
THESE

présentée et soutenue publiquement le 6 Décembre 2005

pour l'obtention du

Doctorat de l'université Bordeaux 1

(spécialité chimie-physique)

par

Jean-Michel Andanson

**Etude de la liaison hydrogène
par spectroscopie vibrationnelle
et simulation de dynamique moléculaire
d'alcools en condition supercritique**

Composition du jury

<i>Président :</i>	P. BOPP, Professeur	Université Bordeaux 1
<i>Rapporteurs :</i>	C. MILLOT, Professeur	Université de Nancy I
	J.-P. PETITET, Directeur de recherche	CNRS (Paris)
<i>Examineurs :</i>	M. BESNARD, Directeur de recherche	CNRS (Bordeaux)
	S. KAZARIAN, Professeur	Imperial College London (UK)
	J.-C. SOETENS, Maître de conférences	Université Bordeaux 1
<i>Invité :</i>	T. TASSAING, Chargé de recherche	CNRS Bordeaux

Remerciements

Avant tout, je tiens à exprimer ma gratitude à Messieurs Marcel BESNARD et Jean-Christophe SOETENS qui m'ont dirigé et surtout guidé tout au long de ce travail de recherche. Je les remercie vivement de leur disponibilité de tous les instants et pour leurs conseils avisés qui ont rendu l'ensemble de ce travail possible.

Je tiens à remercier Monsieur C. MILLOT, Professeur à l'Université de Nancy, ainsi que Monsieur Jean-Pierre PETITET, Directeur de Recherche à l'Université de Paris 13, pour avoir bien voulu accepter la tâche de rapporteur de ce mémoire et de participer à mon jury de thèse. Je tiens aussi à remercier Monsieur Sergei KAZARIAN, Directeur de Recherche à l'Imperial College of London d'avoir accepté d'être membre de ce jury.

Je remercie également l'ensemble des organismes qui m'ont permis de réaliser ce travail, le Ministère de la Recherche, l'Université Bordeaux 1, l'Ecole Doctorale des Sciences Chimiques ainsi que le Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire. Je remercie particulièrement les membres du laboratoire dans lequel j'ai travaillé pendant ces années. Je tiens à citer particulièrement Thierry TASSAING qui m'a aidé très régulièrement dans la réalisation des expériences ainsi que dans leurs très nombreuses analyses. Je tiens aussi à citer Philip BOPP et Yann DANTEN grâce à qui j'ai pu progresser rapidement dans mon travail.

Ces remerciements ne seraient pas complets si je ne citais pas les personnes qui ont eu à supporter tous les hauts et les bas qui se sont succédés tout au long de la thèse. Je pense surtout aux étudiants qui ont partagé mon bureau Samuel, Guillaume, Pierre, Yana, Raphaël, Jean-Michel, Fabien, Grégoire, Marie-Claude et Francesca mais également Roman, Tanin, Ildiko, Emilie, Aurélie, Nicolas, Marianne, Stéphane, Stéphanie, Wissam, Killian, Ludovic, Maud, et surtout Jean-Paul et aussi tous les autres que j'ai oubliés, pour tout ce que nous avons partagé et qu'ils trouvent ici l'expression de mon amitié profonde et de ma reconnaissance.

Mes pensées vont aussi également à mes parents, à ma soeur ainsi qu'à toute ma famille et mes amis. Sans oublier, ceux sans qui une large partie de ce travail n'aurait pas été réalisable, Blake, C6PO et R2D2.

Table des matières

Table des figures	vii
Liste des tableaux	xiii
<hr/>	
Introduction	1
Chapitre 1 Spectroscopie Vibrationnelle	7
1.1 Diagramme de phases du méthanol de l'éthanol et du tert-butanol	8
1.2 Dispositifs expérimentaux	10
1.2.1 Spectromètres	11
1.2.2 Cellules de mesure	12
1.2.3 Système de chauffage	13
1.3 Spectres de vibration de valence ν_{OH} des alcools	14
1.3.1 Domaine de l'infrarouge moyen	14
1.3.2 Diffusion Raman	17
1.3.3 Domaine du proche infrarouge	19
1.4 Analyse des profils par une méthode de décomposition simple	22
1.4.1 Méthanol	22
1.4.2 Ethanol	25
1.4.3 Tert-butanol	26
1.4.4 Résultats	27

Chapitre 2 Analyse quantitative des spectres infrarouge et Raman	33
2.1 Calcul théorique des activités spectrales	34
2.2 Décomposition des spectres	40
2.2.1 Méthanol	42
2.2.2 Ethanol	51
2.2.3 Tert-butanol	56
2.2.4 Discussion critique de la décomposition de la bande ν_{OH}	60
2.3 Analyse des résultats	63
2.3.1 Evolution du pourcentage des groupements hydroxyles libres en fonction de la densité	63
2.3.2 Evolution des populations des agrégats en fonction de la densité	66
2.4 Conclusion	69
Chapitre 3 Simulations de dynamique moléculaire	71
3.1 Introduction	72
3.2 Simulations réalisées	74
3.3 Structure des fluides	76
3.4 Statistiques de distribution des liaisons hydrogène	83
3.4.1 Choix d'une définition de liaisons hydrogène en simulation	83
3.4.2 Distribution du nombre de liaisons hydrogène par molécule	84
3.4.3 Statistiques d'agrégats	87
3.4.4 Comparaison des résultats	89
3.5 Propriétés dynamiques des différentes espèces	92
3.5.1 Méthode de calcul des temps de vie	92
3.5.2 Illustration de la méthodologie et résultats : cas du tert-butanol supercritique à $T = 523$ K et $\rho=0.7$ g.cm ⁻³	95
3.5.3 Evolution des résultats pour différentes conditions thermodynamiques	104

Chapitre 4 Comparaison et synthèse	107
4.1 Population d'OH libres	108
4.1.1 Comparaison des résultats de spectrométrie vibrationnelle et de simulations	108
4.1.2 Analyse des populations avec la méthodologie utilisée en RMN . . .	110
4.2 Les populations d'agrégats : bilan des différents résultats	113
Conclusions	117
<hr/>	
Annexes	121
Annexe A Densités des alcools à 523 K en fonction de la pression	121
Annexe B Mode opératoire	127
Annexe C Spectres vibrationnels des alcools à l'état gazeux à 523 K	129
C.1 Le méthanol	130
C.2 L'éthanol	132
C.3 Le tert-butanol	133
Annexe D Description des potentiels d'interactions utilisés dans les simulations de dynamique moléculaire	135
D.1 Cas de l'éthanol et du tert-butanol	136
D.2 Cas du méthanol	138
Annexe E Développement d'un nouveau critère de liaisons hydrogène pour la simulation	141
E.1 Calcul d'un spectre de vibration en dynamique moléculaire	142
E.2 Détermination d'un critère spectroscopique de la liaison hydrogène	145
E.3 Comparaison entre critères spectroscopique et géométrique	147

Bibliographie

151

Table des figures

1	Dimère d'alcool	6
1.1	Diagramme de phase du méthanol	8
1.2	Diagramme de phase de l'éthanol	9
1.3	Diagramme de phase du tert-butanol	9
1.4	Cellule utilisée pour les mesures en spectroscopie moyen infrarouge	12
1.5	Cellule utilisée pour les mesures en spectroscopie Raman et proche infrarouge	13
1.6	Spectres d'absorption infrarouge du mode ν_{OH} des trois alcools	15
1.7	Spectres de diffusion Raman du mode ν_{OH}	18
1.8	Spectres proche infrarouge du mode $2\nu_{OH}$ pour les trois alcools	20
1.9	Ajustement de la bande ν_{OH} du spectre infrarouge moyen avec trois gaussiennes (5.0 MPa, 0.063 g.cm ⁻³ , 523 K)	23
1.10	Ajustement de la bande ν_{OH} du spectre de diffusion Raman (5.0 MPa, 0.063 g.cm ⁻³ , 523 K) avec trois gaussiennes	23
1.11	Ajustement de la bande ν_{OH} du spectre de diffusion Raman (11.0 MPa, 523 K) avec quatre gaussiennes.	24
1.12	Spectre de la bande $2\nu_{OH}$ du méthanol (0.063 g.cm ⁻³ , 5.0 MPa, 523 K). . .	25
1.13	Spectre de la bande $2\nu_{OH}$ du méthanol (0.40 g.cm ⁻³ , 11.0 MPa, 523 K) . .	25
1.14	Ajustement de la bande ν_{OH} des spectres infrarouge et Raman de l'éthanol avec trois gaussiennes (0.10 g.cm ⁻³ , 5.0 MPa, 523 K)	26
1.15	Ajustement de la bande ν_{OH} des spectres infrarouge et Raman du tert-butanol avec trois gaussiennes (0.22 g.cm ⁻³ , 5.0 MPa, 523 K)	27
1.16	% OH libres obtenu à partir de la méthode d'analyse simple pour le méthanol	29
1.17	% OH libres obtenu à partir de la méthode d'analyse simple pour l'éthanol	30

1.18	% OH libres obtenu à partir de la méthode d'analyse simple pour le tert-butanol	30
2.1	Géométries optimisées de quatre agrégats.	35
2.2	Comparaison des fréquences et des activités des modes de vibration ν_{OH} des agrégats calculés par ab initio pour le méthanol.	40
2.3	Ajustement de la fonction $S(\bar{\nu})$ sur les bandes ν_{OH} du méthanol en infrarouge à basse densité.	44
2.4	Ajustement de la fonction $S(\bar{\nu})$ sur la bande ν_{OH} du méthanol en infrarouge à 9.5 MPa (0.242 g.cm^{-3}).	46
2.5	Ajustement de la fonction $S(\bar{\nu})$ sur les bandes ν_{OH} du méthanol en diffusion Raman à basse densité.	47
2.6	Ajustement de la fonction $S(\bar{\nu})$ sur la bande ν_{OH} du méthanol en diffusion Raman à 9.5 MPa (0.242 g.cm^{-3}).	48
2.7	Comparaison de l'aire de ν_{OH} avec le nombre de molécules obtenu d'après le modèle de décomposition.	51
2.8	Ajustement de la fonction $S(\bar{\nu})$ sur les bandes ν_{OH} en infrarouge de l'éthanol à 523 K pour les basses pressions.	52
2.9	Ajustement de la fonction $S(\bar{\nu})$ sur la bande ν_{OH} en infrarouge de l'éthanol supercritique à 523 K et à 0.3 g.cm^{-3} (7.5 MPa).	54
2.10	Ajustement de la fonction $S(\bar{\nu})$ sur la bande ν_{OH} de l'éthanol supercritique en spectrométrie Raman à 7.0 MPa (0.172 g.cm^{-3}) et 523 K.	55
2.11	Ajustement de la fonction $S(\bar{\nu})$ sur la bande ν_{OH} du tert-butanol supercritique en spectrométrie infrarouge à 8.0 MPa (0.344 g.cm^{-3}) et 523 K.	57
2.12	Ajustement de la fonction $S(\bar{\nu})$ sur la bande ν_{OH} du tert-butanol supercritique en spectrométrie Raman à 8.0 MPa (0.344 g.cm^{-3}) et 523 K.	58
2.13	Influence des positions des bandes des dimères et trimères sur les populations des agrégats d'éthanol en infrarouge à 523 K et 7.5 MPa.	60
2.14	Influence des positions des bandes des dimères et trimères sur les populations des agrégats d'éthanol en Raman à 523 K et 7.5 MPa.	61
2.15	Evolution en fonction de la densité du taux d'OH libres dans le méthanol à 523K.	64

2.16	Evolution en fonction de la densité du taux d'OH libres dans l'éthanol à 523K.	65
2.17	Evolution en fonction de la densité du taux d'OH libres dans le tert-butanol à 523K.	65
2.18	Evolution en fonction de la densité des populations des agrégats dans le méthanol à 523K.	66
2.19	Evolution en fonction de la densité des populations des agrégats dans l'éthanol à 523K.	67
2.20	Evolution en fonction de la densité des populations des agrégats dans le tert-butanol à 523K.	68
3.1	Exemple de trois molécules liées par liaisons hydrogène permettant de visualiser certaines distances caractéristiques intermoléculaires.	78
3.2	Fonctions de distribution radiale et de coordinations du méthanol à température ambiante et en conditions supercritiques à 523 K et 0.32 g.cm ⁻³	79
3.3	Fonctions de distribution radiale et de coordinations de l'éthanol.	81
3.4	Fonctions de distribution radiale et de coordinations du tert-butanol.	82
3.5	Dimère de tert-butanol (modèle unifié : un site pour les groupements méthyles).	83
3.6	Population d'agrégats de méthanol.	90
3.7	Population d'agrégats de tert-butanol.	90
3.8	Evolution temporelle des trois critères de liaisons hydrogène et des trois types de fonctions (discontinu, continu, t*) pour un dimère d'alcool liée à t=0.	94
3.9	Fonctions d'autocorrélation normalisées du monomère.	96
3.10	Fonction d'autocorrélation normalisée du monomère pour t*=0.080 ps et sa fonction d'ajustement.	97
3.11	Cas du monomère pour t*=0.080 ps et t*=0.600 ps.	98
3.12	Fonctions d'autocorrélation normalisées du trimère cyclique.	99
3.13	Spectres normalisés des trimères et tétramères.	100
3.14	Spectres du trimère cyclique sans l'angle α	101
3.15	Temps de vie des espèces étudiées.	102

3.16	Temps de vie des espèces calculés avec la largeur à demi-hauteur de la lorentzienne ajustée sur les transformées de Fourier des fonctions continues pour différentes densités à 523 K et en phase liquide à 300 K.	104
4.1	Taux d'OH libres pour les trois alcools en conditions supercritiques.	109
4.2	Comparaison de l'évolution des pourcentages d'OH libres calculés selon la méthode proposée pour la RMN en fonction de la densité pour l'éthanol à 523 K.	112
4.3	Populations d'agrégats dans le méthanol supercritique.	113
4.4	Populations d'agrégats d'éthanol supercritique.	114
4.5	Populations d'agrégats dans le tert-butanol supercritique.	115
A.1	Effet de la pression sur les bandes $2\nu_{CH}$ à 523 K.	124
A.2	Evolution de l'aire de la bande $2\nu_{CH}$ en fonction de la pression pour le méthanol à 523 K.	124
A.3	Aire de $2\nu_{CH}$ en fonction de la pression pour l'éthanol et le tert-butanol à 523 K.	125
B.1	Schéma du montage expérimental.	128
C.1	Comparaison des spectres infrarouge et Raman du méthanol gazeux à 523 K.	130
C.2	Décomposition du spectre gazeux infrarouge à 0.003 g.cm^{-3} et 523 K.	131
C.3	Comparaison des spectres infrarouge et Raman de l'éthanol gazeux à 523 K.	132
C.4	Comparaison des spectres infrarouge et Raman du tert-butanol gazeux à 523 K.	133
D.1	Paramètres intramoléculaires OPLS de l'éthanol et du tert-butanol.	137
D.2	Paramètres du modèle PHH du méthanol.	139
E.1	Spectre du méthanol obtenu par simulation de dynamique moléculaire de 456 molécules sur 20 ps pour différentes densités en conditions supercritiques à 523 K et à l'état liquide à 298 K.	143
E.2	Schéma de décomposition des mouvements internes de la molécule en modes normaux.	143

E.3	Spectres des modes normaux de vibration de chacune des deux molécules d'un dimère de méthanol.	145
E.4	Evolution du pourcentage d'OH libres en fonction de la densité.	147
E.5	Comparaison de deux des critères définissant la liaison hydrogène de ma- nière géométrique (d_{OO} et d_{OH}) avec l'intensité maximale des spectres des vibrateurs q_1 (ν_{OH}) moléculaires calculés sur 2 ps.	149

Liste des tableaux

1.1	Points critiques des trois alcools	8
2.1	Résultats des calculs de chimie quantique sur les modes de vibration ν_{OH} des agrégats de méthanol.	36
2.2	Résultats des calculs de chimie quantique sur les modes de vibration ν_{OH} des agrégats de l'éthanol.	37
2.3	Résultats des calculs de chimie quantique sur les modes de vibration ν_{OH} des agrégats du tert-butanol.	38
2.4	Fréquences et largeurs à demi-hauteur des fonctions de décomposition de la bande ν_{OH} en infrarouge et Raman pour le méthanol	49
2.5	Fréquences et largeurs à demi-hauteur des fonctions de décomposition de la bande ν_{OH} en spectrométrie infrarouge et Raman pour l'éthanol	56
2.6	Fréquences et largeurs à demi-hauteur des fonctions de décomposition de la bande ν_{OH} en spectrométrie infrarouge et Raman pour le tert-butanol	59
3.1	Paramètres des simulations de dynamique moléculaire.	74
3.2	Coordonnées principales des fonctions $g(r)$ et $n(r)$ des simulations de dynamique moléculaire.	77
3.3	Statistiques moléculaires des liaisons hydrogène.	86
3.4	Statistiques portant sur les populations des agrégats.	88
A.1	Evolution de la densité en fonction de la pression pour les trois alcools à 523 K.	122
D.1	Paramètres intramoléculaires : angle de torsion de l'angle dièdre (kJ/mol).	137
D.2	Paramètres intermoléculaires de l'éthanol et du tert-butanol.	137

Introduction

Une liaison hydrogène peut être décrite par un modèle électrostatique simplifié comme une interaction attractive entre la charge positive partielle portée par un atome d'hydrogène lié à un atome fortement électronégatif et la charge négative partielle portée par un autre atome. Les atomes électronégatifs peuvent être des atomes d'oxygène, d'azote ou de fluor.

La liaison hydrogène est très étudiée car elle est à la base de nombreux processus physico-chimiques. En effet, l'énergie de cette liaison est de l'ordre de quelques dizaines de kJ par mole pour une liaison dite « moyenne » et par conséquent elle peut se rompre et se restaurer facilement à température ambiante. Cette propriété donne aux architectures moléculaires assemblées par liaisons hydrogène la flexibilité que n'autorisent pas les liaisons de valence beaucoup plus rigides. Cette flexibilité est à la base de la diversité des systèmes macromoléculaires rencontrés dans les systèmes biologiques.

Dans ce contexte, les alcools sont des systèmes modèles pour étudier l'évolution de la liaison hydrogène en fonction des conditions thermodynamiques et constituent toujours un champ de recherche important et privilégié par les chimistes et les biologistes [1, 2].

En effet, l'état d'agrégation des alcools en phase liquide est étudié depuis longtemps. La méthodologie est basée sur l'étude des alcools dilués dans des solvants apolaires pour caractériser l'évolution des populations d'agrégats en fonction de la concentration d'alcools [3–14]. Toutefois ces études ont été généralement limitées aux conditions thermodynamiques ambiantes. Dans ce contexte, les fluides supercritiques constituent une nouvelle approche originale [15, 16]. Rappelons qu'un fluide est en condition supercritique lorsque sa température est supérieure à sa température critique. Dans ces conditions, la densité du fluide peut varier continûment des valeurs caractéristiques de celle d'un gaz à celle d'un liquide par augmentation de la pression sans que le fluide ne subisse de transition de phase liquide–gaz [17–19]. L'utilisation des conditions supercritiques permettra donc une étude de la liaison hydrogène dans un large domaine de densité. Il est prévisible que l'effet de l'accroissement de température qui engendre une agitation thermique accrue et favorise les ruptures de liaison hydrogène entre en compétition avec celui de la pression qui tend à redonner une cohésion au réseau de liaisons hydrogène brisé. A l'évidence les fluides supercritiques offrent une méthodologie originale pour moduler l'état d'agrégation d'un fluide par variation de la densité.

Les travaux que nous présenterons dans ce mémoire portent sur la liaison hydrogène dans les alcools en conditions supercritiques à partir d’une approche expérimentale basée sur la spectrométrie vibrationnelle (absorption infrarouge et diffusion Raman) combinée à une approche théorique mettant en oeuvre les simulations de dynamique moléculaire. L’objectif principal de cette étude est de caractériser l’état d’agrégation d’alcools supercritiques. Nous avons choisi de travailler avec le méthanol, l’éthanol et le tert-butanol (t-butyle alcool, 2-méthyle-2-propanol ou encore triméthyle-méthanol). En effet, il est prévisible que l’état d’agrégation de ces systèmes soit différent dans des conditions thermodynamiques comparables par suite de taille moléculaire et d’encombrement stérique différents. Nous avons choisi de travailler sur l’isotherme 523 K car la valeur de cette température est à peine supérieure (moins de 20°) à celle des températures critiques de ces trois alcools. Dans ces conditions aux densités proches des densités critiques la proportion de molécules liées par liaisons hydrogène n’est pas négligeable [20–23].

Rappelons que l’état d’agrégation des alcools à l’état liquide dans les conditions ambiantes a fait l’objet de très nombreuses études expérimentales et théoriques. La méthodologie la plus souvent employée consistait à suivre l’état d’agrégation des molécules d’alcools de la forme monomère jusqu’à la formation du réseau de liaisons hydrogène à l’état liquide, en faisant croître la concentration de l’alcool dissout dans un solvant inerte [9, 24–26]. Pour le méthanol et l’éthanol ces études ont permis de montrer que le liquide est formé principalement de longues chaînes de molécules liées par liaisons hydrogène.

Récemment, ces études fondamentales ont été étendues au domaine supercritique pour comprendre au niveau moléculaire les propriétés structurales et dynamiques des alcools purs dans le domaine supercritique. Pour le méthanol et l’éthanol, la RMN [10–14], la diffraction des neutrons [27] et les spectrométries vibrationnelles [15, 16, 28] ont permis de conclure que la liaison hydrogène existe encore dans le domaine supercritique, même à haute température. Ainsi, aux environs de 600 K et à des densités intermédiaires $\rho=0.6 \text{ g.cm}^{-3}$, le degré de liaisons hydrogène est d’environ 30% par rapport à celui du liquide à température ambiante [27]. Par ailleurs, ces études ont aussi montré que les molécules d’alcools existent déjà sous formes d’agrégats aux basses densités dont les valeurs sont proches de celles d’un gaz.

Du point de vue théorique, les études récentes portant sur la liaison hydrogène dans les alcools (méthanol et éthanol) ont concerné des calculs de chimie quantique [6, 29–35] portant sur les petits agrégats pour préciser les propriétés structurales et les fréquences des vibrations des groupements OH des molécules constituant les divers agrégats. De plus, des études par simulations de dynamique moléculaire [20, 36–44] portant sur la structure locale du fluide, les propriétés de transports et les spectres vibrationnels permettent de calculer les quantités de molécules non liées par liaisons hydrogène, molécules liées une fois, deux fois, etc.

Contrairement au méthanol et à l'éthanol, le tert-butanol n'a été que très peu étudié en phase liquide que ce soit du point de vue expérimental [45–51] ou théorique [52–55]. Il a été montré que le degré de liaisons hydrogène est plus faible pour cet alcool que pour le méthanol et l'éthanol, et que son organisation fait ressortir principalement des tétramères cycliques. Dans le domaine supercritique, il n'existe pas à notre connaissance d'étude portant sur la liaison hydrogène dans le tert-butanol.

Les travaux portant sur l'étude de la liaison hydrogène dans l'eau supercritique relèvent de la même problématique que celle des alcools qui fait l'objet de notre étude. Dans ce contexte, nous citerons en particulier les travaux expérimentaux [56] et théoriques [57–62] récents qui sont les plus pertinents par rapport à nos objectifs.

Dans la première partie de ce mémoire, nous décrirons l'appareillage que nous avons utilisé pour l'ensemble des mesures que nous avons effectuées sur les trois alcools en fonction de la densité le long de l'isotherme à 523 K. Ces mesures ont porté sur les bandes associées à la transition fondamentale de la vibration de valence ν_{OH} que nous avons étudiée en absorption infrarouge et en diffusion Raman ainsi que sur les deux premières harmoniques de cette transition dans le domaine du proche infrarouge. Nous présenterons ensuite une première analyse basée sur la décomposition des profils spectraux qui utilise une méthode de décomposition simple dont le but est de caractériser l'état d'agrégation du fluide. Enfin, nous discuterons de façon critique des limites de ce type d'analyse.

