sub>2</sub> est nul, la distribution de charges est représentée par le moment quadripolaire  $Q = -3.85 \text{ D.\AA}$ . Comme il a été montré dans le paragraphe CHAPITRE II C.2.b -, les charges sur les atomes sont :

$$q_o = -0.2979 e$$

$$q_c = 0.5958 e$$

Le logiciel de dynamique moléculaire utilisé est MDPOLY développé par Dr W. Smith du laboratoire Daresbury (United Kingdom). Les calculs ont été effectués sur la machine Uqbar (NEC SX-5) de l'Institut du Développement des Ressources Informatiques Scientifiques d'Orsay (France). (les détails technique sont accessibles à l'adresse internet suivante <http://www.idris.fr/>).

Une étude par simulation de dynamique moléculaire sur le CO<sub>2</sub> a montré que le nombre de particules n'affecte pas la valeur des coefficients de diffusion calculés<sup>133</sup>. Ce nombre ayant été varié de 108 à 1372 particules. Nous avons alors choisi de faire notre simulation avec un nombre de particule égale à 256.

Pour commencer la simulation, nous sommes partis d'une configuration régulière de type cristal cubique P pour la répartition des molécules. Une fois cette configuration prête, l'échantillon est "chauffé" à 800K sur un nombre de pas de calcul conséquent ( $5 \cdot 10^5$ ) pour obtenir une distribution aléatoire des particules. Pour chaque point thermodynamique, le système est équilibré à la température désirée ; le volume molaire retenu est celui donnant une valeur de pression proche de 0. Le nombre de pas de calcul d'équilibration est en moyenne égale à  $5 \cdot 10^5$  et l'analyse des données s'est faite sur une moyenne de 5 calculs successifs avec pour chacun un nombre de pas égale à  $10^5$ . Un pas correspondant à  $2.5 \cdot 10^{-15}$ s.

## B - Structure

Les propriétés structurales ont été analysées à travers le calcul des fonctions de distribution de paires  $g(r)$  entre les centres de masse et entre les sites  $\alpha$  et  $\beta$  de deux molécules de CO<sub>2</sub>  $g_{\alpha\beta}(r)$ . Nous avons aussi analysé la distribution angulaire entre les axes principaux de deux molécules de CO<sub>2</sub>.

## B.1 - Comparaison avec les données de la littérature

Dans un premier temps, nous avons comparé les  $g(r)$  obtenues par simulation de dynamique moléculaire avec celles obtenues par diffusion de neutrons<sup>134</sup>. La fonction de distribution totale a été calculée en utilisant l'expression suivante :

$$g_{\text{Tot}}(r) = 0.132 g_{\text{CC}}(r) + 0.463 g_{\text{CO}}(r) + 0.404 g_{\text{OO}}(r) \quad \text{Eq. 144}$$

Les résultats de comparaison sont illustrés sur la figure ci dessous :

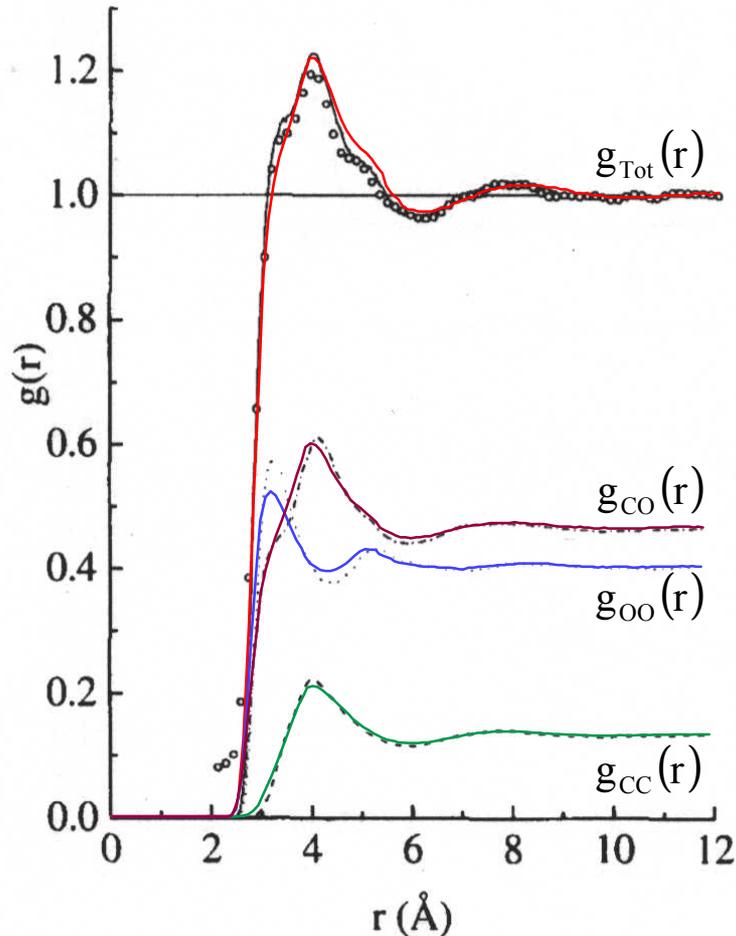


Figure 71 : Fonctions de distribution de paires calculées par Ricci & al<sup>134</sup> pour  $\rho=11.4\text{molec}/\text{nm}^3$  soit  $V_m=52.8\text{cm}^3$  et  $T=312\text{K}$  en lignes et pointillés. Les cercles représentent les résultats expérimentaux. Nos résultats pour  $V_m=60.0\text{cm}^3$  ( $\rho=10.03\text{molec}/\text{nm}^3$ ) et  $T=310\text{K}$  sont les courbes de couleurs.

On constate que le potentiel d'interaction à trois sites utilisé pour nos simulations reproduit correctement la structure du  $\text{CO}_2$  pour ce point thermodynamique.

Au niveau de l'organisation locale, différentes formes de dimères ont été proposées dans la littérature, notamment "slipped parallel" et "T-shape" qui sont les formes privilégiées par les interactions quadripolaires. La forme "slipped parallel" est plus stable que la forme "T-shape", ceci ayant été montré par divers calculs dont ceux effectués par Burkowski & al<sup>135</sup>, qui

montrent ce résultat par l'utilisation de la théorie des perturbations adaptée pour une symétrie à plusieurs corps ; Tsuzuki<sup>136</sup> & Eggenberger<sup>137</sup> ont montrés par des calculs de chimie quantique que pour le dimère du CO<sub>2</sub>, la forme en T est un état de transition entre deux formes parallèles du dimère, les deux formes étant en compétition dans le fluide<sup>138</sup>.

## B.2 - Résultats

### B.2.a - Les fonctions de distribution de paires

Les fonctions de distribution de paires carbone-carbone, carbone-oxygène et oxygène-oxygène sont données sur la Figure 72, la Figure 73 et la Figure 74 pour différents points de la courbe de coexistence coté liquide et sur l'isochore à 94.4cm<sup>3</sup> en volume molaire. Les fonctions  $g_{CC}(r)$ , sont bien structurées à basses températures (fonctions oscillantes avec premier et le deuxième maxima bien définis), mais, lorsque la température augmente, le deuxième maximum devient de moins en moins résolu et les valeurs de ces fonctions tendent à être supérieures à la valeur de la densité macroscopique.

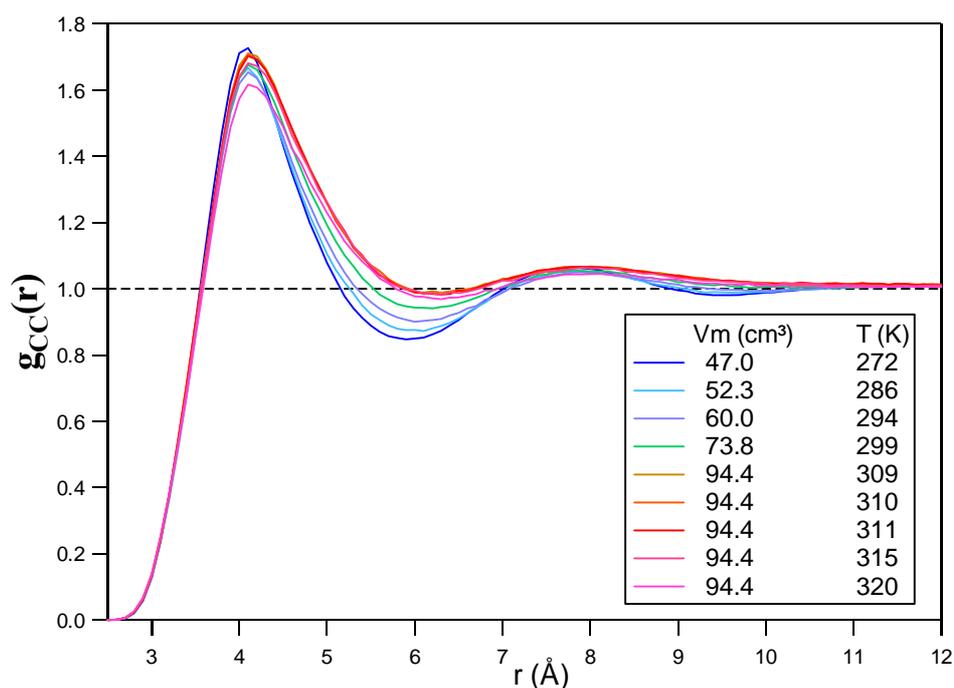


Figure 72 : Fonction de distribution de paires CC pour différents points thermodynamiques.

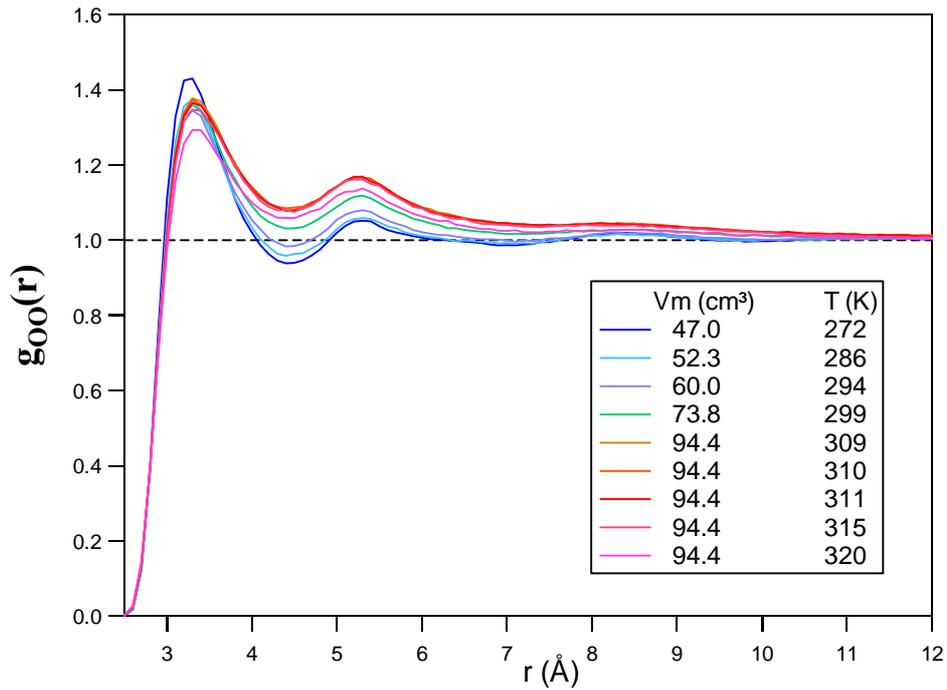


Figure 73 : Fonction de distribution de paires oxygène-oxygène pour différents points thermodynamiques.

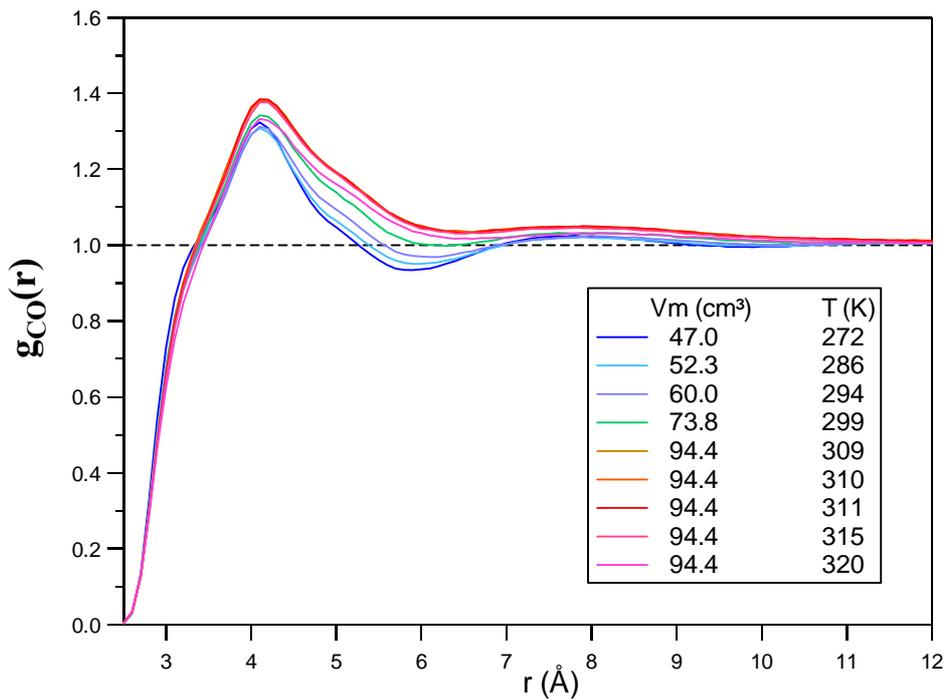


Figure 74 : Fonction de distribution de paires carbone-oxygène pour différents points thermodynamiques.

Les fonctions de distribution de paires carbone-carbone  $g_{CC}(r)$  sont caractérisées par des maxima à des positions 4.1 et 8Å

Les fonctions de distribution de paires carbone-oxygène  $g_{CO}(r)$  (Figure 74) sont caractérisées par la présence d'épaulements dont les positions sont à 3.3Å et 5.1Å et deux

maxima caractérisant les positions des premiers et seconds voisins dont les positions sont 4.1 et 7.9Å respectivement.

Les fonctions de distribution de paires oxygène-oxygène  $g_{oo}(r)$  sont caractérisées par des maxima à des positions 3.3, 5.3 et 8.3Å.

On note d'une façon générale pour les différentes fonctions de distribution de paires calculées par simulation de dynamique moléculaire que les pics observés sur l'isochore à  $94.4\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$  ne varient plus en position. L'évolution des fonctions de distribution de paires intermoléculaires extraites expérimentalement (Cf. CHAPITRE III C.4.b - ) du  $\text{C}_2\text{D}_6$  montre également une invariance de la position des pics liée à l'invariance d'orientation comme pour le  $\text{CO}_2$ .

La Figure 75 représentant l'évolution du nombre de coordination en fonction de  $r$  pour différents points thermodynamiques, montre que pour toutes les distances entre une molécule sonde et les autres molécules, les valeurs du nombre de coordination ne changent pratiquement pas lorsqu'on se déplace sur l'isochore  $94.4\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ . Par contre les valeurs du nombre de coordination changent de façon appréciable le long de la courbe de coexistence.

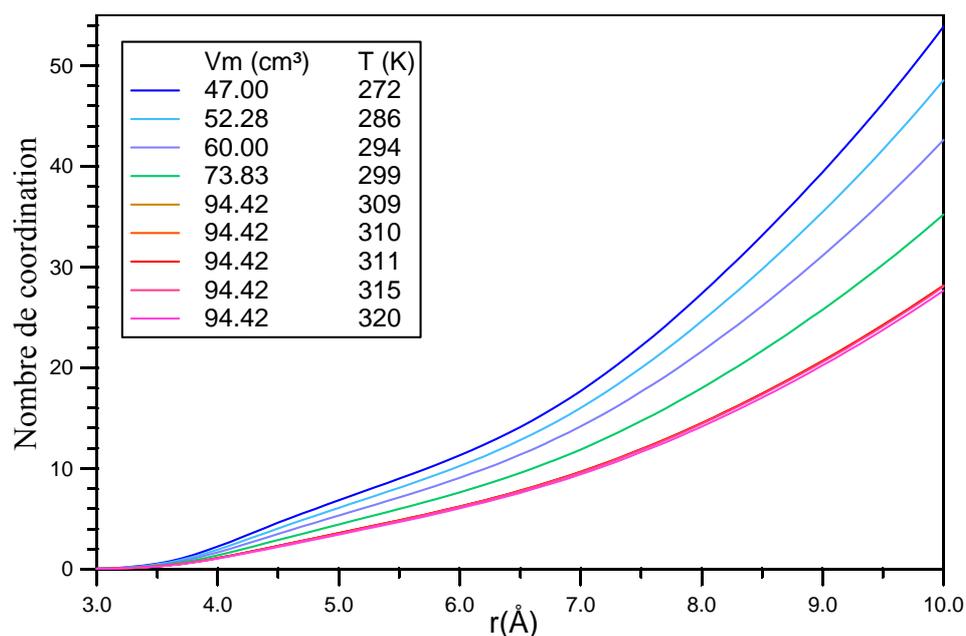


Figure 75 : Nombre de Coordination en fonction de la distance centre de masse centre de masse pour le  $\text{CO}_2$  à différents points thermodynamiques.

### B.2.b - Distribution d'orientation

Nous avons également analysé la distribution d'orientation entre deux molécules de  $\text{CO}_2$ , pour cela nous avons calculé la distribution de probabilité  $P(\theta, r)^{139}$  d'avoir un angle  $\theta$  entre les axes moléculaires de deux molécules de  $\text{CO}_2$  dont les centres de masse sont à une distance  $r$  l'une de l'autre (Figure 76). La distribution de probabilité a été normalisée à la surface.

La distribution aléatoire aura la forme d'un  $\sin(\theta)$ . Pour chaque expérience, donc pour chaque jeu de température et de volume molaire, nous avons calculé la fonction de distribution angulaire à toutes les distances comprises entre 2.5 Å et  $d/2$  avec  $d$  la demi largeur de la boîte de simulation.

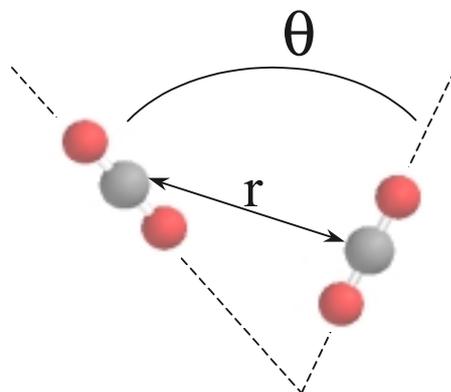


Figure 76 : Angle entre les axes moléculaire.

$P(\theta, r)$  a été relevée pour différentes valeurs de  $r$ , nous présentons sur la Figure 77 cette distribution pour les valeurs  $r=3.5$  ,  $4.1$  ,  $4.5$  ,  $6.1$  et  $7.8\text{Å}$ . Pour pouvoir analyser l'évolution de la corrélation d'orientation en fonction de la température, elles ont été représentées pour la même distance  $r$  pour différentes températures.

On note que pour le même point thermodynamique, la distribution d'orientation des molécules situées dans la première couche des voisins ( $r < 6.1\text{Å}$ ) indique les faits suivants :

Les molécules les plus proches sont très corrélées orientationnellement, par contre celles qui sont un peu plus loin sont distribuées aléatoirement.

La distribution  $P(\theta, r)$  ne change pratiquement pas lorsqu'on se déplace sur la courbe de coexistence et sur l'isochore  $94.4\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ .

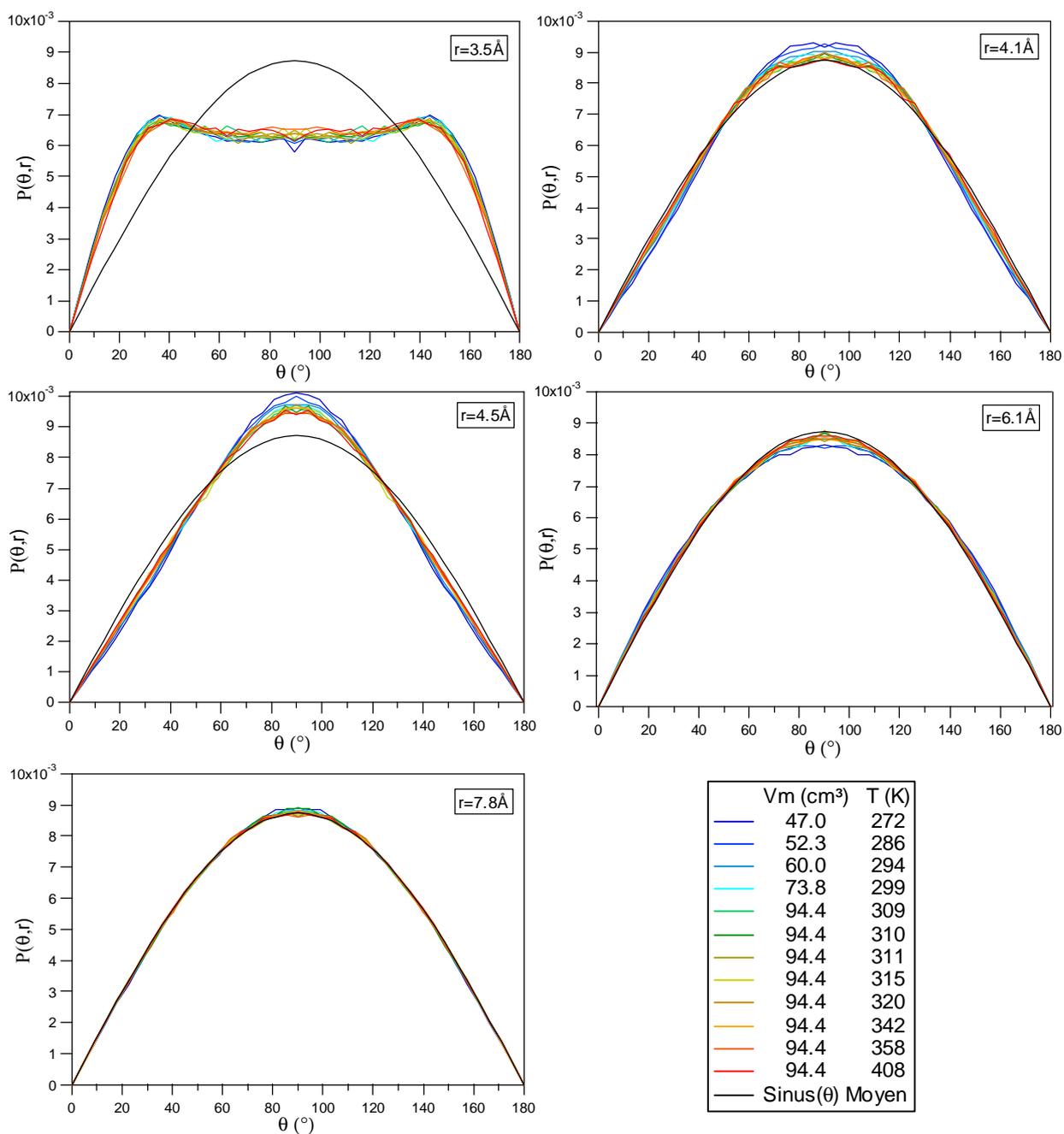


Figure 77 : Représentation de  $P(\theta, r)$  pour différents  $r$ .

### B.2.c - La densité locale.

Pour analyser les variations de densité locale en fonction de  $T$  et de  $r$ , les paramètres suivants ont été calculés :

- la densité microscopique  $\rho_m(r)$  à différentes distances  $r$  entre la molécule sonde et les autres molécules.
- les intégrales ou facteurs de Kirkwood–Baff,  $KB(r)$

Ces paramètres sont définis à partir des fonctions de corrélation de paires (plus précisément en termes de nombre de coordination).

La densité microscopique  $\rho_m(r)$  est définie par l'expression :

$$\rho_m(r) = \frac{N(r)}{\frac{4}{3}\pi(r^3 - R_c^3)} \quad \text{Eq. 145}$$

où  $N(r)$  est le nombre de coordination définie en fonction de  $r$  par :

$$N(r) = \rho_M \int_0^r g(r') 4\pi r'^2 dr' \quad \text{Eq. 146}$$

où  $\rho_M$  est la densité macroscopique et  $g(r)$  est la fonction de distribution de paires.

Dans l'expression Eq. 145,  $\frac{4}{3}\pi r^3$  est le volume d'une sphère de rayon  $r$ ,  $\frac{4}{3}\pi R_c^3$  est le volume occupé par la molécule sonde.  $R_c$  est estimé égale à la distance à partir de laquelle la fonction  $g(r)$  change brutalement de pente ;  $R_c=2.7\text{\AA}$  dans le cas de  $\text{CO}_2$ .

Cette densité microscopique  $\rho_m(r)$  va donc caractériser une structure ou un environnement autour d'une molécule sonde. On parlera d'environnement local pour les petites valeurs de  $r$  (de l'ordre de  $6\text{\AA}$ ) et on parlera de structure à longue distance pour les valeurs plus élevées.

Le facteur de Kirkwood-Buff  $KB_{ij}(r)$  est donné par l'expression suivante :

$$KB_{ij}(r) = \rho_M \int_{r_0}^r [g_{ij}(r') - 1] 4\pi r'^2 dr' \quad \text{Eq. 147}$$

où  $g_{ij}(r')$  est la fonction de distribution partielle de paires centre de masse-centre de masse entre les molécules  $i$  et  $j$ ,  $r_0$  est la distance pour laquelle la quantité  $[g_{ij}(r') - 1]$  est égale à zéro, soit dans notre cas  $g_{CC}(r) = 1$  ( $r_0=3.6\text{\AA}$ ) et  $r$  est la distance entre la molécule  $i$  et la molécule  $j$ . La quantité  $KB_{ij}(r)$  représente le nombre moyen de molécule  $j$  en excès (ou en défaut) autour de la molécule  $i$  par rapport à une distribution uniforme. La fonction  $[g_{ij}(r') - 1] 4\pi r'^2$  est représentée sur la Figure 78.

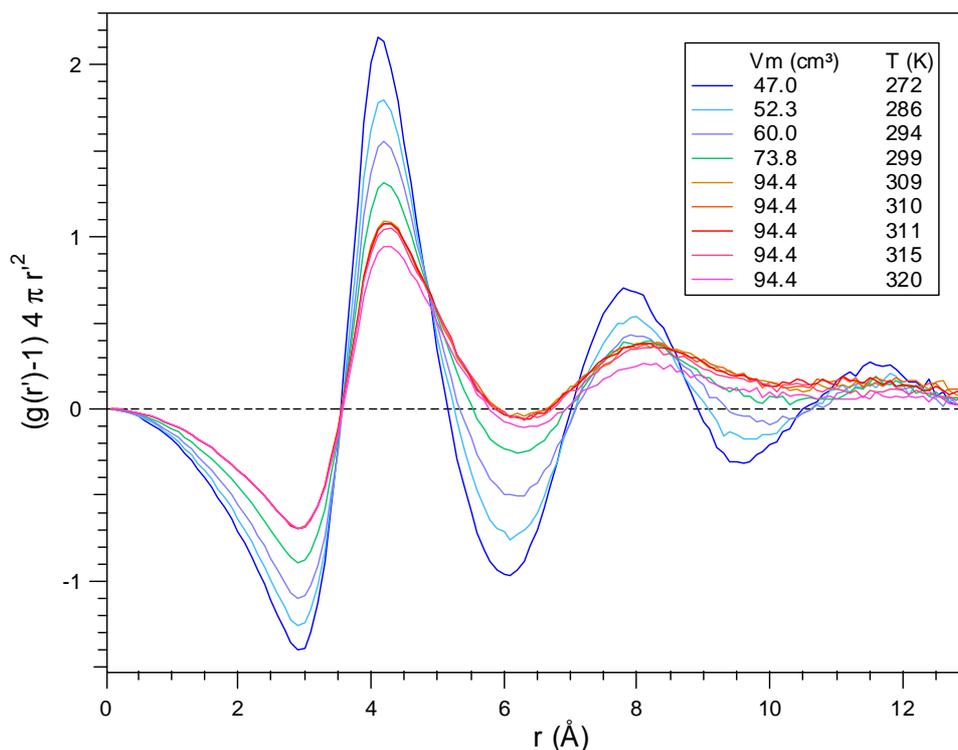


Figure 78 :  $[\mathbf{g}_{ij}(r') - 1]4\pi r'^2$  pour différents points thermodynamiques.

La Figure 79 montre l'évolution de la densité microscopique (Eq. 145) à différentes températures.

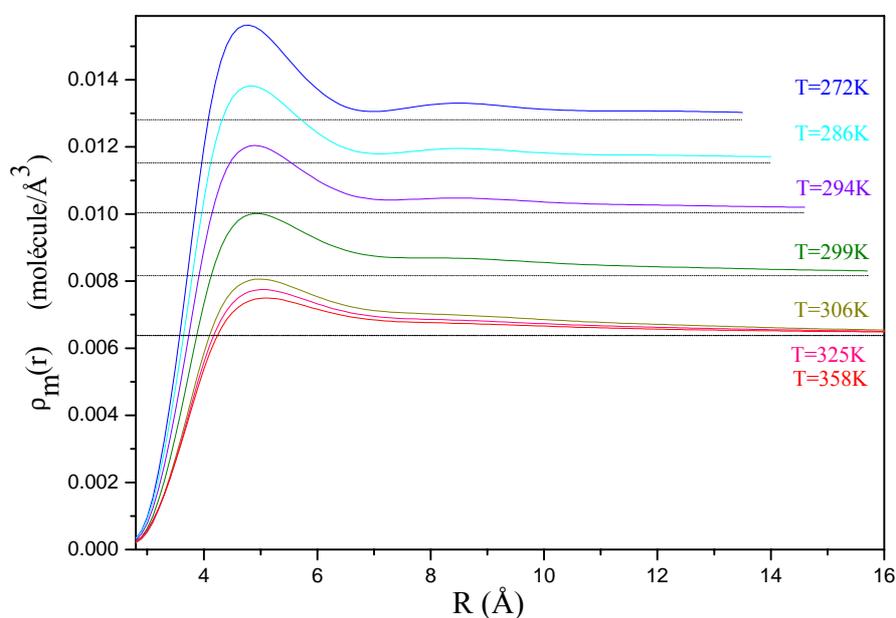


Figure 79 : Evolution de la densité microscopique en fonction de la distance  $r$  entre deux molécules de  $\text{CO}_2$ .