La deuxième partie sera consacrée à l'analyse quantitative des spectres infrarouge et Raman sur la base d'une méthodologie utilisant les méthodes de chimie quantique pour calculer les fréquences de vibration des modes ν_{OH} et les activités des transitions infra-

rouge et Raman des molécules d'alcools participant aux différents oligomères. A partir du modèle de fluide obtenu, les profils spectraux ont été analysés et ont permis d'obtenir le pourcentage de groupements hydroxyles libres et de discuter de l'évolution de la population des agrégats en fonction de la densité.

La troisième partie présente les résultats de l'étude de ces fluides supercritiques à l'aide de simulations de dynamique moléculaire. Après une description des modèles utilisés et des conditions de simulations, nous présenterons une analyse de l'état d'agrégation des fluides basée sur un critère de liaisons hydrogène, conduisant à des distributions de groupements hydroxyles libres et liés ainsi qu'aux populations d'oligomères présents : résultats directement comparables aux données quantitatives extraites des spectres, comme cela est expliqué dans le chapitre précédent. Ces simulations moléculaires nous ont également permis d'accéder aux aspects dynamiques associés à la liaison hydrogène, via la détermination des temps de vie des diverses espèces observées.

La quatrième partie sera consacrée à la comparaison des résultats de spectrométrie vibrationnelle et de simulation de dynamique moléculaire portant sur la population d'OH libres. Les évolutions de pourcentages d'OH libres calculés avec une approche simple proposée en RMN seront ensuite discutées. Enfin, les résultats de spectrométrie vibrationnelle seront comparés à ceux de simulations sur l'évolution des populations des agrégats en fonction de la densité.

Des informations complémentaires traitant d'aspects expérimentaux et théoriques plus détaillées mais qui alourdiraient la présentation de ce mémoire ont été reportées en annexe.

Terminologie utilisée dans ce travail

liaison hydrogène, donneur, accepteur, libre, lié et agrégats

Cette terminologie est illustrée à partir de la figure 1 qui se rapporte à un dimère d'alcool. Dans cet agrégat, nous conviendrons d'appeler molécule donneuse de liaison hydrogène la molécule dont le proton du groupement hydroxyle établit une liaison hydrogène avec l'atome d'oxygène du groupement hydroxyle de la molécule voisine que nous conviendrons d'appeler molécule acceptrice de la liaison hydrogène.

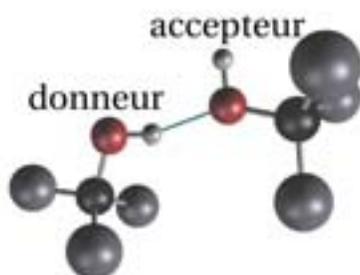


FIG. 1 – Dimère d'alcool (1 liaison hydrogène, 1 donneur, 1 accpeteur, 1 libre et 1 liée).

La fréquence la vibration de valence ν_{OH} de la molécule acceptrice n'est que faiblement perturbée par la liaison hydrogène et sa valeur est légèrement abaissée par rapport à celle du vibreur ν_{OH} du monomère. Par conséquent, en spectrométrie vibrationnelle les bandes associées aux transitions vibrationnelles de ces espèces en phase liquide sont centrées à des fréquences voisines et sont difficilement séparables. Dans la suite de ce mémoire, nous avons été amenés à ne pas distinguer ces deux fréquences et nous avons donc regroupé ces deux types de vibreurs sous la terminologie d'OH libre.

Nous appellerons molécule de type lié une molécule qui joue une fois au moins le rôle de donneuse de liaison hydrogène. Ainsi dans un dimère, il y a une molécule donneuse et une molécule acceptrice de liaison hydrogène et donc dans ce dimère le groupement OH de la molécule acceptrice est considéré comme un OH libre.

1

Spectroscopie Vibrationnelle

Sommaire

1.1	Diagramme de phases du méthanol de l'éthanol et du tert-butanol	8
1.2	Dispositifs expérimentaux	10
1.2.1	Spectromètres	11
1.2.2	Cellules de mesure	12
1.2.3	Système de chauffage	13
1.3	Spectres de vibration de valence ν_{OH} des alcools	14
1.3.1	Domaine de l'infrarouge moyen	14
1.3.2	Diffusion Raman	17
1.3.3	Domaine du proche infrarouge	19
1.4	Analyse des profils par une méthode de décomposition simple	22
1.4.1	Méthanol	22
1.4.2	Ethanol	25
1.4.3	Tert-butanol	26
1.4.4	Résultats	27

1.1 Diagramme de phases du méthanol de l'éthanol et du tert-butanol

Les études spectroscopiques ont été réalisées sur trois alcools : le méthanol (99.9% de pureté fabriqué par Sigma-Aldrich), l'éthanol (Prolabo pur à 99.9%) et le tert-butanol (Jan-sen Chimica pur à 99.5%). Dans le tableau 1.1 sont regroupées les données thermodynamiques relatives aux points critiques de ces alcools.

	méthanol	éthanol	tert-butanol
Température (K)	512.5 ± 0.2	514.0 ± 0.2	506.2 ± 0.2
Pression (MPa)	8.08 ± 0.02	6.14 ± 0.02	3.97 ± 0.02
Densité ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0.273 ± 0.02	0.274 ± 0.02	0.270 ± 0.02

TAB. 1.1 – Points critiques des alcools [63]

Les densités et les températures des points critiques de ces alcools sont très proches. Il est intéressant de remarquer que la valeur de la pression critique diminue fortement lorsque la taille de l'alcool augmente. Ainsi, pour obtenir une densité $\sim 0.27 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, il faudra exercer une pression deux fois plus grande sur le méthanol que sur le tert-butanol. Quelques isothermes du méthanol et de l'éthanol sont reportées respectivement sur les figures 1.1 et 1.2.

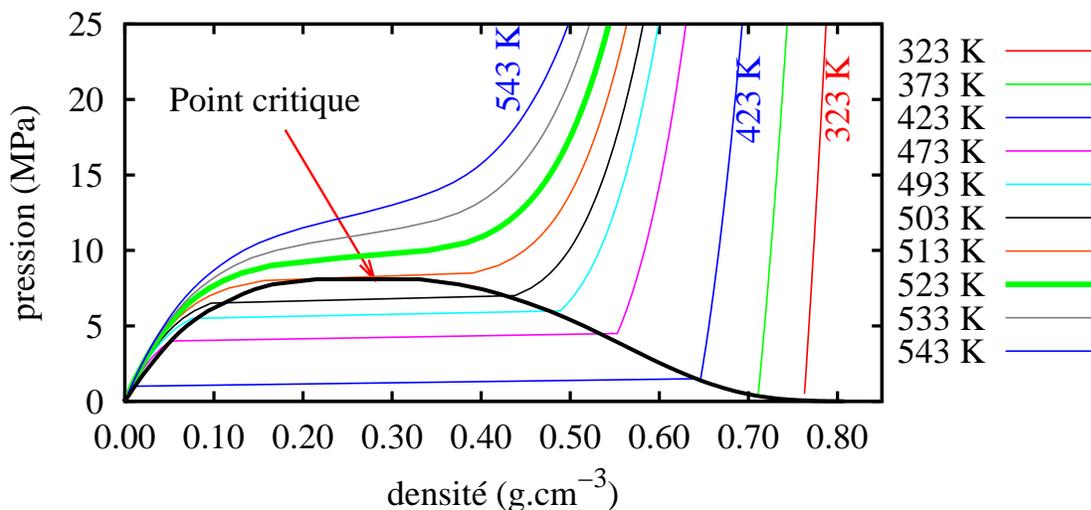


FIG. 1.1 – Diagramme de phase du méthanol. [64]

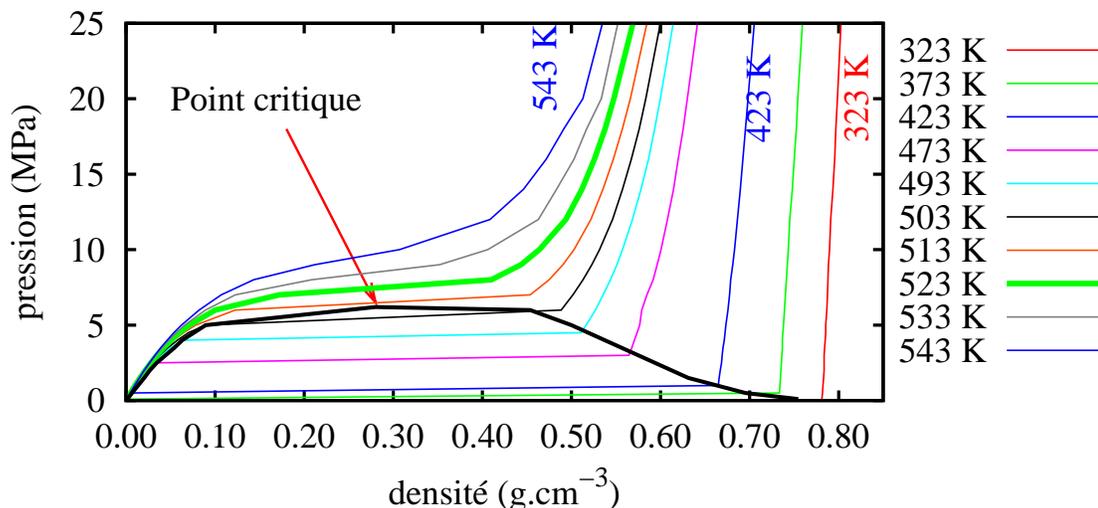


FIG. 1.2 – Diagramme de phase de l'éthanol. [65]

Ces figures font apparaître l'intérêt de travailler dans le domaine supercritique. En effet, le long de l'isotherme à 523 K, l'évolution de la densité du fluide en fonction de la pression est continue. Nous pouvons ainsi étudier spectroscopiquement le fluide dans un domaine de densité dont les valeurs varient continûment de celles d'un gaz à celles voisines d'un liquide. Il est clair d'après ces figures, que l'utilisation de température plus basse n'autorise pas une telle variation continue par suite de l'existence de la transition de phase liquide – gaz.

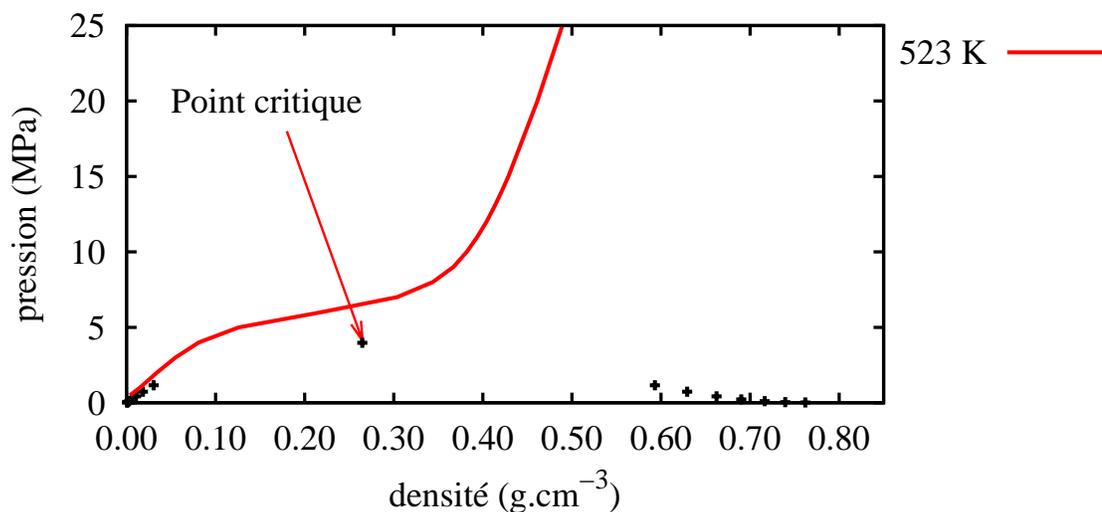


FIG. 1.3 – Diagramme de phase du tert-butanol (courbe de saturation liquide – gaz)

Pour le tert-butanol (figure 1.3), les données thermodynamiques de la littérature sont très limitées. Ainsi, l'évolution de la densité en fonction de la pression le long de l'isotherme à 523 K présentée sur la figure 1.3 est tirée de nos mesures. Les détails de cette analyse ainsi que les évolutions de la densité en fonction de la pression des trois alcools sont reportés dans l'annexe A page 121.

1.2 Dispositifs expérimentaux

Pour mesurer les spectres d'alcools dans le domaine supercritique, il faut utiliser un appareillage permettant de faire passer un rayonnement à travers un fluide porté à hautes pressions et hautes températures ce qui nécessite un appareillage spécifique. Nos études ont demandé d'utiliser deux cellules différentes. La première permet de disposer d'un trajet optique variant de 30 à 100 μm . De faibles valeurs du trajet optique sont nécessaires pour mesurer les spectres des bandes fondamentales de fluides liquides ou supercritiques afin que la densité optique soit comprise entre 0 (transmission de 100%) et 2 environ (transmission de 10^{-2}), ce qui correspond en pratique aux conditions optimales de détection des interféromètres modernes. Avec cette première cellule nous avons effectué des mesures dans le domaine spectral compris entre 400 – 4000 cm^{-1} *. La deuxième cellule permet de disposer d'un trajet optique plus important (typiquement quelques millimètres). Cette cellule a été utilisée pour mesurer les spectres de diffusion Raman (dans le domaine spectral 400 – 4000 cm^{-1}) et les spectres dans le domaine du proche-infrarouge[†]. Dans ce domaine spectral, les bandes mesurées sont les harmoniques des transitions fondamentales et ont une activité beaucoup plus faible que les bandes fondamentales. Il faut, par conséquent, augmenter le trajet optique (de quelques dizaines de micromètres pour les bandes fondamentales à quelques millimètres pour les harmoniques) pour mesurer les spectres des deux premières harmoniques avec un bon rapport signal sur bruit. Avant de décrire brièvement les deux cellules, nous allons donner les détails techniques concernant les spectromètres utilisés.

*correspondant au domaine du moyen infrarouge que nous appellerons parfois infrarouge par abus de langage

[†]4000 – 12000 cm^{-1} (en anglais Near Infra-Red (NIR))

1.2.1 Spectromètres

Spectromètre infrarouge et proche infrarouge

Le spectromètre utilisé dans le moyen et le proche infrarouge est un interféromètre de type Michelson de marque Bio-Rad (type FTS-60A).

Pour mesurer les spectres dans le domaine du moyen infrarouge, nous avons utilisé un globar comme source infrarouge, une séparatrice en germanium déposé sur un substrat de KBr et un détecteur pyroélectrique de type D.T.G.S. (Deuterated Tryglycine Sulfate). L'ensemble de ce montage est sous atmosphère d'air sec pour limiter l'absorption du rayonnement infrarouge par la vapeur d'eau atmosphérique.

Pour le proche infrarouge, la source est une lampe tungstène-halogène, la séparatrice est en quartz et le détecteur est un D.T.G.S. Les spectres infrarouge ($400\text{-}6000\text{ cm}^{-1}$) et proche infrarouge ($3000\text{-}12000\text{ cm}^{-1}$) ont été obtenus après accumulation de 100 interférogrammes pour améliorer le rapport signal sur bruit avec une résolution de 2 cm^{-1} .

Spectromètre Raman

Le spectromètre Raman confocal de marque DILOR (type Labram) est équipé d'un détecteur à transfert de charges dit C.C.D. (Charge Coupled Device). La source est un laser argon-krypton et nous avons utilisé la raie excitatrice à 514.5 nm avec une puissance de 300 mW . Les spectres de rétrodiffusion Raman ont été accumulés pendant 5 minutes et mesurés dans le domaine spectral de $2400\text{ à }4000\text{ cm}^{-1}$ (bandes ν_{CH} et ν_{OH}) avec une résolution de 3 cm^{-1} . Seuls les spectres polarisés I_{VV} ont été mesurés. Le spectre I_{VH} des bandes ν_{OH} étant très faible, il n'a pas été possible d'obtenir des spectres exploitables avec ce montage.

De plus sur les trois alcools, il existe une forte fluorescence qui augmente avec la température. Pour compenser cet effet, une correction de ligne de base a été effectuée sur chacun des spectres.

1.2.2 Cellules de mesure

Cellule infrarouge

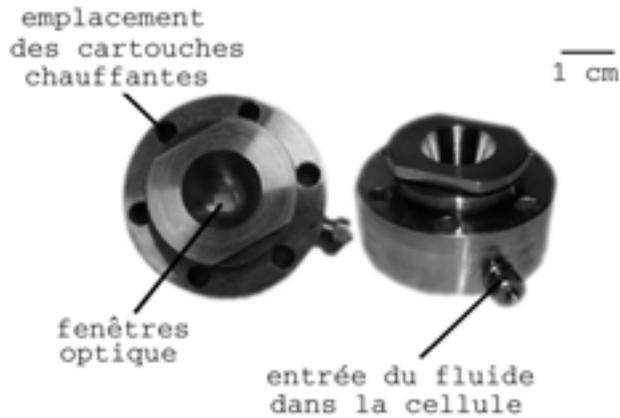


FIG. 1.4 – Cellule utilisée pour les mesures en spectroscopie moyen infrarouge

Cette cellule a été réalisée au laboratoire et détaillée dans quelques publications du groupe [66,67].

La cellule est faite en acier inoxydable et comporte deux fenêtres en saphir. Le système de chauffage est assuré par six cartouches chauffantes (figure 1.4). Le système de chauffage est présenté dans la partie suivante. La mesure des spectres des transitions fondamentales ν_{CH} et ν_{OH} a demandé d'utiliser un trajet optique de $15 \mu\text{m}$. La pression et la température maximales autorisées sur cette cellule sont de 25 MPa et 400° .

Cellule Raman et proche infrarouge

Cette cellule est munie de quatre fenêtres en silice pour les mesures en diffusion Raman. Pour les mesures dans le domaine du proche infrarouge, deux de ces fenêtres disposées selon le même axe optique sont remplacées par des hublots en saphir. Pour obtenir des spectres proche infrarouge ayant à la fois un bon rapport signal/bruit et une valeur de la densité optique contenue dans le domaine de linéarité du spectromètre, nous avons utilisé pour l'étude des deux premières harmoniques ν_{CH} et ν_{OH} un trajet optique de 4.5 mm.

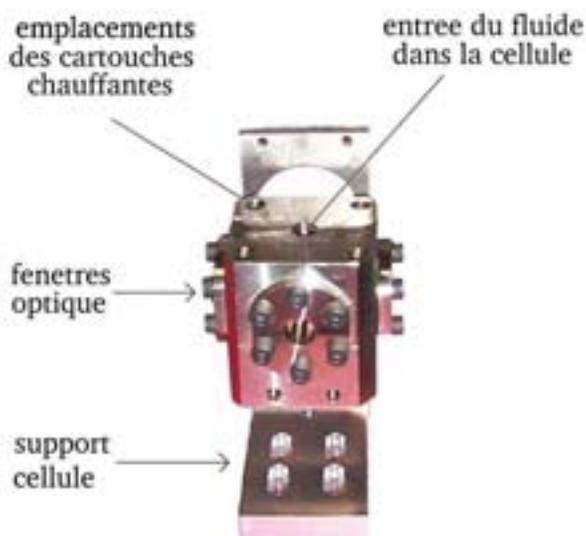


FIG. 1.5 – Cellule utilisée pour les mesures en spectroscopie Raman et proche infrarouge

1.2.3 Système de chauffage

Le chauffage de la cellule est réalisé à l'aide de cartouches chauffantes, produites par Watlow*, disposées dans le corps de la cellule (cf. photographie). Il est possible de travailler avec des températures atteignant 675 K. La température est contrôlée par deux thermocouples de type J. L'un est situé près de l'une des cartouches chauffantes, l'autre à proximité de l'échantillon. L'incertitude de la mesure est de ± 2 K. La mesure de la pression du fluide à l'intérieur de la cellule est assurée par un capteur numérique (l'incertitude de mesure sur la pression est de ± 0.1 MPa avec une erreur relative de ± 0.3 %).

Les détails concernant la mise en condition du fluide supercritique dans une cellule sont décrits dans l'annexe B page 127.

*type Firerod en acier inoxydable, qui permettent une puissance de chauffage allant jusqu'à 100 W par cartouche

1.3 Spectres de vibration de valence ν_{OH} des alcools

Dans cette partie, nous présentons les spectres de la vibration de valence ν_{OH} mesurés sur ces trois alcools à l'état liquide à température ambiante et dans le domaine supercritique en fonction de la densité le long de l'isotherme 523 K.

Nous présenterons tout d'abord les spectres d'absorption infrarouge puis les spectres mesurés en diffusion Raman. Enfin, nous nous intéresserons aux spectres des harmoniques des vibrations ν_{CH} et ν_{OH} .

Afin de comparer l'évolution en fonction des conditions thermodynamiques des spectres de la bande ν_{OH} d'une même molécule, nous avons multiplié ces spectres par un facteur d'échelle de façon à ce que l'intensité intégrée de la bande ν_{CH} ($2\nu_{CH}$ dans le cas du proche infrarouge) soit la même quelques soient les conditions thermodynamiques. Cette méthode a été détaillée dans l'annexe A. On peut ainsi observer directement l'évolution du $\epsilon_{\nu_{OH}}$ en comparant les aires des bandes ν_{OH} des spectres normalisés.

1.3.1 Domaine de l'infrarouge moyen

Les spectres d'absorption infrarouge de la vibration ν_{OH} observés dans le domaine spectral 3100–3800 cm^{-1} des trois alcools mesurés en phase liquide et en condition supercritique à 523 K sont reportés sur la figure 1.6.

Les spectres du méthanol et de l'éthanol liquide sont relativement semblables et présentent une bande large (environ 400 cm^{-1}) globalement centrée autour de 3350 cm^{-1} . Le tert-butanol présente outre cette large bande un épaulement peu intense qui est clairement observé aux environs de 3610 cm^{-1} . Cet épaulement est difficilement détectable sur le spectre de l'éthanol liquide et n'a pas pu être observé sur le méthanol.

L'interprétation du spectre des alcools liquides est bien connue. La bande large et intense est attribuée aux modes de vibrations ν_{OH} des groupements hydroxyles des molécules engagées dans un « réseau de liaisons hydrogène ». L'épaulement à haute fréquence* correspond à la vibration ν_{OH} des molécules d'alcools « libres ». Cette dénomination se rapporte respectivement aux vibreurs ν_{OH} des groupes hydroxyles terminaux non liés

*par abus de langage, nous emploierons dans ce texte le terme de fréquence pour désigner les nombres d'ondes ($\bar{\nu}$ en cm^{-1})

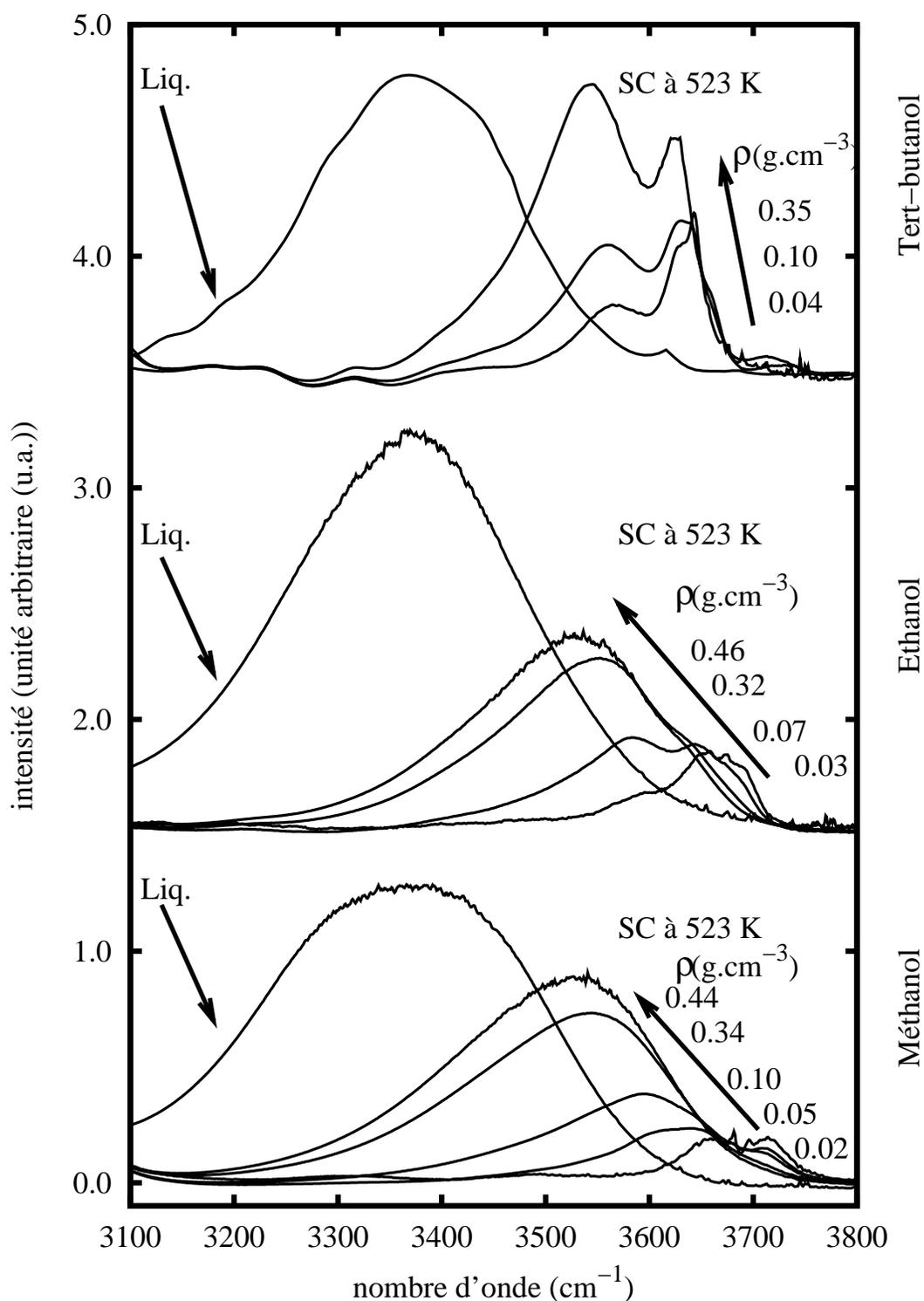


FIG. 1.6 – Spectres d'absorption infrarouge du mode ν_{OH} des trois alcools à l'état liquide et en condition supercritique. Les spectres ont été normalisés par rapport à l'aire des bandes ν_{CH}

par liaisons hydrogène des chaînes et/ou des gros agrégats et aux vibreurs ν_{OH} des molécules à l'état de monomère. Ces monomères sont constitués par des molécules isolées par suite de la rupture de la liaison hydrogène sous l'action de l'agitation thermique et qui ne sont pas encore recombinaées aux molécules d'alcools voisines. Cet acte élémentaire est détectable pendant le temps d'observation voisin de $t_{obs} \sim \frac{1}{c\nu_{OH}} \sim 10$ fs (ou c est la vitesse de la lumière) pour les techniques de spectroscopie vibrationnelle.

A l'opposé des spectres du liquide, le spectre des alcools à haute température (523 K) et très basse densité ($\rho \ll 0.03$ g.cm⁻³) présente l'allure caractéristique (enveloppe des structures ro-vibrationnelles des branches P et R) des spectres de molécules isolées à l'état gazeux comme cela est détaillé dans l'annexe A. Il est clair qu'à ces très faibles densités, les molécules d'alcools sont à l'état de monomère.

Lorsque la densité croît ($\rho \sim 0.3$ g.cm⁻³) le long de l'isotherme, la forme des profils évolue. Les profils des spectres centrés à ~ 3675 cm⁻¹ sont fortement distordus, ce qui se traduit par une disparition progressive de l'aile haute fréquence centrée à ~ 3690 cm⁻¹ pour l'éthanol (*cf.* annexe A page 121), la disparition des résidus de branche Q (centrée à ~ 3670 cm⁻¹ pour l'éthanol, *cf.* annexe A) et un accroissement de l'intensité de l'aile basse fréquence (aile P centrée à ~ 3650 cm⁻¹ pour l'éthanol, *cf.* annexe A). Cette variation est due à l'apparition de la contribution spectrale des modes ν_{OH} des molécules d'alcools donneuses de liaisons hydrogène dont la fréquence est abaissée par cette interaction. Les études de spectroscopie infrarouge en matrice [68], de jet moléculaire [51, 69] ou encore de chimie théorique [33, 34, 51, 70] montrent que les fréquences des vibreurs ν_{OH} situées à plus basse fréquence que celle des monomères correspondent à des molécules donneuses de liaisons hydrogène. L'apparition de cette nouvelle bande est clairement visible sur le spectre de l'éthanol à une densité $\rho \sim 0.07$ g.cm⁻³ qui présente une bande centrée aux environs de 3600 cm⁻¹.

Lorsque la densité augmente encore ($\rho \sim 0.1$ g.cm⁻³) le massif structuré observé vers 3700 cm⁻¹ disparaît progressivement pour ne devenir qu'un épaulement sur l'aile haute fréquence d'une bande large centrée vers 3550 cm⁻¹ dans le méthanol et l'éthanol. Le spectre du tert-butanol se différencie des précédents par le fait que la bande attribuée aux monomères centrée vers 3600 cm⁻¹ reste encore structurée et intense comparée à celle de plus basse fréquence centrée vers 3550 cm⁻¹. Cette observation montre que pour cet alcool il y a toujours coexistence de monomères et d'agrégats.

Finalement, pour des densités supérieures à environ 0.2 g.cm^{-3} , les spectres du méthanol et de l'éthanol supercritiques se réduisent à une bande large non structurée dont l'intensité croît et dont le centre se déplace vers les basses fréquences lorsque la densité croît jusqu'à des valeurs de 0.4 g.cm^{-3} . Là encore, le cas du tert-butanol se démarque de celui des deux autres par un spectre qui présente deux bandes correspondant respectivement aux molécules « libres » et « liées ». Comme pour les spectres des deux autres alcools une augmentation de densité conduit à un effet d'accroissement de l'intensité de la bande de plus basse fréquence qui est accompagné d'un déplacement du centre de cette bande vers les basses fréquences.

La comparaison de l'évolution des spectres d'alcools mesurés le long de l'isotherme avec ceux mesurés en phase liquide permet déjà de conclure que l'accroissement de densité dans le domaine supercritique conduit à la formation d'agrégats de molécules alors qu'en phase liquide à température ambiante les molécules d'alcools forment un « réseau de liaisons hydrogène ».

1.3.2 Diffusion Raman

Les spectres de diffusion Raman de la vibration ν_{OH} ($3200\text{--}3720 \text{ cm}^{-1}$) mesurés pour les trois alcools en phase liquide et en condition supercritique à 523 K sont reportés sur la figure 1.7.

En phase liquide, ces spectres présentent une bande large ($3100\text{--}3700 \text{ cm}^{-1}$) attribuée comme pour les spectres d'absorption infrarouge, à la signature d'« un réseau de liaisons hydrogène ». Les mesures réalisées sur le tert-butanol liquide à l'ambiante permettent d'observer également un épaulement situé vers de 3630 cm^{-1} correspondant aux molécules d'alcools « libres ». Ce signal a été aussi observé pour les deux autres alcools mais avec une intensité plus faible.

La forme des bandes ν_{OH} des spectres de diffusion Raman en condition supercritique est très différente de celle observée en phase liquide. A 523 K , aux très basses densités ($\rho \sim 0.03 \text{ g.cm}^{-3}$) les spectres se composent d'un profil étroit et intense situé à environ 3650 cm^{-1} . Comme pour les spectres d'absorption infrarouge, les profils des spectres du méthanol et de l'éthanol à ces densités sont complexes par suite de l'existence du couplage du mode de vibration ν_{OH} avec d'autres mouvements (torsion et équilibre trans–gauche pour l'éthanol *cf.* annexe A page 121).

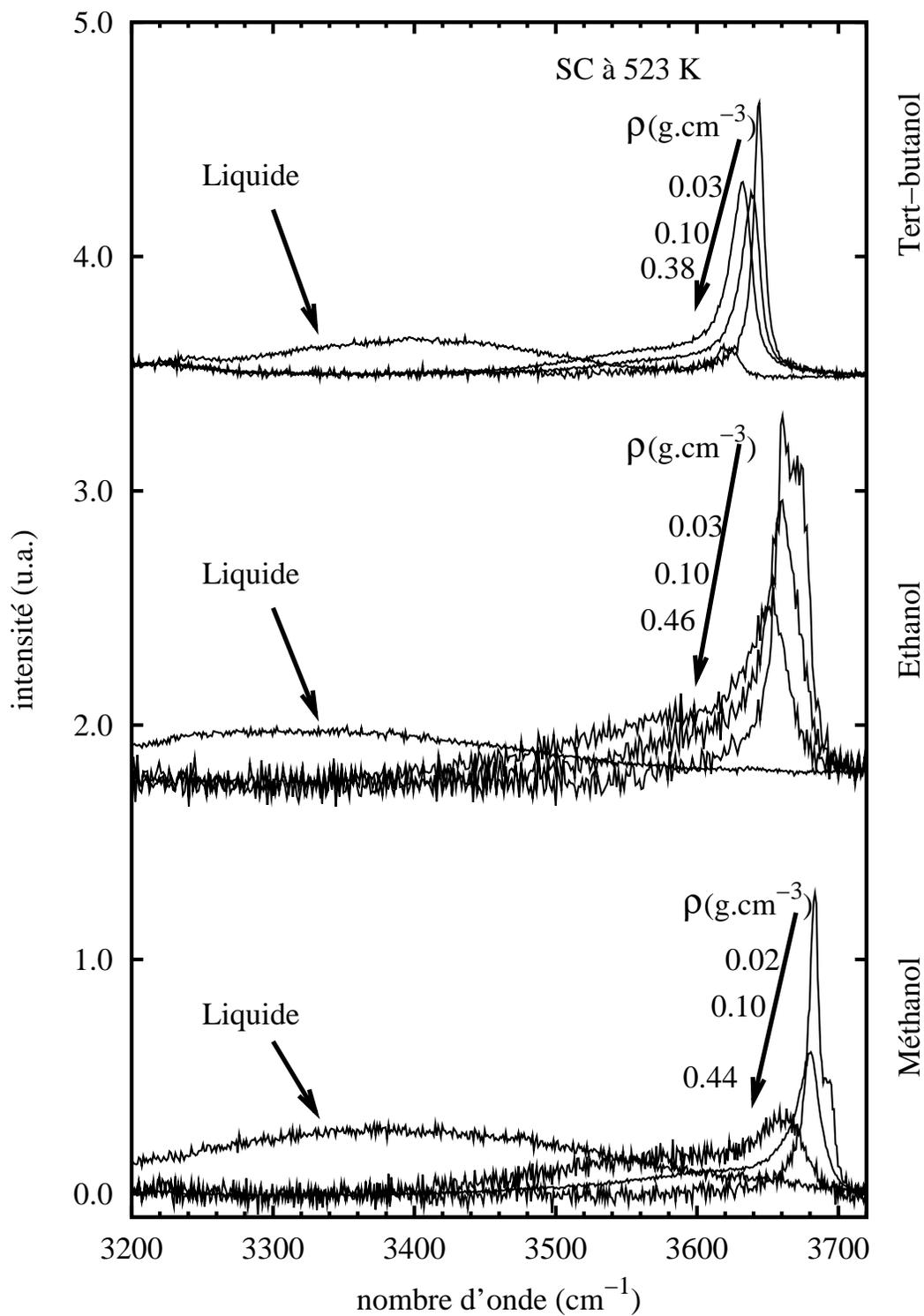


FIG. 1.7 – Spectres de diffusion Raman du mode ν_{OH} des alcools en condition supercritique. Les spectres ont été normalisés par rapport à l'aire des bandes ν_{CH} (cf. texte)

Lorsque la densité augmente, l'intensité de la bande associée aux molécules d'alcools « libres » décroît fortement au détriment d'une bande large centrée vers 3550 cm^{-1} dont l'intensité croît. Cet effet, est particulièrement marqué pour le méthanol et l'éthanol à haute densité ($\rho \sim 0.4 \text{ g.cm}^{-3}$). En revanche, pour le tert-butanol, la bande attribuée aux molécules d'alcools « libres », observée vers 3630 cm^{-1} reste toujours très intense. Cette observation suggère déjà que le pourcentage de molécules « libres » est vraisemblablement plus important pour le tert-butanol que pour le méthanol et l'éthanol à 523 K à une densité proche de 0.4 g.cm^{-3} .

La comparaison des spectres mesurés en condition supercritique avec ceux mesurés à l'état liquide montre qu'il existe une très forte redistribution de l'état d'agrégation des molécules d'alcools lors du passage du liquide à température ambiante au domaine supercritique. Clairement, l'absence de la bande large observée en condition supercritique montre que le « réseau de liaisons hydrogène » a été brisé et que le fluide supercritique se compose de petits oligomères. Par ailleurs, l'évolution relative de l'intensité des bandes indique une redistribution des monomères vers de petits oligomères lorsque la densité du fluide augmente.

1.3.3 Domaine du proche infrarouge

Les spectres du mode $2\nu_{OH}$ mesurés dans le domaine supercritique sont normalisés comme cela a été déjà discuté, et sont reportés sur la figure 1.8.

Les spectres du mode $2\nu_{OH}$ que nous avons mesurés en phase liquide sont comparables à ceux reportés par Boudéron et Sandorfy [71] et ne sont donc pas reportés ici pour des raisons de présentation. En effet, la bande $2\nu_{OH}$ est très large (environ 800 cm^{-1}) et son intensité après normalisation est vingt fois plus faible que celle mesurée en phase gazeuse ce qui ne permet pas de la représenter sur la figure.

Dans le domaine supercritique à très basse densité (0.02 g.cm^{-3}) les enveloppes de la structure fine (branche P et R) caractéristique des molécules isolées à l'état gazeux sont encore détectables. Lorsque la densité croît, cette structure disparaît (coalescence des enveloppes) et une bande unique non structurée, dont l'intensité décroît progressivement et dont le centre de bande se déplace graduellement vers les basses fréquences, est observée. Enfin, lorsque la densité atteint les valeurs de 0.4 g.cm^{-3} , une bande large peu intense,

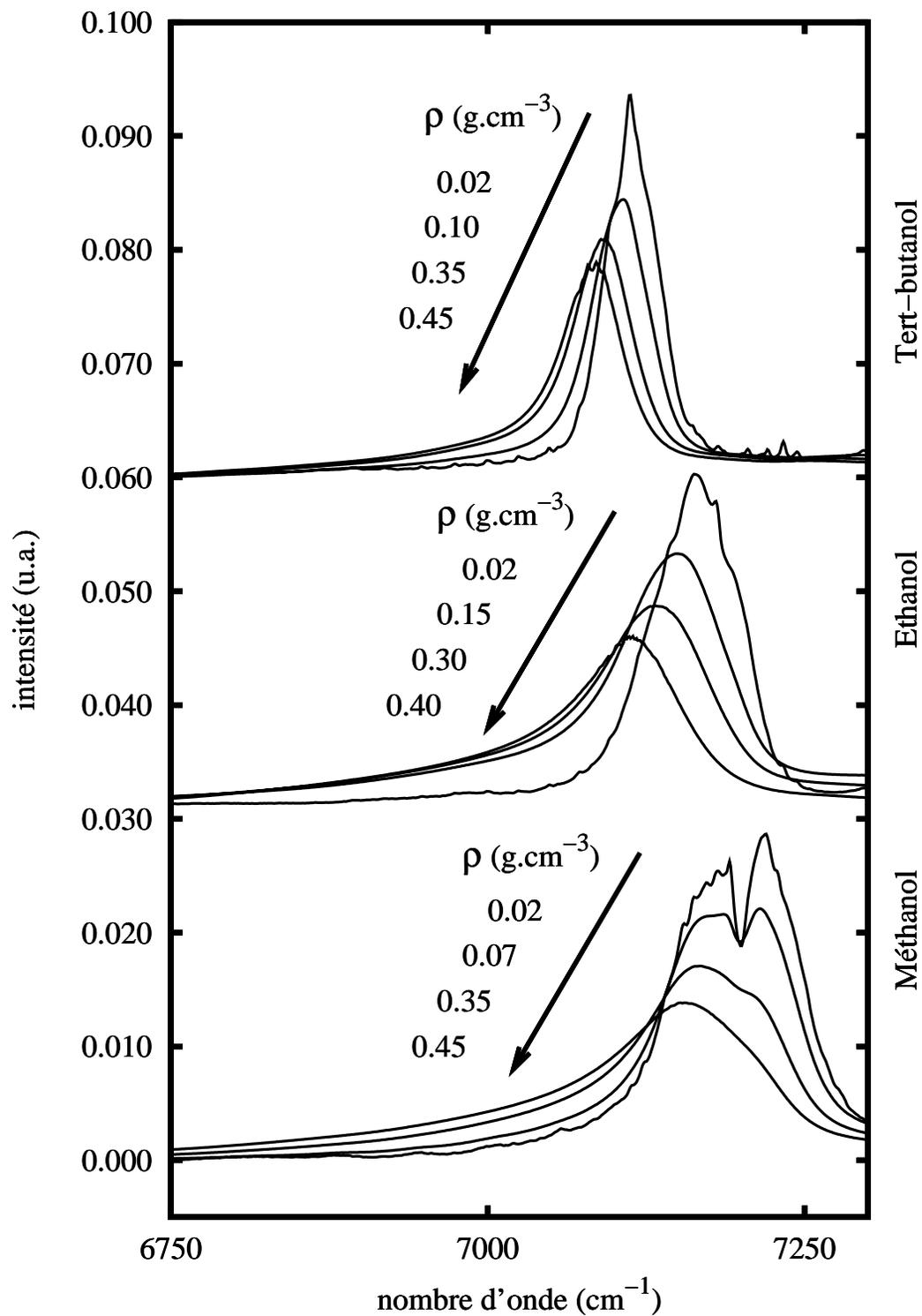


FIG. 1.8 – Spectres proche infrarouge du mode $2\nu_{OH}$ pour les alcools en condition supercritique. Les spectres ont été normalisés par rapport à l'aire de la bande $2\nu_{CH}$ (cf. texte)

centrée respectivement vers 7200 cm^{-1} pour le méthanol, 7100 cm^{-1} pour l'éthanol et 7000 cm^{-1} pour le tert-butanol est observée.

Ces résultats peuvent s'interpréter en rappelant que lorsque la densité augmente les molécules d'alcools qui sont majoritairement à l'état de monomères à très basse densité, vont former des agrégats dont la population est dominante à haute densité. Par ailleurs, nous pouvons conclure de l'observation de la diminution d'intensité avec l'augmentation de la densité que la valeur du coefficient d'extinction du mode $2\nu_{OH}$ des monomères (molécule « libre ») est supérieure à celui des molécules donneuses de liaisons hydrogène. Ceci a déjà été décrit en détail pour le cas de l'eau [72]. Il est important de souligner que cette conclusion est à l'opposé de nos observations en moyen infrarouge sur la transition fondamentale ν_{OH} . En effet, la valeur du coefficient d'extinction molaire de ce mode est plus grande pour une molécule d'alcool liée que sous forme de monomère. En effet, l'intensité intégrée de la bande ν_{OH} des molécules d'alcools participant à la formation d'un réseau de liaisons hydrogène (liquide à température ambiante) ou d'agrégats (en condition supercritique à haute densité) est supérieure à celle correspondant à la bande ν_{OH} du spectre aux molécules d'alcools monomères (en condition supercritique à très basse densité).

1.4 Analyse des profils par une méthode de décomposition simple

Les profils spectraux des transitions $n\nu_{OH}$ ($n=1,2,3$) ont été analysés sur la base d'une décomposition mettant en jeu une somme pondérée de 2 à 4 profils de types gaussien ou lorentzien. Dans cette première analyse, nous nous proposons d'obtenir une décomposition aussi simple que possible des profils afin de discuter des limites de cette approche généralement utilisée pour proposer par la suite une attribution des composantes spectrales en terme des différentes espèces associées. Soulignons que, cette méthode de décomposition est souvent utilisée en spectrométrie infrarouge et plus rarement en diffusion Raman.

Les résultats expérimentaux que nous avons présentés dans la première partie de ce chapitre, montrent bien que les contributions spectrales des espèces libres et associées sont très différentes en spectrométrie infrarouge et Raman. Nous montrerons ainsi que l'utilisation conjointe de ces deux techniques en mettant à profit leur complémentarité, qui se traduit par un contraste marqué des activités spectrales des différentes espèces (libres et associées), constitue une approche permettant de réduire l'arbitraire des méthodes d'analyses spectrales basées sur une pure décomposition mathématique des profils. Il apparaîtra aussi que pour mener une analyse cohérente de l'ensemble des spectres mesurés dans les mêmes conditions thermodynamiques, il faudra tenir compte dans ces analyses des activités des différents vibrateurs ν_{OH} .

1.4.1 Méthanol

En spectrométrie infrarouge, de bons ajustements sont obtenus en décomposant la bande ν_{OH} à l'aide de 3 gaussiennes.

Un exemple caractéristique de ces traitements est illustré sur la figure 1.9 dans le cas du méthanol à 5.0 MPa (0.063 g.cm^{-3}). Le profil gaussien observé à plus haute fréquence (3720 cm^{-1}) et qui correspond au profil le plus intense à basse densité est attribué aux molécules « libres » (monomère et accepteur). Les deux profils centrés à plus basses fréquences sont donc, *a priori*, attribués aux molécules donneuses de liaison hydrogène.

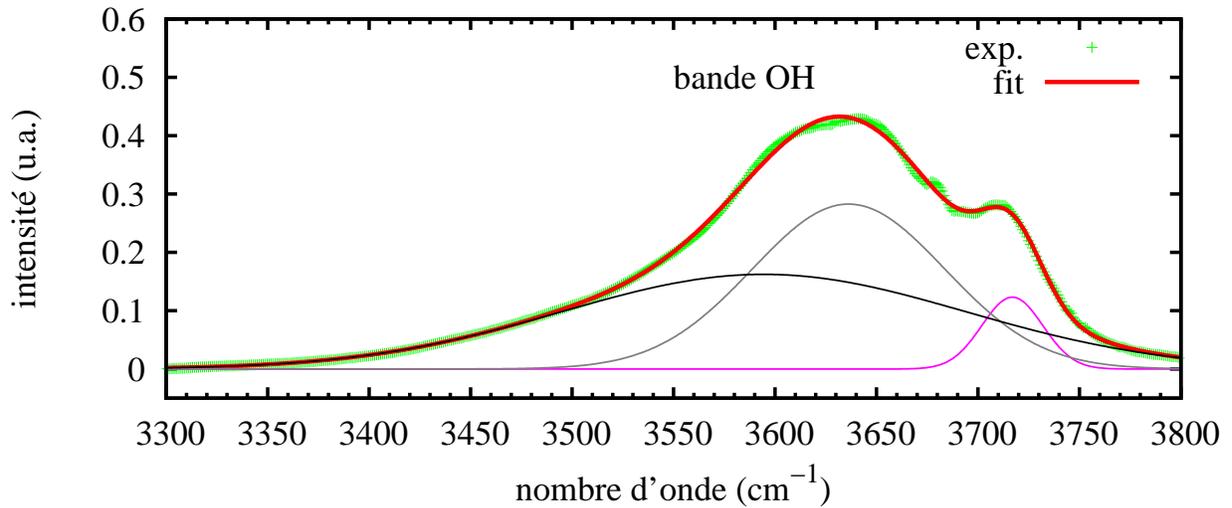


FIG. 1.9 – Ajustement de la bande ν_{OH} du spectre infrarouge moyen avec trois gaussiennes (5.0 MPa, 0.063 g.cm^{-3} , 523 K)

En diffusion Raman, de bons ajustements sont encore obtenus en utilisant 3 à 4 profils gaussiens selon la valeur de la densité. Contrairement à la spectroscopie infrarouge, la contribution spectrale des molécules libres à la bande ν_{OH} située à environ 3600 cm^{-1} est toujours intense et il est nécessaire d'utiliser deux profils gaussiens pour l'ajuster correctement. Ces deux profils sont très proches l'un de l'autre (3670 et 3680 cm^{-1}).