La Figure 19 montre que pour tous les points thermodynamiques considérés, la densité microscopique  $\rho_m(r)$  calculée dans une sphère de rayon  $r$  dont le centre est occupé par une molécule sonde de  $\text{CO}_2$  est toujours supérieure à la densité macroscopique. Il est à noter que

la densité  $\rho_m(r)$  présente deux maxima vers  $r=4.9\text{\AA}$  et  $r=8.5\text{\AA}$ . Le second maximum disparaît lorsque la température augmente le long de l'isochore  $94.4\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ . Les valeurs de la densité  $\rho_m(r)$  tendent à se rapprocher de la valeur de la densité macroscopique  $\rho_M$  à longue distance.

Nous avons calculé les valeurs de la différence  $\Delta\rho(r)=\rho_m(r)-\rho_M$  qui quantifie l'écart entre la densité microscopique et la densité macroscopique  $\rho_M$ . L'évolution de ce paramètre est donnée sur la Figure 80, elle met encore plus en évidence la précédente observation :

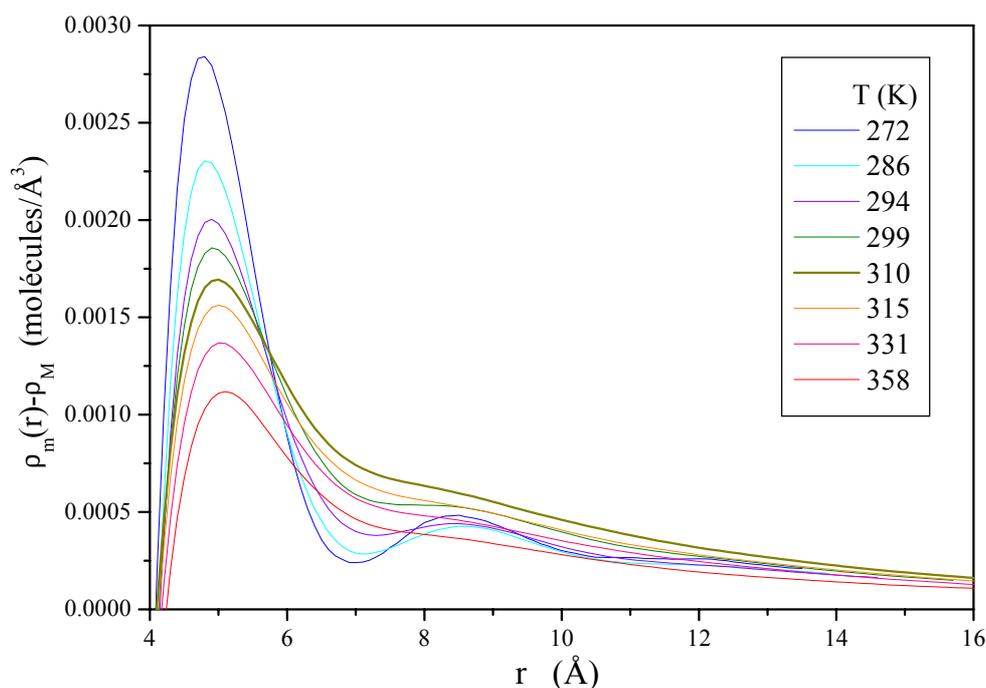


Figure 80 : Evolution de l'écart à la densité  $\Delta\rho(r)=\rho_m(r)-\rho_M$  en fonction de la distance  $r$ .

Nous avons relevé sur cette figure l'écart  $\Delta\rho(r)$  pour les distances suivantes :  $r=4.8\text{\AA}$ ,  $r=6\text{\AA}$ ,  $r=7\text{\AA}$ , et  $r=9.6\text{\AA}$ . Cette dernière distance caractérise la position des deuxièmes voisins. La distance  $r=6\text{\AA}$  caractérise la distance des premiers voisins et la distance  $r=5\text{\AA}$  caractérisent la distance des molécules parmi ces premiers voisins qui sont proches de la molécule sonde. La distance  $r=7\text{\AA}$  correspondant à une distance intermédiaire entre celle caractérisant les premiers et les seconds voisins. L'évolution de  $\Delta\rho(r)$  à différentes distances est donnée sur la Figure 81 ci après :

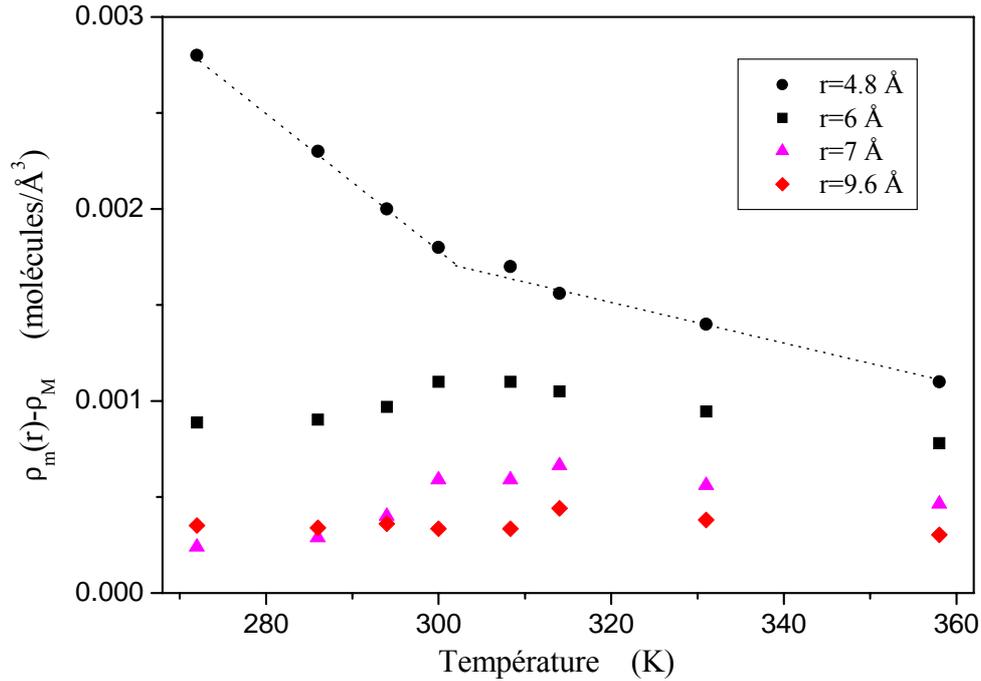


Figure 81 : Evolution de l'écart à la densité  $\Delta\rho(r)$  en fonction de la température pour différentes distances  $r$ .

Ces résultats montrent que l'écart  $\Delta\rho(r)$  varie d'une façon significative pour  $r=4.8\text{\AA}$ . Lorsque la température augmente cet écart diminue. Cependant la pente de cette diminution est plus grande le long de la courbe de coexistence que le long de l'isochore  $94.4\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$  (il y a un facteur 4 entre les pentes).

Pour les distances  $r=6\text{\AA}$  et  $r=7\text{\AA}$ , l'écart passe par un maximum plus ou moins prononcé et situé autour de la température  $T=304\text{K}$ .

Enfin, pour la distance  $r=9.6\text{\AA}$ , la variation de  $\Delta\rho(r)$  est très faible, elle reste pratiquement constante. Ce qui implique qu'à partir de cette distance les écarts entre la densité microscopique et la densité macroscopique sont pratiquement les mêmes pour tous les points thermodynamiques considérés dans les simulations, l'écart tendant vers 0 à longue distance.

#### B.2.d - Les intégrales de Kirkwood-Buff.

Les valeurs des intégrales de Kirkwood-Buff à différents points thermodynamiques sont données sur la figure suivante :

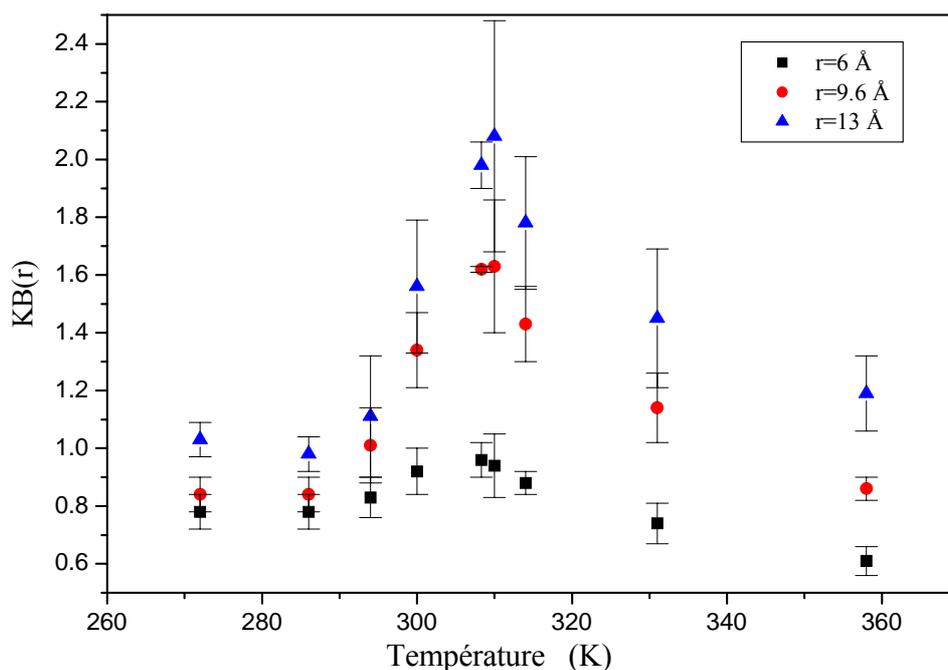


Figure 82 : Evolution du facteur de Kirkwood-Buff en fonction de la température pour trois distances  $r$ .

La distance  $r=13\text{Å}$  est à peu près égale à la taille de la boîte de simulation pour les plus fortes densités.

On remarque un maximum pour chaque courbe au voisinage de la température 304K. Au niveau des premiers voisins, l'excès de molécules de  $\text{CO}_2$  autour d'une molécule de  $\text{CO}_2$  sonde varie faiblement avec la température. L'excès augmente légèrement avant de diminuer lorsqu'on augmente la température le long de l'isochore  $94.4\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ . La même évolution est observée pour les distances  $r=6\text{Å}$ ,  $9.6\text{Å}$  et  $13\text{Å}$ . La variation des valeurs de  $\text{KB}(r)$  est plus importante pour les plus grandes distance. Dans l'ensemble ces valeurs d'excès restent très faibles.

Si on rapporte ces valeurs d'excès au nombre de coordination  $N(r)$  pour ces distances (respectivement égaux à 11, 48 et 119) on obtient l'évolution du rapport  $\text{KB}(r)/N(r)$  présenté dans la Figure 83 :

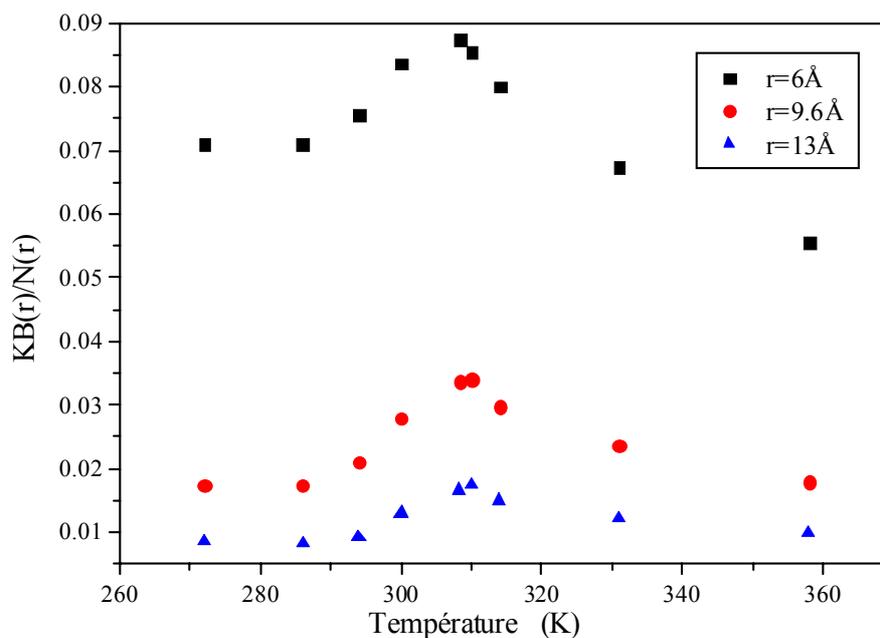


Figure 83 : Représentation du rapport  $KB(r)/N(r)$  en fonction de la température pour trois distances  $r$ .

Dans la Figure 82 on se rend compte que bien que le facteur  $KB$  est plus important pour les grandes distances, le rapport  $KB(r)/N(r)$  présenté dans la Figure 83 est lui plus petit, ceci montrant que proportionnellement, les changements sont plus importants à longues distances, mais sont plus significatifs à courte distance.

On retrouve l'image physique que nous nous sommes faite à partir des résultats de l'évolution de  $\Delta\rho(r)$  ; à savoir que les changements structuraux, induits par la variation de la température et de la densité, sont plus importants au niveau des premiers voisins. Ces changements s'atténuent à partir des deuxièmes voisins.

## C - Dynamique : Spectroscopie Raman et simulation de dynamique moléculaire.

### C.1 - Spectre en basses fréquences Raman et fonctions de corrélation de vitesse calculées par simulation de dynamique moléculaire.

Les spectres Raman basses fréquences ont été réalisés sur un échantillon de  $CO_2$  préparé à la densité critique, avec une résolution spectrale de  $0.5\text{cm}^{-1}$ . Une quantité déterminée de  $CO_2$  étant scellée dans une cellule en quartz de volume connu (Cf. annexe 02 préparation des échantillons). Les deux phases liquide et gaz sont bien visibles dans la cellule. Nous avons uniquement enregistré le spectre Raman en basses fréquences dans la phase liquide pour différentes températures. Dans le cadre de cette expérience, la stabilité de la température était de l'ordre du centième de Kelvin. Il est clair que le long de la courbe de coexistence, la

densité et la température varient simultanément. Par contre, le long de l'isochore critique seul la température varie. La variation simultanée de ces deux paramètres induira une difficulté supplémentaire dans l'analyse des résultats.

Les spectres sous forme réduite sont donnés sur la Figure 84.

Avec l'aide de la simulation de dynamique moléculaire, nous avons essayé d'interpréter ces résultats.

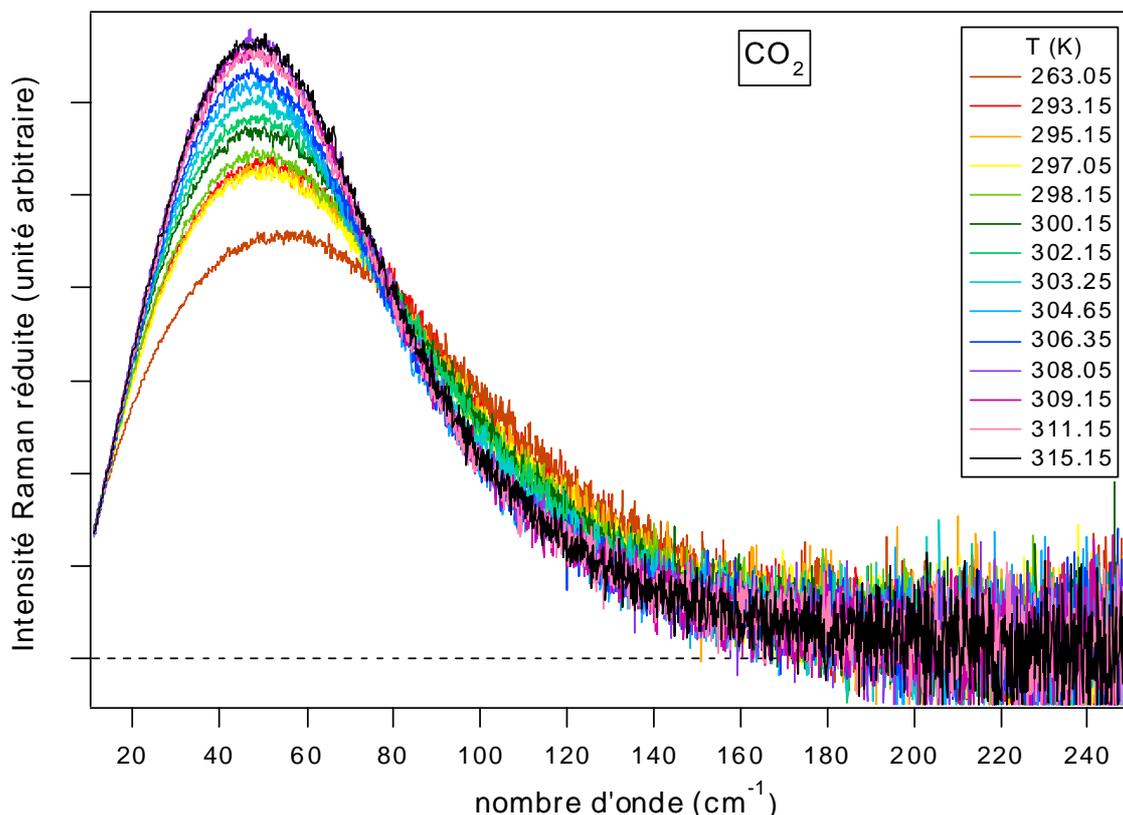


Figure 84 : Les spectres Raman en basses fréquences du  $\text{CO}_2$ , sous forme réduite.

L'analyse de la réponse en basses fréquences par simulation de dynamique moléculaire peut être faite soit en terme de fonction de corrélation de la susceptibilité diélectrique  $\Pi(t)$ , soit en termes de fonctions de corrélation des mouvements de translation et de rotation c'est à dire, de la vitesse de translation du centre de masse de la molécule, de la vitesse angulaire et enfin de la réorientation d'un vecteur quelconque associé à la molécule le long d'un des axe principaux de la molécule étudié.

Dans la deuxième approche le calcul de la TF des fonctions de corrélation de la vitesse de translation, et de la vitesse angulaire donne une densité spectrale qui peut être comparée au spectre Raman en basses fréquences. Les résultats de simulation de dynamique moléculaire montrent que ces deux approches sont équivalentes. En effet, la variation dans le temps du terme moléculaire (Eq. 65) est due à la rotation des molécules, la TF de ce terme donnera la même contribution spectrale que celle associée à la vitesse angulaire. La variation dans le temps du terme induit (Eq. 65) est due à la rotation ainsi qu'à la translation relative des

molécules. La TF de ce terme donnera une densité spectrale qui se superpose principalement à celle associée à la translation<sup>140</sup>.

Les fonctions de corrélation de la vitesse de translation des molécules de CO<sub>2</sub> ainsi que celles de la vitesse angulaire sont présentées sur la Figure 85 et la Figure 86. Les différents points thermodynamiques considérés sont ceux donnés sur la Figure 70. Les TF de ces fonctions de corrélations sont données sur la Figure 87 et Figure 88.

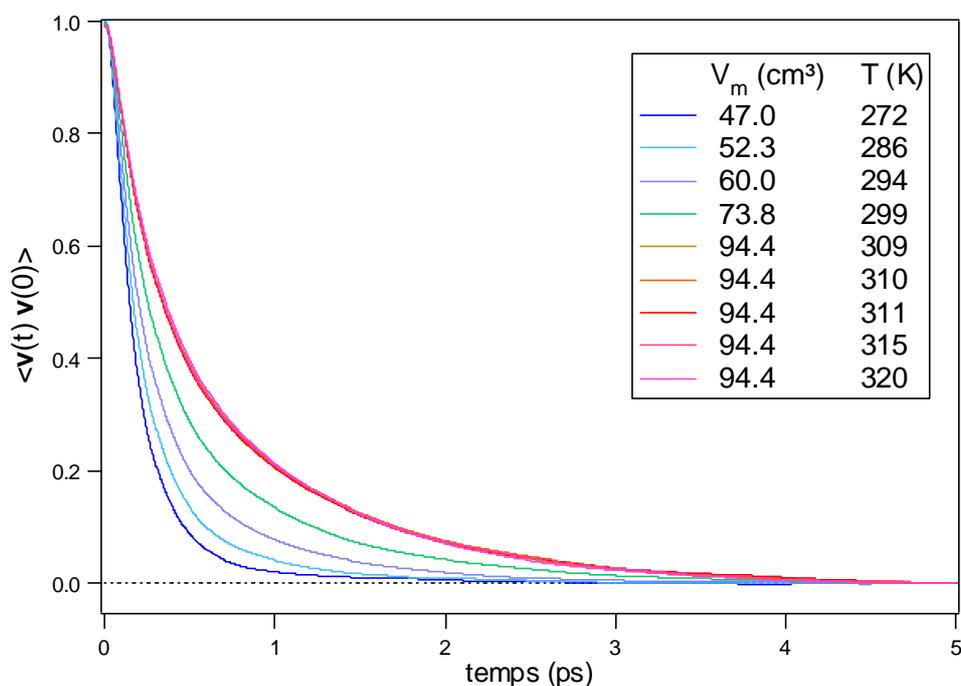


Figure 85 : Fonctions de corrélation de vitesse de translation.

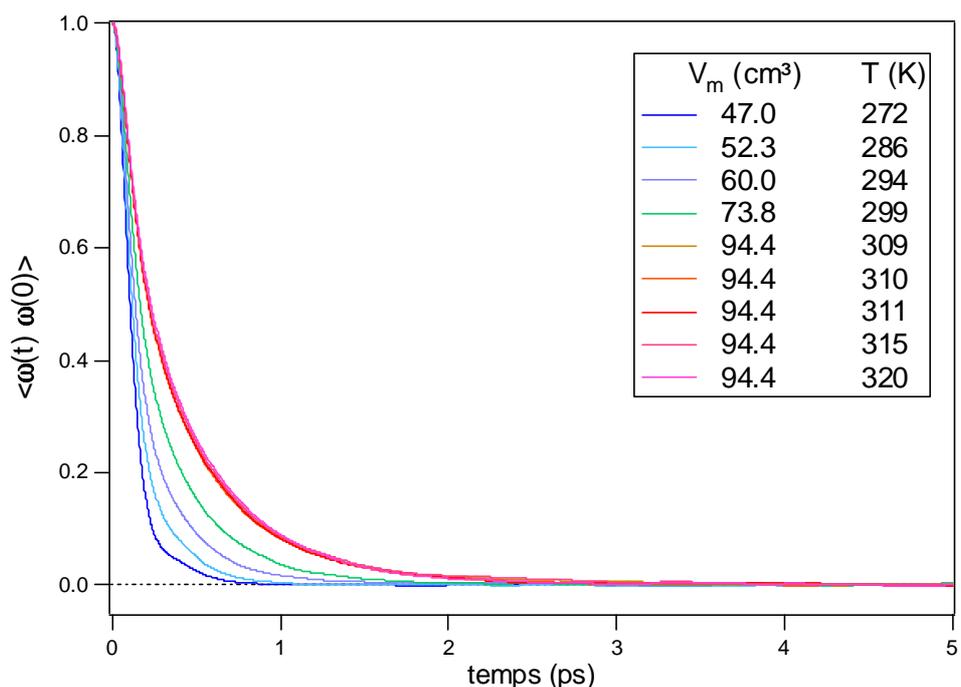


Figure 86 : Fonctions de corrélations de vitesses angulaires.

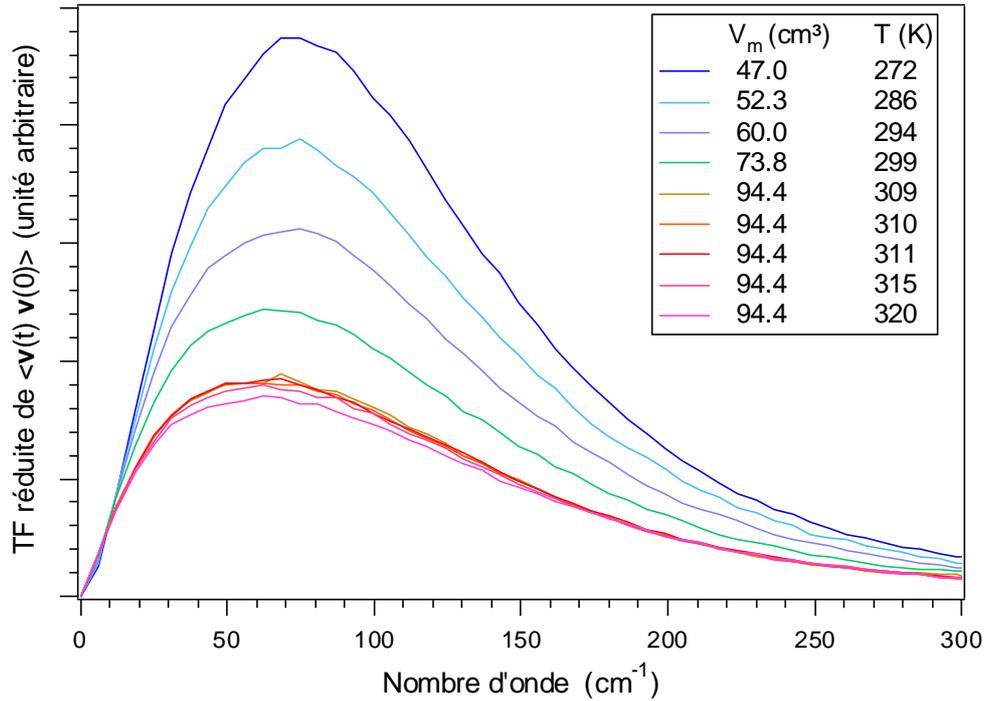


Figure 87 : Transformée de Fourier de fonctions de corrélations de vitesses.

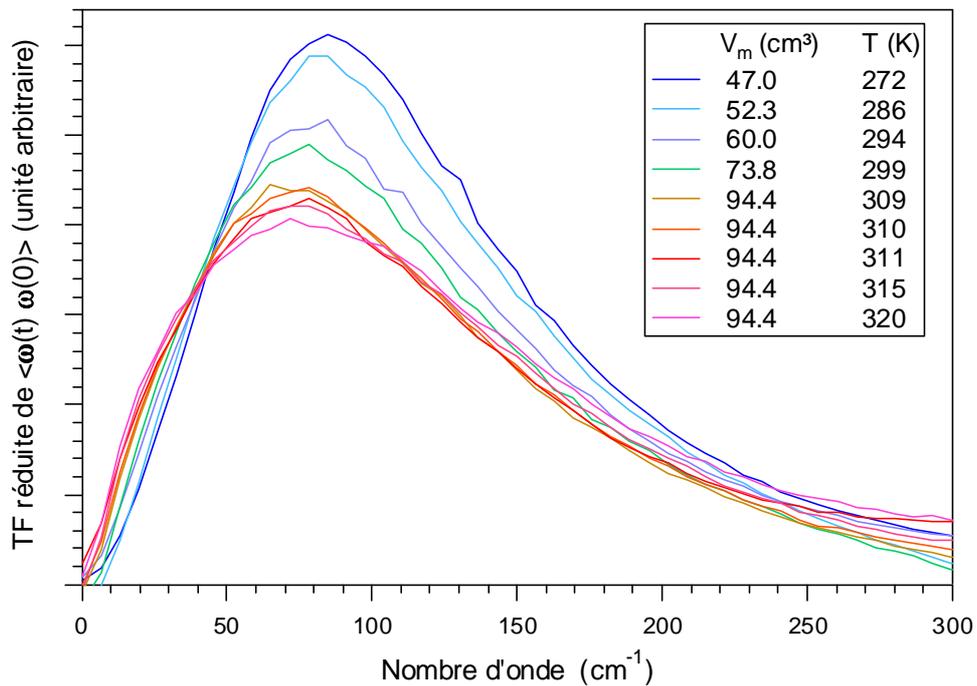


Figure 88 : Transformée de Fourier de fonctions de corrélations de vitesses angulaires.

La Figure 85 et la Figure 86 montrent que les mouvements de translation et de rotation sont de moins en moins amortis lorsqu'on se déplace le long de la courbe de coexistence vers le point critique. Ces fonctions se superposent ensuite lorsqu'on se trouve sur l'isochore  $94.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Ces évolutions montrent également que l'amortissement de ces mouvements est relié à la variation de la densité.

Les densités spectrales montrent aussi que les caractéristiques fréquentielles des mouvements de translation et de rotation se superposent dans la même région. Ce résultat suggère que le spectre Raman en basses fréquences peut être analysé en terme de mouvements de translation et de rotation des molécules de  $\text{CO}_2$ . Nous avons donc émis l'hypothèse que la bande observée dans le spectre en basses fréquences de  $\text{CO}_2$  est associée à la libration-translation des molécules de  $\text{CO}_2$  dans une cage formée par ses voisines. La présence de cette bande n'est pas spécifique au  $\text{CO}_2$ , mais comme le montre la Figure 89, elle est présente (vers  $60\text{cm}^{-1}$ ) dans le spectre expérimental Raman en basses fréquences de plusieurs type de fluides. Par ailleurs, des études antérieures dans notre équipe ont données d'autres arguments pour interpréter l'origine de cette bande<sup>141</sup>, études faites sur des systèmes binaires faisant intervenir l'eau et un soluté tel que l'acétamide, l'urée<sup>142,143,144</sup>, l'acétone<sup>145</sup>, l'acétamide<sup>146</sup> ou l'isopropanol<sup>147</sup>.