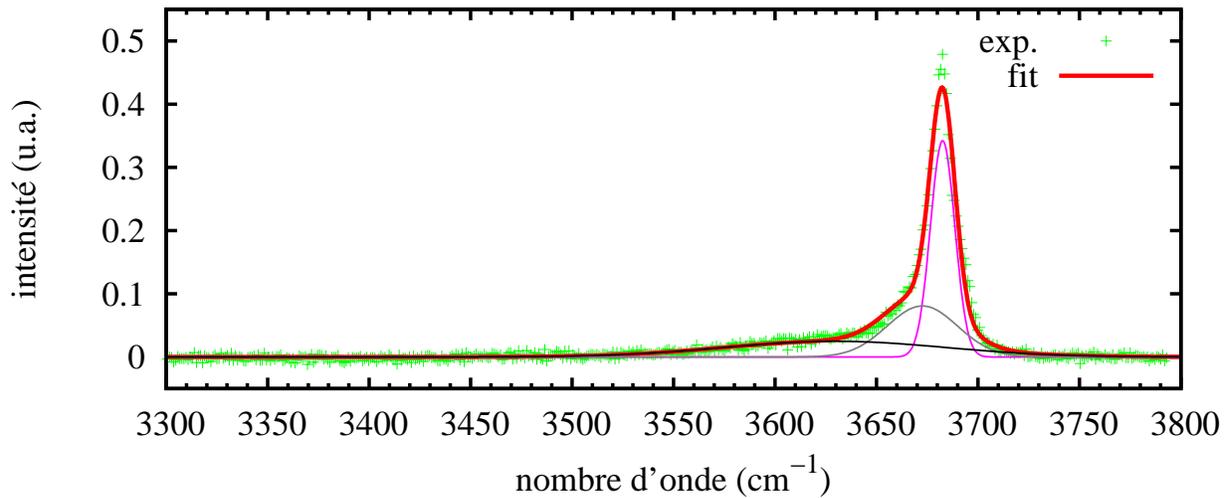


FIG. 1.10 – Ajustement de la bande ν_{OH} du spectre de diffusion Raman (5.0 MPa, 0.063 g.cm^{-3} , 523 K) avec trois gaussiennes

Deux autres profils gaussiens centrés respectivement à environ 3500 et 3600 cm^{-1} ont été utilisés pour rendre compte de la bande très large observée à basse fréquence et attribuable aux molécules d'alcools donneuses de liaisons hydrogène (figure 1.11). Lorsque la densité est inférieure à environ 0.075 g.cm^{-3} , le profil situé à 3500 cm^{-1} n'est pas nécessaire (figure 1.10) pour obtenir de bons ajustements.

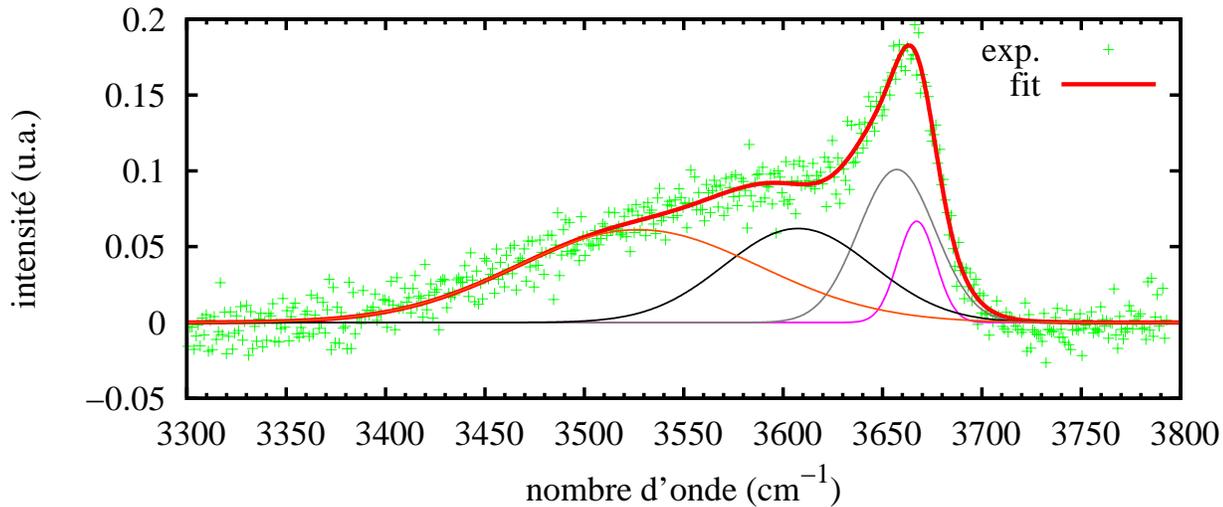
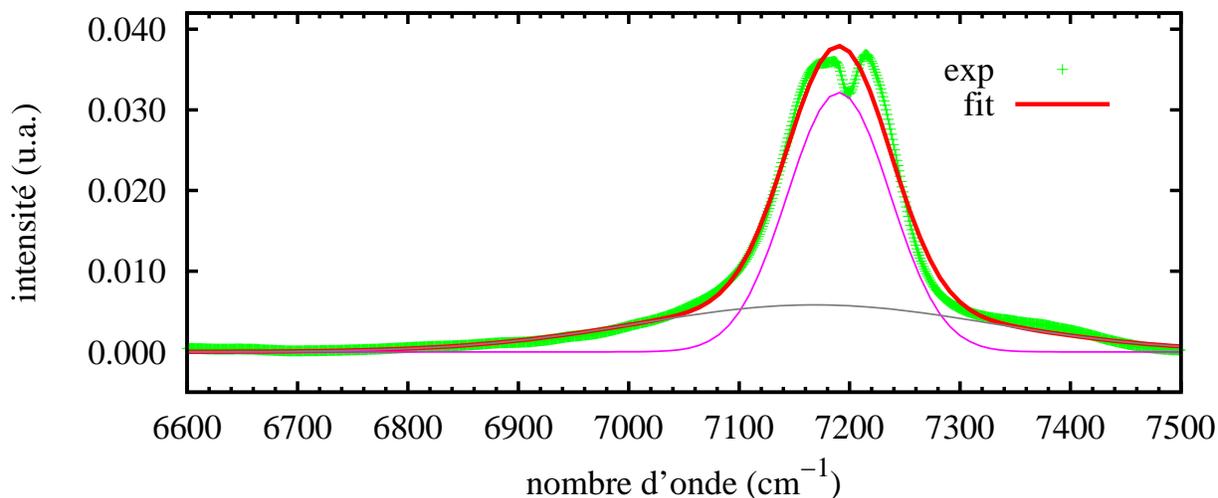
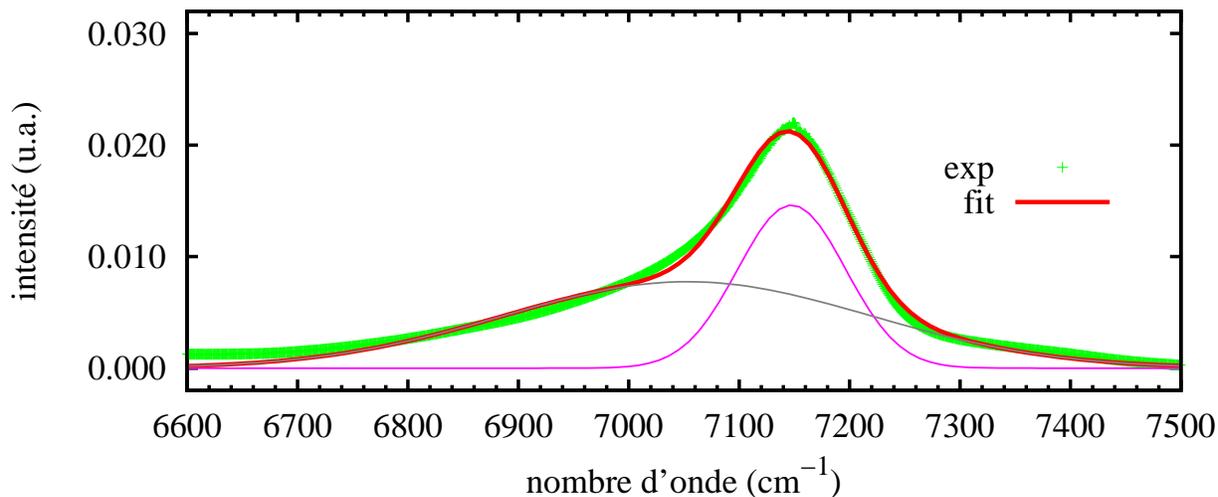


FIG. 1.11 – Ajustement de la bande ν_{OH} du spectre de diffusion Raman (11.0 MPa , 523 K) avec quatre gaussiennes

Cette analyse a été finalement menée sur les harmoniques $2\nu_{OH}$ et $3\nu_{OH}$ dans le domaine proche infrarouge. Ces spectres étant plus simple que ceux de la bande fondamentale seules deux gaussiennes ont été nécessaires. Un exemple de décomposition de spectre mesuré à basse densité est donné sur la figure 1.12.

Pour les basses densités la partie centrale qui a l'allure d'un doublet très intense à environ 7150 cm^{-1} , correspond aux molécules « libres ». Cette bande spectrale est alors ajustée par deux profils gaussiens comme nous en avons discuté dans l'annexe A page 121.

Lorsque la densité augmente la forme de doublet disparaît et l'ajustement par deux profils gaussiens est alors excellent (cf. figure 1.13). Dans ce cas, le profil le plus intense correspond aux molécules libres alors que celui à basse fréquence correspond aux molécules donneuses de liaisons hydrogène.

FIG. 1.12 – Spectre de la bande $2\nu_{OH}$ du méthanol (0.063 g.cm^{-3} , 5.0 MPa , 523 K).FIG. 1.13 – Spectre de la bande $2\nu_{OH}$ du méthanol (0.40 g.cm^{-3} , 11.0 MPa , 523 K)

1.4.2 Ethanol

Les analyses des bandes ν_{OH} d'absorption infrarouge et de diffusion Raman de l'éthanol sont très semblables à celles que nous avons réalisées sur le méthanol.

Les bandes ν_{OH} de l'éthanol à 5.0 MPa et 523 K en infrarouge et en Raman ainsi que leurs ajustements par trois fonctions de distributions gaussiennes sont présentés sur la figure 1.14.

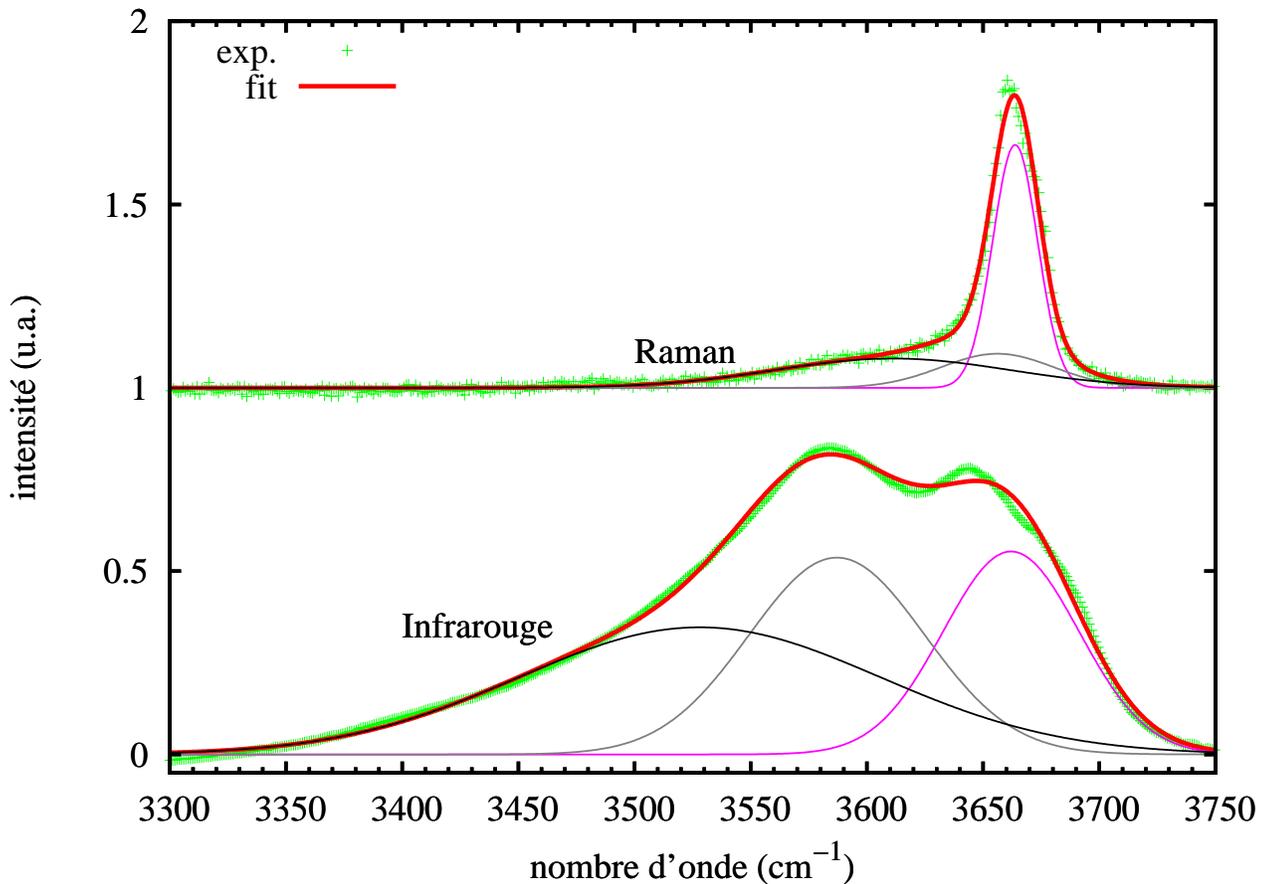


FIG. 1.14 – Ajustement de la bande ν_{OH} des spectres infrarouge et Raman de l'éthanol avec trois gaussiennes (0.10 g.cm^{-3} , 5.0 MPa , 523 K)

1.4.3 Tert-butanol

La description des bandes ν_{OH} du tert-butanol est très proche de celles que nous avons réalisées sur le méthanol et l'éthanol. En infrarouge, la bande haute fréquence (3630 cm^{-1}) est toujours visible quelque soit la densité du système contrairement aux deux premiers alcools. Cette différence de comportement ne change en rien les décompositions des bandes ν_{OH} .

Nous avons obtenu de bons ajustements de l'ensemble des profils expérimentaux mesurés le long de l'isotherme en utilisant une somme pondérée de trois profils gaussiens. Ceci est illustré avec les spectres infrarouge et Raman du tert-butanol à 5.0 MPa et 523 K qui sont reportés sur la figure 1.15.

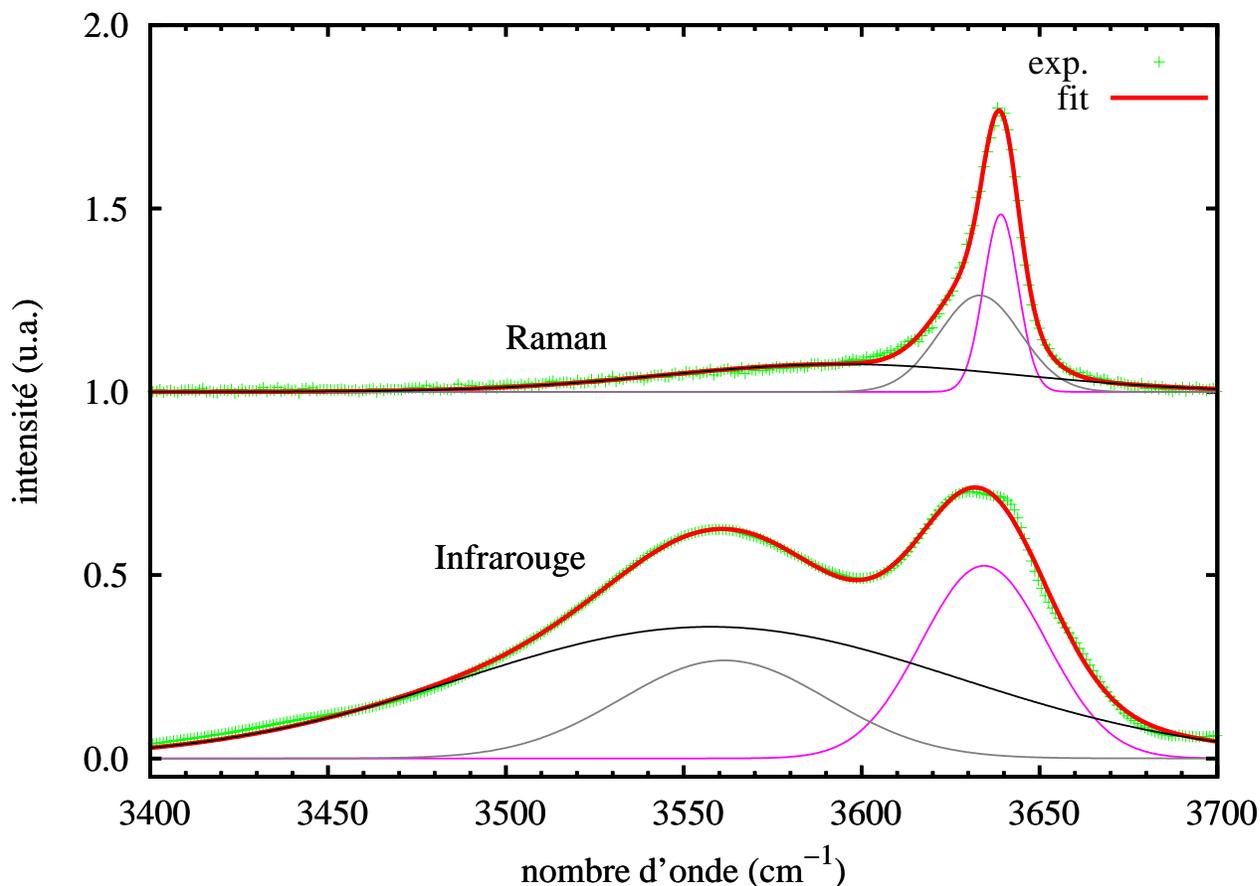


FIG. 1.15 – Ajustement de la bande ν_{OH} des spectres infrarouge et Raman du tert-butanol avec trois gaussiennes (0.22 g.cm^{-3} , 5.0 MPa , 523 K)

1.4.4 Résultats

L'ensemble des analyses que nous venons de présenter conduit à dégager quelques conclusions générales.

Les formes des profils des spectres d'absorption (moyen infrarouge et proche infrarouge) et de diffusion Raman des alcools en condition supercritique à 523 K peuvent être ajustés sur la base d'un modèle de décomposition spectrale mettant en œuvre une somme pondérée de trois à quatre profils gaussiens. Ces décompositions permettent d'interpréter qualitativement l'état d'agrégation des alcools supercritiques en termes de molécules libres (monomères et bouts de chaînes) et d'agrégats de natures différentes. Finalement il apparaît clairement que la spectrométrie infrarouge est plus sensible aux molécules donneuses de liaisons hydrogène (basse fréquence) alors que la diffusion Raman est plus sensible aux molécules « libres ». Toutefois, il faut préciser que les modèles purement mathématiques

utilisés ici ne sont pas suffisants pour obtenir de bons ajustements expérimentaux des spectres mesurés à très faibles densités.

A partir de ces analyses basées sur un modèle simple de décomposition des profils spectraux, il est possible d'obtenir des informations sur l'évolution du pourcentage de vibrateurs « libres » (faiblement perturbés par les liaisons hydrogène) en fonction de la densité le long de l'isotherme comme l'a montré l'équipe du Pr. Poliakov à partir de l'analyse du spectre infrarouge de la bande ν_{OH} de l'éthanol, du propan-2-ol et du butan-1-ol supercritiques [15].

Le protocole de cette analyse est le suivant. Les spectres des modes ν_{OH} mesurés en moyen infrarouge le long d'une isotherme en fonction de la pression sont normalisés individuellement par l'aire des spectres du mode ν_{CH} . Le profil de la bande ν_{OH} est ensuite décomposé en une somme pondérée de trois gaussiennes. Cette décomposition permet de séparer la contribution du spectre des molécules « libres » (correspondant à la gaussienne observée à plus haute fréquence) de celle correspondant aux molécules « liées » (deux gaussiennes centrées à plus basse fréquence). Il faut postuler, qu'à densité nulle il existe 100% d'OH libres et que l'activité infrarouge des molécules « libres » est indépendante de la densité et du fait que la molécule soit acceptrice ou non d'une liaison hydrogène ne doit en rien affecter le vibrateur ν_{OH} . Avec ces hypothèses, le taux d'OH libres à une densité donnée est obtenu en faisant le rapport de l'intensité de la bande ν_{OH} « libres » à la densité considérée par l'intensité du spectre mesuré à densité nulle.

Nous avons utilisé cette approche pour analyser nos mesures sur les trois alcools à partir des spectres d'absorption (moyen et proche) infrarouge et de diffusion Raman.

Les évolutions de pourcentage OH « libre » en fonction de la densité sont présentées respectivement pour le méthanol, l'éthanol et le tert-butanol en condition supercritique à 523 K sur les figures 1.16, 1.17 et 1.18.

Il apparaît clairement sur cet ensemble de figures que le pourcentage d'OH libres décroît lorsque la densité augmente et que cette tendance est vérifiée quelque soit la technique spectroscopique utilisée et le domaine spectral étudié (moyen et proche) infrarouge.

Toutefois, le cas du méthanol et de l'éthanol prête à discussion. Ainsi pour le méthanol, la spectrométrie moyen infrarouge montre qu'au-delà d'une densité de 0.3 g.cm^{-3} , il n'existe plus de molécules d'alcools à l'état « libre », en contradiction marquée avec les deux analyses effectuées dans le proche infrarouge qui, bien qu'en accord modéré, per-

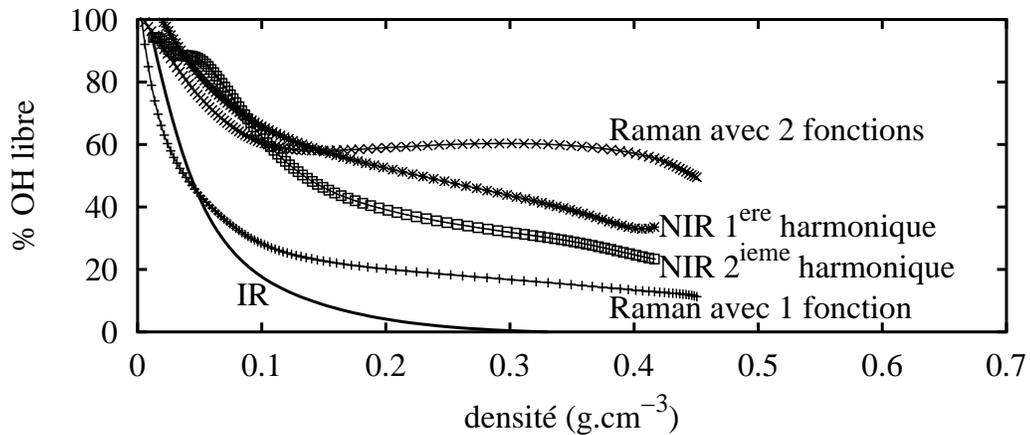


FIG. 1.16 – % OH libres obtenu à partir de la méthode d'analyse simple pour le méthanol

mettent de conclure que le pourcentage d'OH « libre » est encore sensiblement voisin de 30% à plus haute densité (0.45 g.cm⁻³).