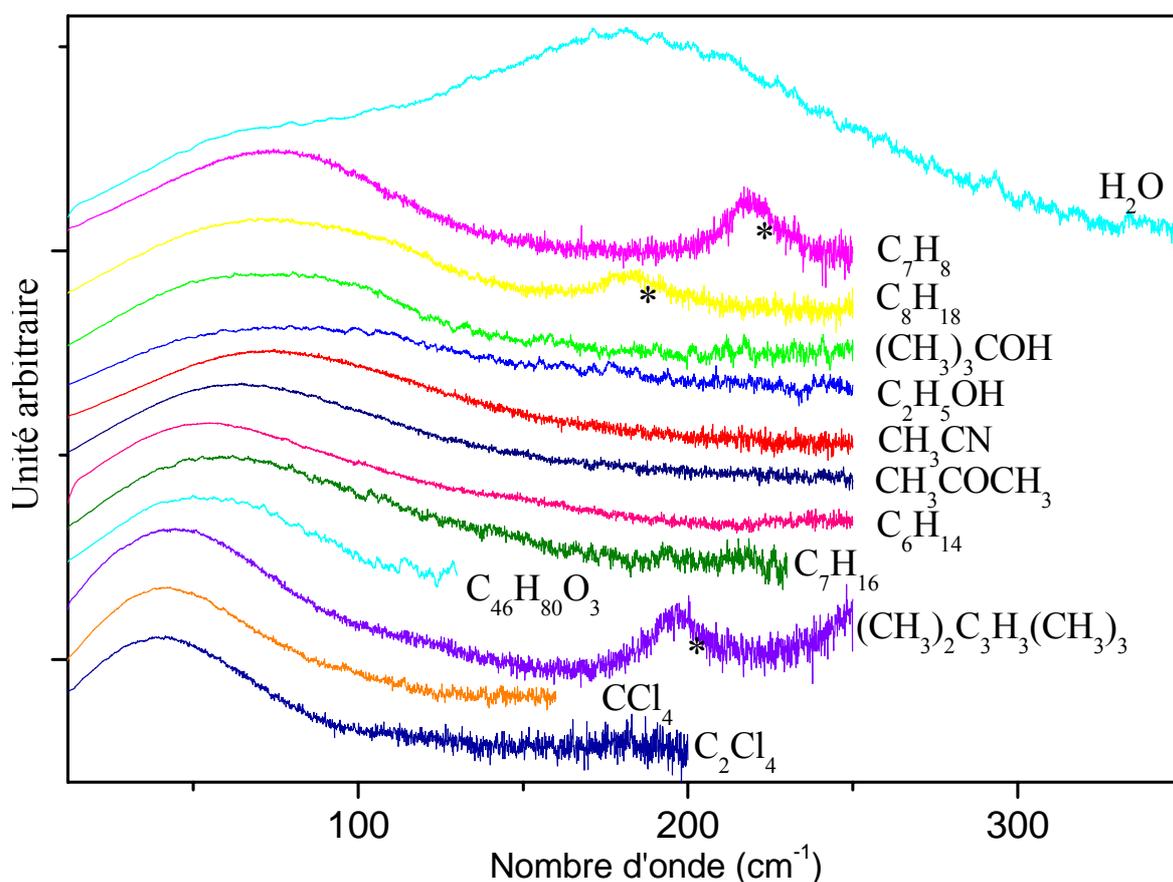


Figure 89 : Spectre Raman réduits en basses fréquences de différents liquides<sup>141</sup>.

Sur la base de cette interprétation, les spectres Raman en basses fréquences du  $\text{CO}_2$  ont été ajustés par une fonction gaussienne asymétrique<sup>148</sup> afin de suivre l'évolution de la position et la largeur à mi-hauteur (que nous noterons respectivement  $\bar{\nu}_{\text{BF}}$  et  $\Delta\bar{\nu}_{\text{BF}}$ ) de cette bande<sup>141</sup>. Le résultat d'une procédure d'ajustement est illustré sur la Figure 90. Il est évident que l'ajustement du spectre peut se faire en utilisant plusieurs fonctions gaussiennes, mais dans ce cas, un nombre de gaussiennes non adéquat induirait des dépendances importantes des

différents paramètres ajustés et sera visible dans la matrice de covariance ainsi que sur les incertitudes. L'observation de ces remarques et de différents tests effectués à l'aide de fonctions diverse, nous ont conduis à faire nos ajustements en utilisant une seule fonction gaussienne asymétrique compatible avec notre interprétation physique.

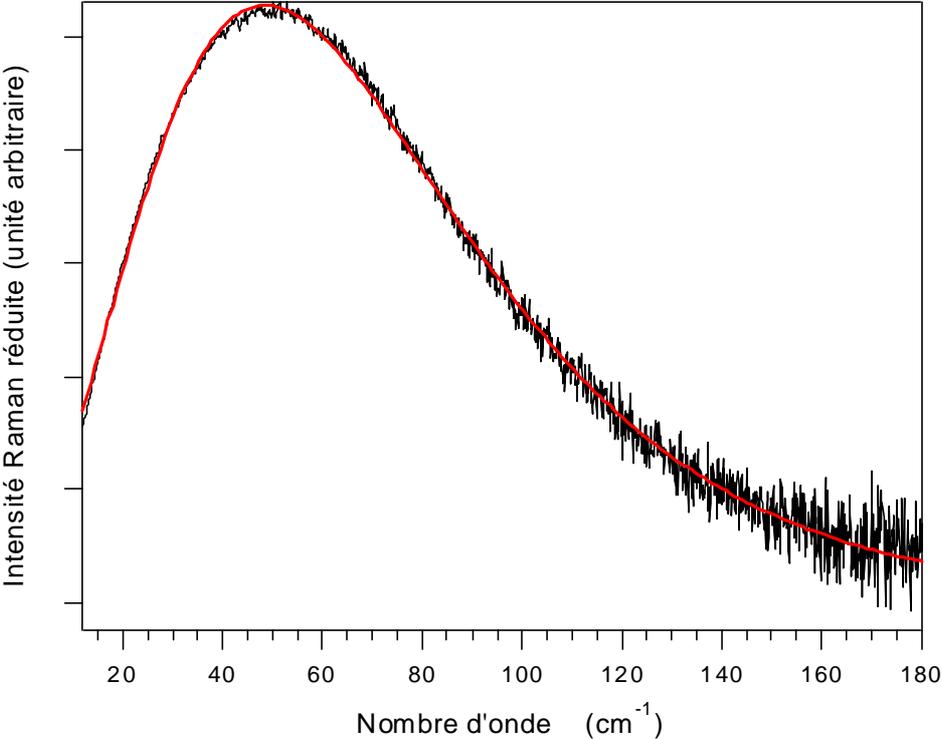


Figure 90 : Exemple d'ajustement d'un spectre Raman en basses fréquences.

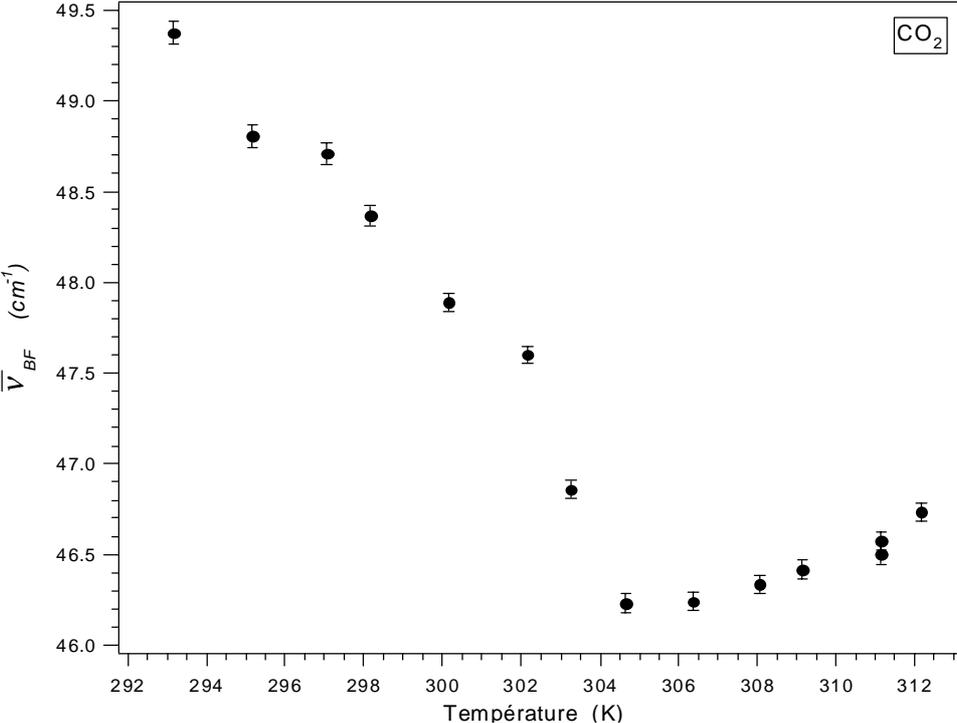


Figure 91 : Evolution de la position de la bande  $\bar{V}_{BF}$  observée en spectroscopie Raman.

L'évolution de la position  $\bar{\nu}_{BF}$  de la bande observée par spectroscopie Raman en basses fréquences est donnée sur la Figure 91. Le changement global de la valeur de la position de cette bande est faible et il s'opère sur une fenêtre de variation de  $3.5\text{cm}^{-1}$ . La valeur de la position diminue lorsqu'on se déplace le long de la courbe de coexistence (coté liquide) vers les plus basses densités, puis cette valeur augmente légèrement avec la température sur l'isochore critique. Ce résultat indique que la cage autour des molécules de  $\text{CO}_2$  devient de plus en plus lâche à l'approche du point critique, sa nature restant pratiquement inchangée sur l'isochore critique.

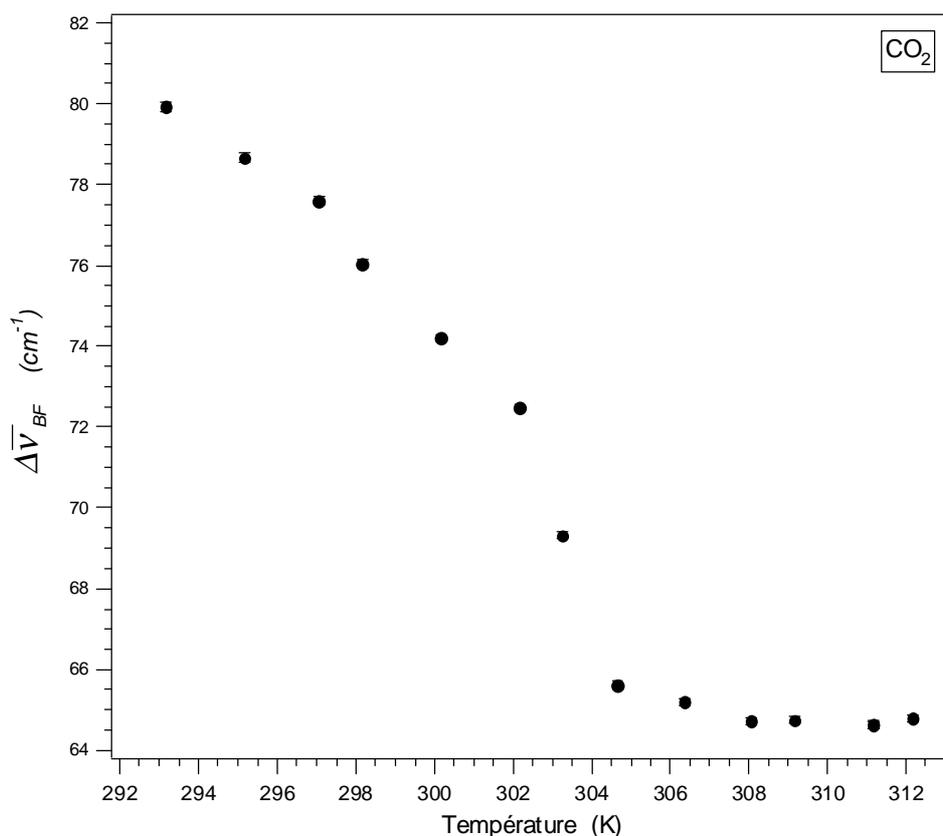


Figure 92 : Evolution de la largeur de la bande  $\Delta\bar{\nu}_{BF}$  observée en spectroscopie Raman.

L'évolution de la largeur à mi-hauteur est illustrée sur la Figure 92. Elle suit la même évolution que celle de la position. Ceci indique que la distribution des différents type de cage devient de plus en plus homogène. Les résultats de dynamique moléculaire sur les fluctuations de densité donnés ultérieurement donneront plus d'éclaircissement sur l'évolution de la position et de la largeur à mi hauteur de la bande  $\bar{\nu}_{BF}$ .

## C.2 - Le coefficient de diffusion

Il est important de prévoir et de connaître l'évolution du coefficient de diffusion  $D$  afin de mieux comprendre les processus d'extraction et les réactions en milieu supercritique. Par

conséquent, il est intéressant de connaître du point de vue fondamental l'évolution qualitative de la diffusion ; ces informations pouvant donner des bases pour tester ou développer des modèles théoriques sur la diffusion à l'approche du point critique.

En regardant dans la littérature les résultats concernant le coefficient de diffusion, on constate une disparité entre les valeurs obtenues. Les résultats expérimentaux de Duffield<sup>149</sup> sur l'isochore critique laissaient voir une forte anomalie dans le comportement du coefficient de diffusion à l'approche du point critique (Tableau 16).

D (m <sup>2</sup> /s)	T(K)
123e-09	307.90
267e-09	307.00
502e-09	306.20
941e-09	305.30
1218e-09	304.95
1572e-09	304.70

Tableau 16 : Valeurs de coefficient de diffusion obtenues expérimentalement par Duffield<sup>149</sup> à la densité critique  $\rho_c$

Des résultats postérieurs obtenus par Krynicki<sup>150</sup> et Etesse<sup>151</sup> par RMN sur l'isochore critique ainsi que les mesures de D pour d'autres systèmes ne montrent pas une telle anomalie. On observe tout de même un écart de plus de 40% entre les valeurs expérimentales obtenues par Krynicki et Etesse pour le CO<sub>2</sub> sur l'isochore critique en utilisant la RMN.

Comme le présente le graphique ci-dessous où l'on peut voir les points thermodynamiques considérés et les valeurs obtenues par différentes techniques (Figure 94).

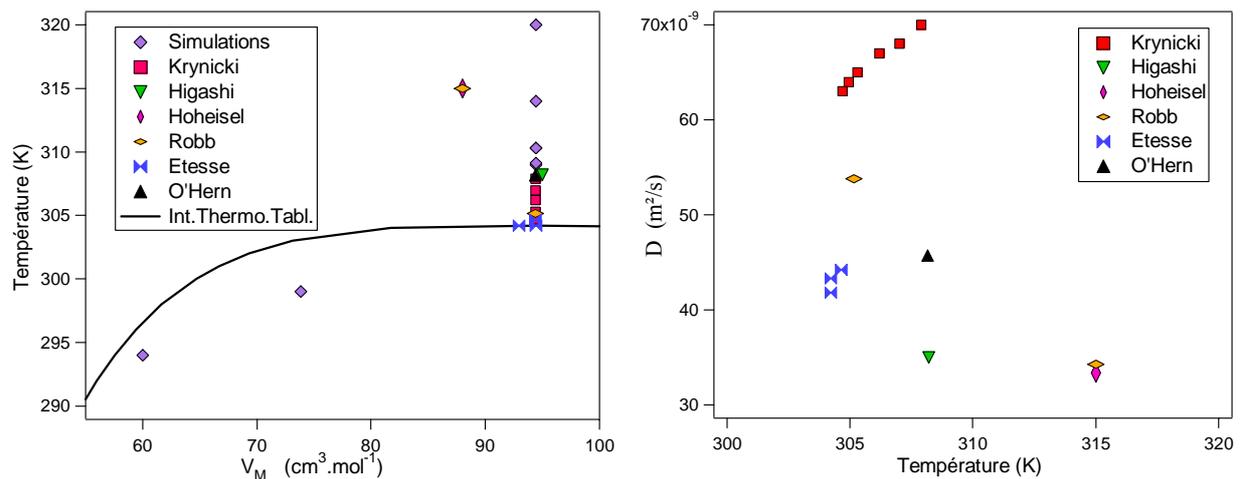


Figure 93 : points thermodynamiques et coefficients de diffusion correspondants donnés par Krynicki<sup>150</sup>, Etesse<sup>151</sup>, Higashi<sup>152</sup>, Hoheisel<sup>153</sup>, Robb<sup>154</sup> et O'Hern<sup>155</sup>.

Nous avons donc essayé d'analyser par SDM la dynamique de translation du CO<sub>2</sub> le long de la courbe de coexistence et sur l'isochore 94.4 cm<sup>3</sup>.

Comme intuitivement la nature de la cage (rigide ou lâche) conditionne la diffusion, on peut relier l'évolution de la position de la bande  $\bar{\nu}_{BF}$  à l'évolution du coefficient de diffusion de  $CO_2$ . Avant de discuter cette relation, il convient d'expliciter comment la nature de la cage et la valeur du coefficient de diffusion peuvent être reliés. Cette relation peut être illustrée en utilisant l'évolution du déplacement quadratique moyen (DQM) des molécules d'eau en fonction du temps. Le DQM a été calculé par simulation de dynamique moléculaire en utilisant le modèle de potentiel d'interaction SPC/E de l'eau<sup>156</sup>. Le calcul a été réalisé pour deux températures  $T=273K$  et  $313K$  et est donné comme exemple dans la Figure 94. Les axes sont en échelle logarithmique pour mettre en évidence l'inflexion dans l'évolution du DQM. On constate que cette évolution est caractérisée par deux régimes ; l'un est situé à temps court, dont la pente est indépendante de la température et l'autre est situé à temps long, dont la pente est fortement dépendante de la température. La valeur de cette pente est exactement celle du coefficient de diffusion. La zone de croisement entre ces deux régimes (autour de 0.3ps) est caractérisée par un point d'inflexion plus ou moins prononcé. *Gallo et al.*<sup>157</sup> ont interprété l'existence de ce point d'inflexion comme une expression de la restriction du mouvement de translation des molécules d'eau (effet de cage). Ce point d'inflexion apparaît entre la translation libre à temps court et la diffusion proprement dite à temps long.

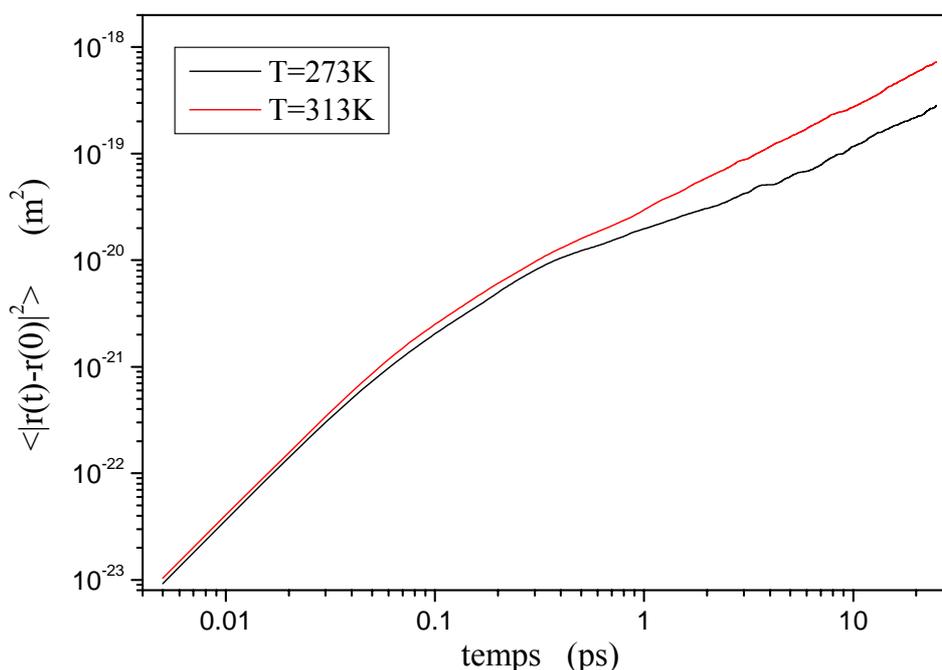


Figure 94 : Déplacement quadratique moyen calculé pour des molécules d'eau (modèle SPC).

La Figure 94 montre que le point d'inflexion est beaucoup plus prononcé à basse température qu'à haute température ; ce résultat indique que la cage vue par les molécules est plus rigide à basse température. Les valeurs des coefficients de diffusion des molécules d'eau calculées en utilisant la relation (Eq. 152) sont  $1.73 \cdot 10^{-9} m^2 s^{-1}$  et  $4.9 \cdot 10^{-9} m^2 s^{-1}$  (pour les deux températures  $T=273K$  et  $T=313K$  respectivement). Ces valeurs montrent que la nature de la cage "rigide" ou "lâche" est liée à la valeur du coefficient de diffusion. On comprend ainsi

que la nature de la cage conditionne la valeur du coefficient de diffusion. Il faut maintenant établir plus formellement la relation entre la valeur de  $\bar{v}_{BF}$  (associée à la nature de la cage) et la valeur du coefficient de diffusion  $D$  ?.

Le coefficient de diffusion peut être calculé à partir de la relation suivante :

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{+\infty} \langle \mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{V}(0) \rangle dt \quad \text{Eq. 148}$$

où  $\mathbf{V}(t)$  est la vitesse de centre de masse de la molécule de  $\text{CO}_2$  et  $\langle \mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{V}(0) \rangle$  est la fonction de corrélation non normalisée de la vitesse de translation des molécules.

Si l'on définit le temps de corrélation associé à la fonction de corrélation de la vitesse de translation comme :

$$\tau_c^v = \int_0^{+\infty} \frac{\langle \mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{V}(0) \rangle}{\langle V^2(0) \rangle} dt \quad \text{Eq. 149}$$

le coefficient de diffusion peut être donné par l'expression :

$$D = \frac{1}{3} \tau_c^v \langle V^2(0) \rangle \quad \text{Eq. 150}$$

où  $\langle V^2(0) \rangle$  est la vitesse quadratique moyenne, qui est reliée à la température  $T$  par l'expression :

$$\frac{1}{2} m \langle V^2(0) \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{Eq. 151}$$

$k_B$  est la constante de Boltzmann.

Le coefficient de diffusion peut également être calculé à partir de la pente de la droite représentant l'évolution du DQM en fonction du temps  $t$

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle}{6t} \quad \text{Eq. 152}$$

où  $r_i(t)$  est la position du centre de masse de la molécule au temps  $t=0$  et au temps  $t$ , respectivement.

Et enfin on peut relier le coefficient de diffusion au coefficient de friction  $\zeta$  (Cf. annexe 4 : Le coefficient de diffusion)

$$D = \frac{k_B T}{\zeta} \quad \text{Eq. 153}$$

le coefficient de friction  $\zeta$  est donné par :

$$\zeta = \frac{1}{3 k_B T} \int_0^{+\infty} \langle \mathbf{F}(t) \cdot \mathbf{F}(0) \rangle dt \quad \text{Eq. 154}$$

où  $\langle \mathbf{F}(t) \cdot \mathbf{F}(0) \rangle$  est la fonction de corrélation de la force, dont le temps de corrélation  $\tau_F$  est donné par :

$$\tau_F = \int_0^{+\infty} \frac{\langle \mathbf{F}(t) \cdot \mathbf{F}(0) \rangle}{\langle F(0)^2 \rangle} dt \quad \text{Eq. 155}$$

En associant les trois relations précédentes, on aboutit à :

$$D = \frac{3(k_B T)^2}{\tau_F \langle F^2(0) \rangle} \quad \text{Eq. 156}$$

où  $\langle F^2(0) \rangle$  est la force quadratique moyenne.

Utilisons l'équation Eq. 156 pour relier le coefficient de diffusion à la valeur de la position de la bande  $\bar{\nu}_{BF}$ . La relation d'Einstein qui relie la fréquence à la valeur quadratique moyenne de la force  $\langle F^2(0) \rangle$  est donnée par<sup>158,159</sup>:

$$\Omega^2 = \frac{\langle F^2(0) \rangle}{3 m k_B T} \quad \text{Eq. 157}$$

Si l'on associe la fréquence  $\Omega$  à la position de la bande  $\bar{\nu}_{BF}$  observée par spectroscopie Raman en basses fréquences et en combinant les relations (Eq. 156 et Eq. 157), on aboutit à une relation entre le coefficient de diffusion  $D$  et la position de la bande  $\bar{\nu}_{BF}$  suivant l'expression :

$$D = \frac{k_B T}{m \tau_F \bar{\nu}_{BF}^2} \quad \text{Eq. 158}$$

Cette relation montre que le coefficient de diffusion varie de manière inversement proportionnelle au carré de  $\bar{\nu}_{BF}$  caractérisant le mouvement de libration-translation des molécules de  $\text{CO}_2$  dans une cage formée par ses molécules voisines. On peut prévoir sur la base de cette relation (Eq. 158) et en s'appuyant sur l'évolution de la position de la bande  $\bar{\nu}_{BF}$

(Figure 91) que le coefficient de diffusion augmentera dans un premier temps, puis variera légèrement sur l'isochore critique.

Pour prévoir de façon qualitative l'évolution de  $D$ , à partir de celle de  $\bar{v}_{BF}$ , il est nécessaire de connaître l'évolution de  $\tau_F$ . La simulation de dynamique moléculaire est la seule technique qui permet d'obtenir des informations qualitatives sur la variation de  $\tau_F$  à travers le calcul des fonctions de corrélation de la force (Figure 95). Ces dernières fonctions ainsi que les valeurs de  $\tau_F$ , et celles de  $\langle F^2(0) \rangle$  sont calculées par simulation de dynamique moléculaire et les résultats sont donnés sur la Figure 96 et la Figure 97.

Des oscillations plus ou moins importantes sont présentes à temps longs dans la fonction de corrélation de la force (Figure 95), elles induisent une erreur dans le calcul de la valeur du temps de corrélation. Pour avoir une idée sur l'erreur associée aux valeurs du temps de corrélation nous avons calculé, pour le même point thermodynamique cinq valeurs du temps de corrélation à partir de cinq calculs successifs, ayant chacun une même durée de 250ps (100000 pas) ; les valeurs retenues correspondent à la moyenne calculée. Nous avons alors estimé un écart type associée à la valeur du temps de corrélation.

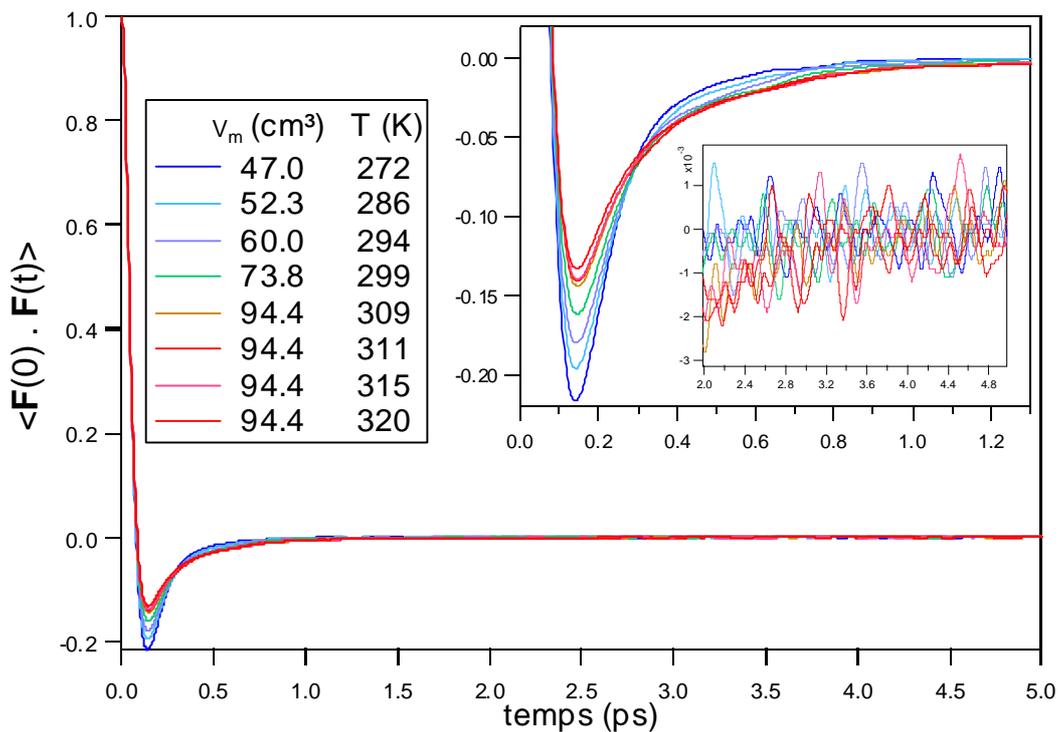


Figure 95 : Fonction de corrélation de la force.

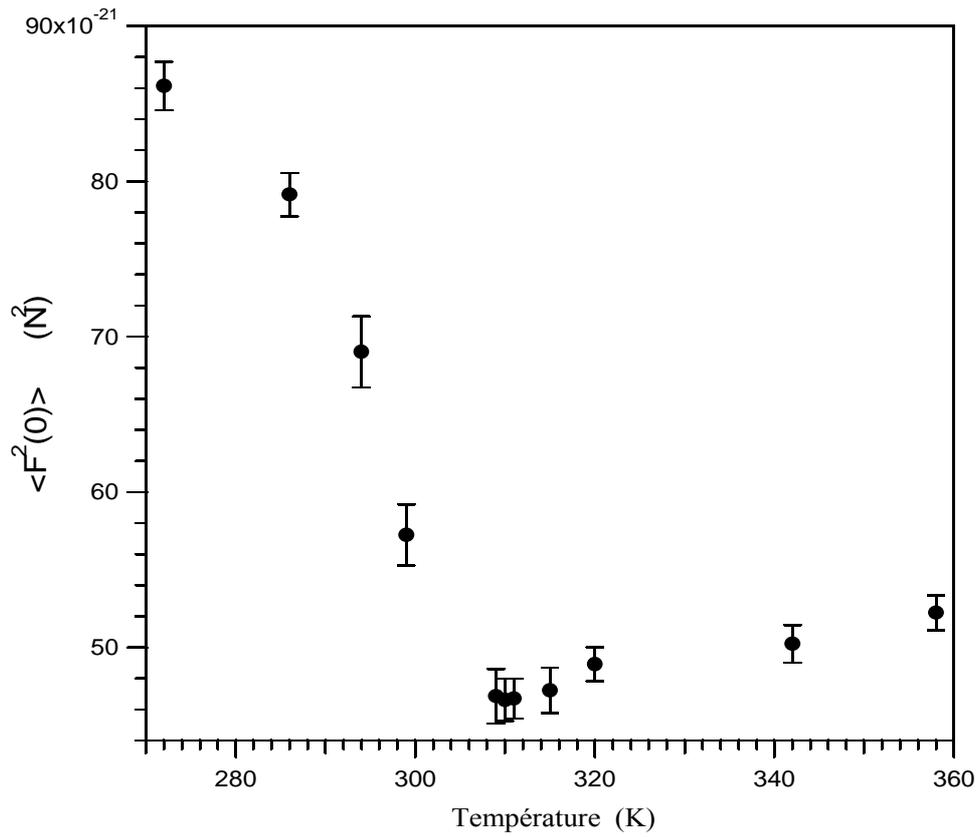


Figure 96 : Force quadratique moyenne  $\langle F^2(0) \rangle$ .