Par ailleurs, ces résultats sont en désaccord avec ceux obtenus en diffusion Raman. Comme nous l'avons souligné précédemment, l'ajustement du domaine de haute fréquence attribué aux molécules « libres » demande d'utiliser deux gaussiennes que nous ne savons pas attribuer à ce niveau de nos analyses aux molécules d'alcools à l'état de monomère ou de bout de chaîne. Pour cette raison, nous avons reporté deux courbes : respectivement appelées 1 fonction ou 2 fonctions selon que l'on considère dans ce traitement uniquement l'aire de la gaussienne de plus haute fréquence (cf. figures 1.10 et 1.11 page 23) ou l'aire de la somme des deux gaussiennes de plus hautes fréquences (situé entre 3640 et 3680 cm⁻¹). La figure 1.16 montre clairement que les évolutions du pourcentage d'OH « libre » sont très différentes selon le traitement choisi. Toutefois, les résultats obtenus en utilisant l'ensemble des deux gaussiennes sont en accord très qualitatifs avec ceux obtenus en absorption proche infrarouge.

Ces conclusions sont encore vérifiées dans le cas de l'éthanol (figure 1.17).

Pour le tert-butanol, l'ensemble des résultats obtenus à partir de l'analyse des mesures en absorption infrarouge (moyen et proche) est en assez bon accord. En revanche, les analyses menées en absorption infrarouge et en diffusion Raman sont en désaccords quantitatifs, bien que ceux-ci soient moins marqués que dans le cas des deux autres alcools. Toutefois, il est clair que pour le tert-butanol l'ensemble des techniques spectroscopiques

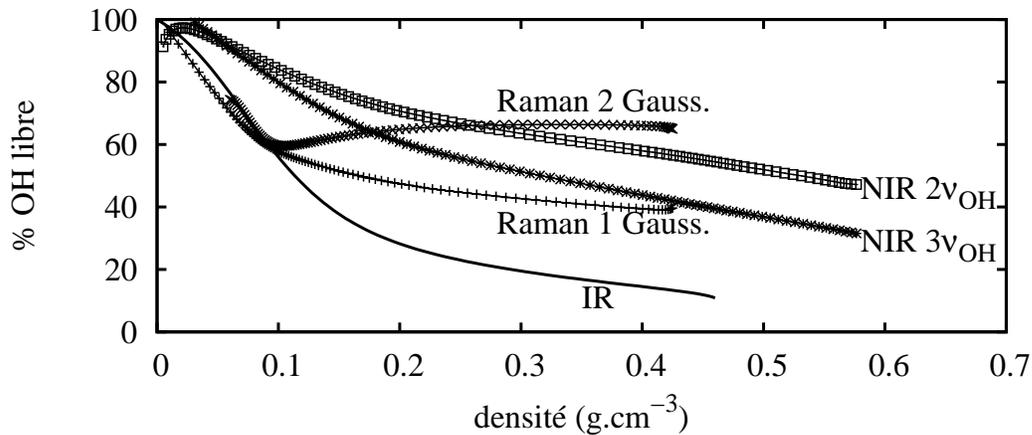


FIG. 1.17 – % OH libres obtenu à partir de la méthode d'analyse simple pour l'éthanol

permet de conclure au fait que, même à plus haute densité ($\rho \sim 0.45 \text{ g.cm}^{-3}$), le pourcentage de molécules « libres » n'est pas négligeable et peut atteindre au moins 60%.

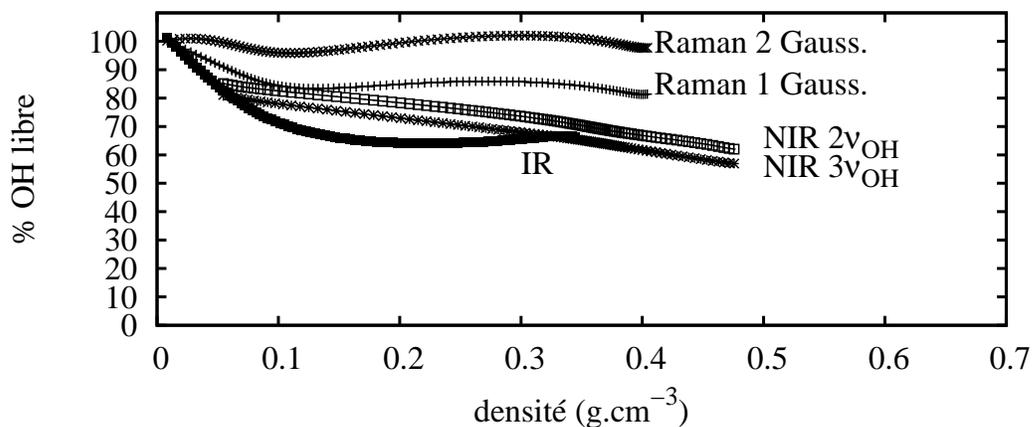


FIG. 1.18 – % OH libres obtenu à partir de la méthode d'analyse simple pour le tert-butanol

Ainsi il semblerait que le pourcentage de molécules libres augmente avec la taille de l'alcool (pour les trois alcools considérés ici à $\sim 0.4 \text{ g.cm}^{-3}$) mais cette conclusion reste encore spéculative à ce stade de nos analyses.

Nos analyses précédentes montrent qu'une méthode simple de décomposition des profils spectraux ne peut conduire qu'à des résultats qualitatifs concernant l'état d'agrégation des alcools dans le domaine supercritique. Ainsi, du point de vue quantitatif, la détermination du pourcentage de molécules d'alcools libres basée sur l'utilisation d'une seule technique

spectroscopique peut prêter à discussion. Il semble toutefois que cette approche puisse conduire à des résultats fiables lorsque les signatures spectrales des contributions des molécules d'alcools libres et associées sont clairement identifiables comme c'est le cas du tert-butanol. Il paraît dès lors indispensable pour mener une étude quantitative de confronter les mesures provenant de plusieurs méthodes spectroscopiques ce qui permet de mettre à profit leur complémentarité qui se traduit par une « sensibilité spectrale » différente selon la nature des espèces (molécules « libres », agrégats de tailles différentes) existant dans le fluide. De fait, cela revient à prendre en compte les activités spectrales des transitions infrarouge et Raman des vibrations de valence ν_{OH} des molécules qui ne sont pas prises en compte dans les approches simples précédentes. Cette approche plus générale fera l'objet du chapitre suivant.

2

Analyse quantitative des spectres infrarouge et Raman

Sommaire

2.1	Calcul théorique des activités spectrales	34
2.2	Décomposition des spectres	40
2.2.1	Méthanol	42
2.2.2	Ethanol	51
2.2.3	Tert-butanol	56
2.2.4	Discussion critique de la décomposition de la bande ν_{OH} . . .	60
2.3	Analyse des résultats	63
2.3.1	Evolution du pourcentage des groupements hydroxyles libres en fonction de la densité	63
2.3.2	Evolution des populations des agrégats en fonction de la densité	66
2.4	Conclusion	69

L'objet du présent chapitre est de présenter une méthodologie de traitement des profils spectraux permettant de mener une étude quantitative de l'état d'agrégation des molécules d'alcools en conditions supercritiques. Cette approche comprend deux étapes. Dans un premier temps, nous avons calculé à l'aide des méthodes de chimie quantique les fréquences de vibration des modes ν_{OH} et les activités des transitions infrarouge et Raman. Ceci pour des molécules d'alcools participant à la formation des différents oligomères susceptibles d'exister au sein du fluide supercritique. La deuxième étape a consisté à ajuster sur les profils spectraux expérimentaux, un profil calculé sur la base d'une somme pondérée des profils de type lorentzien ou gaussien. Les valeurs des coefficients de pondération associées au profil d'une transition ν_{OH} d'un agrégat particulier résulte du produit de l'activité de la transition calculée précédemment par la population de l'agrégat. Cette dernière est donc déduite par ajustement.

2.1 Calcul théorique des activités spectrales

Les deux études les plus pertinentes portant sur les ν_{OH} des agrégats d'alcools ont été réalisées par Zimmermann et coll. [51] sur le tert-butanol et par Hagemeister et coll. [34] sur le méthanol avec des calculs de chimie quantique par méthodes Hartree-Fock (HF), Møller-Plesset (MP) et de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour "density functional theory"). Dans les deux cas, les auteurs se sont intéressés à différents oligomères de petites tailles allant du monomère au pentamère. Seules les activités infrarouge des vibreurs ν_{OH} des différents alcools ont été reportées dans ces travaux. Il nous a donc fallu reprendre des calculs d'optimisations de géométrie des différents agrégats et des fréquences des transitions ν_{OH} associées pour calculer les activités de ces modes de vibration en spectrométrie Raman. A partir des résultats de la littérature, il est toutefois possible de sélectionner un modèle, et nous avons décidé d'utiliser un modèle peu coûteux en temps de calcul pour que l'analyse sur les trois alcools soit entreprise dans le cadre d'un traitement commun. Nous avons choisi d'utiliser la méthode HF avec une base 6-31G*. L'ensemble des calculs de chimie quantique a été réalisé à l'aide du logiciel Gaussian [73]. L'énergie de chaque agrégat a été optimisée pour en déduire la géométrie et procéder ensuite à un calcul de fréquence des modes de vibration des molécules d'alcools impliquées dans la formation des différents agrégats et des activités correspondantes infrarouge (coefficient d'absorption

molaire en km/mol) et Raman (en $\text{Å}^4/\text{amu}$). Quelques exemples de géométries d'agrégats optimisés de tert-butanol sont regroupés sur la figure 2.1.

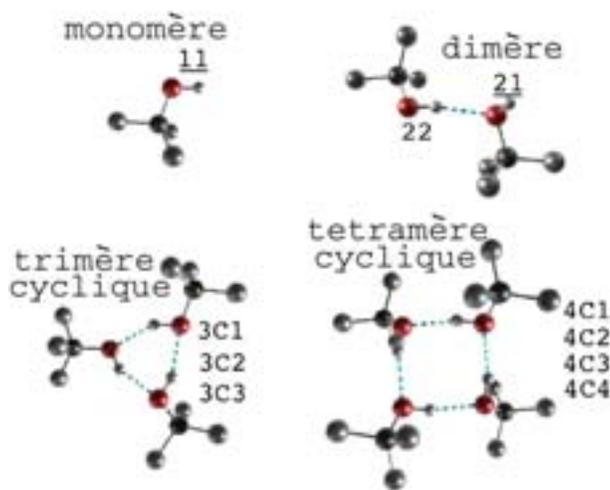


FIG. 2.1 – Géométries optimisées de quatre agrégats.

Nous avons choisi de limiter nos calculs aux agrégats comprenant au plus quatre molécules et nous ne nous sommes intéressés qu'aux agrégats linéaires et cycliques (cf. figure 2.1). Nous faisons l'hypothèse que les populations des autres agrégats sont négligeables dans les fluides supercritiques et nous n'avons donc considéré que le monomère et les agrégats de type dimère, trimère et tétramère (linéaire et cyclique). Dans chacun de ces agrégats les molécules sont liées une fois (bout de chaîne du dimère, du trimère et du tétramère linéaire) ou de type chaînon (une fois donneuse et une fois acceptrice de liaisons hydrogène : molécule centrale d'agrégats linéaires ou d'agrégats cycliques).

Les vibreurs ν_{OH} des agrégats considérés dans cette décomposition sont étiquetés comme sur la figure 2.1. Le vibreur ν_{OH} du monomère est ainsi nommé 11, le vibreur ν_{OH} de la molécule accepteuse de la liaison hydrogène du dimère est étiqueté 21 alors que celui de la molécule donneuse est appelé 22. De même pour le trimère linéaire, les trois vibreurs seront étiquetés 3L1 (accepteur), 3L2 et 3L3 alors que pour un tétramère cyclique les quatre vibreurs ν_{OH} des quatre molécules sont nommés 4C1, 4C2, 4C3 et 4C4. Les résultats principaux des calculs de chimie théorique réalisés sur les agrégats d'alcools sont regroupés dans les tableaux 2.1, 2.2 et 2.3.

MÉTHANOL		mode label	fréquence (cm^{-1})		infrarouge (km/mol)		Raman (A^4/amu)		ρ_{depol}
$(CH_3 OH)$		11	4117	(0)	40.8	(1.0)	70.5	(1.0)	0.31
$(CH_3 OH)_2$	accepteur	21	4115	(-2)	55.7	(1.3)	63.2	(0.9)	0.33
	donneur	22	4053	(-64)	359.1	(8.8)	110.6	(1.6)	0.30
$(CH_3 OH)_3$	linéaire	3L1	4122	(+5)	57.2	(1.4)	75.2	(1.1)	0.30
		3L2	4020	(-97)	464.3	(11.4)	70.9	(1.0)	0.73
		3L3	3992	(-125)	378.7	(9.3)	111.4	(1.6)	0.12
$(CH_3 OH)_3$	cyclique	3C1	4010	(-107)	523.6	(12.8)	44.6	(0.6)	0.74
		3C2	4006	(-111)	556.5	(13.6)	49.5	(0.7)	0.74
		3C3	3970	(-147)	7.05	(0.2)	160.4	(2.3)	0.11
$(CH_3 OH)_4$	linéaire	4L1	4116	(-1)	62.2	(1.5)	59.4	(0.8)	0.31
		4L2	4025	(-92)	269.1	(6.6)	79.4	(1.1)	0.33
		4L3	4020	(-97)	326.3	(8.0)	78.5	(1.1)	0.75
		4L4	3983	(-134)	896.8	(22.0)	182.4	(2.6)	0.16
$(CH_3 OH)_4$	cyclique	4C1	3959	(-158)	176.3	(4.3)	125.1	(1.8)	0.75
		4C2	3935	(-182)	1110.1	(27.2)	25.3	(0.4)	0.75
		4C3	3935	(-182)	1111.4	(27.2)	25.1	(0.4)	0.75
		4C4	3885	(-232)	0.07	(0.0)	223.5	(3.2)	0.07

TAB. 2.1 – Résultats des calculs de chimie quantique sur les modes de vibration ν_{OH} des agrégats de méthanol : fréquences, coefficient d'absorption molaire infrarouge, activité Raman et facteur de dépolarisation (ρ_{depol}). Les valeurs entre parenthèses dans la deuxième colonne se rapportent au déplacement en fréquence du mode ν_{OH} dans un agrégat par rapport à celle du monomère. Les activités des transitions infrarouge et Raman du mode ν_{OH} normalisées à celle du monomère sont respectivement reportées entre parenthèses dans les colonnes 3 et 4.

ÉTHANOL		mode	fréquence		infrarouge		Raman		ρ_{depol}
		label	(cm^{-1})		(km/mol)		(A^4/amu)		
$(C_2H_5 OH)$		11	4113	(0)	41.2	(1.0)	95.0	(1.0)	0.31
$(C_2H_5 OH)_2$	accepteur	21	4051	(-62)	360.8	(8.8)	131.9	(1.4)	0.29
	donneur	22	4111	(-2)	55.4	(1.3)	83.4	(0.9)	0.33
$(C_2H_5 OH)_3$	linéaire	3L1	4122	(+9)	57.2	(1.4)	75.3	(0.8)	0.30
		3L2	4021	(-92)	464.3	(11.3)	70.9	(0.8)	0.73
		3L3	3970	(-143)	378.7	(9.2)	111.4	(1.2)	0.12
$(C_2H_5 OH)_3$	cyclique	3C1	4010	(-103)	523.6	(12.7)	44.3	(0.5)	0.74
		3C2	4006	(-107)	558.4	(13.6)	49.5	(0.5)	0.74
		3C3	3972	(-141)	7.0	(0.1)	160.4	(1.7)	0.11
$(C_2H_5 OH)_4$	linéaire	4L1	4104	(-9)	45.1	(1.1)	59.3	(0.6)	0.30
		4L2	4000	(-113)	101.0	(2.45)	86.6	(0.9)	0.70
		4L3	3989	(-124)	830.4	(20.2)	30.7	(0.3)	0.72
		4L4	3968	(-145)	437.8	(10.6)	176.0	(1.9)	0.11

TAB. 2.2 – Résultats des calculs de chimie quantique sur les modes de vibration ν_{OH} des agrégats de l'éthanol : fréquences, coefficient d'absorption molaire infrarouge, activité Raman et facteur de dépolarisation (ρ_{depol}). Les valeurs entre parenthèses dans la deuxième colonne se rapportent au déplacement en fréquence du mode ν_{OH} dans un agrégat par rapport à celle du monomère. Les activités des transitions infrarouge et Raman du mode ν_{OH} normalisées à celle du monomère sont respectivement reportées entre parenthèses dans les colonnes 3 et 4.

TERT-BUTANOL		mode label	fréquence (cm^{-1})	infrarouge (km/mol)	Raman (A^4/amu)	ρ_{depol}
(<i>tbu OH</i>)		11	4095 (0)	26.1 (1.0)	71.4 (1.0)	0.30
(<i>tbu OH</i>) ₂	accepteur	21	4091 (-4)	34.8 (1.3)	54.5 (0.7)	0.32
	donneur	22	4032 (-63)	328.3 (12.6)	130.7 (1.8)	0.30
(<i>tbu OH</i>) ₃	cyclique	3C1	4007 (-88)	465.0 (17.8)	55.5 (0.7)	0.69
		3C2	4001 (-94)	497.0 (19.0)	67.9 (0.9)	0.69
		3C3	3972 (-123)	36.7 (1.4)	193.8 (2.7)	0.12
(<i>tbu OH</i>) ₃	linéaire	3L1	4091 (-4)	35.5 (1.4)	48.6 (0.7)	0.30
		3L2	4015 (-80)	433.7 (16.6)	103.7 (1.5)	0.53
		3L3	3984 (-111)	374.2 (14.3)	135.4 (1.9)	0.16
(<i>tbu OH</i>) ₄	cyclique	4C1	3965 (-130)	282.7 (10.8)	122.3 (1.7)	0.75
		4C2	3947 (-148)	836.5 (32.0)	44.9 (0.6)	0.75
		4C3	3947 (-148)	838.9 (32.1)	44.9 (0.6)	0.75
		4C4	3912 (-183)	0.0 (0.0)	234.8 (3.3)	0.04

TAB. 2.3 – Résultats des calculs de chimie quantique sur les modes de vibration ν_{OH} des agrégats du tert-butanol : fréquences, coefficient d'absorption molaire infrarouge, activité Raman et facteur de dépolarisation (ρ_{depol}). Les valeurs entre parenthèses dans la deuxième colonne se rapportent au déplacement en fréquence du mode ν_{OH} dans un agrégat par rapport à celle du monomère. Les activités des transitions infrarouge et Raman du mode ν_{OH} normalisées à celle du monomère sont respectivement reportées entre parenthèses dans les colonnes 3 et 4.

Il est généralement admis que les fréquences de vibration calculées par des méthodes *ab initio* doivent être multipliées par un facteur de pondération dont la valeur est de 0.89 pour HF/6-31G* [74], pour être en accord numérique avec les fréquences expérimentales. En effet, les fréquences des monomères que nous avons calculées sont respectivement de 4117, 4113 et 4097 cm^{-1} pour le méthanol, l'éthanol et le tert-butanol, alors que les fréquences expérimentales sont proches de 3700 cm^{-1} aux basses densités comme cela a été exposé dans le chapitre précédent. Nous retrouvons bien ainsi le facteur d'ajustement d'environ 0.9. Toutefois, dans notre étude nous n'utiliserons pas ce facteur car nous ne nous intéresserons qu'aux fréquences relatives des centres de bandes des profils associés aux différents modes de vibration ν_{OH} des agrégats et du monomère.

Les tableaux 2.1, 2.2 et 2.3 montrent que les fréquences des vibrations ν_{OH} des molécules « libres » (notées 11, 2L1, 3L1, 4L1 dans les tableaux) présentent un déplacement en fréquence inférieur à 10 cm^{-1} par rapport à la fréquence de vibration ν_{OH} du monomère (notées 11). En outre, les activités infrarouge et Raman des transitions correspondantes sont relativement proches de celle du monomère.

En revanche, les fréquences de vibration ν_{OH} des molécules donneuses de liaisons hydrogène sont fortement déplacées vers les basses fréquences et cela d'autant plus qu'elles correspondent à des vibreurs impliqués dans de gros agrégats. Par ailleurs, on remarque qu'il existe une forte augmentation de l'activité des transitions infrarouge des molécules donneuses lorsque la taille des agrégats augmente (*cf.* tableaux). Alors que l'intensité des modes de vibration ν_{OH} en Raman est beaucoup plus homogène. Une bonne illustration est fournie par le cas du tétramère cyclique du méthanol pour lequel l'intensité relative cumulé (des quatre vibreurs) est de 58.7 en infrarouge alors qu'elle est d'un ordre de grandeur plus faible en Raman. Cette différence de comportement entre infrarouge et Raman est également visible sur les spectres expérimentaux, où la bande infrarouge est exaltée lorsque le nombre de liaisons hydrogène s'accroît fortement (liquide à l'ambiante par exemple). Ces observations permettent d'expliquer les différences marquées observées sur les spectres infrarouge et Raman mesurés à hautes densités.

Enfin, on peut estimer que l'incertitude sur les positions relatives des différents agrégats est d'environ $\pm 25 \text{ cm}^{-1}$ et celle sur les intensités relatives de $\pm 20 \%$ environ.

2.2 Décomposition des spectres

Il n'est pas réaliste d'ajuster directement les profils spectraux expérimentaux par un profil calculé basé sur un modèle de fluide où coexistent six agrégats étant donné le grand nombre de paramètres mis en jeu.

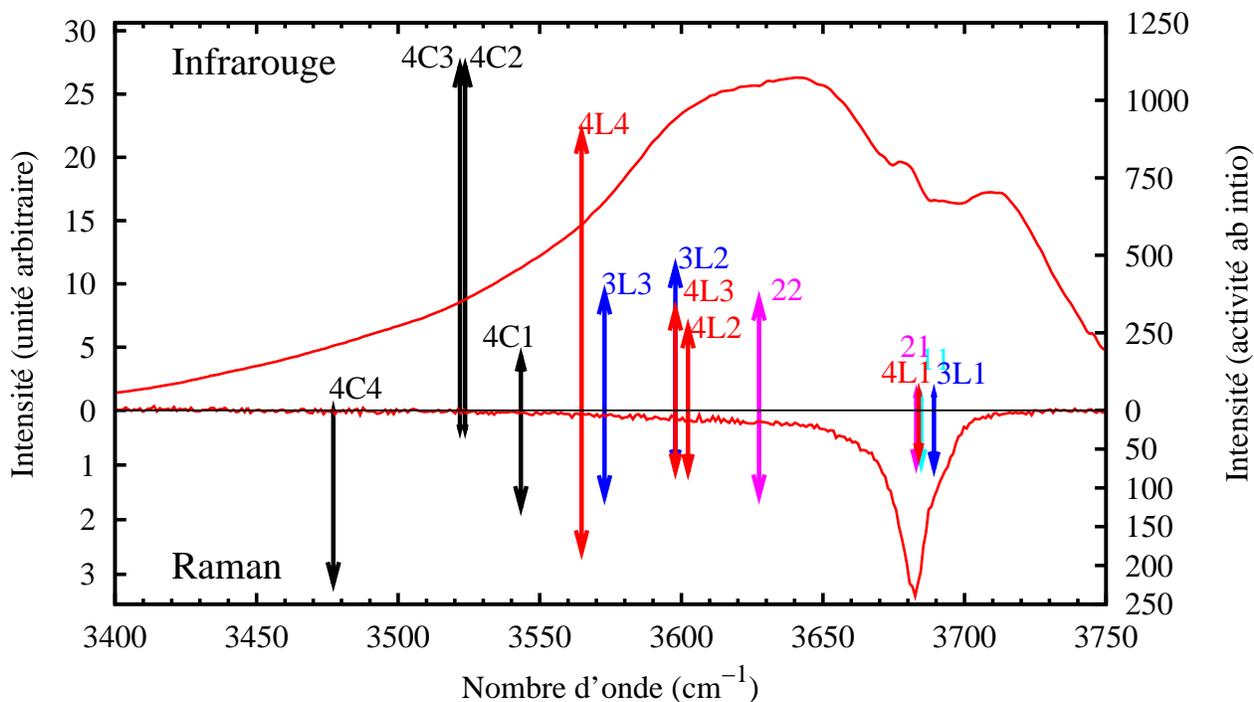


FIG. 2.2 – Comparaison des fréquences et des activités des modes de vibration ν_{OH} des agrégats calculés par *ab initio* pour le méthanol (5.0 MPa, 0.048 g.cm⁻³ et 523 K). Les fréquences calculées ont été multipliées par un facteur de 0.895 (cf. texte).