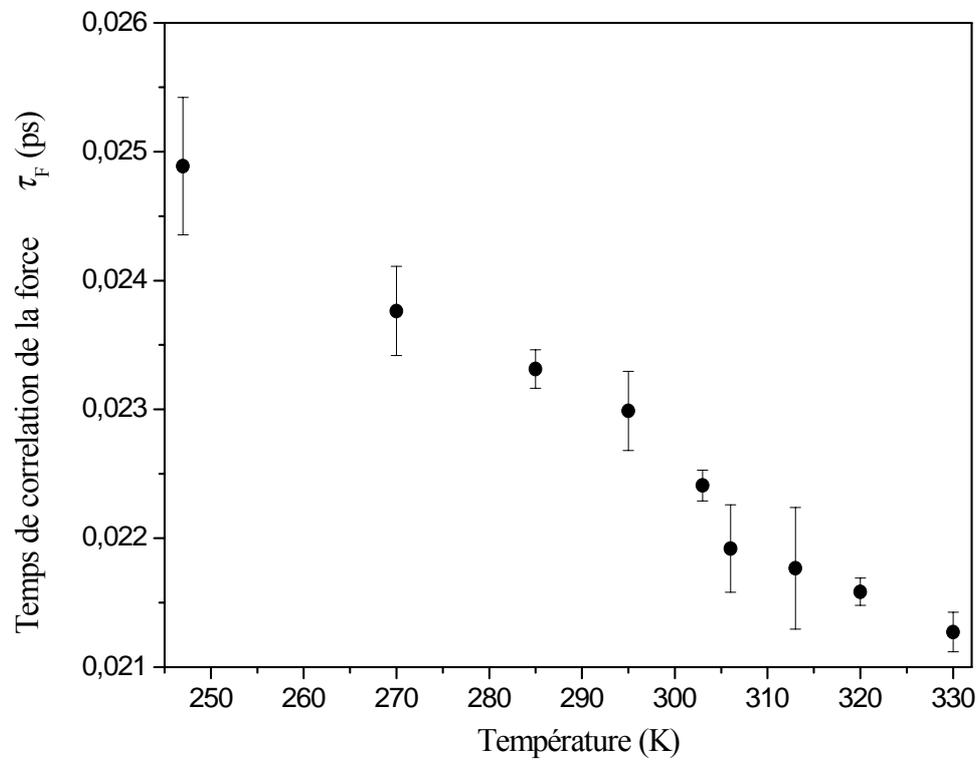


Figure 97 : Temps de corrélation  $\tau_F$  de la force.

Nous avons essayé de comprendre l'évolution du coefficient de diffusion en analysant les résultats donnés par la simulation de la dynamique moléculaire. Nous avons utilisé l'équation (Eq. 152) pour calculer le coefficient de diffusion de  $\text{CO}_2$  le long de la courbe de coexistence et sur l'isochore à  $94.4\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$  (Figure 98). Pour chaque point thermodynamique considéré, Nous avons vérifié que pour les temps suffisamment longs, la pente de la droite (en échelle logarithmique) représentant l'évolution du DQM en fonction du nombre de pas est égale à 1 (Cf. annexe 04 : Le coefficient de diffusion).

Les valeurs du coefficient de diffusion calculées par simulation de dynamique moléculaire sont données sur la Figure 98. Le ralentissement attendu est bien observé lorsque les points thermodynamiques considérés sont sur l'isochore  $94.4\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ .

Pour chaque point thermodynamique, nous avons déterminé pour cinq calculs successifs les valeurs des coefficients de diffusion. La valeur du coefficient de diffusion retenue est la valeur moyenne des cinq valeurs et la barre d'erreur est associée à leur écart type. L'effet du nombre de pas de calcul sur la valeur du coefficient de diffusion a été vérifié pour un point thermodynamique ( $T=303\text{K}$ ). Ainsi, nous avons augmenté le nombre de pas de 100 000 (ie 250ps) à 300 000 (ie 750 ps), les résultats montrent que la valeur trouvée est dans la barre d'erreur associée à la valeur du coefficient de diffusion calculée.

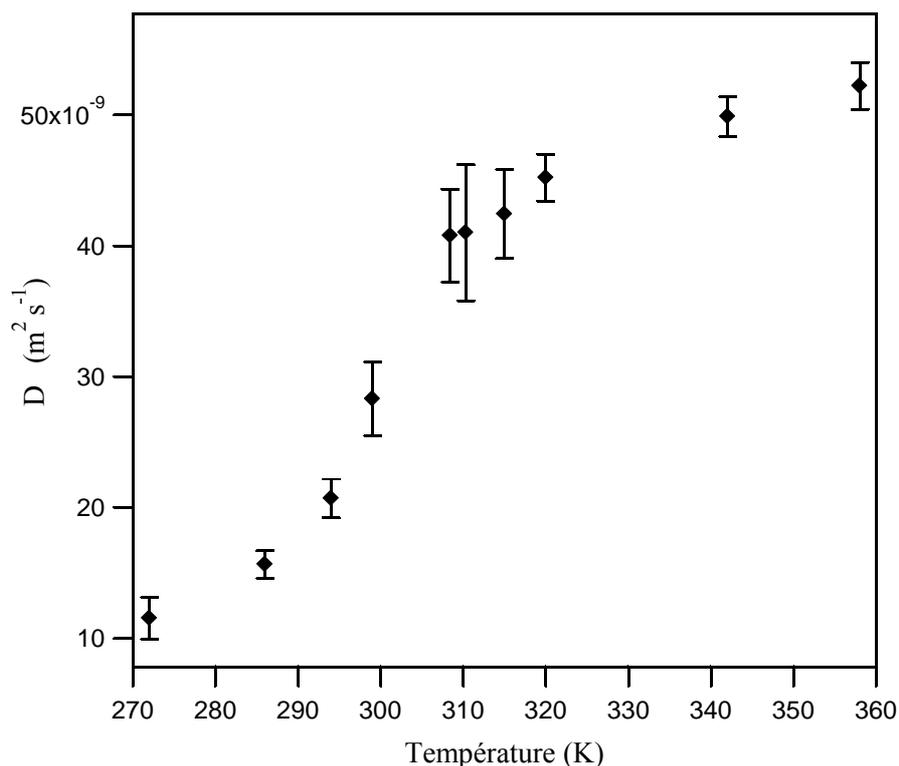


Figure 98 : Coefficient de diffusion calculé par la relation d'Einstein.

Le changement du taux de variation du coefficient de diffusion autour de l'isochore  $94.4\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$ , suggéré par l'évolution de la position de la bande Raman en basses fréquences  $\bar{\nu}_{\text{BF}}$ , est ainsi confirmé par les simulations de dynamique moléculaire.

Essayons de rechercher la cause de ce ralentissement. Pour cela la diffusion de la molécule de CO<sub>2</sub> a été analysée par rapport à un référentiel lié à la molécule. Nous avons essayé de comprendre comment se décompose le mouvement de translation le long des axes principaux de la molécule. Il est à noter que le calcul des valeurs des coefficients de diffusion le long des axes définis par le référentiel lié à la boîte de simulation (noté R<sub>b</sub>), donne les mêmes valeurs suivant les trois axes, et traduit un système isotrope. Par contre, si on calcule ces valeurs le long des axes principaux (noté R<sub>M</sub>) de la molécule de CO<sub>2</sub>, on peut mettre en évidence une éventuelle anisotropie dans le mouvement de translation. En effet, dans un changement de référentiel, c'est le module V du vecteur vitesse qui est conservé entre les deux référentiels (R<sub>b</sub> et R<sub>M</sub>), par contre les composantes (V<sub>x</sub>, V<sub>y</sub> et V<sub>z</sub>) n'y sont pas conservées. Nous avons donc projeté le vecteur vitesse sur les axes principaux de la molécule de CO<sub>2</sub> (z l'axe moléculaire), afin de calculer la fonction de corrélation associée. Cette dernière est donnée par l'expression suivante :

$$\Omega_{\alpha}^V(t) = \langle V(t) \cdot \mathbf{e}_{\alpha}(t) \cdot V(0) \cdot \mathbf{e}_{\alpha}(0) \rangle \quad \text{Eq. 159}$$

où V(t) est le vecteur vitesse de translation, V<sub>α</sub>(t) = V(t)e<sub>α</sub>(t) est la projection du vecteur vitesse suivant la direction α = x, y, z liées à la molécule.

Afin d'analyser la contribution fréquentielle de ces mouvements de translation suivant les axes principaux de la molécule de CO<sub>2</sub>, nous avons également calculé par transformée de Fourier, les densités spectrales associées à ces différentes fonctions de corrélations.

Les fonctions de corrélation de vitesse de translation sont données sur la Figure 99.

La Figure 99 montrent que la dynamique de translation vue par la molécule est anisotrope. En effet lorsque la température augmente, la décroissance de la fonction de corrélation de la vitesse de translation le long de l'axe z (axe moléculaire), Ω<sub>z</sub><sup>V</sup>(t) (Cf. Eq. 159), se fait de façon différente par rapport à Ω<sub>x</sub><sup>V</sup>(t) et Ω<sub>y</sub><sup>V</sup>(t). Aux points thermodynamiques sondés le long de la courbe de coexistence, la translation vue à partir de la molécule de CO<sub>2</sub> est quasiment isotrope ; puis à l'approche de l'isochore 94.4cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>, la fonction Ω<sub>z</sub><sup>V</sup>(t) présente un minimum (valeur négative) qui devient de plus en plus prononcé. Ce résultat indique une anisotropie entre la translation suivant z et les translations suivant x et y traduisant une translation le long de l'axe z de plus en plus empêchée/amortie et représente un effet de cage plus prononcé suivant z que suivant les axes x et y.

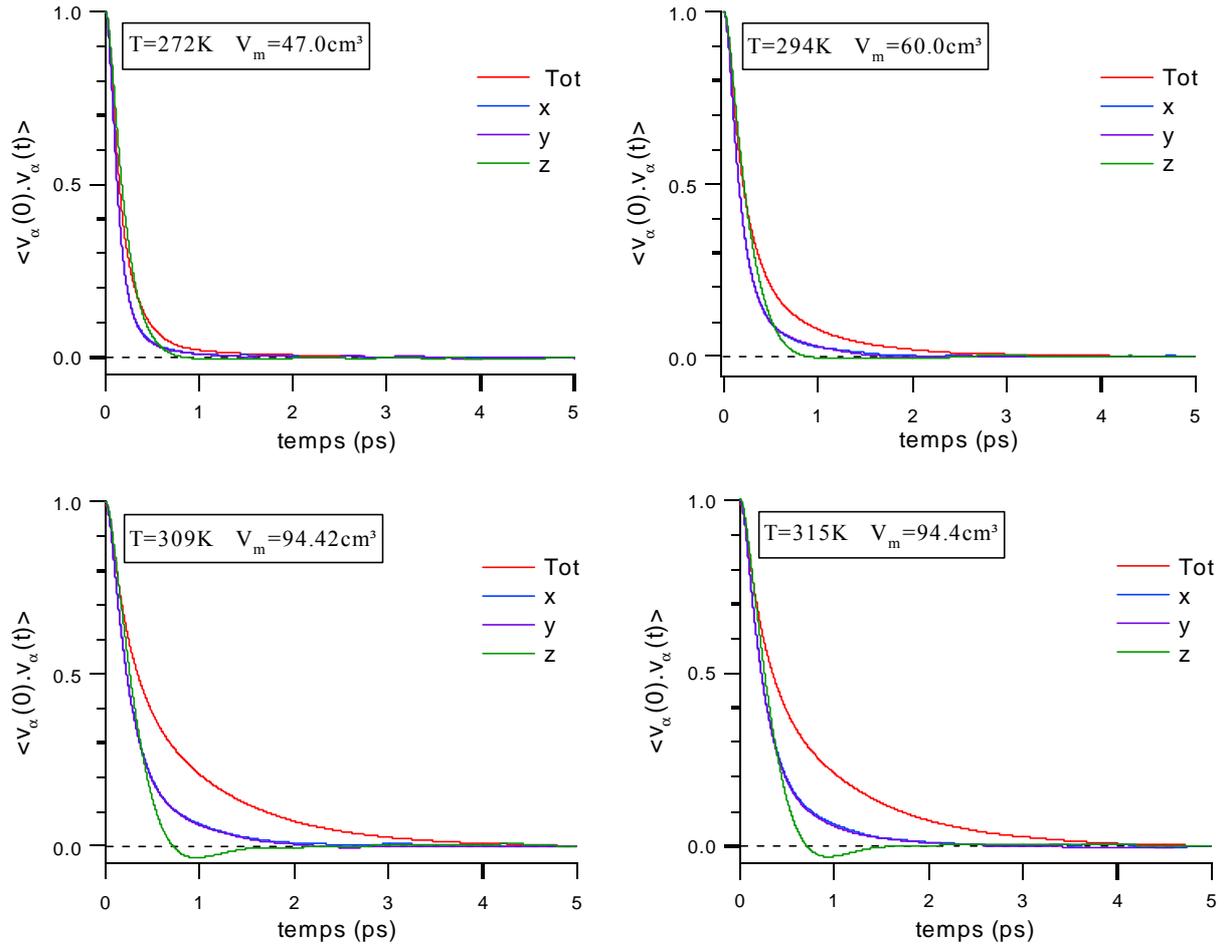


Figure 99 : Fonctions de corrélation de vitesse totale et suivant les axes principaux x,y,z de CO<sub>2</sub>

Les valeurs des coefficients de diffusion suivants les axes principaux de la molécule de CO<sub>2</sub>, peuvent être évaluées à partir des relations suivantes<sup>160</sup> :

$$D_\alpha = \int_0^{+\infty} \Omega_\alpha^V(t) dt \quad \text{Eq. 160}$$

la fonction de corrélation  $\Omega_\alpha^V(t)$  est non normalisée.

On peut aussi calculer la valeur de  $D_\alpha$  en utilisant la relation suivante :

$$D_\alpha = \frac{k_B T}{m} \tilde{\Omega}_\alpha^V(\omega = 0) \quad \text{Eq. 161}$$

Où  $\alpha = x, y, z$ , et avec  $\tilde{\Omega}_\alpha(\omega)$  obtenue par transformée de Fourier de la fonction de corrélation  $\Omega_\alpha^V(t)$  (Eq. 159),  $\tilde{\Omega}_\alpha(\omega = 0)$  représentant ici la valeur prise par la densité spectrale associée à la translation à  $\omega = 0 \text{ cm}^{-1}$ . L'évolution des valeurs de  $D_\alpha$  obtenues en utilisant les deux relations est qualitativement la même.

La valeur moyenne du coefficient de diffusion calculée à partir de  $D_x$ ,  $D_y$  et  $D_z$  est donnée Figure 100, elles augmentent sur la courbe de coexistence et stagnent sur l'isochore. Cependant ces valeurs sont plus faibles que celles déterminées par la relation d'Einstein et plus particulièrement le long de l'isochore  $94.4\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ . Cette différence est attribuée aux erreurs intrinsèques du calcul des valeurs des temps de corrélations par la méthode intégrale.

Les valeurs du coefficient de diffusion le long de la courbe de coexistence montrent que celles suivant l'axe moléculaire  $z$  sont légèrement supérieures à celles suivant  $x$  et  $y$ . Par contre, sur l'isochore à  $94.4\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$  on observe une inversion et la diffusion suivant  $z$  plus faible que suivant les autres axes, ce qui traduit une translation beaucoup plus empêchée suivant  $z$  que suivant  $x$  et  $y$ .

L'évolution des valeurs des temps de corrélation associées est donnée sur la Figure 101. Cette figure montre également une anisotropie dans le mouvement de translation. Ces résultats montrent que pour les points thermodynamiques le long de la courbe de coexistence, la molécule voit sa diffusion selon l'axe moléculaire légèrement plus rapide que celle le long des axes  $x$  et  $y$ , alors que pour les points le long de l'isochore  $94.4\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ , c'est la diffusion suivant les axes  $x$  et  $y$  qui est beaucoup plus rapide que celle suivant l'axe  $z$ . Ces résultats de simulation montrent que c'est le ralentissement de la diffusion suivant cette dernière direction qui induit le ralentissement de la diffusion de la molécule.

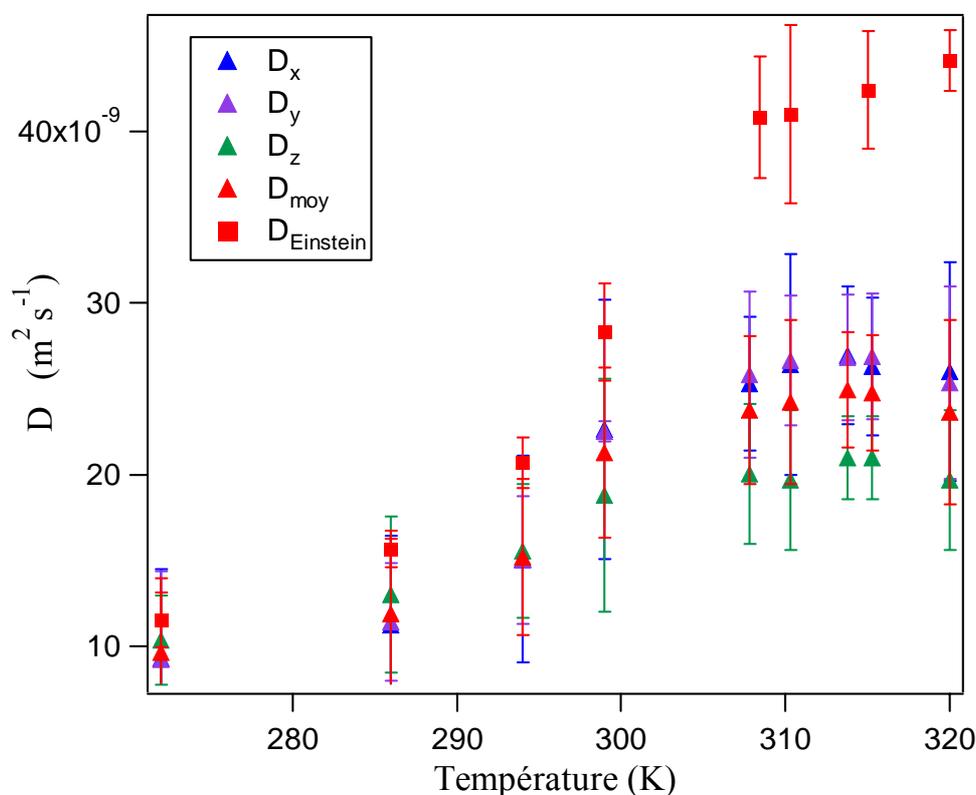


Figure 100 : Coefficient de diffusion calculé suivant les axes principaux de la molécule par intégration de la fonction de corrélation de vitesse (Eq. 160) et coefficient de diffusion total calculé à partir du DQM (Eq. 152).

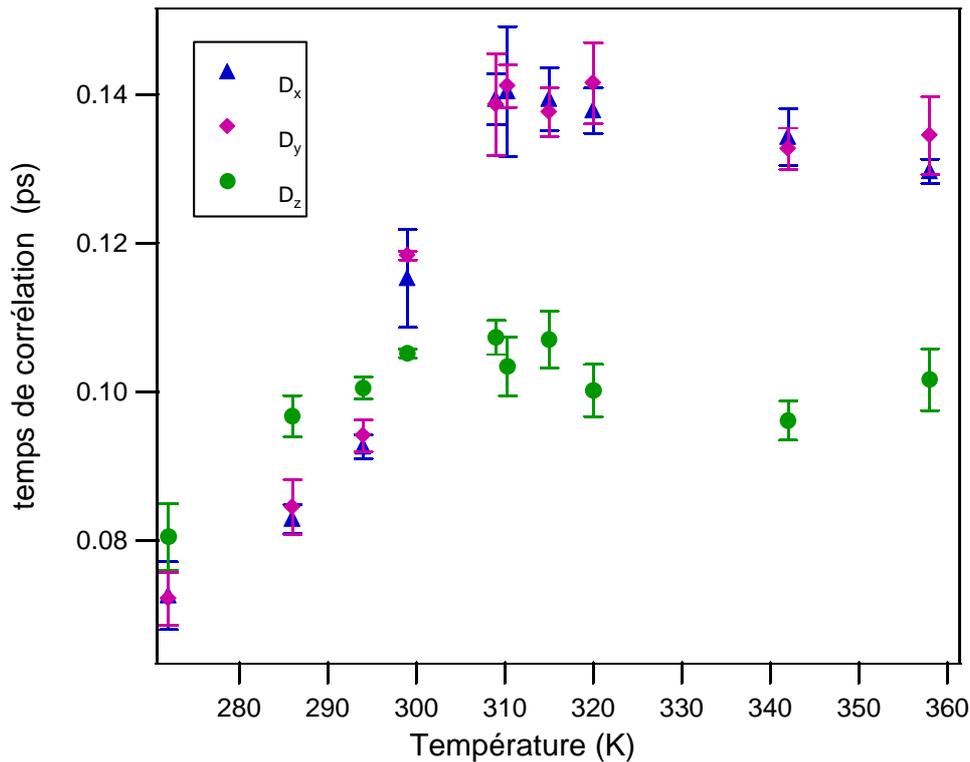


Figure 101 : Temps de corrélation associés à la translation suivant les axes principaux de la molécule  $\text{CO}_2$ .

Il faut maintenant se demander si l'évolution de ces temps de corrélation (associés aux fonctions de corrélations de la vitesse de translation le long des axes principaux de la molécule) est spécifique à l'isochore  $V_m=94.4\text{cm}^3$ .

C'est ce que nous avons vérifié en calculant les fonctions de corrélation de la vitesse de translation le long de l'isochore  $V_m=60.0\text{cm}^3$ . Les fonctions de corrélations de vitesse de translation suivant l'axe z sont données sur la Figure 102 et la Figure 103 pour différentes températures de la courbe de coexistence et des isochores à  $60.0$  et  $94.4\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ . Nous n'observons pas le même comportement de la fonction de corrélation de vitesse de translation le long de l'axe z sur l'isochore à  $60.0\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  que celui observé sur l'isochore  $V_m=94.4\text{cm}^3$ . Ces résultats semblent montrer que l'évolution des temps de corrélation observée sur l'isochore  $V_m=94.4\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  est spécifique à cette isochore.

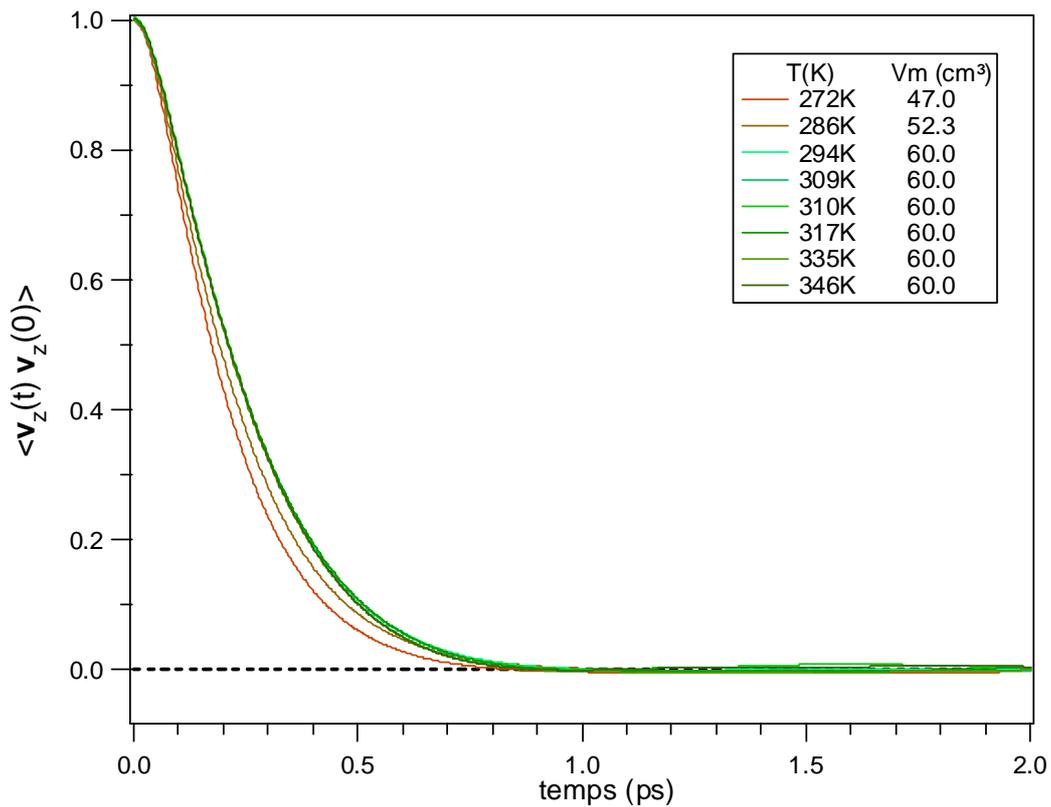


Figure 102 : Fonctions de corrélations de vitesses suivant z avec évolution de la température sur la courbe de coexistence à l'isochore  $60.0\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ .

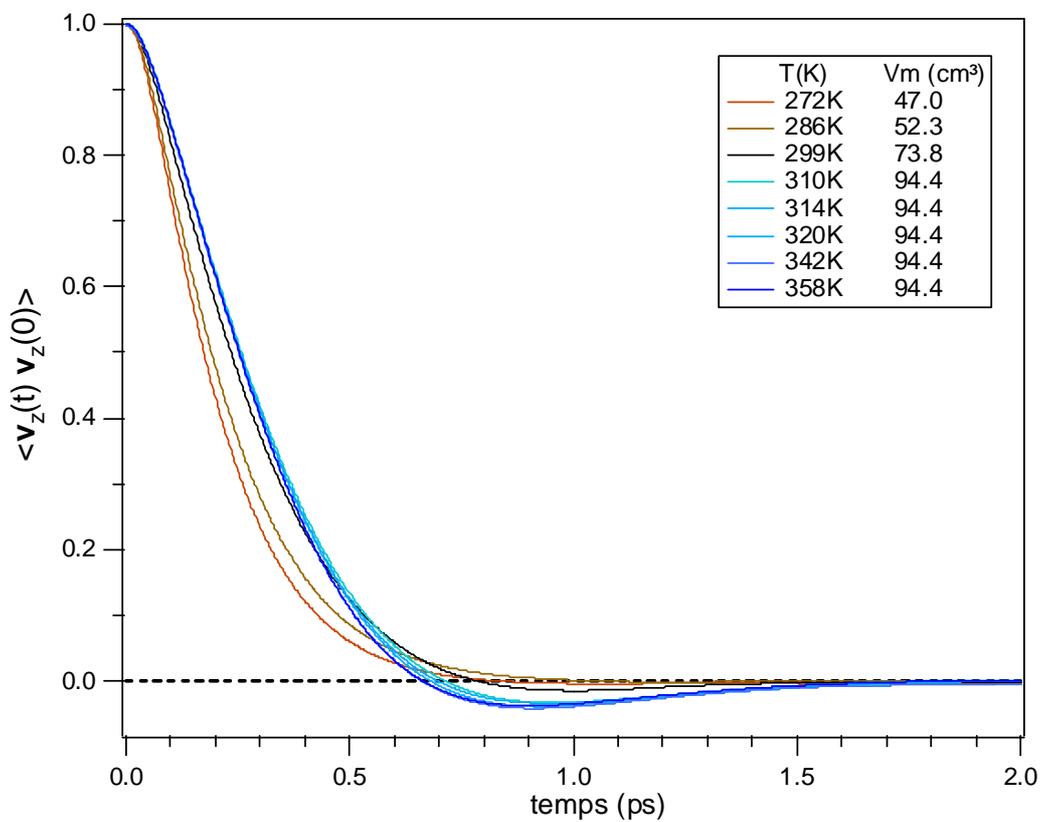


Figure 103: Fonctions de corrélations de vitesses suivant z avec évolution de la température de la courbe de coexistence à l'isochore  $94.4\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ .

L'analyse de l'ensemble de ces résultats sur l'évolution du coefficient de diffusion montre que le ralentissement observé dans ces valeurs est du à la compétition entre l'énergie cinétique des molécules (à travers la vitesse quadratique moyenne  $\langle V^2(0) \rangle$  reliée à la température par le théorème de l'équipartition de l'énergie) et les interactions intermoléculaires (à travers les valeurs du temps de corrélation qui caractérisent ces interactions). En effet, lorsque la température augmente, on s'attend à ce que la valeur du coefficient de diffusion augmente, cependant cette augmentation est pondérée par le temps de corrélation qui est directement lié aux interactions intermoléculaires. L'augmentation de ces temps de corrélation le long de la courbe de coexistence, traduit une diminution des interactions moléculaires (voir valeur quadratique de la force). Cependant, ces interactions intermoléculaires deviennent anisotropes le long de l'isochore  $94.4\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$  et la translation suivant l'axe z est plus amortie que celle suivant les axes x et y. L'évolution du temps de corrélation montre que ce paramètre est corrélé principalement à l'effet de la densité car le long de l'isochore  $94.4\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$  ces temps ne varient pratiquement pas.

La fonction de corrélation de réorientation de l'axe moléculaire ainsi que les temps de corrélations correspondants ont également été calculés ces derniers sont présentés dans la Figure 104.

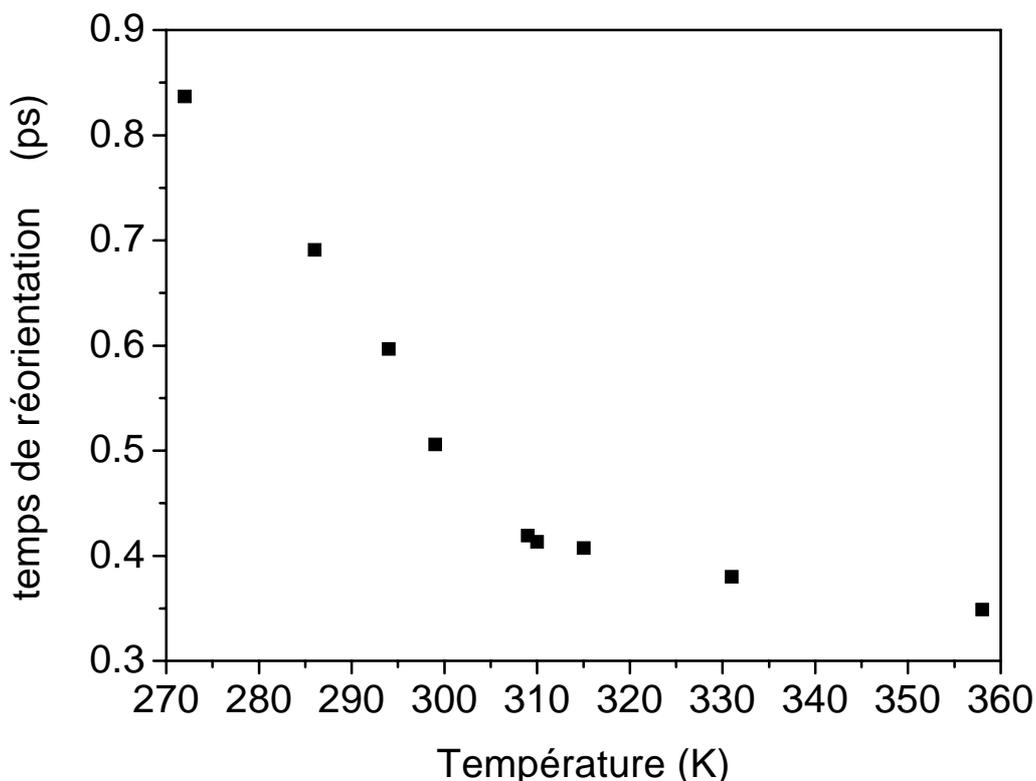


Figure 104 : Temps de réorientation en fonction de la température.

Les résultats montrent que les fonctions de corrélation tendent à avoir un minimum légèrement négatif sur l'isochore  $V_m=94.4\text{cm}^3$ . Les temps de corrélation associés traduisent ce

comportement et les valeurs correspondantes diminuent fortement en premier lieu puis elles stagnent autour de la valeur de 0.4ps.

### C.3 - Dynamique de la densité microscopique

Nous avons alors cherché à trouver des informations sur la dynamique des ces changements structuraux et à les caractériser par un temps de corrélation et une amplitude. Ce temps de corrélation caractérise la durée pendant laquelle la densité reste corrélée avec sa valeur à l'instant  $t=0$ . Ce temps mesure l'étendue dans le temps de la persistance d'une distribution de molécules autour de la molécule sonde. Plus le temps de corrélation est grand, plus la structure persistera longtemps et aura un poids statistique important sur la fluctuation de la densité. L'amplitude de ces fluctuations caractérise leur intensité. Pour comprendre ces deux paramètres, on peut donner l'exemple de la valeur du coefficient de diffusion qui est le produit de la vitesse quadratique moyenne par le temps de corrélation de la fonction de corrélation de la vitesse (voir Eq. 150). Le temps de corrélation caractérise les interactions intermoléculaires : plus ce temps est long, moins le mouvement de translation est amorti et plus la diffusion va être importante. La vitesse quadratique moyenne de translation est reliée à la température : plus la température est grande, plus la valeur quadratique moyenne est grande et plus la diffusion est importante. Cette relation montre qu'il faut considérer les deux paramètres  $\tau_c^v$  et  $\langle V(0)^2 \rangle$  pour analyser l'évolution du coefficient de diffusion. Le même schéma de raisonnement est appliqué à la fonction de corrélation de la densité microscopique : cette fonction va être analysée en considérant le temps de corrélation associé  $\tau_c^{\rho_m(r)}$  et l'amplitude  $\langle [\rho_m(r,0)]^2 \rangle$ .

Nous avons donc calculé la fonction de corrélation de la densité microscopique à différentes distances  $r$ , cette densité microscopique  $\rho_m(r, t)$  varie dans le temps, variation due aux interactions intermoléculaires.

La fonction de corrélation de la densité microscopique est donnée par l'expression suivante :

$$D_\rho(r, t) = \frac{\langle \rho_m(r, t) \cdot \rho_m(r, 0) \rangle}{\langle [\rho_m(r, 0)]^2 \rangle} \quad \text{Eq. 162}$$

Le temps de corrélation  $\tau_c^{\rho_m(r)}$  est donné par l'expression :

$$\tau_c^{\rho_m(r)} = \int_0^{+\infty} D_\rho(r, t) dt \quad \text{Eq. 163}$$

Ces fonctions de corrélation de densité microscopique sont données sur la Figure 105, la Figure 106, la Figure 107, la Figure 108 et la Figure 109, pour différentes distances  $r$ .

Pour le même point thermodynamique, le temps de corrélation  $\tau_c^{\rho_m(r)}$  associé à la fonction de corrélation de la densité microscopique est plus petit pour les petites valeurs de  $r$ . Pour la température de 272K, les valeurs de  $\tau_c^{\rho_m(r)}$  sont pratiquement les mêmes à partir des distances caractérisant la position des premiers voisins ( $r \geq 5.9 \text{ \AA}$ ) (Cf. Figure 110). Ce qui indique que les temps caractéristiques des changements d'environnement sont pratiquement les mêmes pour les différentes couches de coordination.

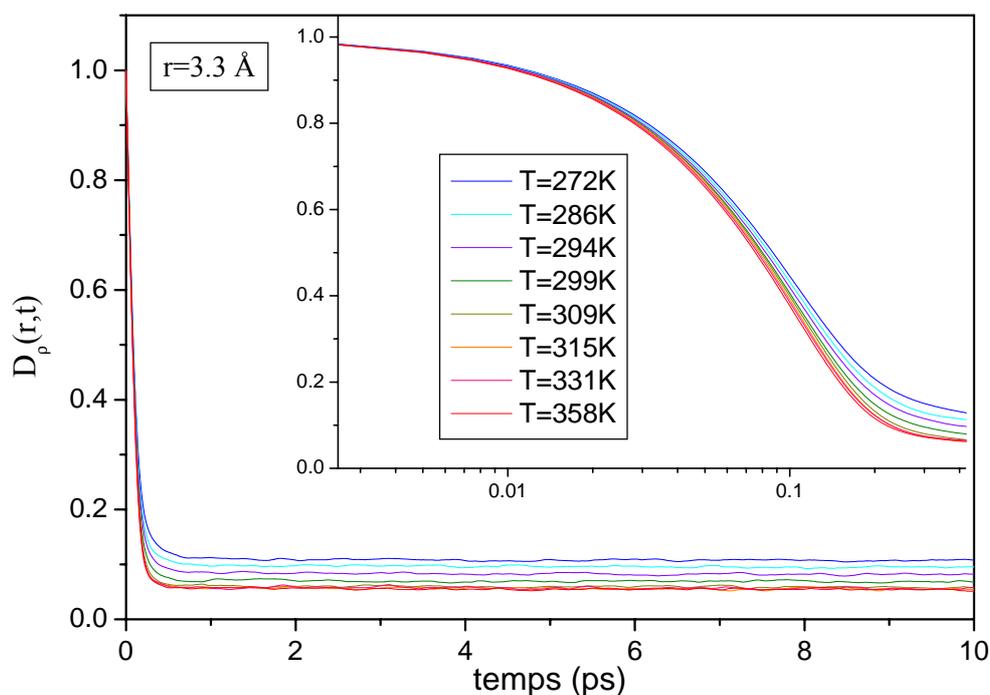


Figure 105 : Fonction de corrélation temporelle de la densité microscopique pour  $r=3.3 \text{ \AA}$ .

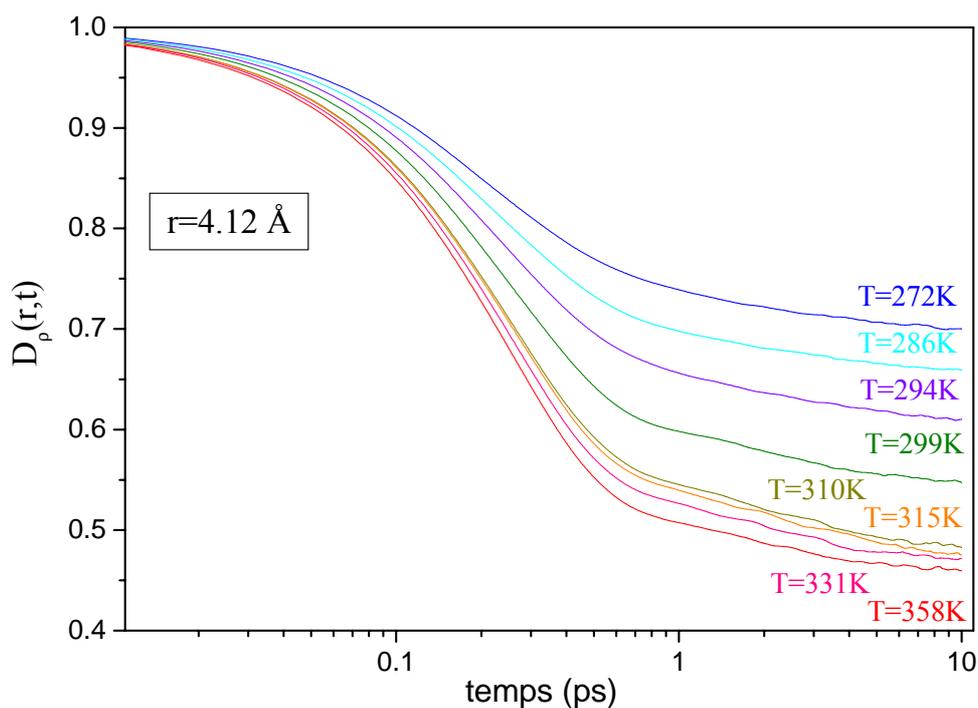


Figure 106 : Fonction de corrélation temporelle de la densité microscopique pour  $r=4.1 \text{ \AA}$ .

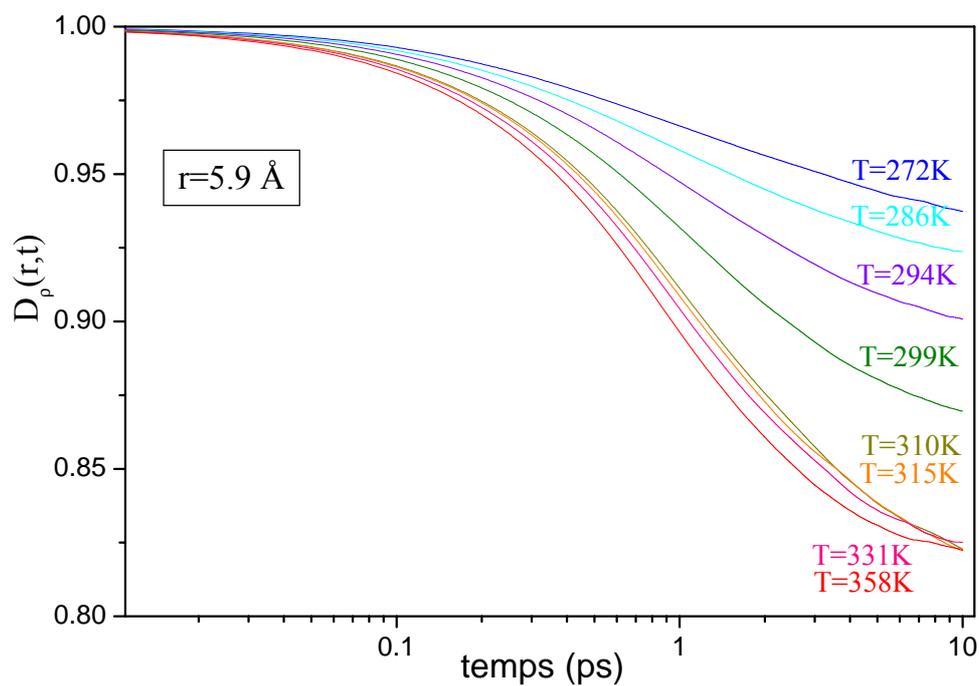


Figure 107 : Fonction de corrélation temporelle de la densité microscopique pour  $r=5.9 \text{ \AA}$

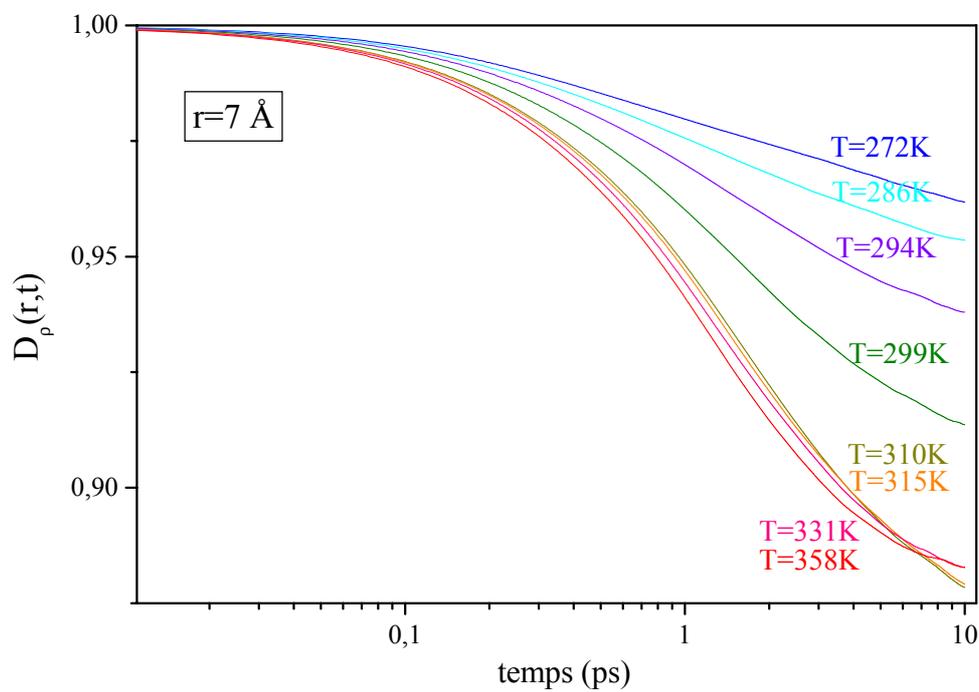


Figure 108 : Fonction de corrélation temporelle de la densité microscopique pour  $r=7 \text{ \AA}$ .

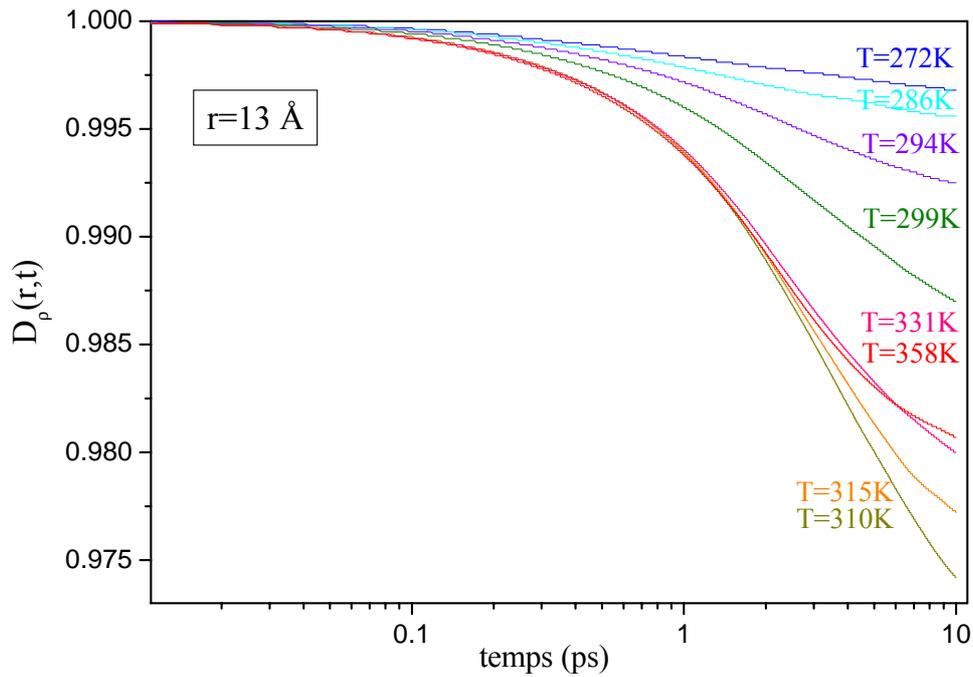


Figure 109 : Fonction de corrélation temporelle de la densité microscopique pour  $r=13\text{Å}$

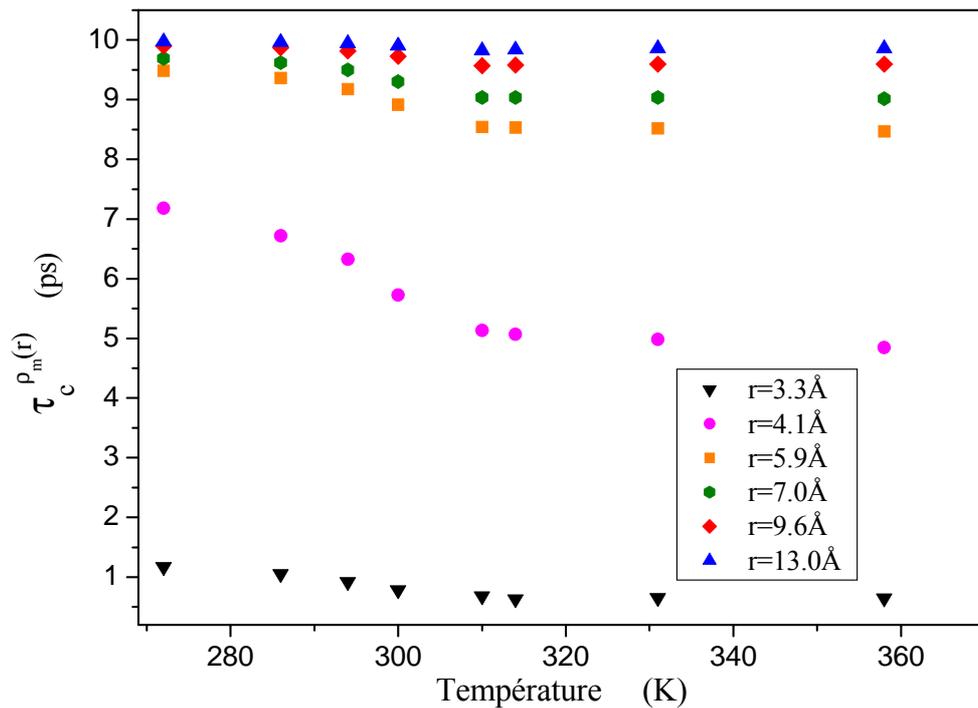


Figure 110 : Temps de corrélations de la fluctuation de densité microscopique relevée pour différentes distances centre de masse centre de masse.

A différents points thermodynamiques, on constate que :

- pour les plus petites distances  $r$  (où le nombre de coordination est très faible), la valeur des  $\tau_c^{p_m(r)}$  ne change pratiquement pas en fonction de  $T$ .
- pour les distances caractérisant les premiers voisins ( $r=5.9\text{Å}$ ), les valeurs de  $\tau_c^{p_m(r)}$  diminuent, puis elles se stabilisent sur l'isochore  $94.4\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ . Les résultats

- montrent aussi que pour les distances caractérisant les plus proches molécules parmi les premiers voisins, le taux de variation de ces temps est plus important.
- c) pour les distances supérieures aux distances caractérisant les deuxièmes voisins ( $r=9.6\text{\AA}$ ), ces temps de corrélation ne changent pratiquement pas.
  - d) les valeurs de  $\tau_c^{\rho_m(r)}$  ne changent pratiquement pas sur l'isochore  $94.4\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ .

Ces résultats montrent que ce sont les temps caractéristiques du renouvellement/réorganisation de l'environnement à l'échelle des distances plus au moins égales à celles des premiers voisins (environnement local), qui est le plus sensible à la variation de la densité. Ces temps sont associés à la durée moyenne de persistance du même environnement. Ce résultat indique qu'une diminution de la densité induit une diminution des temps moyens de persistance d'une structure à l'échelle de l'ordre local. Cet effet est plus important au niveau de l'environnement constitué par les molécules les plus proches parmi les premiers voisins. Ces résultats montrent que lorsqu'on s'approche de l'isochore à  $94.4\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ , on ne peut pas parler de temps moyen caractéristique du renouvellement/réorganisation de l'environnement à l'échelle des différentes couches, puisque l'écart entre les valeurs de  $\tau_c^{\rho_m(r)}$  augmente et reste ensuite constant sur l'isochore à  $94.4\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ .

L'autre information que l'on peut recueillir à partir du calcul de ces fonctions de corrélation concerne leur valeurs quadratiques moyennes  $\sqrt{\langle \rho_m(r,0)^2 \rangle - \langle \rho_m(r) \rangle^2}$ , à partir desquelles on peut accéder à la largeur de la fluctuation de la densité microscopique (calculée à partir de  $\langle \rho_m(r,0)^2 \rangle$  et la valeur moyenne  $\langle \rho_m(r) \rangle$ ). Plus cette largeur est grande, plus la distribution d'environnement est grande (distribution non homogène). L'évolution de ce paramètre en fonction des points thermodynamiques considérés et à différents  $r$ , est présenté sur la Figure 111.

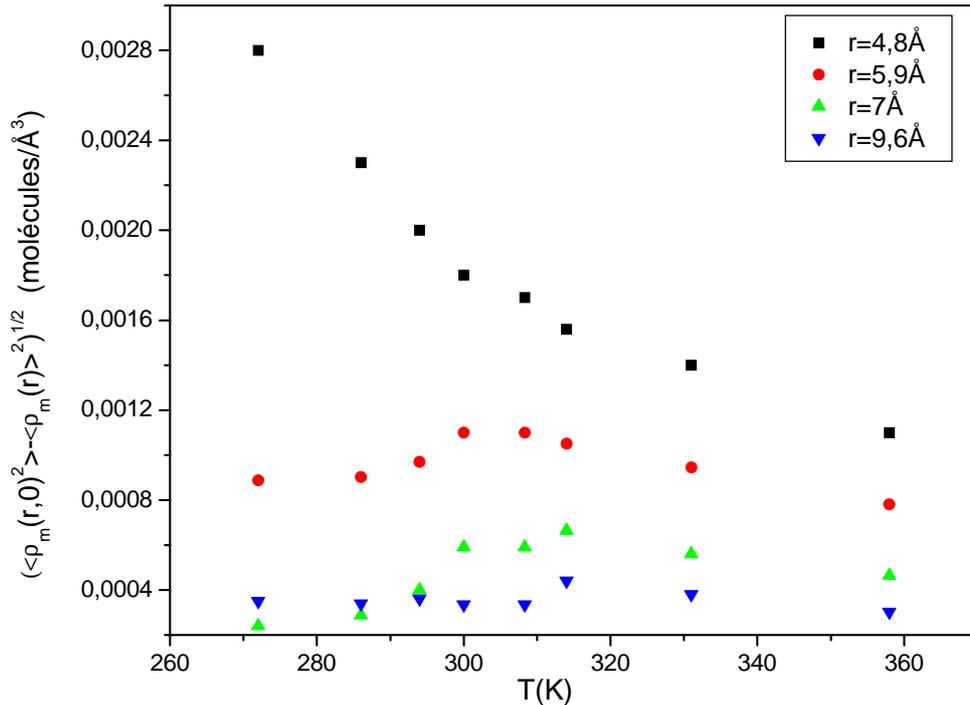


Figure 111 : Evolution de  $\sqrt{\langle \rho_m(r,0)^2 \rangle - \langle \rho_m(r) \rangle^2}$  pour différents r en fonction de la température.

Cette figure montre que :

- Pour un point thermodynamique choisi le long de la courbe de coexistence et loin de l'isochore  $94.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , la largeur de la fluctuation de la densité microscopique est plus petite pour les grandes valeurs de r.
- Pour les distance r caractérisant ( $r \sim 4.8 \text{ \AA}$ ) les plus proches parmi les premiers voisins, la largeur de la distribution des fluctuations de densité microscopique diminue le long de la courbe de coexistence et de l'isochore à  $94.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- Pour les distances caractérisant les premier voisins, la largeur de la distribution des fluctuations de densité microscopique passe par un maximum vers 304K. Au delà de  $r=9.6 \text{ \AA}$ , ce maximum disparaît.

#### C.4 - Interprétation de l'évolution de la position et de la largeur de la bande Raman en basses fréquences avec l'appui des résultats de simulation.

Comme nous l'avons signalé précédemment, la diminution de la position de la bande  $\bar{\nu}_{\text{BF}}$  observée par spectroscopie Raman en basses fréquences est corrélée à la diminution de la valeur de la densité macroscopique  $\rho_M$ . Par ailleurs, cette diminution est également corrélée à la variation de la densité microscopique  $\rho_m(r)$  qui diminue avec la température (pour la même valeur de r). En fait la position de la bande est corrélée au temps de corrélation  $\tau_c^{\rho_m(r)}$  de la fluctuation de la densité microscopique. Ce temps de corrélation est associé à la durée de persistance d'un environnement (qui caractérise cette densité). Pour la distance  $r=5.9 \text{ \AA}$ , ce

temps  $\tau_c^{\rho_m(r)}$  caractérise la durée de vie de la cage formée par les molécules environnantes. L'évolution de ce paramètre suit qualitativement la même évolution que la position de la bande. Nous avons établi précédemment la relation entre l'évolution du coefficient de diffusion et l'évolution de la position de cette bande (Eq. 158), les informations recueillies sur la fluctuation de la densité microscopique montrent que la valeur du coefficient de diffusion peut également être corrélée à la durée de vie de la cage et donc au temps de corrélation  $\tau_c^{\rho_m(r)}$ .

L'amplitude  $\langle [\rho_m(r,0)]^2 \rangle$  est reliée à la largeur de la distribution des fluctuations de densité. Plus cette largeur est grande plus on a une fluctuation non homogène de densité microscopique. Il est généralement admis que les informations dynamique données par spectroscopie Raman sont d'ordre locale, par conséquent, l'évolution de la largeur de la bande,  $\Delta\bar{\nu}_{BF}$ , est corrélée à la largeur de la fluctuation de densité calculée pour les plus petites distances.

## CONCLUSION

Ce mémoire de thèse reporte les résultats obtenus pour caractériser la structure et la dynamique, de l'éthane et du dioxyde de carbone en tant que modèles de fluides supercritiques simples, à partir de différentes techniques expérimentales. Les mesures ont été faites à différentes distances du point critique sur la courbe de coexistence coté liquide et sur l'isochore critique. La caractérisation des comportements purement critiques a pu être faite au prix d'une régulation fine en température

La diffusion des neutrons permet de sonder à la fois la structure moléculaire et la structure intermoléculaire selon le domaine de transferts de moment pris en compte : la diffusion de neutrons aux grands transferts de moment (jusqu'à  $25 \text{ \AA}^{-1}$ ) a été employée pour analyser le facteur de structure de l'éthane en phases liquide et supercritique, afin, en particulier, de déterminer le facteur de structure intermoléculaire permettant de valider la modélisation d'un potentiel d'interaction moléculaire approprié ; l'étude par diffusion des neutrons aux petits angles a permis de caractériser la structure à plus longue portée s'établissant dans le régime critique et de caractériser les fluctuations de densité corrélées sur de longues distances près du point critique.

L'étude de la dynamique de ces systèmes dans les phases liquides, supercritiques et à l'approche du point critique a été menée à bien en utilisant les spectroscopies d'écho de spin de neutrons, de Raman basses fréquences et la simulation de dynamique moléculaire. Le spin écho de neutrons permet de mesurer des temps de relaxation relativement longs sur différentes échelles de distances, caractéristiques des fluctuations de densité à l'approche du point critique. La spectroscopie Raman basses fréquences est caractéristique de la dynamique locale, et est analysée en terme de mouvements translationnels et de rotationnels. Les calculs de simulation de dynamique moléculaire permettent de caractériser la structure et la dynamique des systèmes, dans un domaine limité de l'espace (taille de la cellule de modélisation de l'ordre d'une dizaine d'angström) et du temps (nombre de pas de calcul)

En ce qui concerne la diffusion de neutrons aux grands transferts de moments, nous insisterons sur la méthodologie d'analyse des facteurs de structure statiques mesurés. L'ajustement précis du facteur de forme moléculaire expérimental est obtenu pour l'éthane liquide en utilisant une fonction analytique prenant en compte la composition des vibrations intramoléculaires et les mouvements de libration des groupements méthyles. Un grand soin a été apporté à la détermination des bornes du domaine d'ajustement du signal expérimental afin d'obtenir une séparation univoque des contributions intra et intermoléculaires. Cette méthodologie nous a permis une caractérisation précise de la structure de la molécule d'éthane et l'obtention d'une information dynamique (amplitude de libration) à partir du facteur de structure statique. L'étude de la structure moléculaire confirme que la géométrie de la molécule varie très peu à l'approche du point critique. Le facteur de structure intermoléculaire a ensuite été obtenu avec précision satisfaisante par soustraction de la contribution

moléculaire au signal total de diffusion.. La fonction de corrélation de paire intermoléculaire ainsi déterminée est un critère essentiel pour le choix du potentiel utilisé dans les calculs de simulation de dynamique moléculaire en phases liquide et supercritique; le processus de validation du potentiel devra être complété par la confrontation des grandeurs thermodynamiques calculées aux grandeurs obtenues expérimentalement.

Cette méthodologie a été validée dans ce travail ainsi que pour d'autres liquides moléculaires plus complexes étudiés au laboratoire (solutions aqueuses d'urée, N-Méthyl Formamide, N-Méthyl Acétamide).

Il est important de souligner l'interdépendance des mesures de structure et de dynamique visant à caractériser le comportement critique. L'étude préalable de la structure mésoscopique en diffusion de neutrons aux petits angles avait permis de proposer une mesure expérimentale de la fonction universelle de diffusion critique et de déterminer les exposants critiques universels  $\gamma$  et  $\nu$  relatifs respectivement au comportement de la compressibilité isotherme et des longueurs de corrélations des fluctuations de densité à l'approche du point critique.

L'étude de spin écho de neutrons, nous a permis de proposer une détermination expérimentale de la fonction universelle dynamique dans la zone transitoire entre régime critique et hydrodynamique. Les données confirment le caractère universel du comportement dynamique à l'approche du point critique puisque les courbes expérimentales obtenues pour le  $\text{CO}_2$  et le  $\text{C}_2\text{D}_6$  ne diffèrent que d'un facteur d'amplitude. On met en évidence un faible écart au modèle de Kawazaki pour le régime transitoire que l'on suppose être du fait que ce modèle ne tient pas compte du faible comportement critique de la viscosité (loi de puissance en température réduite, avec l'indice  $z \sim 0.06$ ). La validation de cette hypothèse est une des perspectives de cette étude sur le comportement universel dynamique des fluides critiques.

L'analyse par spectroscopie Raman en basses fréquences du  $\text{CO}_2$  le long de la courbe de coexistence et le long de l'isochore critique nous a permis de prévoir qualitativement l'évolution du coefficient de diffusion.

En effet nous avons établi formellement une expression reliant le coefficient de diffusion à la position du maximum du spectre Raman en basses fréquences. Par conséquent, Les valeurs du coefficient de diffusion augmentent fortement le long de la courbe de coexistence et faiblement le long de l'isochore critique.

La simulation de dynamique moléculaire est un outil très performant pour l'aide à l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus. Les valeurs du coefficient de diffusion calculées par simulation de dynamique moléculaire reproduisent qualitativement l'évolution prédite par spectroscopie Raman.

Nous avons également montré que la rupture de pente observé dans l'évolution du coefficient de diffusion du  $\text{CO}_2$  lorsqu'on se déplace vers l'isochore à  $94.4\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ , est associé à un empêchement/amortissement important de la diffusion selon la direction définie par l'axe moléculaire  $z$ . En effet, les valeurs du coefficient de diffusion décomposées dans le repère de la molécule, le long de la courbe de coexistence montrent que celle suivant l'axe principal  $z$  sont légèrement supérieures à celles suivant  $x$  et  $y$ . Par contre, sur l'isochore à

94.4cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup> (domaine proche de l'isochore critique), on observe une inversion, la diffusion suivant l'axe z devient alors plus faible que suivant les autres axes, ce qui traduit une translation beaucoup plus empêchée suivant z que suivant x et y ; la diffusion le long de l'axe moléculaire est plus faible que la diffusion perpendiculaire à cet axe le long de l'isochore à 94.4cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>, ce phénomène n'a pas été observé sur l'isochore à 60.0cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>, et cela même pour des températures élevées.