Les fréquences et les activités infrarouge et Raman des modes de vibration ν_{OH} des molécules d'alcools engagées dans les différents agrégats calculés sont comparées sur la figure 2.2.

Cette figure permet de juger de la contribution spectrale des différents vibrateurs OH dans le domaine couvert par les spectres infrarouge et Raman. Il apparaît ainsi que les fréquences ν_{OH} des molécules d'alcools « libres », situées vers 3680 cm⁻¹, sont très proches les unes des autres et que les activités spectrales associées sont elles aussi des valeurs très voisines tant en spectrométrie infrarouge qu'en Raman.

La figure montre bien que la fréquence d'une transition ν_{OH} est fortement abaissée par la formation de la liaison hydrogène et ceci d'autant plus que la molécule d'alcool participe à un agrégat de grande taille.

On remarque encore que cet abaissement en fréquence dépend de la configuration de l'agrégat et qu'il est plus important pour un agrégat cyclique que pour un linéaire.

Une différence marquée entre infrarouge et Raman est observée cette fois sur les activités des transitions ν_{OH} . En spectrométrie infrarouge, il apparaît clairement que l'activité du mode ν_{OH} est d'autant plus forte que la molécule est engagée dans un agrégat de grande taille alors qu'en diffusion Raman, les valeurs des activités sont relativement peu dépendantes de la taille de l'agrégat. Ce résultat met en évidence la complémentarité des deux techniques spectroscopique et permet de confirmer l'observation qualitative dont nous avons discuté dans le premier chapitre concernant le fait que l'état d'agrégation des molécules d'alcools était reflété très différemment dans les profils de diffusion Raman et d'absorption infrarouge. Sur la base de ces résultats, et pour simplifier le traitement des profils spectraux nous avons regroupé au sein d'une même classe (c'est à dire que nous avons associé un profil spectral unique) les transitions ν_{OH} dont les fréquences et les activités sont voisines. Ainsi les modes (21, 3L1 et 4L1) et les modes (4C2,4C3) ont été regroupés chacun en une classe. La fonction $S(\bar{\nu})$ qui devra s'ajuster sur l'ensemble des spectres expérimentaux peut donc s'écrire :

$$S(\bar{\nu}) = \sum_{classe=1}^n p_i a_{ij} F_{classe\ i}(\bar{\nu}) \quad (2.1)$$

où l'on somme sur l'ensemble des classes (n) que l'on a choisi préalablement, avec p_i la population d'agrégats de taille i , a_{ij} l'activité (infrarouge ou Raman) du vibreur de label ij (*cf.* tableau résultats ab initio) appartenant à un agrégat de taille i et $F_{classe\ i}$ la fonction (gaussienne ou lorentzienne) décrivant la distribution de la classe dans le fluide. Les équations des fonctions de distributions gaussienne ou lorentzienne étant définies respectivement comme ceci :

$$G_{classe\ i}(\bar{\nu}) = \frac{1}{\sigma_i \sqrt{\pi/2}} \exp \left\{ -2 \left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_i}{\sigma_i} \right)^2 \right\} \quad (2.2)$$

$$L_{classe\ i}(\bar{\nu}) = \frac{\sigma_i / 2\pi}{(\bar{\nu} - \bar{\nu}_i)^2 + (\sigma_i/2)^2} \quad (2.3)$$

où σ_i est la largeur à demi-hauteur et $\bar{\nu}_i$ est le centre de la fonction de la classe i .

L'objectif est alors de décomposer une série de bande ν_{OH} avec la fonction $S(\bar{\nu})$. Dans cette fonction les intensités a_{ij} sont connues par les calculs ab initio. Les positions relatives des vibrateurs ne sont connues qu'avec une grande incertitude, elles ne serviront alors que

de point de départ de l'ajustement de la fonction $S(\bar{\nu})$ sur les bandes ν_{OH} expérimentales. Les populations p_i ainsi que les largeurs σ_i sont optimisées pour ajuster la fonction $S(\bar{\nu})$ sur le spectre expérimental.

Il n'est pas possible d'ajuster à la fois l'ensemble des paramètres (σ_i , ν_i et p_i) lorsqu'il existe de nombreuses espèces i . Il a donc été choisi de commencer par les analyses des bandes à basses densités où le nombre d'espèces reste limité. Avec les premiers ajustements, il est possible de connaître les positions et les largeurs des gaussiennes correspondant aux vibrateurs ν_{OH} des monomères (11) et des dimères (21, 22). Les autres espèces apparaissent ensuite dans la fonction $S(\bar{\nu})$ lorsque la densité augmente. Lorsque l'ensemble des spectres d'une isotherme est analysé, il est possible d'optimiser les positions et les largeurs de tous les vibrateurs ν_{OH} à toutes les densités en modifiant les paramètres de l'un ou de plusieurs ajustements afin d'obtenir une analyse cohérente sur l'ensemble des spectres. Ainsi les largeurs de bandes ne peuvent évoluer que très légèrement d'une densité à une autre, de même les positions des bandes doivent rester approximativement constantes. Il existe généralement une légère baisse en fréquence de chacune des espèces lorsque la densité augmente. Enfin, il est important de préciser que dans cette étape, il ne faut pas s'intéresser aux populations des agrégats pour ne pas influencer sur les résultats.

2.2.1 Méthanol

Pour le méthanol et l'éthanol en infrarouge, les spectres du gaz sont composés principalement des deux branches de rotation-vibration. La forme du monomère n'est donc pas une simple fonction gaussienne ou lorentzienne mais est définie comme une bande double centrée en $\bar{\nu}_i$ et où les deux composantes ont une même intensité et une même largeur à demi-hauteur (observable sur la figure 2.3 page 44 : spectre à 1.0 MPa).

$$G_{classe\ 1}(\bar{\nu}) = \frac{1}{2\sigma_i\sqrt{\pi/2}} \exp\left\{-2\left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_i - \delta/2}{\sigma_i}\right)^2\right\} + \frac{1}{2\sigma_i\sqrt{\pi/2}} \exp\left\{-2\left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_i + \delta/2}{\sigma_i}\right)^2\right\} \quad (2.4)$$

Pour les décomposition des bandes ν_{OH} en infrarouge toutes les autres distributions d'espèces sont modélisées par une fonction unique (lorentzienne ou gaussienne) de trois paramètres. Pour le Raman, nous utilisons également un modèle composé de deux gaussiennes pour représenter le spectre du monomère du méthanol et de l'éthanol à très basse

pression.

Pour le méthanol nous avons choisi d'utiliser un modèle d'agrégation du fluide comportant monomère, dimère, trimère linéaire et tétramère cyclique uniquement. Il existe alors dix types de vibreurs regroupés en huit classes dénotées respectivement (11), (21,3L1), (22), (2L3), (3L3), (1C4), (2C4,3C4) et (4C4). La fonction d'ajustement $S(\bar{\nu})$ s'écrit alors :

$$\begin{aligned}
 S(\bar{\nu}) &= p_1 a_{11} G_{class\ 1}(\bar{\nu}) + (p_2 a_{21} + p_3 a_{3L1}) G_{class\ 2}(\bar{\nu}) + p_2 a_{22} G_{class\ 3}(\bar{\nu}) \\
 &+ p_3 a_{3L2} G_{class\ 4}(\bar{\nu}) + p_3 a_{3L3} G_{class\ 5}(\bar{\nu}) + p_4 a_{4C1} G_{class\ 6}(\bar{\nu}) \\
 &+ (p_4 a_{4C2} + p_4 a_{4C2}) G_{class\ 7}(\bar{\nu}) + p_4 a_{4C4} G_{class\ 8}(\bar{\nu})
 \end{aligned} \tag{2.5}$$

où p_i est la population de l'agrégat de taille i , a_{ij} est l'intensité infrarouge du mode ν_{OH} étiqueté ij et G_k la fonction représentant le profil.

En spectrométrie Raman, l'intensité de la transition ν_{OH} correspondant à la classe (4C4) est nulle et nous n'utiliserons que sept classes pour traiter les spectres du méthanol supercritique.

$$\begin{aligned}
 S(\bar{\nu}) &= p_1 a_{11} L_{class\ 1}(\bar{\nu}) + (p_2 a_{21} + p_3 a_{3L1}) L_{class\ 2}(\bar{\nu}) + p_2 a_{22} G_{class\ 3}(\bar{\nu}) \\
 &+ p_3 a_{3L2} G_{class\ 4}(\bar{\nu}) + p_3 a_{3L3} G_{class\ 5}(\bar{\nu}) + p_4 a_{4C1} G_{class\ 6}(\bar{\nu}) \\
 &+ (p_4 a_{4C2} + p_4 a_{4C2}) G_{class\ 7}(\bar{\nu})
 \end{aligned} \tag{2.6}$$

Modélisation des spectres infrarouge du méthanol supercritique

Nous avons reporté sur la figure 2.3, les résultats des ajustements des spectres expérimentaux du méthanol supercritique (523K) obtenus à partir des profils calculés en utilisant le modèle d'agrégation du fluide décrit précédemment dans un domaine de densité allant de 0.0075 à 0.048 g.cm⁻³. Nous avons fait aussi apparaître sur cette figure, les différentes composantes spectrales associées aux modes ν_{OH} des diverses classes de molécules agrégées.

A très basse densité, les molécules d'alcools sont à l'état de monomères comme l'atteste le profil spectral composé principalement des enveloppes des branches P, Q, R caractéristiques des molécules isolées à l'état gazeux. Ce profil a été traité en terme d'une somme pondérée de 2 profils gaussiens, ayant même intensité et même largeur à demi-hauteur comme cela est expliqué en annexe A page 121. Ce traitement pragmatique du spectre du gaz est suffisant pour notre propos.

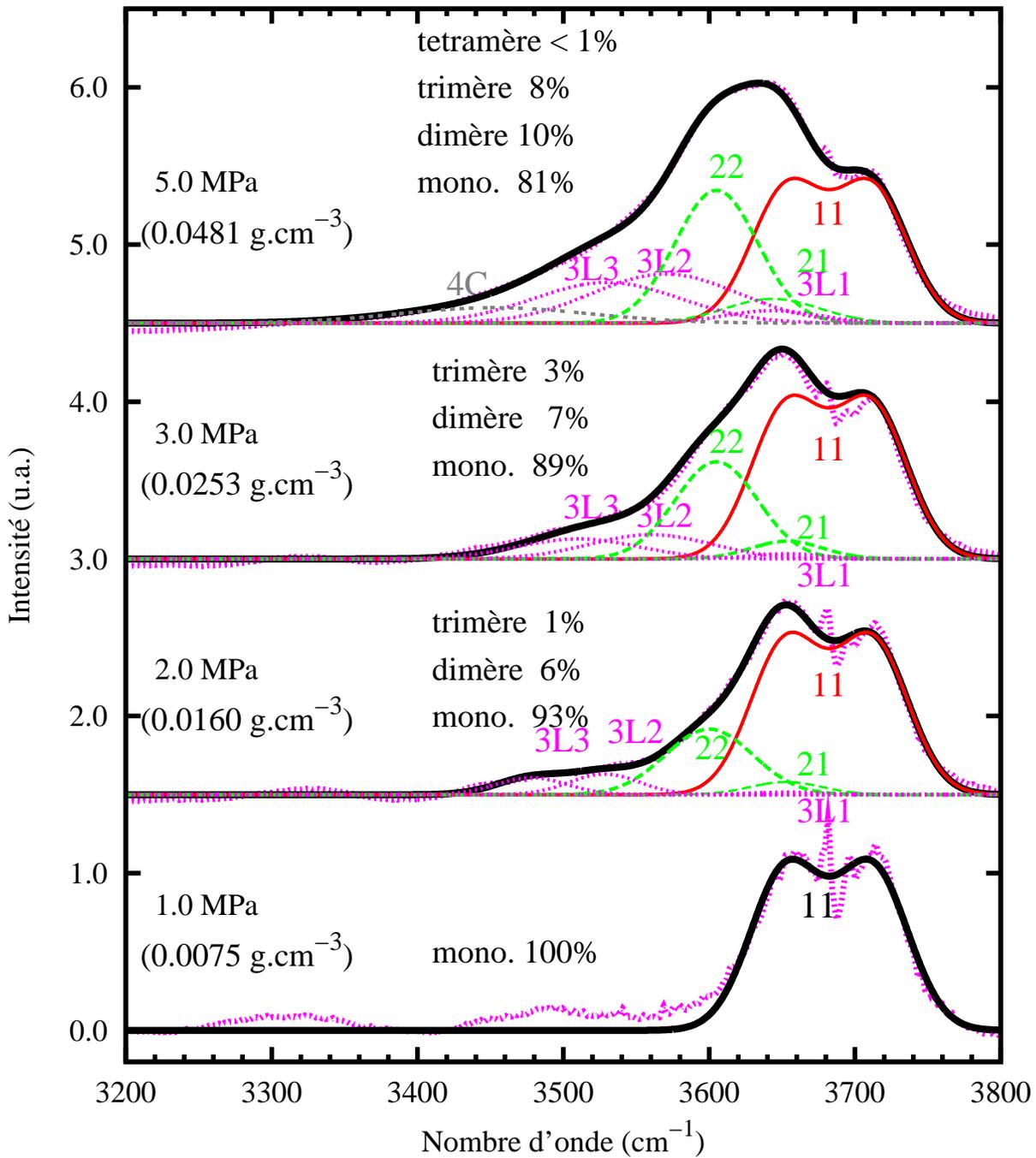


FIG. 2.3 – Ajustement de la fonction $S(\bar{\nu})$ sur les bandes ν_{OH} du méthanol en infrarouge à basse densité. Les différents vibrateurs sont étiquetés comme dans les tableaux 2.1, 2.2 et 2.3 : 11 correspond aux monomères, 21 aux accepteurs de dimères, 22 aux donneurs de dimères, ...

Lorsque la densité augmente (0.016 g.cm^{-3}), l'intensité de la branche P du profil associé aux monomères est accrue par suite de la superposition avec la bande liée aux transitions

ν_{OH} des molécules libres de la classe (21-3L1). Les signatures spectrales correspondant aux molécules donneuses de liaisons hydrogène du dimère (22) et des trimères (3L2 et 3L3) sont observées respectivement à $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 3550 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$.

A 0.025 g.cm^{-3} , l'intensité des transitions associée aux agrégats s'accroît à l'exception de celle des monomères. Toutefois, 89% des molécules du fluide sont encore sous forme de monomère.

Enfin, à 0.048 g.cm^{-3} , l'intensité des composantes spectrales associées aux divers agrégats croit continûment avec la densité montrant que les populations des agrégats augmentent. Les tétramères cycliques font leur apparition ce qui demande d'introduire dans les ajustements les contributions des transitions associées aux classes 4C1 et (4C2+4C3). Par souci de clarté, nous n'avons représenté que la somme des profils des classes du tétramère sur la figure 2.3 qui correspond à la bande centrée vers 3400 cm^{-1} .

Lorsque la densité augmente, les positions en fréquence et les largeurs des gaussiennes sont faiblement modifiées. Sur la figure 2.4, nous avons reporté un exemple typique d'ajustement des spectres (0.25 g.cm^{-3}) à ces densités. Il apparaît clairement que les contributions des transitions spectrales correspondant aux molécules donneuses de liaisons hydrogène sont très importantes. Toutefois, si l'ajustement est encore acceptable, la figure montre que le modèle d'agrégation utilisé n'est plus suffisant maintenant pour ajuster la bande ν_{OH} . En effet, il faut introduire une contribution supplémentaire, centrée vers 3300 cm^{-1} qui n'est pas prise en compte dans le modèle et qui correspond à des agrégats de tailles supérieures aux tétramères. Toutefois, cette nouvelle contribution est encore faible et n'empêche pas de discuter de l'état d'agrégation du fluide. Ainsi, le modèle d'ajustement permet de conclure que la population de molécules « libres » (monomères + 1/2 dimères + 1/3 trimères) est importante et représente 45% des molécules du fluide. Soulignons qu'à ces densités, l'intensité de la bande « libre » est très faible et dans ces conditions, les analyses de l'état d'agrégation du fluide à haute densité basées sur les ajustements des spectres infrarouge expérimentaux deviennent excessivement délicates.

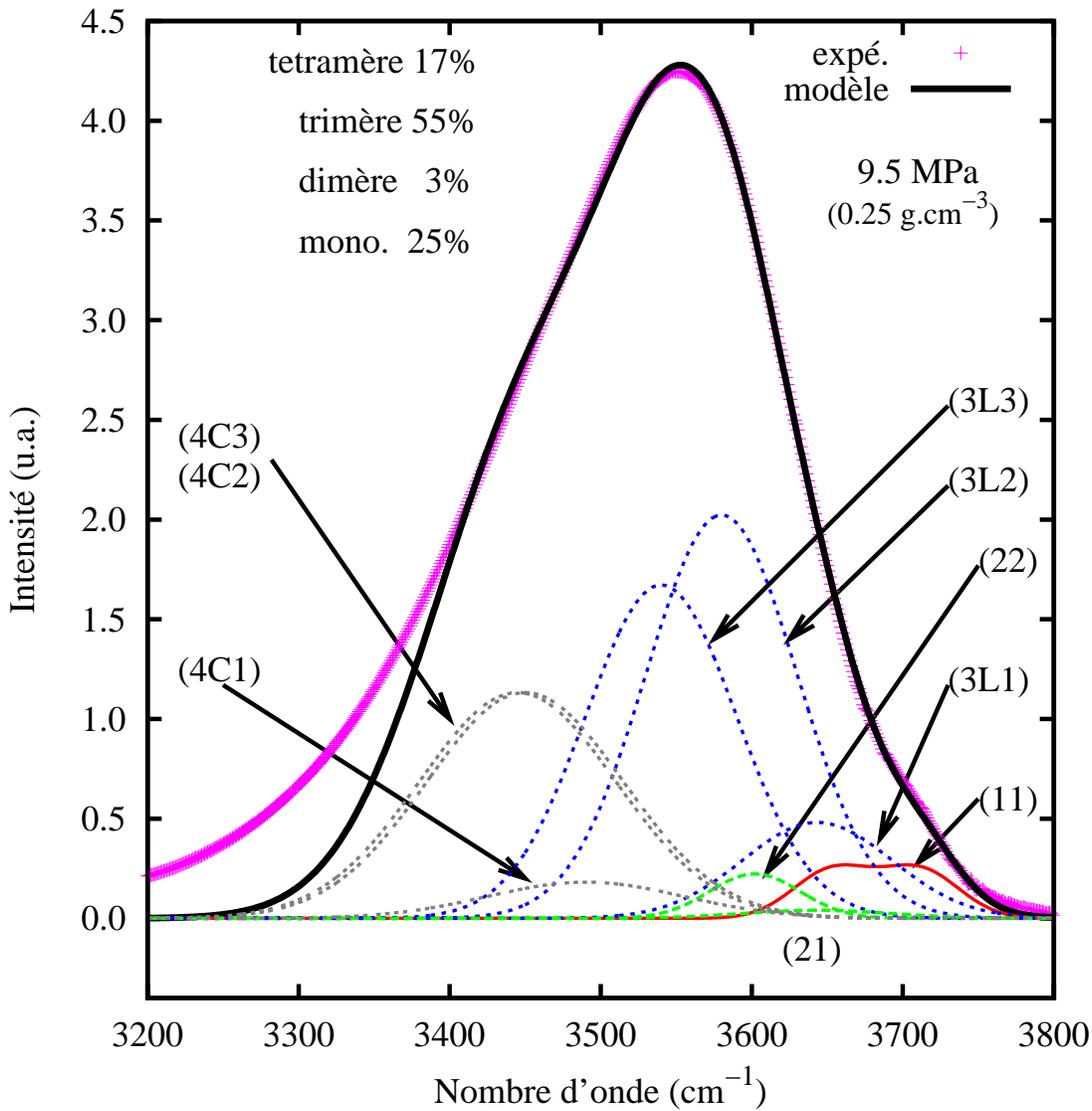


FIG. 2.4 – Ajustement de la fonction $S(\bar{\nu})$ sur la bande ν_{OH} du méthanol en infrarouge à 9.5 MPa (0.242 g.cm⁻³).

Aux densités supérieures à 0.25 g.cm⁻³, l'épaule observable à 3700 cm⁻¹ sur la figure 2.4 disparaît complètement et il est pratiquement impossible d'ajuster les gaussiennes correspondant aux profils libres. L'analyse des bandes ν_{OH} des spectres infrarouge à hautes densités ne peut donc pas être menée.