La diversité des approches effectuées dans cette thèse, que nous venons de résumer ci-dessus, peut être introduite en proposant à la réflexion le graphique suivant, qui reporte les différentes valeurs du coefficient de diffusion obtenus pour la phase supercritique à la densité critique en fonction de T-T<sub>c</sub>, soient:

- coefficients de diffusion microscopique calculés par simulation de dynamique moléculaire, ceux obtenus en RMN par Krynicki<sup>124</sup>.
- coefficients de diffusivité thermique (phénomène macroscopique) obtenus en diffusion de la lumière par Swinney<sup>161</sup>, en RMN par Etesse<sup>162</sup> ainsi que par des mesures thermodynamiques reportées par Luetmer<sup>163</sup>.
- et les valeurs de  $\Gamma_R/q^2$  obtenues en spin écho de neutrons pour différents  $\xi$  et différents q.

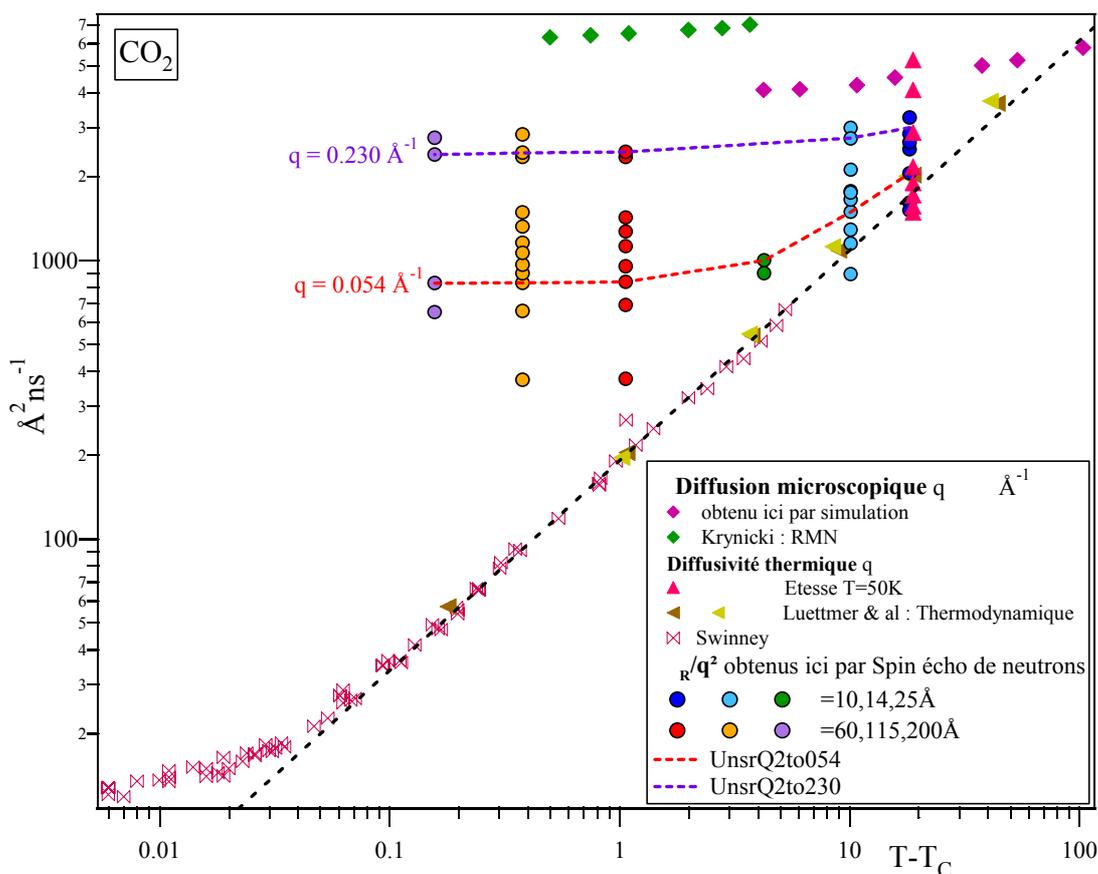


Figure 112 : Comparaison des valeurs de  $\Gamma_R/q^2$  avec celles du coefficient de diffusion.

Notons que les mesures faites par spin écho pour différentes valeurs de  $q$  et les mesures par diffusion de la lumière (valeurs de Swinney à  $q = 0.00155 \text{ \AA}^{-1}$  pour  $T-T_c < 0.3 \text{ K}$  et à  $q = 0.00041 \text{ \AA}^{-1}$  pour  $0.1 < T-T_c < 6 \text{ K}$ ) sondent des échelles différentes du fait des longueurs d'ondes accessibles par ces deux techniques. On peut néanmoins souligner une analogie dans leur comportement à savoir qu'elles montrent une saturation du ralentissement critique d'autant plus loin de  $T_c$  que la mesure est effectuée aux grands  $Q$  c'est à dire qu'elle sonde la diffusion sur des petits volumes. Les données de simulation donnent des coefficients de diffusion du même ordre de grandeur que celles de spin écho aux plus grandes valeurs de  $Q$  accessibles (de l'ordre de  $3000$  à  $4000 \text{ cm}^2/\text{s}$  )

Les mesures thermodynamiques de Luetmer & al nous donnent la limite inférieure de la diffusivité thermique correspondant aux valeurs de  $q$  les plus petites donc aux distances sondées les plus grandes, les données de simulation donnent des coefficients correspondant à de très grandes valeurs de  $q$ , donc des petits  $1/q$  (de l'ordre de la taille des molécules) ce qui correspond à une diffusion que l'on pourrait qualifier de microscopique par opposition à la diffusion aux petits  $q$  qui correspond à une diffusion efficace macroscopique.

En conclusion, nous proposerons quelques perspectives pour compléter le travail réalisé dans le cadre de cette thèse.

Les simulations de dynamique moléculaire ont concernées uniquement le  $\text{CO}_2$ , la justification du potentiel d'interaction choisi s'appuyant sur des données de la littérature.

La même technique reste à appliquer au  $\text{C}_2\text{D}_6$ , pour lequel la détermination du potentiel s'appuiera sur les fonctions de corrélations de paires obtenues dans le mémoire à partir de données de diffusion des neutrons aux grands transferts de moments.

Il serait également très intéressant d'effectuer en diffusion de neutrons des mesures inélastiques dans la même gamme d'énergie que celle observée en Raman basses fréquence afin d'étudier la dépendance en transfert de moment de la bande  $\nu_{\text{BF}}$  observée en basses fréquences pour le  $\text{CO}_2$  et le  $\text{C}_2\text{D}_6$ .

# ANNEXE 1

## Les différentes abréviations utilisées

DQM	Déplacement Quadratique Moyen
FAC	Fonction d'Auto Corrélation
ILL	Institut Laue Langevin
LANS	Diffusion de neutrons grands angles (Large Angle Neutron Scattering)
LJ	Lennard-Jones
NSE	Spin écho de neutrons (Neutron Spin Echo)
PID	Proportionnelle Intégrale Dérivée
RDF	Fonction de distribution radiale (Radial Distribution Function)
SANS	diffusion de neutrons petits angles (Small Angle Neutron Scattering)
SDM	Simulation de Dynamique Moléculaire
TF	Transformée de Fourier



## **ANNEXE 2**

### **Préparation des échantillons**

#### **I - Échantillons à la densité critique**

L'originalité des échantillons préparés est de pouvoir se déplacer en tout point de la courbe de coexistence liquide gaz et sur l'isochore critique par simple élévation de température, les échantillons ne nécessitant pas de montage complexes et encombrant tel que les cellules hautes pression comme celles utilisées pour les expériences sur isothermes supercritiques, ils seront conditionnés dans de simples tubes scellés (diamètre extérieur 1cm, intérieur 0.6cm et de longueur 5cm).

#### **II - Étalonnage de la ligne à vide**

La ligne à vide est étalonnée par  $\text{NH}_3$ , elle est tout d'abord remplie avec ce gaz, à une température déterminée avec précision, puis, la quantité de  $\text{NH}_3$  présent dans la ligne est déterminée par condensation, à l'aide d'un piège à azote liquide. Connaissant alors la quantité de  $\text{NH}_3$  et sa température, on détermine ainsi le volume de notre ligne à vide.

#### **III - Les cellules**

Les cellules pré scellées utilisées sont en silice amorphe, de diamètre intérieur de 6mm et extérieur de 10mm. Les cellules ont été scellées avec minutie et ont subies une cuisson afin d'éviter tout stress internes, leur résistance théorique étant de 30bar. Une fois prêtes, elles sont étalonnées au mercure par pesée pour une détermination précise de leur volume  $V_0$  ( $\text{cm}^3$ ), connaissant la masse de mercure introduit dans la cellule et sa densité, on détermine alors aisément  $V_0$ .

#### **IV - Préparation des échantillons**

Cette préparation est cruciale pour les expériences à venir et doit être menée avec le plus de précision possible. L'intérêt de la méthode utilisée est qu'un seul échantillon nous permettra

un déplacement le long de la courbe de coexistence et sur l'isochore critique en jouant simplement sur la température : pour  $T < T_c$  phase du bas branche liquide, phase du haut branche gaz et pour  $T > T_c$  une seule phase, on se trouve alors sur l'isochore critique (Figure 113).

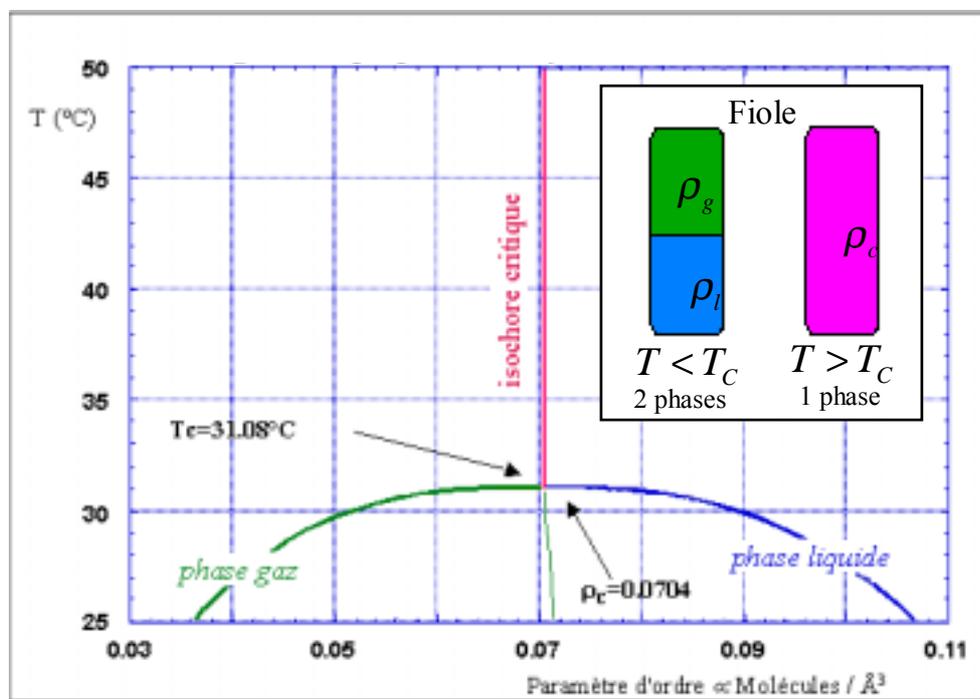


Figure 113 : région critique pour le  $\text{CO}_2$ .

Le but étant donc d'introduire la bonne quantité de matière  $n_0$  (mol) dans une fiole de volume connu  $V_0$  ( $\text{cm}^3$ ) avec le plus de précision possible pour que la densité moyenne sur tous le volume de la cellule soit la densité critique :  $V_0/n_0 = V_{mc}$  où  $V_{mc}$  est le volume molaire critique.

Le remplissage d'une fiole de volume  $V_0$  ( $\text{cm}^3$ ) est effectué par différence de pression sur la ligne à vide dont le volume a été préalablement déterminé. Une quantité de gaz ( $\text{CO}_2$  de pureté 99,999 %-) correspondant à une pression  $P_0$  est introduite dans la ligne à vide, la différence  $P_0 - P_{\text{final}}$  nous permet alors de déduire le nombre de moles introduites dans la fiole échantillon qui est ensuite scellée. Puis, suit une seconde vérification par pesée (à l'œil le ménisque est au milieu de la cellule). Enfin la résistance des cellules est testée par bain thermostaté pendant 8 jour à  $45^\circ\text{C}$  : une température suffisamment supérieure à  $T_c$  et aux températures qui seront prospectées lors des expériences pour pouvoir travailler sans risque d'explosion des cellules.

## **ANNEXE 3**

### **Régulation de température**

#### **I - Le montage de régulation pour la diffusion de neutrons**

Le paramètre le plus important qu'il nous faille contrôler pour s'approcher au plus près du point critique est la température. Une régulation en température au millième de degré a été nécessaire pour l'obtention de données précises au voisinage du point critique.

Sur un appareil de neutronique, l'échantillon est classiquement installé au sein d'un cryostat Orange équipé d'un PID (Proportionnelle Intégrale Dérivée) qui permet une régulation au dixième de degré.

L'astuce consiste ici à ajouter un deuxième étage de régulation : un insert est placé dans le cryostat orange, ce dernier sera alors utilisé comme puissance de froid et sera régulé quelques degrés sous la température de consigne échantillon désirée, le vide dans le cryostat orange n'est pas poussé au maximum, pour permettre un échange entre la température du cryostat et de l'insert qui se charge de réguler à la température de consigne échantillon.

L'enregistrement présenté dans la Figure 114 nous montre que la régulation effectuée par le cryostat orange insert "off" bien que de l'ordre du dixième de degré n'est pas suffisante pour approcher au plus près du point critique.

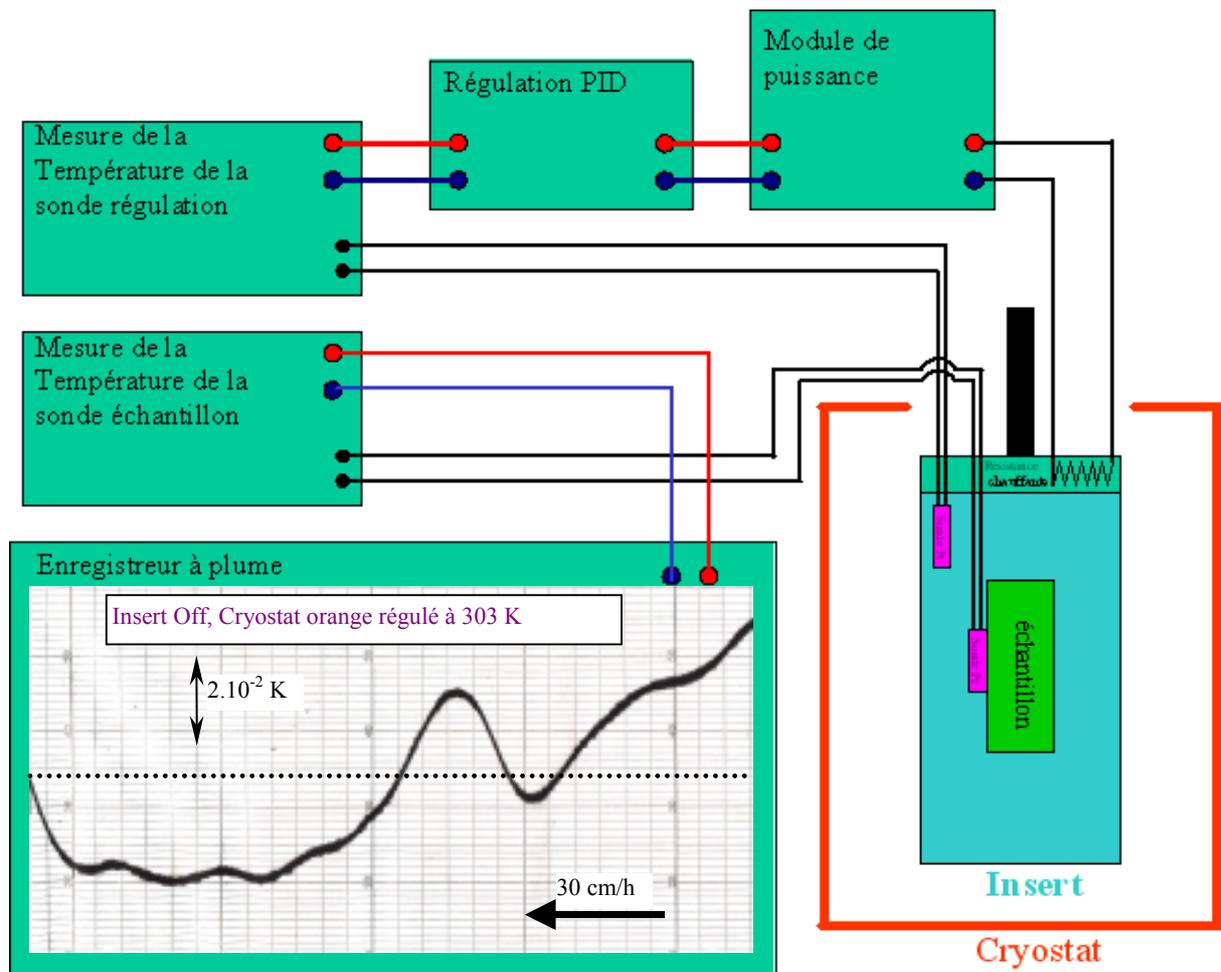


Figure 114 : Schémas du montage présentant un enregistrement insert Off

## II - Régulation au millième de Kelvin : l'insert conçu au laboratoire par P. Damay et F. Leclercq

L'insert présenté en détail dans la Figure 115 et la Figure 116 est composé de trois écrans d'aluminium successifs, il aura deux missions :

- la stabilisation de la température de l'échantillon
- la minimisation des gradients de température au sein de l'échantillon.

Les fenêtres de l'insert peuvent être adaptées en fonction des mesures effectuées en diffusion de neutron : pour les petits angles nous utiliserons des fenêtres de cuivre ou de l'aluminium deux éléments qui ont de faibles sections de diffusion incohérente (Tableau 17); par contre, pour la diffusion aux grands angles nous préférons le vanadium qui a une faible section de diffusion cohérente (pas ou peu de contribution aux grands transferts de moments).

Pour ces fenêtres les paramètres importants à prendre en compte sont l'état de la surface et la pureté des métaux employés. En effet, des impuretés ou des inhomogénéités peuvent

généraliser des diffusions parasites qui poseraient alors des problèmes pour le traitement des données.

1 barn= $10^{-28}$ m <sup>2</sup>	$\sigma_{coh}$ (barn)	$\sigma_{incoh}$ (barn)
V	0.01838(2)	5.08(6)
Al	1.495(4)	0.0082(6)
Cu	7.485(8)	0.55(3)

Tableau 17 : Sections moyennes de diffusion<sup>164</sup>

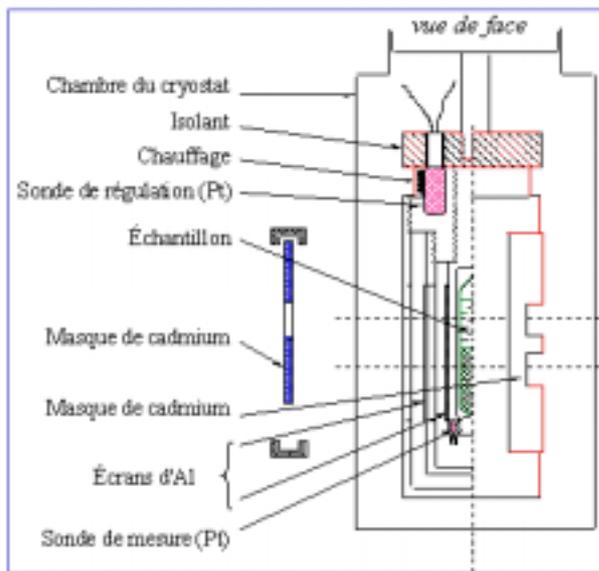


Figure 115 : vue de face de l'insert.

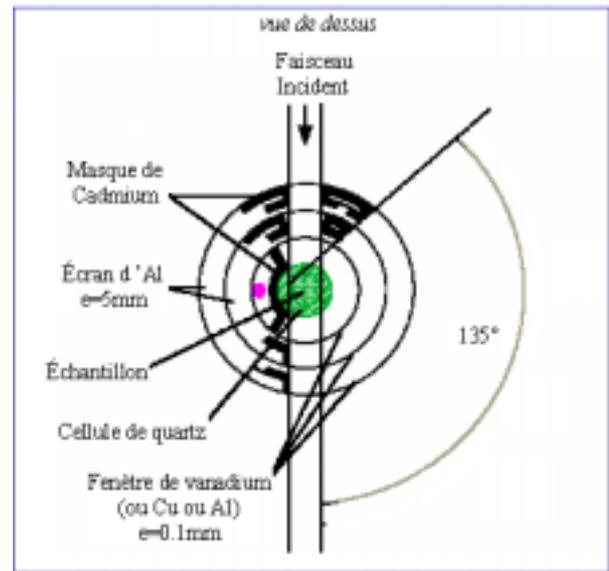


Figure 116 : vue de dessus de l'insert.

La régulation est composée d'une résistance chauffante et d'une sonde de platine (100 $\Omega$ ) mesurant la température au sommet de l'insert, une seconde sonde de mesure (platine 100 $\Omega$ ) est placée sur l'échantillon (le principe de la régulation PID sera expliqué ultérieurement).

### III - Principe de la régulation PID

Avec une régulation tout ou rien, une fois la température de consigne  $T_0$  atteinte, le chauffage s'arrête, et avec l'inertie du système, la température monte encore un peu avant de redescendre en dessous de la température  $T_0$ , là, le chauffage reprend, mais l'inertie du système fait que la température descend encore un peu avant de remonter, on observe alors des oscillations de températures qui vont s'amortir au cours du temps autour de la température de consigne  $T_0$ .

La régulation proportionnelle intégrale dérivée est une technique qui permet d'atteindre une température voulue au plus vite et sans oscillations. C'est l'électronique qui va assurer la régulation en faisant tendre la dérivée de la montée en température vers 0 et son intégrale vers

1, une telle montée en température (sans oscillations) est présentée dans la Figure 117, où nous voyons une montée de  $0.0175\text{K}$  atteinte en  $10\text{mn}$  sans oscillations et une température stabilisée sur 24 minutes.

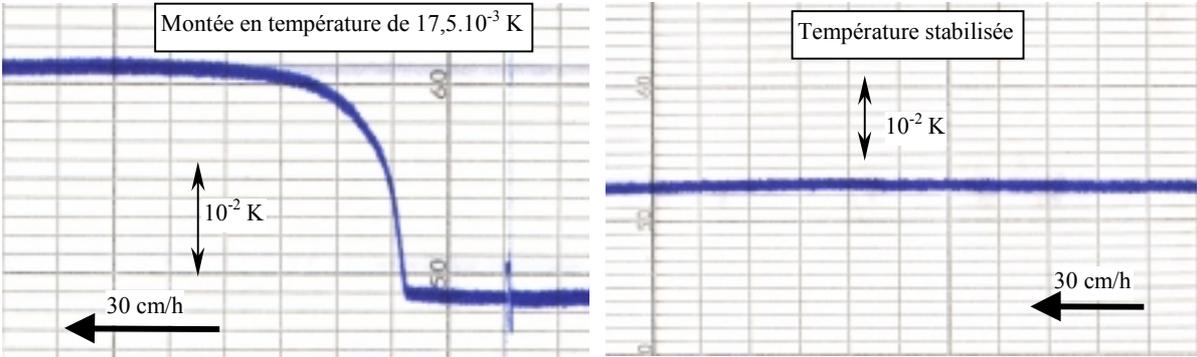


Figure 117 : montée en température et température stabilisée de l'échantillon.

## ANNEXE 4

### Le Coefficient de diffusion

Mouvement brownien (Brown 1827) : mouvement aléatoire d'une "grosse" particule dans un fluide (gaz ou liquide) constitué de petites particules<sup>1</sup>.

Considérons la particule soumise à deux forces,

- une force aléatoire microscopique causée par le bombardement moléculaire et à l'origine du mouvement et donc de la vitesse .
- une force de friction mésoscopique qui s'oppose au mouvement suivant la loi de Stokes, elle est proportionnel à la vitesse :  $-m \cdot \zeta \cdot v(t)$

L'équation de mouvement ou équation de Langevin s'écrit alors :

$$m \cdot \frac{dv(t)}{dt} = -m \cdot \zeta \cdot v(t) + f(t) \quad \text{Eq. 164}$$

où  $v(t)$  est la vitesse de la particule

$f(t)$  la force à l'origine du mouvement (collisions aléatoires d'autres particules)

$\zeta$  le coefficient de friction :

$$\zeta = \frac{6 \cdot \pi \cdot a \cdot \eta}{m} \quad \text{Eq. 165}$$

avec ( $\eta$ ) la viscosité et ( $a$ ) le rayon de la particule et ( $m$ ) la masse de la particule .

#### Les approximations :

hydrodynamique : fluide incompressible de viscosité ( $\eta$ ).

Sphères dure de rayon ( $a$ )

#### Notons :

Le caractère aléatoire de la force appliqué à la particule implique que sa moyenne est nulle  $\langle f(t) \rangle = 0$

La force est indépendante de la vitesse et sa variation est rapide comparativement à celle de la vitesse :  $\forall t, \exists \Delta t, v(t) \cong v(t + \Delta t) \wedge \langle f(t) \cdot f(t + \Delta t) \rangle = 0$

---

<sup>1</sup> J.P. Hansen & I.R. Mc Donald : Theory of simple liquids. Academic Press Chp 8.5 : Brownian motion and generalized Langevin equation p277 (1976).

La force n'est pas corollée avec la vitesse de départ  $\langle f(t) \cdot v(0) \rangle = 0$

Sur un temps infiniment court :  $\langle f(t + \varepsilon) \cdot f(\varepsilon) \rangle = 2 \cdot \pi \cdot f_0 \cdot \delta(t)$

Réolvons maintenant l'équation de mouvement de Langevin.

Si l'équation de Langevin Eq. 164 est multipliée par  $r(t)$  on obtient :

$$m \cdot r(t) \cdot \frac{dv(t)}{dt} = -m \cdot \zeta \cdot r(t) \cdot v(t) + r(t) \cdot f(t) \quad \text{Eq. 166}$$

or la vitesse est la dérivée de la position par rapport au temps :  $v(t) = \frac{dr(t)}{dt}$  et  $\frac{dv(t)}{dt} = \frac{d^2r(t)}{dt^2}$

on obtient alors en remplaçant dans Eq. 166 :

$$m \cdot r(t) \cdot \frac{d^2r(t)}{dt^2} = -m \cdot \zeta \cdot r(t) \cdot \frac{dr(t)}{dt} + r(t) \cdot f(t) \quad \text{Eq. 167}$$

$$\text{or } \frac{du^n}{dx} = n \cdot u^{n-1} \cdot \frac{du}{dx} \text{ on peut donc écrire : } r(t) \cdot \frac{dr(t)}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{dr^2(t)}{dt}$$

$$\text{et } r(t) \cdot \frac{d^2r(t)}{dt^2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2r^2(t)}{dt^2} - v^2(t)$$

en utilisant ces expressions dans Eq. 167 on arrive à :

$$m \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2r^2(t)}{dt^2} - m \cdot v^2(t) = -m \cdot \zeta \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{dr^2(t)}{dt} + r(t) \cdot f(t) \quad \text{Eq. 168}$$

$$\frac{d^2r^2(t)}{dt^2} + \zeta \cdot \frac{dr^2(t)}{dt} = 2 \cdot v^2(t) + 2 \cdot \frac{1}{m} \cdot r(t) \cdot f(t) \quad \text{Eq. 169}$$

Faisons la moyenne statistique en considérant la force non corollée à la vitesse de départ ( $\langle f(t) \cdot v(0) \rangle = 0$ )

$$\frac{d^2 \langle r^2(t) \rangle}{dt^2} + \zeta \cdot \frac{d \langle r^2(t) \rangle}{dt} = 2 \cdot \langle v^2(t) \rangle \quad \text{Eq. 170}$$

$$\text{avec } \frac{1}{2} \cdot m \cdot \langle v^2(t) \rangle = \frac{3}{2} \cdot k_b \cdot T \text{ (théorème d'équipartition)}$$

$$\langle v^2(t) \rangle = \frac{3 \cdot k_b \cdot T}{m} \quad \text{Eq. 171}$$

l'équation différentielle Eq. 172 est alors obtenue:

$$\frac{d^2 \langle r^2(t) \rangle}{dt^2} + \zeta \cdot \frac{d \langle r^2(t) \rangle}{dt} = \frac{6 \cdot k_b \cdot T}{m} \quad \text{Eq. 172}$$

qui a pour solution générale:

$$\langle r^2(t) \rangle = \left( \frac{6 \cdot k_b \cdot T}{\zeta \cdot m} \right) \cdot t + C_1 + C_2 \cdot \exp(-\zeta \cdot t) \quad \text{Eq. 173}$$

et pour solution particulière :

$$\text{pour } t=0, \quad \langle r^2(0) \rangle = 0 \quad \Rightarrow \quad C_1 = -C_2$$

$$\frac{d\langle r^2(0) \rangle}{dt} = 0 \quad \Rightarrow \quad C_2 = \frac{1}{\zeta}$$

$$\langle r^2(t) \rangle = \left( \frac{6 \cdot k_b \cdot T}{\zeta \cdot m} \right) \cdot t - \frac{1}{\zeta} + \frac{1}{\zeta} \cdot \exp(-\zeta \cdot t) \quad \text{Eq. 174}$$

$$\langle r^2(t) \rangle = \left( \frac{6 \cdot k_b \cdot T}{\zeta \cdot m} \right) \cdot t + \frac{1}{\zeta} \cdot (\exp(-\zeta \cdot t) - 1) \quad \text{Eq. 175}$$

• pour un temps très petit ( $t \rightarrow 0$ ) le terme exponentiel est proche de 1 il vient donc que la seconde partie de l'équation s'annule nous pouvons alors écrire alors :

$$\langle r^2(t) \rangle = \left( \frac{6 \cdot k_b \cdot T}{\zeta \cdot m} \right) \cdot t \quad \text{Eq. 176}$$

• pour un temps très grand ( $t \rightarrow \infty$ ) le terme exponentiel tend vers 0

$$\langle r^2(t) \rangle = \left( \frac{6 \cdot k_b \cdot T}{\zeta \cdot m} \right) \cdot t - \frac{1}{\zeta} \quad \text{Eq. 177}$$

le second terme étant petit devant le premier nous obtenons :

$$\langle r^2(t) \rangle = \left( \frac{6 \cdot k_b \cdot T}{\zeta \cdot m} \right) \cdot t \quad \text{avec} \quad D = \frac{k_b \cdot T}{\zeta} \quad (\text{relation d'Einstein}^2) \quad \text{Eq. 178}$$

$$\frac{\langle r^2(t) \rangle}{6 \cdot t} = \frac{k_b \cdot T}{\zeta} = D \quad \text{Eq. 179}$$

Le coefficient de diffusion peut donc être calculé à partir du déplacement carré moyen des centres de masses des particules (Figure 118).

Le passage en échelle logarithmique va nous permettre de déterminer le temps qu'il faut pour passer en régime diffusionnel mésoscopique.

<sup>2</sup> B. J. Berne & R. Pecora : dynamic light scattering. Wiley Chp 5.9 : Broxian motion p86 (reprint 1990).

$$\log(D) = \log\left(\frac{\langle r^2(t) \rangle}{6 \cdot t}\right) = \log(\langle r^2(t) \rangle) - \log(6) - \log(t) \quad \text{Eq. 180}$$

Si nous traçons  $\langle (r(t) - r(0))^2 \rangle = \langle r^2(t) \rangle = f(t)$  dans l'échelle log/log, nous obtenons :

- aux très petits temps la pente correspondra à la diffusion d'une particule dans le vide : théorie cinétique des gaz, ou plutôt, nous verrons la diffusion de la particule pendant son libre parcours moyen, diffusion qui pourra être qualifiée d'inertielle .
- aux temps longs, nous trouverons en représentation log/log une droite de pente 1 correspondant à la diffusion "mésoscopique" (Figure 119).
- Un ajustement de  $\langle r^2(t) \rangle$  par une droite pour les temps longs ( $> 2^{E-12}$ s) nous donne alors une pente correspondant à  $6 \cdot D$  (Figure 118).

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2(t) \rangle}{6 \cdot t} \quad \text{Eq. 181}$$

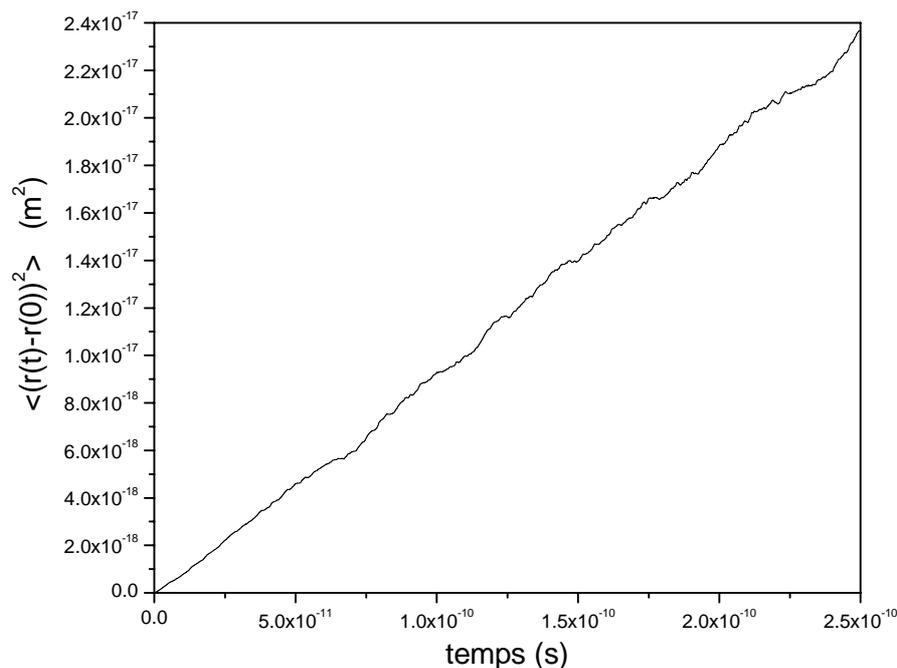


Figure 118 : exemple de fonction  $\langle (r(t) - r(0))^2 \rangle$  pour la diffusion du CO<sub>2</sub> à T=286K et V<sub>m</sub>=52.2cm<sup>3</sup>

### Première méthode

D'après la relation Eq. 181, la pente de la fonction  $\langle r^2(t) \rangle$  nous donne  $6D$ . Le coefficient de diffusion est calculé par un ajustement linéaire de cette fonction ; les bornes de l'ajustement définissent un intervalle dans lequel la représentation log/log a une pente de valeur 1 (pour les très petits temps on se situe en dehors du régime diffusionnel) comme présenté dans la Figure 119.

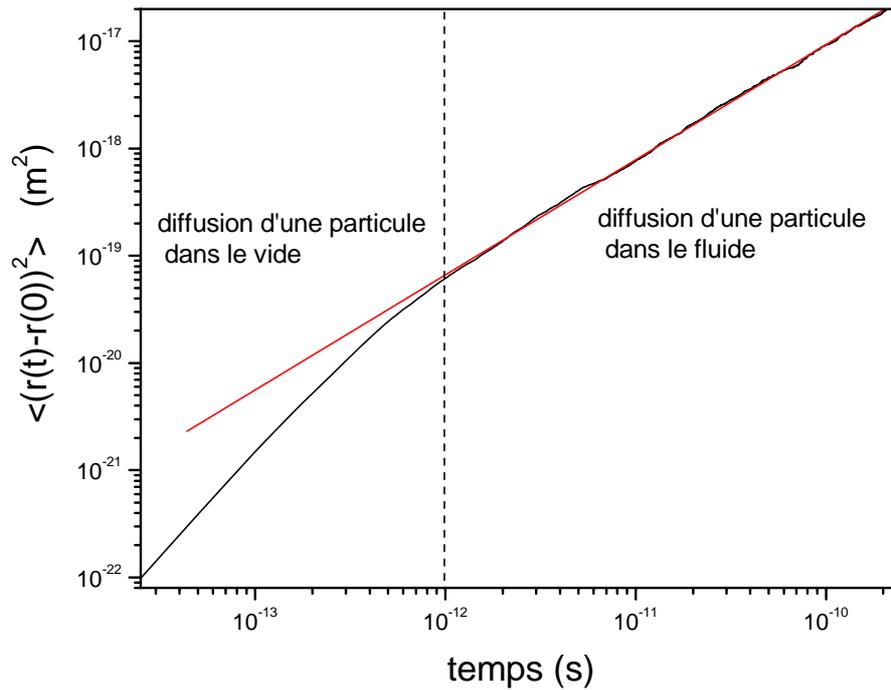
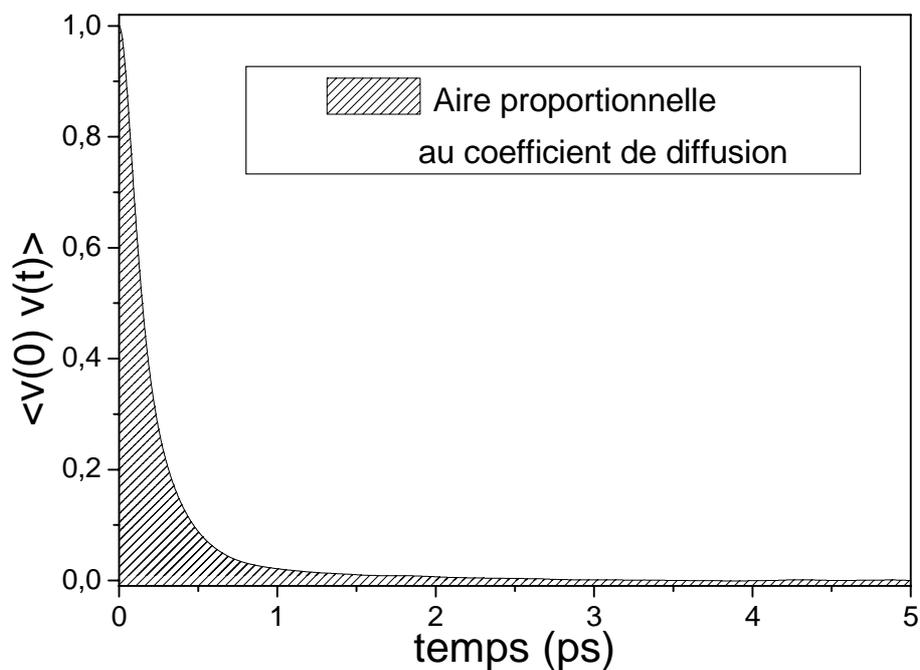


Figure 119 : exemple de fonction  $\langle (r(t)-r(0))^2 \rangle$  pour la diffusion du CO<sub>2</sub> à T=286K et Vm=52.2cm<sup>3</sup> en représentation logarithmique et droite de pente 1 — .

### Seconde méthode

Ici, c'est l'intégrale de la fonction de corrélation de vitesse qui est calculée pour accéder au coefficient de diffusion, c'est l'intégrale de Green-Kubo<sup>3</sup>

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle v(0) \cdot v(t) \rangle \cdot dt \quad \text{Eq. 182}$$



<sup>3</sup> D. A. McQuarrie : Statistical mechanics. Harper Collins Publishers . p463 (173)

Figure 120 : Fonction d'auto corrélation de vitesse

La simulation nous permet également d'accéder aux fonctions de corrélations de vitesse suivant les axes x, y, et z liés à la molécule. On peut donc déduire le coefficient de diffusion suivant ces axes et voir si cette diffusion se fait préférentiellement suivant une direction donnée par rapport à la molécule observée.

Les coefficients de diffusion translationnels suivant les trois axes du repère lié à la molécule s'écrivent :

$$D_{\alpha} = \int_0^{\infty} \langle v_{\alpha}(0) \cdot v_{\alpha}(t) \rangle \cdot dt \quad \text{Eq. 183}$$

### Troisième méthode

Calcul du coefficient de diffusion à partir de la TF de l'ACF de vitesse donne la fonction :  $I(\bar{\nu})$ .

La valeur  $I(0)$  introduite dans l'équation Eq. 185 nous permet d'obtenir la valeur du coefficient de diffusion.

$$D = I(0) \cdot \frac{R \cdot T}{M} \quad \text{Eq. 184}$$

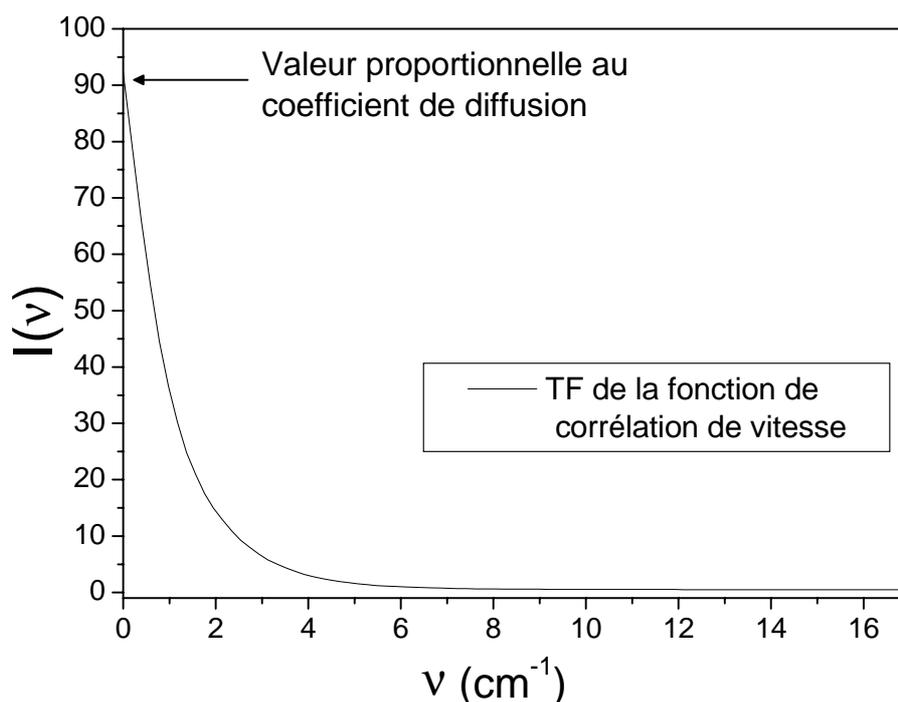


Figure 121 : Spectre basses fréquences obtenu par TF de la fonction d'auto corrélation de vitesse.

Comme précédemment on va pouvoir calculer les coefficients de diffusion translationnels suivant les trois axes du repère.

$$D_{\alpha} = 3 * I_{\alpha}(0) \cdot \frac{R \cdot T}{M} \quad \text{Eq. 185}$$

$\alpha$  se référant aux axes x, y ou z.

Pour la seconde méthode ; ne pouvant intégrer sur des temps infinis, il y aura introduction d'une erreur supplémentaire de sous estimation pour le calcul du coefficient de diffusion. Il en est de même pour la troisième méthode où la transformée de Fourier est faite sur un temps fini (espace tronqué).



## TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure 1 : Représentation 3D des courbes de coexistences en fonction de la température de la densité et de la pression . FSC : Fluide Super Critique, S : Solide, G : Gaz, L :Liquide.....	9
Figure 2 : Courbe de coexistence liquide gaz pour un fluide quelconque. ....	9
Figure 3 : Mesure du signal élastique $S_{\xi}(q)$ aux petits angles sur D11 pour différentes températures. ....	12
Figure 4 : Fonction universelle statique de diffusion critique $g(q\xi)$ , construite à partir de plusieurs expériences de SANS.....	13
Figure 5 : Fonction universelle statique de diffusion critique $g(q\xi)$ et domaines d'application des expressions analytiques.....	14
Figure 6 : Représentation semi logarithmique du logarithme du rapport de la fonctions expérimentales (ou approximantes) divisé par la fonction d'Ornstein-Zernike pour le CO <sub>2</sub> . ....	15
Figure 7 : Diffusion aux petits angles sur C <sub>2</sub> D <sub>6</sub> à différentes températures de l'isochore critique et fonction universelle statique correspondante. ....	16
Figure 8 : Neutron frappant le système avec une énergie $E_0$ et un vecteur d'onde $\mathbf{k}_0$ , diffusé avec une énergie $E$ , un vecteur d'onde $\mathbf{k}$ dans un angle solide $d\Omega$ . ....	19
Figure 9 : Diffusion d'un neutron par un noyau. ....	20
Figure 10 : Schématisation du passage de l'espace à deux variables $(\mathbf{r}, t)$ à l'espace $(q, \omega)$ .....	26
Figure 11 : Contribution élastique au diffractogramme de diffusion de neutron pour deux atomes séparés par une distance $r_{\alpha\beta} = 1.5\text{\AA}$ et ayant respectivement une amplitude de libration de $0.001\text{\AA}^2$ et $0.5\text{\AA}^2$ . ....	31
Figure 12 : Fonction de diffusion élastique de neutron pour le C <sub>2</sub> D <sub>6</sub> près du point critique et les différents domaines de contribution structuraux.....	32
Figure 13 : Schémas représentant des $S(q, \omega)$ pour différents $q$ . La première courbe correspondant à la fonction de diffusion élastique $S(q)$ pour un fluide. ....	33
Figure 14 : Facteur de structure dynamique dans la limite hydrodynamique.....	34
Figure 15 : Représentation du spectre brut de l'eau $I(\vec{v})$ , de son spectre réduit $R(\vec{v})$ et des contributions à l'équation donnant le spectre réduit. ....	36
Figure 16 : Conditions aux limites.....	38
Figure 17 : Schématisation du calcul d'une fonction d'autocorrélation. ....	41
Figure 18 : courbe de coexistence théorique pour l'éthane et points prospectés par diffusion élastique de neutrons. ....	45
Figure 19 : Représentation du spectromètre D4c de l'ILL pour la diffusion élastique de neutrons . ....	46
Figure 20 : Diffractogrammes bruts de diffusion de neutrons pour le C <sub>2</sub> D <sub>6</sub> à différents points de la courbe de coexistence et de l'isochore critique.....	47
Figure 21 : Présentation du diffractogramme de la cellule vide des diffractogrammes du C <sub>2</sub> D <sub>6</sub> brut et corrigé de l'environnement échantillon. ....	48
Figure 22 : Fonctions de diffusions élastiques expérimentales à différents points thermodynamiques. ....	49
Figure 23 : Molécule de C <sub>2</sub> D <sub>6</sub> .....	53

Figure 24 : Distance entre deux deutériums pour les angle dièdre $\pi/3$ et $\pi$ .....	55
Figure 25 : Ajustement du diffractogramme expérimental de diffusion de neutron du $C_2D_6$ T=278.85K $V_m=77.99cm^3$ avec la fonction utilisant des fluctuations sur les angles.....	56
Figure 26 : Représentation de $f(\varphi) = e^{\delta \cos 3\varphi}$ .....	58
Figure 27 : Distribution des atomes de deutériums pour différentes valeurs du paramètre d'ordre $\delta$ .....	59
Figure 28 : Evolution de la forme analytique du facteur de forme moléculaire en fonction du paramètre de libration $\delta$ .....	62
Figure 29 : Ajustement d'une fonction expérimentale T=278.85K $V_m=77.99cm^3$ .....	62
Figure 30 : Facteurs de structures expérimentaux pour différents points thermodynamiques. ..	65
Figure 31 : Évolutions des paramètres d'ajustement en fonction de la borne inférieure $q_{min}$ ..	67
Figure 32 : Évolutions des paramètres d'ajustement en fonction de la borne supérieure $q_{max}$ ..	68
Figure 33 : Plages de stabilité des paramètres en fonction de $q_{min}$ ( $q_{max}$ est fixé à $15\text{Å}^{-1}$ ) .....	69
Figure 34 : Plages de stabilité des paramètres en fonction de $q_{max}$ ( $q_{min}$ est fixé à $3.85\text{Å}^{-1}$ ) .....	70
Figure 35 : Potentiel de rotation restreinte ajusté par un potentiel harmonique. ....	73
Figure 36 : Présentation des fonctions $S_{inter}(q)-1$ sur la courbe de coexistence et sur l'isochore critique entre $q=0$ et $10\text{Å}^{-1}$ .....	76
Figure 37 : gros plan sur la zone $1.2$ à $4.5\text{Å}^{-1}$ .....	77
Figure 38 : $D(r)/4\pi$ calculées par l'intermédiaire de la TF de $q[S(q)-1]$ pour différentes interpolations à des $q_{max}$ successifs ( T=278.85K et $V_m=77.99cm^3$ ).....	78
Figure 39 : $D(r)/4\pi$ pour T=278.85K , en utilisant $S_{inter}(q)-1=0$ entre $q_{min}$ et $17\text{Å}^{-1}$ avant d'effectuer la TF.....	79
Figure 40 : Fonctions de corrélations de paires issues expérimentales à un facteur d'amplitude $4\pi$ près.....	80
Figure 41 : $g(r)$ expérimentaux du $C_2D_6$ à différents points thermodynamiques. ....	81
Figure 42 : Spectre Raman en hautes fréquences pour le $CO_2$ .....	85
Figure 43 : Evolution de la bande à $1285cm^{-1}$ à différentes températures.....	86
Figure 44 : Evolution de la bande à $1388$ à différentes températures.....	86
Figure 45 : Position de la bande à $1285cm^{-1}$ en fonction de la température.....	87
Figure 46 : Position de la bande $1388cm^{-1}$ en fonction de la température.....	87
Figure 47 : Demie largeur à mi-hauteur de la bande à $1285cm^{-1}$ en fonction de la température	88
Figure 48 : Instrument IN11 de l'ILL .....	89
Figure 49 : schématisation de la précession du spin d'un neutron ayant une vitesse $\vec{v}$ , polarisé verticalement, placé dans un champ magnétique $\vec{H}$ .....	89
Figure 50 : Influence des paramètres $\gamma, \Gamma_R, \Gamma_B$ et $\omega_B$ sur $S(q, \omega)$ et $S(q, t)$ . ....	95
Figure 51 : $F(x)$ de Kawasaki en fonction de $1/q\xi$ avec $x = q\xi$ (Cf. Eq. 132). ....	98
Figure 52 : Simulation de $F(x)$ pour différentes valeurs de $\xi$ (Cf. Eq. 132). ....	99
Figure 53 : Largeur Rayleigh en fonction de $q$ pour différents $\xi$ avec $A=0.62\text{Å}^3 meV$ (Cf. Eq. 131).....	100
Figure 54 : Largeur de la Rayleigh en fonction de $q$ pour différents $\xi$ , et "fenêtres" de mesures couvertes par IN11 pour différentes longueurs d'ondes du faisceau incident. ....	101
Figure 55 : Courbe de coexistence du $C_2D_6$ avec report des points de mesure de spin écho. ..	102
Figure 56 : Photo du positionnement de l'échantillon dans le cryostat. ....	103
Figure 57 : 2 images du même comptage sur le multi-détecteur $32 \times 32$ .....	104
Figure 58 : Représentation du découpage en deux groupes d'élément du multi-détecteur, permettant l'obtention de deux $S(q, \tau)$ pour chaque acquisition. ....	105

Figure 59 : Les deux $S(q, \tau)$ obtenus pour un $q_0$ attendu de $0.044 \text{ \AA}^{-1}$ .....	106
Figure 60 : Les deux $S(q, \tau)$ obtenues pour un $q_0$ attendu de $0.076 \text{ \AA}^{-1}$ .....	106
Figure 61 : Les deux $S(q, \tau)$ obtenus pour un $q_0$ attendu de $0.2 \text{ \AA}^{-1}$ .....	107
Figure 62 : Reproductibilité en $q$ pour le deux $\lambda$ pour le $C_2D_6$ . ....	108
Figure 63 : Ralentissement critique mesuré à un $q$ donné pour différents $\xi$ pour le $C_2D_6$ . ...	111
Figure 64 : Ralentissement critique mesuré à un $\xi$ donné pour différents $q$ pour le $C_2D_6$ . ...	112
Figure 65 : représentation de $\Gamma_R / q^3$ en fonction de $1/(q\xi)$ pour le $CO_2$ à différentes valeurs de $\xi$ .....	116
Figure 66 : Représentation de $\Gamma_R / q^3$ en fonction de $1/(q\xi)$ pour le $CO_2$ à différentes valeurs de $\xi$ .....	116
Figure 67 : Représentation expérimentale de la courbe universelle dynamique et du modèle de Kawazaki.....	117
Figure 68 : Représentation de la largeur de la Rayleigh en fonction de $q$ pour différentes valeurs de $\xi$ , avec $A_{C_2D_6} = 27490 \text{ \AA}^3 \text{ ns}^{-1}$ et $D_T = 4000 \text{ \AA}^2 \text{ ns}^{-1}$ .....	118
Figure 69 : Représentation de $\Gamma_R / q^3$ pour le $CO_2$ avec l'utilisations des données acquise sur IN11 avec le mono et le multi-détecteur ainsi que le tracé de différents modèles et les données de diffusion de la lumière par Swinney). ....	119
Figure 70 : Courbe de coexistence liquide-gaz de $CO_2$ *.....	123
Figure 71 : Fonctions de distribution de paires calculées par Ricci & al pour $\rho=11.4 \text{ molec/nm}^3$ soit $V_m=52.8 \text{ cm}^3$ et $T=312 \text{ K}$ en lignes et pointillés. Les cercles représentent les résultats expérimentaux. Nos résultats pour $V_m=60.0 \text{ cm}^3$ ( $\rho=10.03 \text{ molec/nm}^3$ ) et $T=310 \text{ K}$ sont les courbes de couleurs.....	125
Figure 72 : Fonction de distribution de paires CC pour différents points thermodynamiques. ....	126
Figure 73 : Fonction de distribution de paires oxygène-oxygène pour différents points thermodynamiques. ....	127
Figure 74 : Fonction de distribution de paires carbone-oxygène pour différents points thermodynamiques. ....	127
Figure 75 : Nombre de Coordination en fonction de la distance centre de masse centre de masse pour le $CO_2$ à différents points thermodynamiques. ....	128
Figure 76 : Angle entre les axes moléculaire.....	129
Figure 77 : Représentation de $P(\theta, r)$ pour différents $r$ . ....	130
Figure 78 : $[g_{ij}(r') - 1]4\pi r'^2$ pour différents points thermodynamiques.....	132
Figure 79 : Évolution de la densité microscopique en fonction de la distance $r$ entre deux molécules de $CO_2$ .....	132
Figure 80 : Évolution de l'écart à la densité $\Delta\rho(r) = \rho_m(r) - \rho_M$ en fonction de la distance $r$ . ....	133
Figure 81 : Évolution de l'écart à la densité $\Delta\rho(r)$ en fonction de la température pour différentes distances $r$ .....	134
Figure 82 : Évolution du facteur de Kirkwood-Buff en fonction de la température pour trois distances $r$ .....	135
Figure 83 : Représentation du rapport $KB(r)/N(r)$ en fonction de la température pour trois distances $r$ .....	136
Figure 84 : Les spectres Raman en basses fréquences du $CO_2$ , sous forme réduite.....	137
Figure 85 : Fonctions de corrélation de vitesse de translation.....	138
Figure 86 : Fonctions de corrélations de vitesses angulaires.....	138
Figure 87 : Transformée de Fourier de fonctions de corrélations de vitesses. ....	139
Figure 88 : Transformée de Fourier de fonctions de corrélations de vitesses angulaires. ....	139

Figure 89 : Spectre Raman réduits en basses fréquences de différents liquides .....	140
Figure 90 : Exemple d'ajustement d'un spectre Raman en basses fréquences.....	141
Figure 91 : Evolution de la position de la bande $\bar{\nu}_{BF}$ observée en spectroscopie Raman.....	141
Figure 92 : Evolution de la largeur de la bande $\Delta\bar{\nu}_{BF}$ observée en spectroscopie Raman.....	142
Figure 93 : points thermodynamiques et coefficients de diffusion correspondants donnés par Krynicky, Etesse, Higashi, Hoheisel, Robbet O 'Hern.....	143
Figure 94 : Déplacement quadratique moyen calculé pour des molécules d'eau (modèle SPC).144	
Figure 95 : Fonction de corrélation de la force.....	147
Figure 96 : Force quadratique moyenne $\langle F^2(0) \rangle$ .....	148
Figure 97 : Temps de corrélation $\tau_F$ de la force.....	148
Figure 98 : Coefficient de diffusion calculé par la relation d'Einstein.....	149
Figure 99 : Fonctions de corrélation de vitesse totale et suivant les axes principaux x,y,z de CO <sub>2</sub> 151	
Figure 100 : Coefficient de diffusion calculé suivant les axes principaux de la molécule par intégration de la fonction de corrélation de vitesse (Eq. 160) et coefficient de diffusion total calculé à partir du DQM (Eq. 152).....	152
Figure 101 : Temps de corrélation associés à la translation suivant les axes principaux de la molécule CO <sub>2</sub> .....	153
Figure 102 : Fonctions de corrélations de vitesses suivant z avec évolution de la température sur la courbe de coexistence à l'isochore 60.0cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> .....	154
Figure 103: Fonctions de corrélations de vitesses suivant z avec évolution de la température de la courbe de coexistence à l'isochore 94.4cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> .....	154
Figure 104 : Temps de réorientation en fonction de la température.....	155
Figure 105 : Fonction de corrélation temporelle de la densité microscopique pour r=3.3Å. ...	157
Figure 106 : Fonction de corrélation temporelle de la densité microscopique pour r=4.1Å. ...	157
Figure 107 : Fonction de corrélation temporelle de la densité microscopique pour r=5.9Å. ...	158
Figure 108 : Fonction de corrélation temporelle de la densité microscopique pour r=7Å. ....	158
Figure 109 : Fonction de corrélation temporelle de la densité microscopique pour r=13Å. ....	159
Figure 110 : Temps de corrélations de la fluctuation de densité microscopique relevée pour différentes distances centre de masse centre de masse.....	159
Figure 111 : Evolution de $\sqrt{\langle \rho_m(r,0)^2 \rangle - \langle \rho_m(r) \rangle^2}$ pour différents r en fonction de la température.161	
Figure 112 : Comparaison des valeurs de $\Gamma_R/q^2$ avec celles du coefficient de diffusion.....	165
Figure 113 : région critique pour le CO <sub>2</sub> .....	170
Figure 114 : Schémas du montage présentant un enregistrement insert Off.....	172
Figure 115 : vue de face de l'insert.....	173
Figure 116 : vue de dessus de l'insert.....	173
Figure 117 : montée en température et température stabilisée de l'échantillon.....	174
Figure 118 : exemple de fonction $\langle (r(t)-r(0))^2 \rangle$ pour la diffusion du CO <sub>2</sub> à T=286K et Vm=52.2cm <sup>3</sup> .....	178
Figure 119 : exemple de fonction $\langle (r(t)-r(0))^2 \rangle$ pour la diffusion du CO <sub>2</sub> à T=286K et Vm=52.2cm <sup>3</sup> en représentation logarithmique et droite de pente 1.....	179
Figure 120 : Fonction d'auto corrélation de vitesse.....	180
Figure 121 : Spectre basses fréquences obtenu par TF de la fonction d'auto corrélation de vitesse.....	180

## BIBLIOGRAPHIE

---

- <sup>1</sup> <http://www.palais-decouverte.fr/discip/physique/chaleur/phyptcri.htm>
- <sup>2</sup> <http://histoirechimie.free.fr/Lien/CAGNIARD.htm>
- <sup>3</sup> <http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-3898-1435/unrestricted/INTRO.PDF>
- <sup>4</sup> <http://www.patrimoine.polytechnique.fr/collectionhomme/Biocagniard.html>
- <sup>5</sup> <http://www.supercriticalconsulting.com/histoire.htm>
- <sup>6</sup> G. Anitescu & L.L. Tavlarides : Solubilities of solids in supercritical fluids – I. New quasielastic experimental method for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)+pure fluids. *Journal of Supercritical Fluids* **10**(3), p175 (1997).
- <sup>7</sup> Ravi Narayan & Michael Jerry Antal : Influence of pressure on the acid-catalyzed rate constant for 1-propanol dehydration in supercritical water. *Journal of the American Chemical Society* **112**(5), p1927 (1990).
- <sup>8</sup> L. W. Flanagan, P.B. Balbuena, K. J. Johnston & P. J. Rossky : Temperature and density effect on an SN2 reaction in supercritical water. *Journal of Physical Chemistry* **99** (14), p5196 (1995).
- <sup>9</sup> <http://www.lmm.jussieu.fr/MEMBRES/CARLES/Liens/Supercritique/Supercritique.html>
- <sup>10</sup> Ksibi H., Subra P., Garrabos Y. & Perrona P. : Procédés: des poudres de granulométrie contrôlée par expansion d'une solution supercritique : Des solides divisés. *Informations chimie* **365**, p90. (1995).
- <sup>11</sup> G. Begue, P.-P. Petitet : Elaboration de poudres de matériaux énergétiques par effet antisolvant d'un fluide à basse pression. GDR 1880 supercritique, Arcachon (23-24 sept 2001).
- <sup>12</sup> D. Kerdoud, J. Richardot, A. Petrissans & D. Barth : Etude de la solubilité de colorants dispersés dans le dioxyde de carbone supercritique. GDR 1880 supercritique, Arcachon (23-24 sept 2001).
- <sup>13</sup> Gerbault P., Robic Y. : Extraction au CO supercritique de la vanille. *Parfums, cosmétiques, arômes* **117**, p81 (1994).
- <sup>14</sup> Gerbault P., Robic Y. : CO supercritique: Un extrait de genièvre pur et puissant. *Parfums, cosmétiques, arômes* **118** (1994).
- <sup>15</sup> Extraction and modeling of lavender flower essential oil using supercritical carbon dioxide. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **39**, p473 (2000).
- <sup>16</sup> Hélène Olivier-Bourbi : La catalyse biphasique. *L'actualité chimique* **5-6** (2002).
- <sup>17</sup> <http://fxvanbever.free.fr/rapports/critique.htm>.
- <sup>18</sup> Faugeron J., Tourte J., Gros P., Charabel S. & Cooper J. F. : Extraction par fluide supercritique de résidus de pesticides. Développement et validation d'une méthode appliquée aux céréales et à leurs dérivés. *Analisis* **25**(6), p192 (1997).
- <sup>19</sup> <http://www.palais-decouverte.fr/actu/technologies/>.
- <sup>20</sup> J. Jiandg & J. M. Prausnitz : Equation of state for thermodynamic properties of chain fluids near-to and far-from the vapor-liquid critical region. *Journal of Chemical Physics* **111**(13), p5964 (1999).
- <sup>21</sup> G. Goodyear, M. W. Maddox & S ; C. Tucker. The effect of solvent density inhomogeneities on solute dynamics in supercritical fluids : a theoretical perspective. *Journal of physical chemistry. B* **104**, p6258 (2000).