Modélisation des spectres Raman du méthanol supercritique

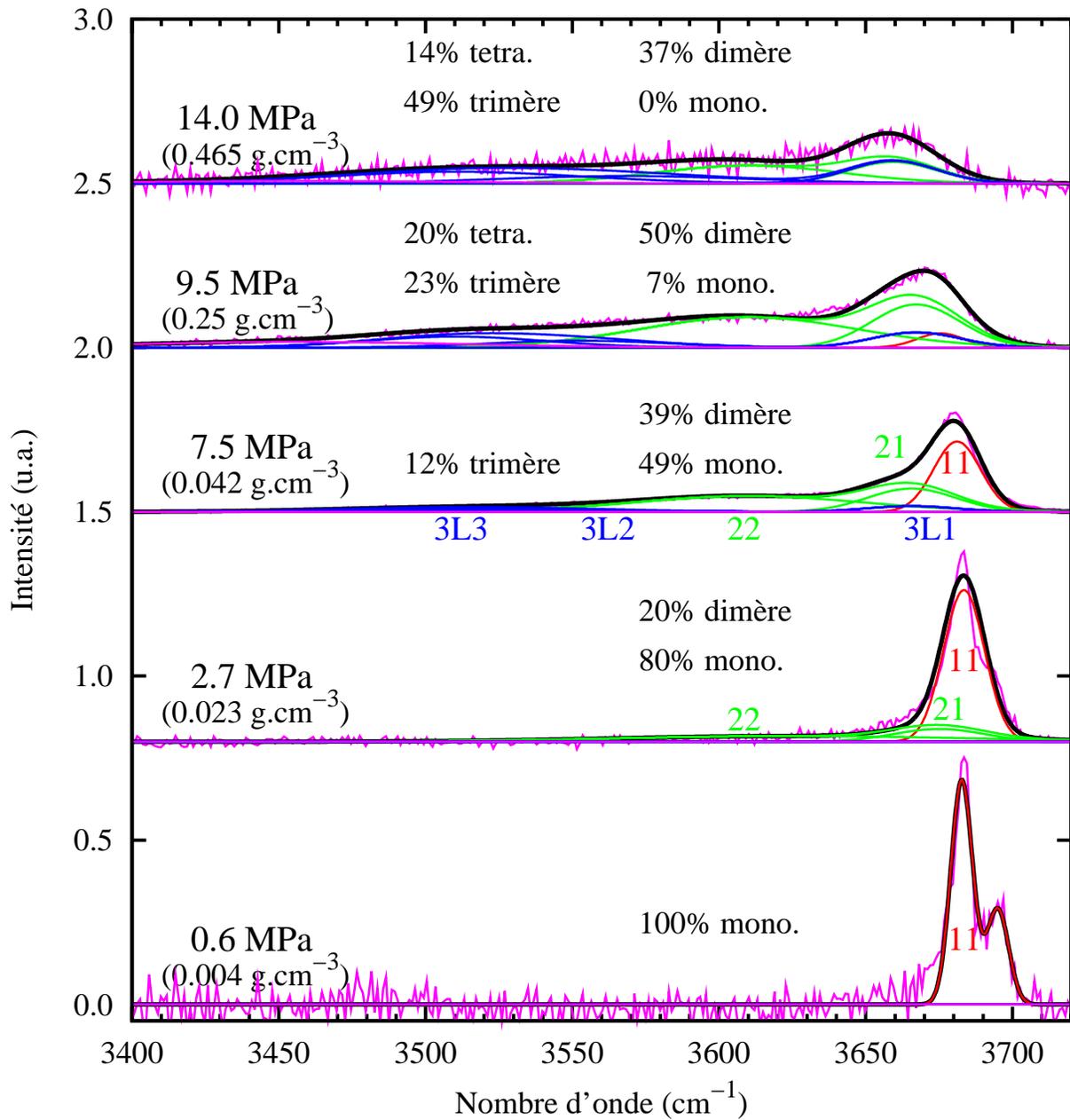


FIG. 2.5 – Ajustement de la fonction $S(\bar{\nu})$ sur les bandes ν_{OH} du méthanol en diffusion Raman à basse densité.

Aux très basses densités ($0.004 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), le profil associé au monomère présente une structure de doublet (*cf.* figure 2.5) qui peut être ajusté par deux gaussiennes de même largeur centrées respectivement à 3683 et 3695 cm^{-1} comme cela est détaillé dans l'an-

nexe A. Lorsque la densité augmente, les deux bandes s'élargissent et la bande centrée à 3695 cm^{-1} disparaît progressivement pour devenir un épaulement sur l'aile haute fréquence de l'autre bande. Ce doublet coalesce rapidement lorsque la densité augmente (0.023 g.cm^{-3}) pour donner une bande unique qu'il est possible d'ajuster par une seule gaussienne. A ces densités, la population de dimère n'est plus négligeable, ce qui demande d'inclure une nouvelle composante spectrale centrée à 3600 cm^{-1} qui correspond aux transitions ν_{OH} des molécules d'alcools de classe 22. Cependant, à ces densités, les profils associés aux molécules donneuses de liaisons hydrogène sont larges et de faibles intensités et les résultats des ajustements sont moins fiables que ceux tirés des analyses de profils obtenues avec la spectrométrie infrarouge.

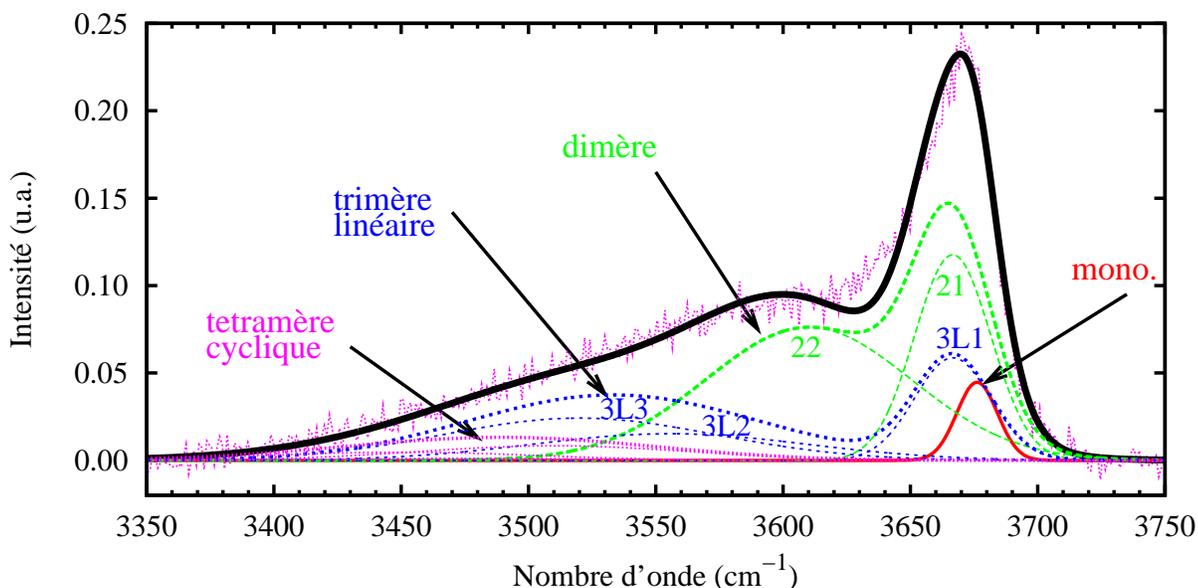


FIG. 2.6 – Ajustement de la fonction $S(\bar{\nu})$ sur la bande ν_{OH} du méthanol en diffusion Raman à 9.5 MPa (0.242 g.cm^{-3}).

Lorsque la densité augmente, les populations des divers agrégats, dimère, trimère linéaire et tétramère cyclique, s'accroissent (figure 2.5). Nous avons choisi de reporter sur la figure 2.6 un exemple caractéristique des ajustements obtenus pour la bande ν_{OH} à ces densités (0.25 g.cm^{-3}) en faisant figurer les différentes composantes spectrales associées aux transitions des molécules d'alcools formant ces agrégats. Cette figure fait bien apparaître les contributions des différentes classes prises en compte dans notre modèle d'agrégation. Ainsi, en partant de la bande de plus haute fréquence attribuée aux monomères, nous trouvons que la contribution spectrale des molécules accepteuses de liaisons hydrogène (classe

(21-3L1)) est déplacée de 10 cm^{-1} vers les basses fréquences. Par ordre de fréquence décroissante, nous trouvons ensuite les contributions des molécules donneuses du dimère de la classe (22) et successivement celles des classes (3L2), (3L3), (4C1), (4C2+4C3) et (4C4). Nous avons reporté dans le tableau 2.4 l'ensemble des positions et des fréquences déduites des ajustements des profils ν_{OH} mesurés en infrarouge et en Raman pour deux valeurs de densités (respectivement 0.042 et 0.465 g cm^{-3}) caractéristiques du domaine de densité étudié.

label	Infrarouge				Raman			
	P = 7.5 MPa		P = 9.5 MPa		P = 7.5 MPa		P = 9.5 MPa	
	$(\bar{\nu}_i$	$\sigma_i)$	$(\bar{\nu}_i$	$\sigma_i)$	$(\bar{\nu}_i$	$\sigma_i)$	$(\bar{\nu}_i$	$\sigma_i)$
11	3711	52	3711	52	3681	16	3676	16
	3653	52	3653	52	–	–	–	–
21	3643	65	3643	90	3666	30	3667	30
22	3602	60	3602	60	3610	80	3610	75
3L1	3643	65	3643	90	3666	30	3666	30
3L2	3580	100	3580	100	3560	80	3560	60
3L3	3540	100	3540	100	3510	80	3510	60
4C1	3490	120	3490	120	–	–	3500	100
4C2	3450	120	3450	120	–	–	3450	100
4C3	3450	120	3450	120	–	–	3450	100
4C4	–	–	–	–	–	–	3400	100

TAB. 2.4 – Fréquences et largeurs à demi-hauteur des fonctions de décomposition de la bande ν_{OH} en infrarouge et Raman pour le méthanol ($T = 523 \text{ K}$ et $P = 7.5$ et 9.5 MPa (0.096 et 0.242 g.cm^{-3})). Pour chacune des fonctions de décomposition de base sont précisées la position ($\bar{\nu}_i$ en cm^{-1}) ainsi que la demi-largeur (σ_i en cm^{-1}) de la fonction.

Les largeurs et les positions reportées sur ce tableau confirment que ces paramètres sont approximativement constants sur l'ensemble des analyses des bandes ν_{OH} d'un alcool sur une isotherme. Les largeurs les plus faibles correspondent aux molécules libres (monomère et accepteurs) et les largeurs des bandes des vibrateurs de type donneur augmentent avec la taille de l'agrégat.

Aux densités supérieures à 0.042 g.cm^{-3} , les analyses de la bande ν_{OH} en spectrométrie Raman conduisent à des résultats plus fiables sur l'évolution des populations d'agrégats dans le fluide que ne le permettent celles de la bande ν_{OH} en infrarouge. Alors que l'inverse est vrai aux densités inférieures. La complémentarité des deux techniques provient de la différence de sensibilité entre la spectrométrie infrarouge (très sensible aux molécules donneuses de liaisons hydrogène) et la spectrométrie Raman (sensibilité homogène des vibreurs ν_{OH}).

Il existe un moyen de vérifier la validité et la qualité des décompositions que nous avons réalisées. Pour cela, il faut utiliser le fait que les spectres que nous avons utilisés pour l'analyse ont d'abord été normalisés par rapport à l'aire de la bande ν_{CH} . Ceci permet d'obtenir des spectres dont le nombre de molécules reste constant. A partir de chacune des analyses de décomposition de la bande ν_{OH} , nous avons calculé des pourcentages de populations d'agrégats. Nous avons également calculé le nombre total de molécules présent à chaque densité. Si la décomposition de la bande ν_{OH} est correcte et que les activités que nous utilisons pour le calcul des populations sont exactes, le nombre de molécules doit rester constant avec l'évolution en densité. Nous allons le vérifier avec la figure 2.7. Sur cette figure, nous donnons également à titre de comparaison l'évolution de l'aire totale de la bande ν_{OH} .

Le nombre total de méthanol calculé avec le modèle d'agrégats varie de moins de 15% pour les spectres infrarouge normalisés. Si l'on compare ceci à l'augmentation de l'aire de la bande OH (un facteur 6 entre $0.5 \text{ MPa}(0.003 \text{ g.cm}^{-3})$ et $9.0 \text{ MPa}(0.165 \text{ g.cm}^{-3})$), on peut apprécier l'avantage de la décomposition utilisant la pondération par des activités *ab initio*. Le nombre de molécule calculé avec la fonction d'ajustement des différents spectres normalisés reste approximativement constant entre 0.003 et 0.165 g.cm^{-3} . La fonction d'ajustement que nous utilisons semble donc bien décomposer le fluide en agrégats de manière cohérente.

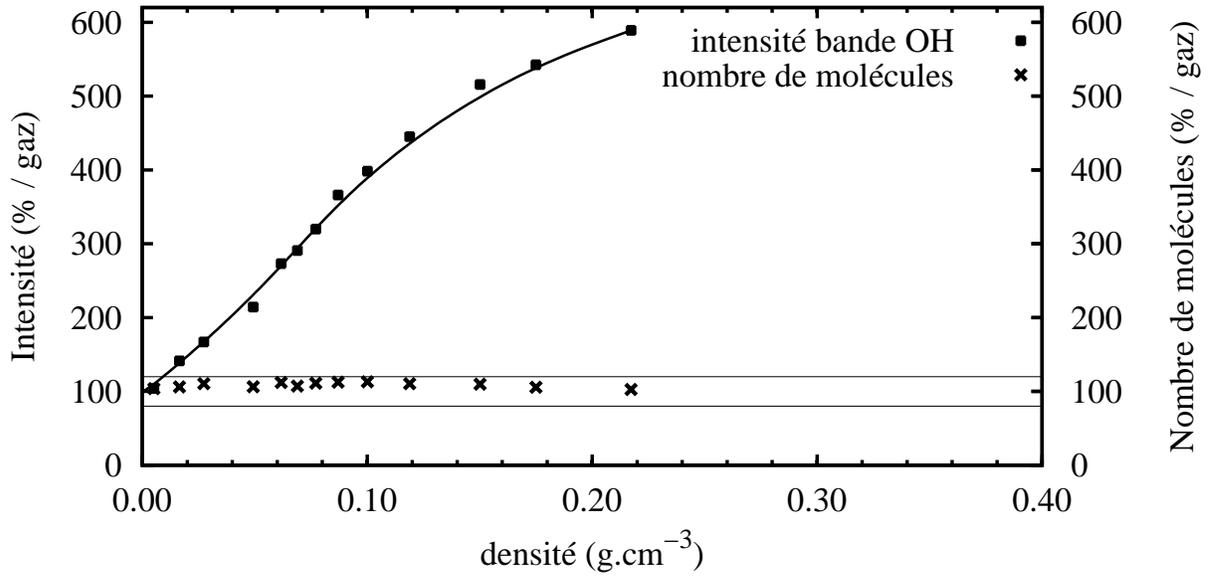


FIG. 2.7 – Comparaison de l'aire de la bande OH avec le nombre de molécules de méthanol en infrarouge obtenu d'après le modèle de décomposition : intérêt de l'utilisation des activités théoriques (avec des spectres normalisées par l'aire de la bande CH).

2.2.2 Ethanol

Le modèle d'agrégation du fluide que nous avons choisi met en jeu monomère, dimère, trimère et tétramère linéaire. Dans ce cas, la fonction $S(\bar{\nu})$ utilisée pour traiter la bande ν_{OH} des spectres expérimentaux infrarouge s'écrit :

$$\begin{aligned}
 S(\bar{\nu}) = & p_1 a_{11} G_{class\ 1}(\bar{\nu}) + (p_2 a_{21} + p_3 a_{3L1}) G_{class\ 2}(\bar{\nu}) + p_2 a_{22} G_{class\ 3}(\bar{\nu}) \\
 & + p_3 a_{3L2} G_{class\ 4}(\bar{\nu}) + p_3 a_{3L3} G_{class\ 5}(\bar{\nu}) + p_4 a_{4L1} G_{class\ 6}(\bar{\nu}) \\
 & + p_4 a_{4L2} G_{class\ 7}(\bar{\nu}) + p_4 a_{4L3} G_{class\ 8}(\bar{\nu}) + p_4 a_{4L4} G_{class\ 9}(\bar{\nu})
 \end{aligned} \tag{2.7}$$

En spectrométrie Raman, nous avons utilisé la même expression mais dans laquelle les profils gaussiens des $G_{class\ 1}$ et $G_{class\ 2}$ ont été remplacés par des profils lorentziens .

Les résultats des ajustements des profils infrarouges en fonction de la densité à partir de ce modèle sont reportés sur la figure 2.8. A très basse densité (0.010 g.cm^{-3}), le profil attribué aux monomères a été traité comme pour le méthanol comme cela est expliqué dans l'annexe A page 121.

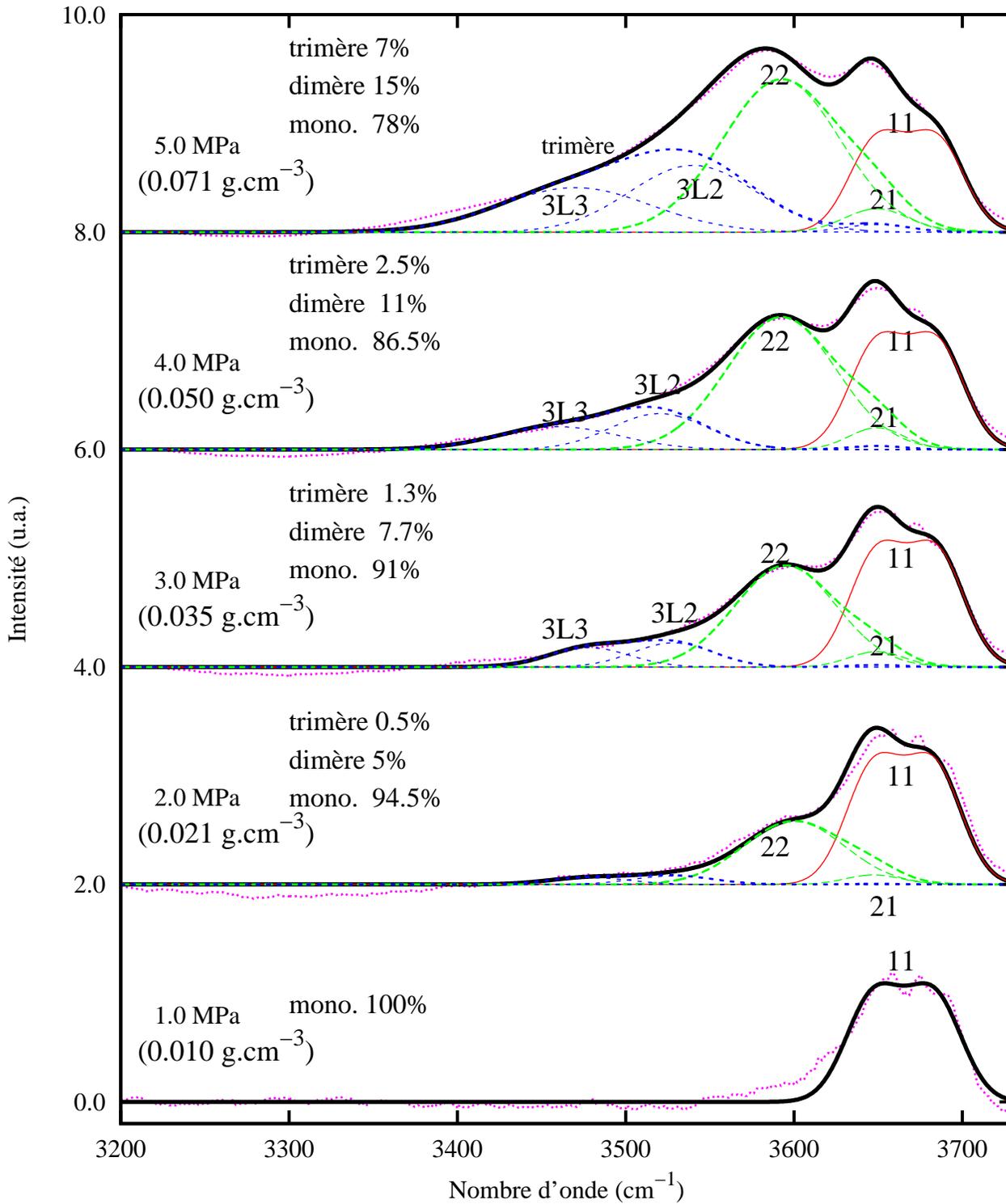


FIG. 2.8 – Ajustement de la fonction $S(\bar{\nu})$ sur les bandes ν_{OH} en infrarouge de l'éthanol à 523 K pour les basses pressions.

Lorsque la densité augmente (0.021 g.cm^{-3}), les contributions spectrales des molécules libres des classes ((21)-(31)) et du dimère (donneur de la classe 22) apparaissent à plus basses fréquences sur le spectre et sont respectivement centrées à 3650 et 3600 cm^{-1} environ. Comme pour le méthanol, la bande de la classe ((21)-(31)) a une fréquence proche de la bande P du monomère.

A 0.035 g.cm^{-3} , les classes 3L2 et 3L3 apparaissent plus nettement sur la décomposition de la bande ν_{OH} . A cette densité, les monomères représentent encore plus de 90% des molécules présentes dans le fluide supercritique.

D'après les décompositions des bandes ν_{OH} des deux plus hautes densités (0.05 et 0.07 g.cm^{-3}) de la figure 2.8 que nous avons réalisées, la fréquence de la bande correspondant aux molécules donneuses de liaisons hydrogène dans le dimère (22) n'évolue pas alors que la fréquence du maximum du spectre diminue fortement. Cela montre que l'évolution du maximum de la bande ν_{OH} vers les basses fréquences correspond principalement à une augmentation des populations des gros agrégats.

Enfin, à haute densité ($> 0.09 \text{ g.cm}^{-3}$), les ajustements montrent qu'il faut introduire une composante spectrale supplémentaire dans le domaine $3200\text{-}3400 \text{ cm}^{-1}$ pour obtenir un bon ajustement du profil ν_{OH} . Toutefois, cette composante n'est pas attribuable dans notre modèle, ce qui montre qu'il existe, à ces densités, des agrégats de tailles supérieures à celle du tétramère mais dont la population reste toutefois encore très faible.

La figure 2.9 illustre bien les difficultés rencontrées dans les analyses des profils infrarouge à hautes densités. La bande associée aux monomères (classe (11)) a une très faible intensité dont la valeur n'est ajustable qu'avec une incertitude importante. Il faut souligner que bien que l'intensité de la bande correspondante soit très faible en comparaison de celles des autres composantes spectrales, les populations des espèces libres correspondantes représentent encore 50% de l'ensemble des molécules du fluide. La spectroscopie infrarouge n'est donc pas réellement adaptée à l'étude de l'état d'agrégation du fluide à hautes densités pour lesquelles la population des espèces libres est inférieure à $\sim 70\%$

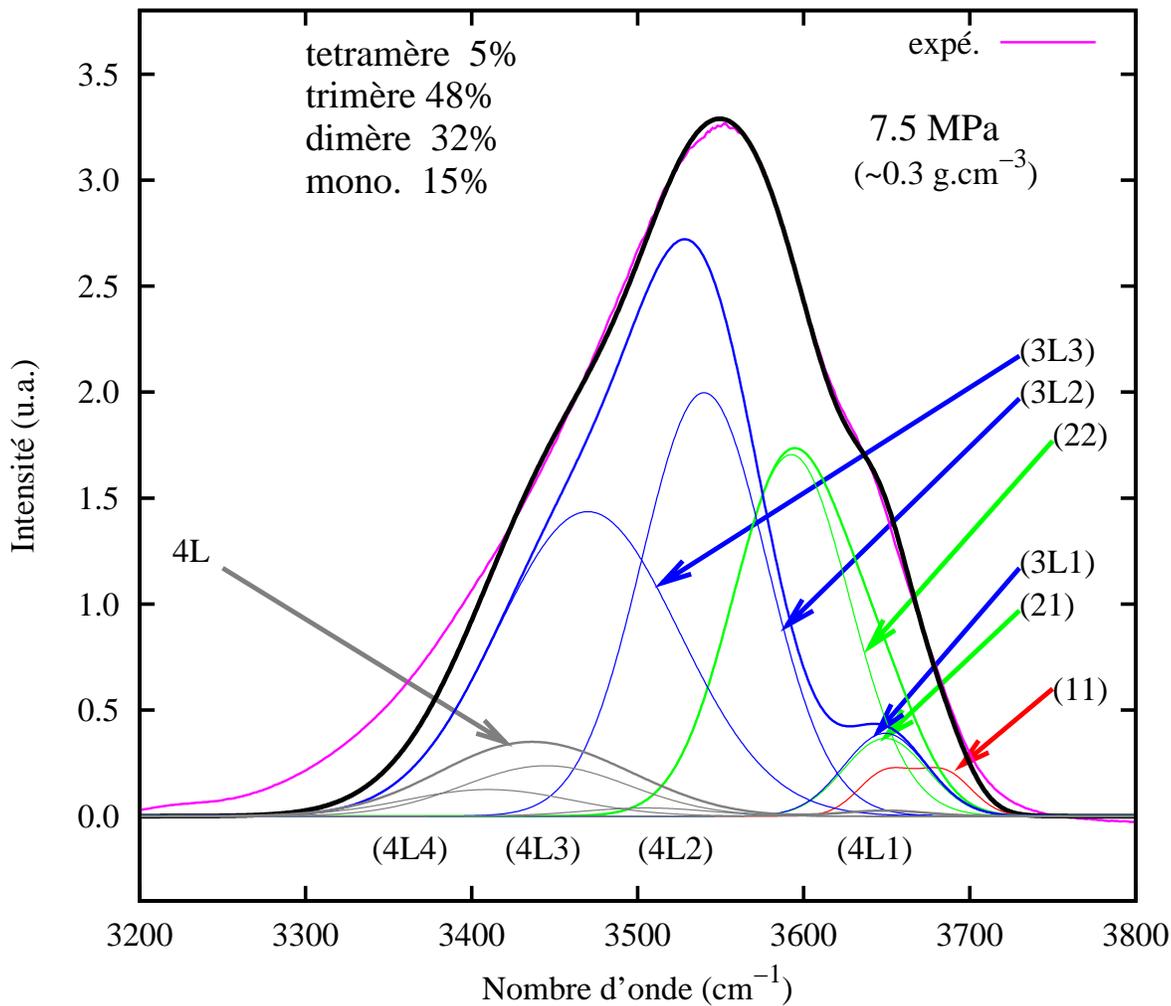


FIG. 2.9 – Ajustement de la fonction $S(\bar{\nu})$ sur la bande ν_{OH} en infrarouge de l'éthanol supercritique à 523 K et à 0.3 g.cm^{-3} (7.5 MPa).