- <sup>22</sup> S ; C. Tucker & M. W. Maddox. The effect of solvent density inhomogeneities on solute dynamics in supercritical fluids : a theoretical perspective. *Journal of physical chemistry. B* **102**, p2437 (1998).
- <sup>23</sup> M. W. Maddox, G. Goodyear & S. Tucker : Effect of critical slowing down on local-density dynamics. *Journal of physical chemistry. B* **104**, p6266 (2003).
- <sup>24</sup> Stenstam Anna , Montalvo Gemma , Grillo Isabelle , Gradzielski Michael : Small angle neutron scattering study of lysozyme-sodium dodecyl sulfate aggregates. *Journal of physical chemistry. B* **107**(44) , p12331 (2003).
- <sup>25</sup> Vertesse Beata G. , Magazu Salvatore , Mangione Alfonso , Migliardo Federica , Brandt Astrid : Structure of Escherichia coli dUTPase in solution: A small angle neutron scattering study. *Macromolecular bioscience* **3**(9) , p477 (2003).
- <sup>26</sup> Reynolds Philip A. , Gilbert Elliot P. , White John W. : High internal phase water-in-oil emulsions and related microemulsions studied by small angle neutron scattering. 2. The distribution of surfactant. *The Journal of physical chemistry. B*, **105**(29) , p6925 (2001).
- <sup>27</sup> L. S. Ornstein and F. Zernike, *Z. Phys.* **19**, 134, (1918).
- <sup>28</sup> M. E. Fisher, *J. Math. Phys.* **39**, p944 (1964).
- <sup>29</sup> Z. Y. Chen : Crossover from nonclassical to Ornstein-Zernike behavior for the order-parameter correlation function. *Physical Review B* **40**, p4656 (1989).
- <sup>30</sup> S. W. Lovesey : Theory of neutron scattering from condensed matter **1**. *Oxford science publication* (1984).
- <sup>31</sup> M. Bée : Quasielastic neutron scattering. Adam Hilger, General aspect of neutron scattering Chp2, p9 (1988).
- <sup>32</sup> J. Schweizer : Diffusion de neutrons : introduction. Neutrons et systèmes désordonnés, EDP Science. *Journal de Physique IV France* **111** p17-20 (2003).
- <sup>33</sup> Sow-Hsin Chen, Michael Kotlarchyk : Interaction of photons and neutrons with matter. World Scientific Chp 6 , Exemple 6.1, p180 (1996).
- <sup>34</sup> C. G. Windsor : Chemical applications of Thermal Neutrons Scattering . Oxford University Press , Chp 1.4 p15 (1973).
- <sup>35</sup> R.P. Feynmen : Statistical mechanics. W. A. Benjamin, Inc publishers, Third Ed. (1974).
- <sup>36</sup> Sow-Hsin Chen, Michael Kotlarchyk : Interaction of photons and neutrons with matter. World Scientific Chp 3 , p50 (1996).
- <sup>37</sup> G. E. Bacon : Neutron diffraction 3<sup>th</sup> edition. Clarendon Press, Chp 2 p 49 (1975).
- <sup>38</sup> Marie-Vanessa Coulet : Homogénéité des alliages soufre-tellure liquides : approche structurale et thermodynamique. *Thèse de l'Université d'Aix-Marseille I* , p53 (1999).
- <sup>39</sup> M.-C. Bellissent-Funel, U. Buontempo, C. Petrillo & F.P. Ricci : Structure of liquid chlorine from neutron-diffraction measurement. *Journal of Molecular Physics*, **71**(2), p253 (1990).
- <sup>40</sup> G. Placzek : The scattering of neutrons by systems of heavy nuclei *Physical review* **86**(3), p377 (1952)
- <sup>41</sup> J. L. Yarnell, M. J. Katz, R. G. Wenzel & S. H. Koenig : structure factor and radial distribution function for liquid argon at 85K. *Physical Review A* **7**(6), p2130 (1973).
- <sup>42</sup> P. Damay, F. Leclercq & P. Chieux : Geometry of the ND group in a metallic Ca(ND) compound and in solid and liquid deuterioammonia as measured by neutron scattering. *Physical review. B* **41**(14) , p 9676 (1990).
- <sup>43</sup> D. L. Price & K. Sköld : Introduction to neutron scattering. Methods of experimental physics **23** Neutron Scattering, *academic press* , Chp 1 p42 (1986).
- <sup>44</sup> M. Bée Quasielastic neutron scattering. *Adam Higler*, Chp2 p36 (1988).
- <sup>45</sup> S. W. Lovesey : Theory of neutron scattering from condensed matter **1** . Oxford Science Publications, Chp 3.3 p68 (1984).

- 
- <sup>46</sup> P. A. Egelstaff : An introduction to the liquid state. Clarendon Press Oxford 2<sup>nd</sup> Ed. p318 (1994)
- <sup>47</sup> J. P. Hansen & I. R. Mc Donald : Theory of simple liquids. *Academic Press* Chp, 7 p226 (1976)
- <sup>48</sup> S. W. Lovesey : Theory of neutron scattering from condensed matter **1**. *Clarendon Press*, Chp 5 p202 (1984)
- <sup>49</sup> P. A. Maden : Light scattering and related topics. The physics and chemistry of aqueous ionic solutions, *NATO ASI series C* **205** , p181, edited by M.-C. Bellissent-Funel & G.W. Neilson; D. Reidel Publishing Company (1986).
- <sup>50</sup> G. birnbaum Ed Phenomena induced by intermolecular interactions. *Plenum* (1985)
- <sup>51</sup> O. Faurkov Nielsen, P.-A. Lund & E. Praestgaard : Low-frequency vibrations (20-400cm<sup>-1</sup>) of some mononucleosides in aqueous solution. *Journal of Raman Spectroscopy* **9**(5), p286 (1980).
- <sup>52</sup> O. Faurkov Nielsen, P.-A. Lund & E. Praestgaard : Low-frequency vibrations (20-400cm<sup>-1</sup>) of some mononucleosides in aqueous solution. *Journal of Raman Spectroscopy* **11**(2), p92 (1981).
- <sup>53</sup> S. Longelin : Approche multitechniques (Raman basses et hautes fréquences, infrarouge ATR et simulation de dynamique moléculaire) de l'étude du mélange binaire eau/acétone. DEA structure et dynamique des systèmes réactifs USTL p4 (2000).
- <sup>54</sup> G. E. Walrafen : Raman spectral studies of water structure. *The Journal of Chemical Physics* **40**(11), p3249 (1964).
- <sup>55</sup> G. E. Walrafen : Raman spectral studies of the effect of temperature on water and electrolyte solutions. *Journal of Chemical Physics* **44**(4), p1546 (1965).
- <sup>56</sup> Ken-ichi Saitow, Keiko Otake, Hideyuki Nakayama, Kikujiro Ishii and Keiko Nishikawa : Local density enhancement in neat supercritical fluid due to attractive intermolecular interactions. *Chemical physics letters* **368**(1-2), p209 (2003).
- <sup>57</sup> Tucker S. C. , Maddox M. W. : The effect of solvent density inhomogeneities on solute dynamics in supercritical fluids : A theoretical perspective. *Journal of Physical Chemistry B* **102**(14), p2437 (1998).
- <sup>58</sup> Irena B. Petsche and Pablo G. Debenedetti , Solute–solvent interactions in infinitely dilute supercritical mixtures : A molecular dynamics investigation. *The Journal of Chemical Physics* **91**(11), p 7075-7084 (1989).
- <sup>59</sup> G. Steinebrunner, A. J. Dyson, B. Kirchner & H. Huber : Structural and thermodynamic properties of fluid carbon dioxide from nex ab initio potential energy surface. *The Journal of Chemical Physics* **109**(8), p3153 (1998).
- <sup>60</sup> H. J. Böhm , R. Ahlrichs, P. Scharf, and H. Schiffer : Intermolecular potentials for CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>F, CHF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN and CO<sub>2</sub> . *The Journal of Chemical Physics* **81**, p1389 (1984).
- <sup>61</sup> I. Prigogine & Stuart A. Rice : Advances in chemical physics volume XVII. , *Intersciences Publishers* (1970).
- <sup>62</sup> MyronW. Evans, Gareth J. Evans, William.T. Coffey, Paolo Grigolini : Molecular dynamics. Wiley-Interscience (1982).
- <sup>63</sup> Douslin & Harrison : Pressure, volume, temperature relations of ethane. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **5**, p491 (1973).
- <sup>64</sup> Masakatsu Misawa : Molecular orientational correlation in liquid halogens , *The Journal of Chemical Physics* **91**(4), p 2575 (1989).
- <sup>65</sup> <http://whisky.ill.fr/YellowBook/D4/homeD4.html>
- <sup>66</sup> M. V. Coulet , Homogénéité des alliages soufre-tellure liquides : approche structurale et thermodynamique, *Thèse Univ de Provence Aix-Marseille I*, Chapitre 3 (1999).

- 
- <sup>67</sup> Chemical application of thermal neutron scattering, Ed. by B. T. M. Willis, *Oxford University press*, p126 et p176 (1973).
- <sup>68</sup> S. J. Cyvin, in *Molecular vibrations* Chap 11, Elsevier (1968).
- <sup>69</sup> S. Longelin, F. Cavillon, A. Idrissi, F. Leclercq & P. Damay : Intra and inter molecular terms in the structure factor of liquids. *Physica B* (ECNS2003 Special Issue).
- <sup>70</sup> L.S. Bartell & H.K. Higginbotham : Electron diffraction study of the structures of ethane and deuterioethane. *The Journal of Chemical Physics* **42**, p851 (1965).
- <sup>71</sup> K. Kuchitsu : Comparison of molecular structures determined by electron diffraction and spectroscopy. Ethane and diborane , *The Journal of Chemical Physics* **49**, p4456 (1968).
- <sup>72</sup> J.L. Duncan, D.C. McLean & A.J. Bruce, *Journal of Molecular Spectroscopy* **74**, p361 (1979).
- <sup>73</sup> A. Cousson : Apport des neutrons à l'analyse structurale des composés partiellement désordonnés. Neutrons et Matériaux, EDP Science. *Journal de Physique IV France* **103**, p203 (2003).
- <sup>74</sup> Handbook of mathematical functions, edited by Milton Abramowitz & Irene A. Stegun, p376 reprint (1972).
- <sup>75</sup> K. Kuchitsu : Comparison of molecular structures determined by electron diffraction and spectroscopy. Ethane and diborane. *The Journal of Chemical Physics* **49**, p4456 (1968).
- <sup>76</sup> H. Bertagnolli, I. Waldner, K. Tödheide & H. Fisher : Neutron diffraction experiment on ethane under high pressure, *Molecular Physics* **94** , p325 (1998).
- <sup>77</sup> R. B. McClurg, R. C. Flagan, W. A. Goddard, The hindered rotor density of states interpolation fluctuation. *The Journal of Chemical Physics* **106** (16), p6675 (1997).
- <sup>78</sup> E. Bright Wilson, JR. : The problem of barriers to internal rotation in molecules. *Advances in chemical physics* **2**, p367 (1959).
- <sup>79</sup> G. B. Kistiakowsky, J. R. Lacher & Fred Stitt : The Low Temperature Gaseous Heat Capacities of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>2</sub>D<sub>6</sub> . *The Journal of Chemical Physics* **7**, p289 (1939).
- <sup>80</sup> Pitzer & Gwinn , *The Journal of Chemical Physics* **10**, p 428 (1942).
- <sup>81</sup> Jeff C. Davis, JR : Advanced physical chemistry, Molecules, Structure and Spectra. *Ed. Ronald Press Company*. Chp 8: molecules in rotation and microwave spectroscopy, p335 (1965).
- <sup>82</sup> P. Geneste et G. Lamaty : Analyse conformationnelle des systèmes mobiles. *Bulletin de la société chimique de France* **12**, p 4456 (1967).
- <sup>83</sup> J. G. Aston : The present status of the problem of indereed rotation in hydrocarbons and related compounds. *Discussion Of the Faraday Society* **10** , p73 (1951).
- <sup>84</sup> Kenneth S. Pitzer : Potential energies for rotation about single Bonds. *Discussion Of the Faraday Society* **10** , p66 (1951).
- <sup>85</sup> Alice Chung-Phillips & Kimberly A. Jebber : Ab initio studies of critical conformations in ethane, methylamine, methanol, hydrazine, hydroxylamine, and hydrogen peroxide. *Journal of Chemical Physics* **102**(18), p7080 (1995).
- <sup>86</sup> W. L. Jorgensen, J. D. Madura, & C. J. Swenson : Optimised intermolecular potential function for liquid hydrocarbons, *Journal of the American Chemical Society* **106**, p6638 (1984).
- <sup>87</sup> Herbert L. Strauss, *Ed. Prentice-Hall* , Quantum mechanics an introduction (1968)
- <sup>88</sup> Jeff C. Davis, JR. : Advanced physical chemistry, Molecules, Structure, and Spectra. *Ronald Press Company* Chp 4 : simple quantum-mecanical systems, p109 (1965).
- <sup>89</sup> P. W. Atkins : Physical chemistry. Third Ed, *Oxford university press*, Chp 14 , p 324 (1986).

- 
- <sup>90</sup> T. Pfleiderer, H. Bertagnolli, K. Tödheide & H. Fisher : The structure of a fluid mixture of deuterated ethane and deuterated methane by high-pressure neutron diffraction experiment. *Journal of Chemical Physics* **115**(12), p5561 (2001).
- <sup>91</sup> H. Bertagnolli, I. Waldner, K. Tödheide & H. Fisher : Neutron Diffraction experiment on ethane under high pressure. *Molecular Physics* **94**(2), p325 (1998).
- <sup>92</sup> A. Bassen, I. Waldner & H. Bertagnolli : Structural modelling of fluid ethane with monte-carlo methods. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **1**, p737 (1999).
- <sup>93</sup> T. Pfleiderer, I. Waldner, H. Bertagnolli, K. Tödheide, B. Kirchner, H. Huber & H. E. Fisher : The structure of fluid argon from high-pressure neutron diffraction and ab-initio molecular dynamics simulations. *The Journal of Chemical Physics* **111**(6), p2641 (1999).
- <sup>94</sup> L. Boussekey , Mémoire ingénieur CNAM de LILLE , p69-83 (1986)
- <sup>95</sup> P. Lalanne : étude par spectroscopie de vibration des interactions moléculaires dans le solvant supercritique universel CO<sub>2</sub>/éthanol. *Thèse Univ. Bordeaux*, Chapitre III , p36 (sept 2001)
- <sup>96</sup> [http://www.ill.fr/YellowBook/IN11/EDIT94/IN11\\_fl.gif](http://www.ill.fr/YellowBook/IN11/EDIT94/IN11_fl.gif)
- <sup>97</sup> [http://www-llb.cea.fr/presllb/Part\\_2.pdf](http://www-llb.cea.fr/presllb/Part_2.pdf)
- <sup>98</sup> S. Pouget : La spectrométrie à écho de spin de neutrons. Diffusion quasiélastique des neutrons, EDP Science, *Journal de Physique IV France* **10**, p45 (2000).
- <sup>99</sup> F. Mezei : Fundamentals of Neutron Spin Echo Spectroscopy. Neutron Spin Echo Spectroscopy, *Lecture Notes In Physics* **601**, p5 (2003).
- <sup>100</sup> S. Pouget, F. Leclercq, S. Longelin & P. Damay : Mesoscopic structure and dynamics of C<sub>2</sub>D<sub>6</sub> near the critical point. *Physica B* (Special Issue ECNS 2003).
- <sup>101</sup> M.E. Fisher & J.S. Langer : Resistive Anomalies at Magnetic Critical Points. *Physical Review Letters* **20**, p665 (1968).
- <sup>102</sup> S. Longelin, F. Leclercq, P. Damay & S. Pouget : Structure et dynamique de fluides moléculaires (CO<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>D<sub>6</sub>) à l'approche de la transition liquide-gaz mesurées par diffusion de neutrons et spectroscopie à échos de spins de neutrons. Crossover entre régime hydrodynamique et régime critique. Rencontres Rossat Mignod de la Société Française de la Neutronique 29-30 mai 2002 (Giens).
- <sup>103</sup> D. Sette : Critical Phenomena. Essays in physics, *Academic Press* **5**, III-E p164 (1973).
- <sup>104</sup> F. Leclercq, S. Pouget & P. Damay : Critical slowing down in a simple fluid system as measured by neutron spin echo technique. Crossover between hydrodynamics and critical dynamics. Neutron spin echo spectroscopy. *Lecture Notes in Physics* **601**, p232 (2003).
- <sup>105</sup> K. Kawazaki, *Physical Review Letters* **30A**, p325(1969).
- <sup>106</sup> M.S. Green : Phase transition and critical phenomena **5A** ed. C. Domb, *Academic Press*, Chp IV, p288 (1976).
- <sup>107</sup> D. Sette : Critical phenomena Chp III-I. Essays in Physics **5** , academic press p181 (1973).
- <sup>108</sup> P. Berger, P. Calmettes, C. Laj, M. Tournarie & B. Volochine : Dynamics of Concentration Fluctuations in a Binary Mixture in the Hydrodynamical and Nonhydrodynamical Regimes. *Physical Review Letters* **24**, p1223 (1970).
- <sup>109</sup> P. A. Eglstaff : An introduction to the liquid state. Ch1 General properties of liquids. *Clarendon Press Oxford* 2<sup>nd</sup> Ed. (1994).
- <sup>110</sup> A.-J. Dianoux, G. Lander : Neutron Data Booklet. ILL Neutron for science Chp 2.8, p16 (2001).
- <sup>111</sup> M. Ghosh & B. K. Chakrabarti : Stretched-exponential behavior in Ising critical dynamics. *Physical Review B* **42**(4), p2578 (1990).
- <sup>112</sup> N. C. Ford, Jr. K. H. Langley & V. G. Puglielli : Brillouin linewidths in CO<sub>2</sub> near the critical point. *Physical Review Letters* **21**(1), p9 (1968).

- 
- <sup>113</sup> R. Mostert, H. R. Van Den Berg, P. S. Van Der Gulil & J. V. Sengers : The thermal conductivity of ethane in the critical region. *The Journal of Chemical Physics* **92**(9), p5454 (1990).
- <sup>114</sup> H.L. Swiney, H.D. Cummming : Thermal diffusivity of CO<sub>2</sub> in the critical region. *Physical Review* **171**, p252(1968).
- <sup>115</sup> H. Versmold : Depolarized Rayleigh scattering Molecular reorientation of CO<sub>2</sub> in a wide density range. *Molecular Physics* **43**(2), p383 (1981).
- <sup>116</sup> P. Lalanne : étude par spectroscopie de vibration des interactions moléculaires dans le solvant supercritique universel CO<sub>2</sub>/éthanol. *Thèse de l'université de Bordeaux* Chp 3 (sept 2001).
- <sup>117</sup> Y. Garrabos, M. A. Echargui & F. Marsault-Herail. Comparison between the density effects on the levels of the Raman spectra of Fermi resonance doublet of the <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> and <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> molecules, *Journal of Chemical Physics* **91**(10) , p5869 (1989).
- <sup>118</sup> Y. Garrabos, R. Tufeu, B. Le Neindre, G. Zalczer & D. Beysens. Rayleigh and Raman scattering near the critical point of carbon dioxide, *J. Chem. Phys.* **72**(8), p4637 (1980).
- <sup>119</sup> S. Okazaki, M. Matsumoto, I. Okada, K. Maeda & Y. Kataoka. Density dependence of rotational relaxation of supercritical CF<sub>3</sub>H, *The Journal of Chemical Physics* **103**(19) , p8594 (1995).
- <sup>120</sup> Ken-ichi Saitov, Keiko Otake, Hideyuki Nakayama, Kikujiro Ishii & Keiko Nishikawa : Local density enhancement in neat supercritical fluid due to attractive intermolecular interactions. *Chemical Physics Letters* **368**, p209 (2003).
- <sup>121</sup> P. Lalanne, T. Tassaing, Y. Danten & M. Besnard. Raman and infrared studies of hydrogen-bonding in supercritical ethanol, *Journal of Molecular Liquids* **98-99**, p201 (2002)
- <sup>122</sup> S. M. Howdle & N. Bagratashvili. The effect of fluid density on the rotational raman spectrum of hydrogen dissolved in supercritical carbon dioxide. *Chemical Physics Letters* **214**(2), p215 (1993).
- <sup>123</sup> Tucker, S. C.; Maddox, M. W. : The Effect of Solvent Density inhomogeneities on solute dynamics in supercritical fluids. A theoretical perspective. *Journal of Physical Chemistry B* **102**(14), p2437 (1998).
- <sup>124</sup> K. Krynicki, A.-L. Megagi & J.G. Powles : Self diffusion in carbon dioxide near the critical point. *Ber. Bunsenges. Physical Chemistry* **85**, p1153 (1981). et ref 4 dans cet article.
- <sup>125</sup> Y. Tsekhanskaya, M. B. Iomotev, E. V. Mushkina, *Russian Journal of Physical Chemistry* **38**, 1173, (1964)
- <sup>126</sup> Hideo Nishiumi, Minoru Fujita & Kenichi Agou , Diffusion of acetone in supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equilibria*, **117**, p356 (1996).
- <sup>127</sup> Ago, K., Nishiumi, H. : Calculation of mutual diffusion coefficients near the critical region from the Peng-Robinson equation of state. *Industrial Engineering Chemical Research* **37**(5) , p1692 (1998).
- <sup>128</sup> S. Angus, B. Armstrong & K. M. de Reuck : Carbon dioxide international thermodynamic tables of the fluid state – 3 . Pergamon Press (1976).
- <sup>129</sup> H.J. Böhm, C. Meissner & R. Ahlrichs : Molecular dynamics simulation of liquid CH<sub>3</sub>F, CHF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>3</sub>CN, CO<sub>2</sub> and CS<sub>2</sub> with new pair potentials. *Molecular Physics*, **53**(3), p651 (1984).
- <sup>130</sup> Cipriani, M. Nardone & F. P. Ricci : Neutron diffraction measurements on CO<sub>2</sub> in both undercritical and supercritical states. *Physica B* **241-243**, p940 (1998).
- <sup>131</sup> A. K. Adya & C. J. Wormald : Intra and intermolecular structure in the condensed phase of ethylene, ethane and carbon dioxide by neutron diffraction. *Molecular Physics* **77**(6), p1217 (1992).

- 
- <sup>132</sup> C.S. Murthy, K. Singer & I.R. McDonald : Interaction site models for carbon dioxide. *Molecular Physics* **44** , p135 (1981).
- <sup>133</sup> H. Higashi, Y. Iwai & Y. Arai : Calculation of Self-Diffusion and Tracer Diffusion Coefficients near the Critical Point of Carbon Dioxide Using Molecular Dynamics Simulation. *Industrial Engineering Chemical Research* **39**, p4567 (2000).
- <sup>134</sup> P. Cipriani, M. Nardone & F. P. Ricci : Neutron diffraction measurements on CO<sub>2</sub> in both undercritical and supercritical states. *Physica B* **241-243**, p940 (1998).
- <sup>135</sup> R. Bukowski, K. Szalewicz, S. A. Kucharski, H. L. Williams & B. M. Rice : Intermolecular potential of carbon dioxide dimer from symmetry-adapted perturbation theory . *The Journal of Chemical Physics* **110** (8), p3785 (1999).
- <sup>136</sup> S. Tsuzuki, T. Uchamaru, M. Mikami & K. Tanabe : Intermolecular interaction of the carbon dioxide dimer, *Journal of Chemical Physics* **109**(6), p2169 (1998).
- <sup>137</sup> R. Eggenberger, S. Gerber & H. Huber : The carbon dioxide dimer. *Molecular Physics* **72**(2), p433(1991).
- <sup>138</sup> P. Cipriani, M. Nardone, F. P. Ricci & M.A. Ricci : Orientational correlations in liquid and supercritical CO<sub>2</sub> : neutron diffraction experiments & molecular dynamics simulations. *Molecular Physics* **99**(4), p301(2001).
- <sup>139</sup> A. Idrissi, E. Cinar, S. Longelin and P. Damay : The effect of temperature on urea-urea interactions in water: a molecular dynamics simulation, *Journal of Molecular Liquids* **110** (1-3) p201 (2004).
- <sup>140</sup> A. Idrissi , F. Sokolic & A. Perera : A molecular dynamics study of the urea/water mixture *The Journal of Chemical Physics* **112**(21), p 9479 (2000).
- <sup>141</sup> A. Idrissi : Effect of the Local Anisotropy on the structural and dynamical properties of Chloroform. *Journal of Molecular Liquids* **107**, p29 (2003).
- <sup>142</sup> A. Idrissi, P. Bartolini, M. Ricci, and R. Righini : Temperature dependance of the reorientational dynamics and low-frequency response of aqueous urea solutions investigated by femtosecond optical Kerr-effect spectroscopy and molecular dynamics simulation. *Physical Chemistry Chemical Physics* **5**, p4666 (2003).
- <sup>143</sup> A. Idrissi ,P. Bartolini, M. Ricci, & R. Righini : Time resolved optical Kerr effect analysis of urea-water system. *Journal of Chemical Physics* **114**, p6774 (2001).
- <sup>144</sup> A. Idrissi, F. Sokolić & A. Perera : A molecular dynamics study of the urea/water mixture. *Journal of Chemical Physics* **112**(21) , p9479 (2000).
- <sup>145</sup> A. Idrissi, S. Longelin & F. Sokolić : Study of aqueous acetone solution at various concentrations: Low-frequency Raman and molecular dynamics simulations. *Journal of Physical Chemistry B* **105**(25), p6004 (2001).
- <sup>146</sup> S. Longelin, V. Deram & A. Idrissi : Effet de la concentration sur les interactions intermoléculaires dans un mélange acétamide, 4<sup>ème</sup> Journée des Jeunes Chercheurs de la SFC Villeneuve d'Ascq (2001).
- <sup>147</sup> A. Idrissi & S. Longelin : The study of aqueous isopropanol solutions at various concentrations: low frequency Raman spectroscopy and molecular dynamics simulations. *Journal of Molecular Structure* **651-653**, p271 (2003).
- <sup>148</sup> D.B. Fraser & Eikichi Susuki : Resolution of overlapping bands: function for simulating band shape. *Analytical Chemistry*, **41**(1), p37 (1969).
- <sup>149</sup> J. S. Duffield & M. Harris, Ber. Bunsenges. Phys **80**, p157 (1976)
- <sup>150</sup> K. Krynicki, A.-L. Megagi & J.G. Powles, Ber. Bunsenges. *Physical Chemistry* **85**, p1153 (1981)
- <sup>151</sup> P. Etesse, A.M. Ward, W.V. House & R.Kobayashi, *Physica B* **183**, p45 (1993)
- <sup>152</sup> H. Higashi, Y. Iwai & Y. Arai, Ind. Eng. Chem. **39**, p4567 (2000)
- <sup>153</sup> C. Hoheisel & M. Schoen , *Molec. Phys.* (1983)

- 
- <sup>154</sup> W. L. Robb & C. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **41**, p1504 (1951)
- <sup>155</sup> H.A. O'Hern & J.J. Martin, *Ind. Eng. Chem.* **42**, p2081 (1955)
- <sup>156</sup> J. C. Berendsen, J. P. M. Postman, W. F. Von Gasterenand & J. Hermans, *Intermolecular forces*, edited by B. Pullman (Reidel, Dordrecht, 1981).
- <sup>157</sup> P. Gallo, F. Sciortino, P. Tartaglia & S.-H. Chen : Slow Dynamics of Water Molecules in Supercooled States. *Physical Review Letters* **76**, p2730 (1996).
- <sup>158</sup> J. P. Hansen & I. R. McDonald : Theory of Simple Liquids, *Academic Press* Chp 9.2 Self correlation functions p302 (1976).
- <sup>159</sup> J.P. Hansen : Basic concepts and tools of liquid state theory. NATO ASI Series C 329 : Hydrogen bonded liquids. p15 (1989).
- <sup>160</sup> J.P. Hansen & I.R. Mc Donald : Theory of simple liquids. *Academic Press* Chp 8.5 : Brownian motion and generalized Langevin equation p277 (1976).
- <sup>161</sup> H.L. Swiney, D.L. Henry : Dynamics of Fluids near the Critical Point: Decay Rate of Order-Parameter Fluctuations. *Physical Review A* **8**, p2586 (1973).
- <sup>162</sup> P. Etesse, J. A. Zega & R. Kobayashi : High pressure nuclear magnetic resonance measurement of spin-lattice relaxation and self-diffusion in carbon dioxide. *J. Chem. Phys* **97**(3), p2022 (1992).
- <sup>163</sup> J. Luettmmer-Strathmann, J.V. Senger, G.A. Olchowy : Non asymptotic behavior of the transport properties of fluids. *Journal of Chemical Physics* **103**, p7482 (1995).
- <sup>164</sup> A. J. Dianoux & G. Lander : Neutron Data Booklet. *ILL Neutrons for science* (2001).