Les analyses des profils de la bande ν_{OH} du méthanol et de l'éthanol étant très voisines, nous nous limiterons dans la présentation des résultats obtenus en spectrométrie Raman, à la discussion d'un spectre caractéristique mesuré à une densité de 0.3 g.cm^{-3} (figure 2.10).

Il apparaît clairement sur cette figure, que les intensités des composantes spectrales associées aux transitions ν_{OH} des molécules d'alcools libres (monomères (11) et des molécules de types accepteurs (classes 21, 3L1 et 4L1)) ont des valeurs proches de celles correspondant aux transitions spectrales des autres molécules d'alcools constituant les divers agrégats. Il en résulte qu'aux densités élevées (supérieures à 0.2 g.cm^{-3}), les ajustements des espèces libres sont certainement plus fiables en spectrométrie Raman qu'en

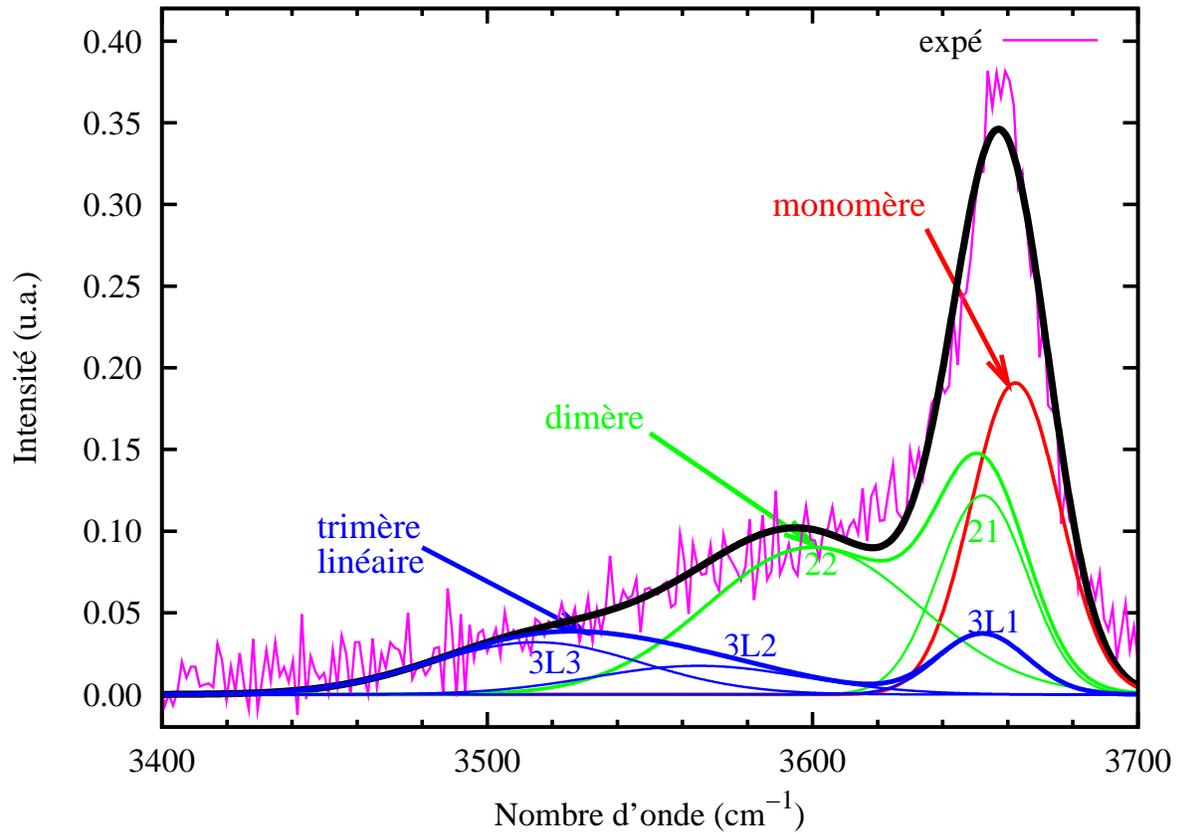


FIG. 2.10 – Ajustement de la fonction $S(\bar{\nu})$ sur la bande ν_{OH} de l'éthanol supercritique en spectrométrie Raman à 7.0 MPa (0.172 g.cm^{-3}) et 523 K.

absorption infrarouge et que l'incertitude sur les valeurs des populations des espèces déduites des ajustements des spectres Raman est probablement plus faible.

Dans le tableau 2.5 nous avons comparé les valeurs des paramètres obtenus à partir des ajustements des spectres infrarouge et Raman aux densités de 0.1 et 0.3 g.cm^{-3} . Comme pour le méthanol, les fréquences et les positions des différentes classes n'évoluent que très modérément avec l'évolution de la densité. Les bandes les plus larges correspondent aux vibreurs ν_{OH} donneurs de liaisons hydrogène appartenant aux plus gros agrégats.

label	Infrarouge				Raman			
	P = 6.0 MPa		P = 7.5 MPa		P = 6.0 MPa		P = 7.5 MPa	
	$(\bar{\nu}_i$	$\sigma_i)$	$(\bar{\nu}_i$	$\sigma_i)$	$(\bar{\nu}_i$	$\sigma_i)$	$(\bar{\nu}_i$	$\sigma_i)$
11	3649	33	3649	33	3664	24	3664	24
	3685	33	3685	33	–	–	–	–
21	3649	48	3649	50	3654	34	3654	34
22	3592	70	3592	70	3600	65	3600	65
3L1	3649	48	3649	50	3654	34	3654	34
3L2	3540	100	3540	105	3555	65	3555	65
3L3	3470	75	3470	75	3500	65	3500	65
4L1	3649	48	3649	50	–	–	–	–
4L2	3495	75	3495	75	–	–	–	–
4L3	3445	90	3445	90	–	–	–	–
4L4	3410	90	3410	90	–	–	–	–

TAB. 2.5 – Fréquences et largeurs à demi-hauteur des fonctions de décomposition de la bande ν_{OH} en spectrométrie infrarouge et Raman pour l'éthanol ($T = 523$ K et $P = 6.0$ et 7.5 MPa (0.1 et 0.3 g.cm⁻³)). Pour chacune des fonctions de base sont précisées la position ($\bar{\nu}_i$ en cm⁻¹) ainsi que la largeur (σ_i en cm⁻¹) de la gaussienne.

2.2.3 Tert-butanol

Le cas du tert-butanol est différent de celui des deux autres alcools. Comme nous en avons discuté dans le chapitre précédent, le profil d'absorption infrarouge de la bande ν_{OH} reste toujours structuré même à plus haute densité, montrant que la population des espèces libres est toujours importante. Pour ce fluide, nous avons opté pour un modèle d'agrégation plus simple que pour les deux autres alcools. Il ressort des études de chimie quantique et de jets moléculaires [51] ainsi que de simulations par dynamique moléculaire et RMN [54] que le tétramère cyclique est particulièrement favorisé du point de vue énergétique. Cette stabilisation énergétique est due au fait que les groupements hydroxyles liés par liaisons hydrogène constituent le coeur de l'agrégat cyclique alors que les groupements tert-butyl pointent vers l'extérieur du cycle. Sur la base de ce résultat, le modèle que nous avons mis en œuvre comprend monomère, dimère et tétramère cyclique et nous avons

ajusté les profils Raman expérimentaux à partir de profils calculés mettant en jeu cinq classes correspondantes respectivement aux transitions ν_{OH} (11-21), (22), (4C1), (4C2-4C3) et (4C4). En absorption infrarouge, nous avons utilisé la même décomposition mais en ne tenant pas compte de la classe 4C4 dont la transition correspondante est inactive (vibration totalement symétrique du cycle). Les meilleurs ajustements ont été obtenus en utilisant des profils gaussiens à l'exception de celui associé aux transitions de la classe (11-21) qui était de type lorentzien.

$$S(\bar{\nu}) = (p_1 a_{11} + p_2 a_{21}) L_{class\ 1}(\bar{\nu}) + p_2 a_{22} G_{class\ 2}(\bar{\nu}) + p_4 a_{4C1} G_{class\ 3}(\bar{\nu}) + (p_4 a_{4C2} + p_4 a_{4C3}) G_{class\ 4}(\bar{\nu}) + p_4 a_{4C4} G_{class\ 5}(\bar{\nu}) \quad (2.8)$$

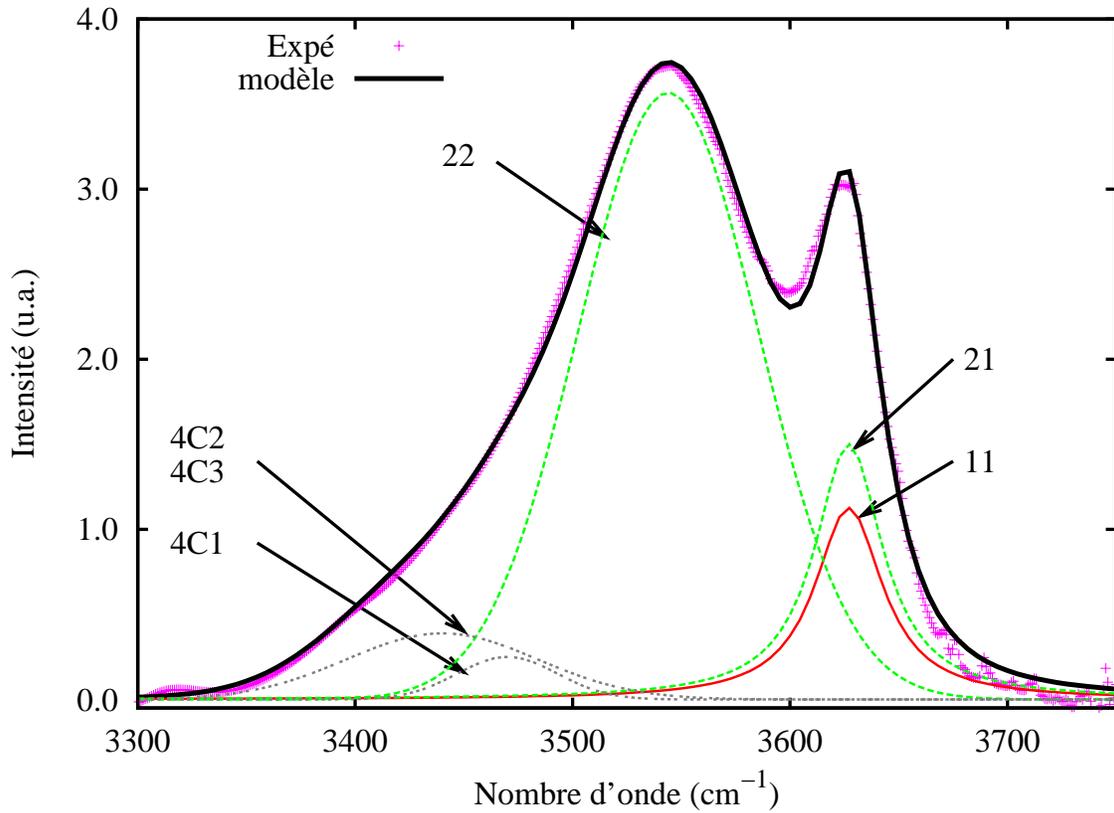


FIG. 2.11 – Ajustement de la fonction $S(\bar{\nu})$ sur la bande ν_{OH} du tert-butanol supercritique en spectrométrie infrarouge à 8.0 MPa (0.344 g.cm^{-3}) et 523 K.

Sur la figure 2.11, nous avons reporté un exemple d'ajustement obtenu pour le spectre infrarouge du tert-butanol mesuré à la densité de $\sim 0.35 \text{ g.cm}^{-3}$. Il est clair que l'accord entre spectre expérimental et spectre calculé est excellent en utilisant les quatre classes de transitions. Du fait de la bonne séparation en fréquence des profils libres et associés et

compte tenu de la qualité des ajustements, il est clair que les valeurs des taux d'OH libres que nous avons déduites de ces analyses et qui seront discutées par la suite sont beaucoup plus fiables que celles obtenues dans l'étude des deux autres alcools. Toutefois, si le modèle d'agrégation du fluide que nous avons utilisé permet d'obtenir de très bons ajustements des spectres expérimentaux il peut se prêter à une critique. Il est vraisemblable, en effet, que la formation du tétramère cyclique à partir de monomère et de dimère, demande de passer par l'intermédiaire d'un tétramère linéaire. Il devrait exister dans le fluide des tétramères linéaires et probablement des trimères linéaires.

Cependant, comme nous pouvons le voir avec la décomposition de la bande ν_{OH} à 0.35 g.cm^{-3} , la quantité de tétramère reste faible. Et la décomposition des bandes ν_{OH} des spectres Raman pourrait être réalisée uniquement avec le monomère et le dimère qui représentent au moins 90% des molécules du fluide supercritique. Nous avons donc choisi de garder un modèle simple qui ne tient pas compte des trimères et tétramère linéaires.

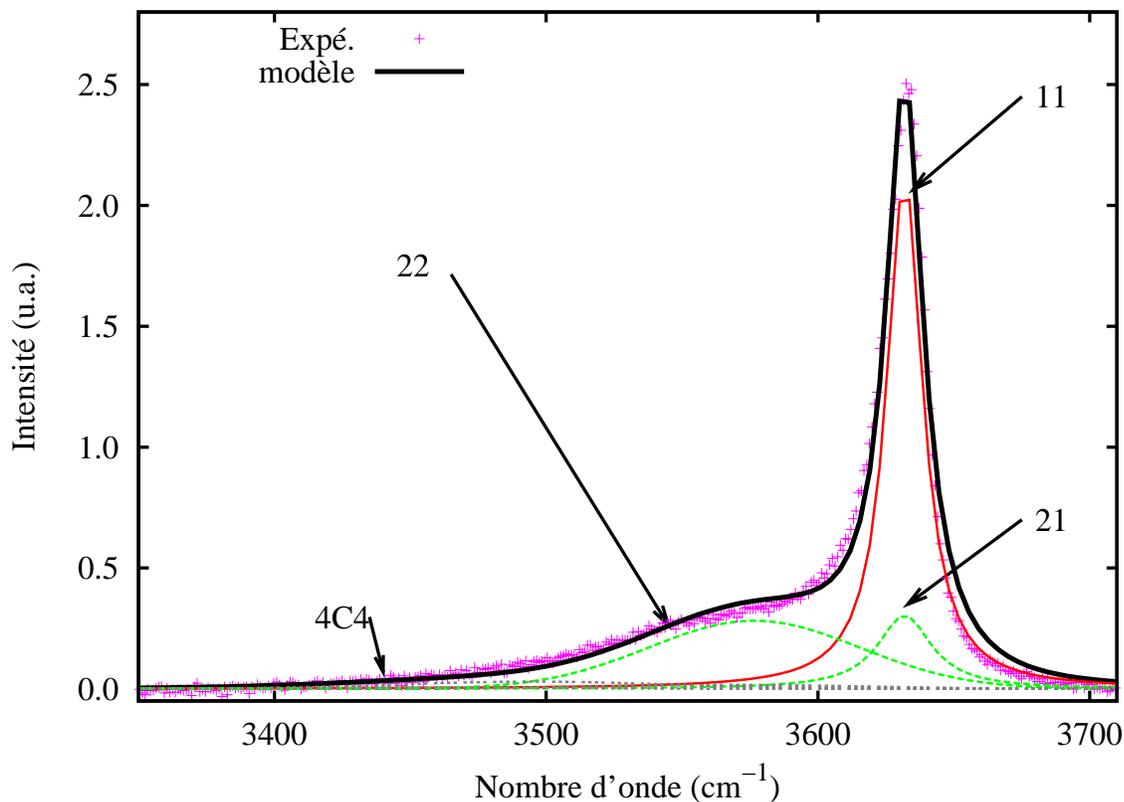


FIG. 2.12 – Ajustement de la fonction $S(\bar{\nu})$ sur la bande ν_{OH} du tert-butanol supercritique en spectrométrie Raman à 8.0 MPa (0.344 g.cm^{-3}) et 523 K .

Sur la figure 2.12, le spectre à 8.0 MPa ($\sim 0.35 \text{ g.cm}^{-3}$) n'est pas simulé parfaitement par le modèle choisi. Un meilleur résultat serait obtenu si les fréquences des vibreurs ν_{OH} des molécules monomères et acceptrices dans les dimères étaient séparées d'une dizaine de cm^{-1} . Nous avons choisi de garder ce modèle qui a l'avantage d'être très simple tout en donnant des ajustements à l'expérience acceptable.

label	Infrarouge				Raman			
	P = 4.0 MPa		P = 8.0 MPa		P = 4.0 MPa		P = 8.0 MPa	
	$(\bar{\nu}_i$	$\sigma_i)$	$(\bar{\nu}_i$	$\sigma_i)$	$(\bar{\nu}_i$	$\sigma_i)$	$(\bar{\nu}_i$	$\sigma_i)$
11	3637	39	3627	38	3642	33	3632	24
21	3637	39	3627	38	3642	33	3632	24
22	3560	76	3544	83	3606	56	3577	79
4C1	3476	66	3470	46	3570	95	3570	95
4C2	3462	89	3440	88	3455	95	3455	95
4C3	3462	89	3440	88	3455	95	3455	95
4C4	–	–	–	–	3395	100	3395	100

TAB. 2.6 – Fréquences et largeurs à demi-hauteur des fonctions de décomposition de la bande ν_{OH} en spectrométrie infrarouge et Raman pour le tert-butanol ($T = 523 \text{ K}$ et $P = 4.0$ et 8.0 MPa (0.081 et 0.344 g.cm^{-3})). Pour chacune des fonctions de base sont précisées la position ($\bar{\nu}_i$ en cm^{-1}) ainsi que la largeur (σ_i en cm^{-1}) de la gaussienne.

Les valeurs des différents paramètres déduites de ces ajustements sont données dans le tableau 2.6. Il est possible d'y observer la simplicité du modèle de décomposition du tert-butanol par rapport à ceux que nous avons mis en place pour le méthanol et l'éthanol. Pour les trois alcools, les largeurs des bandes des classes correspondant aux molécules libres (11 et (21-3L1-4L1)) sont plus faibles que pour les vibreurs des molécules donneuses de liaisons hydrogène (22, ...).

2.2.4 Discussion critique de la décomposition de la bande ν_{OH}

Nous avons choisi d'illustrer les difficultés rencontrées dans le traitement des ajustements de la bande ν_{OH} en nous basant sur un exemple caractéristique obtenu pour l'éthanol à la densité de 0.3 g.cm^{-3} . En effet, ces profils se prêtent bien à une discussion critique puisque les diverses composantes spectrales associées à chacun des agrégats sont présentes et possèdent une intensité non négligeable.

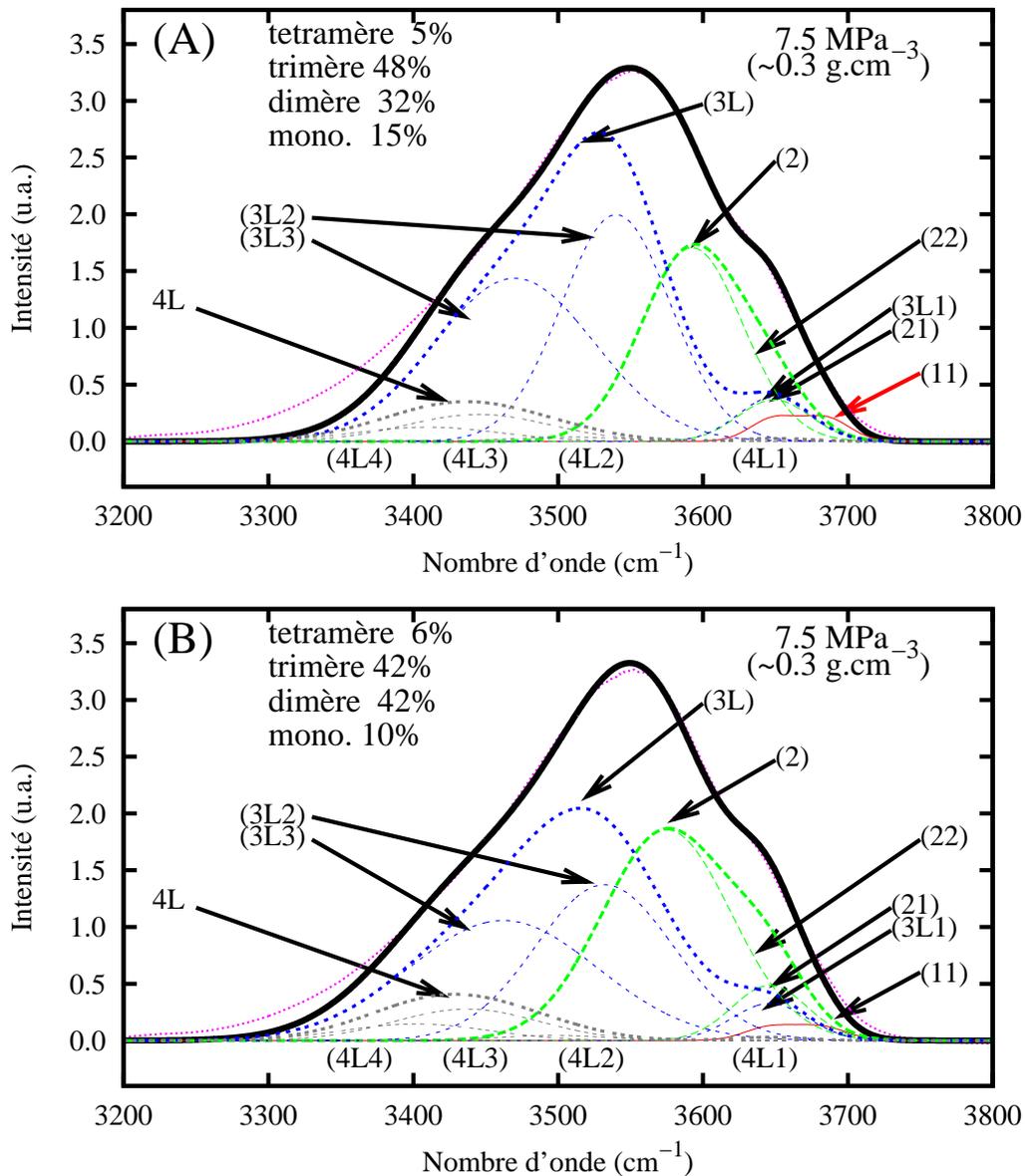


FIG. 2.13 – Influence des positions des bandes des dimères et trimères sur les populations des agrégats d'éthanol en infrarouge à 523 K et 7.5 MPa.

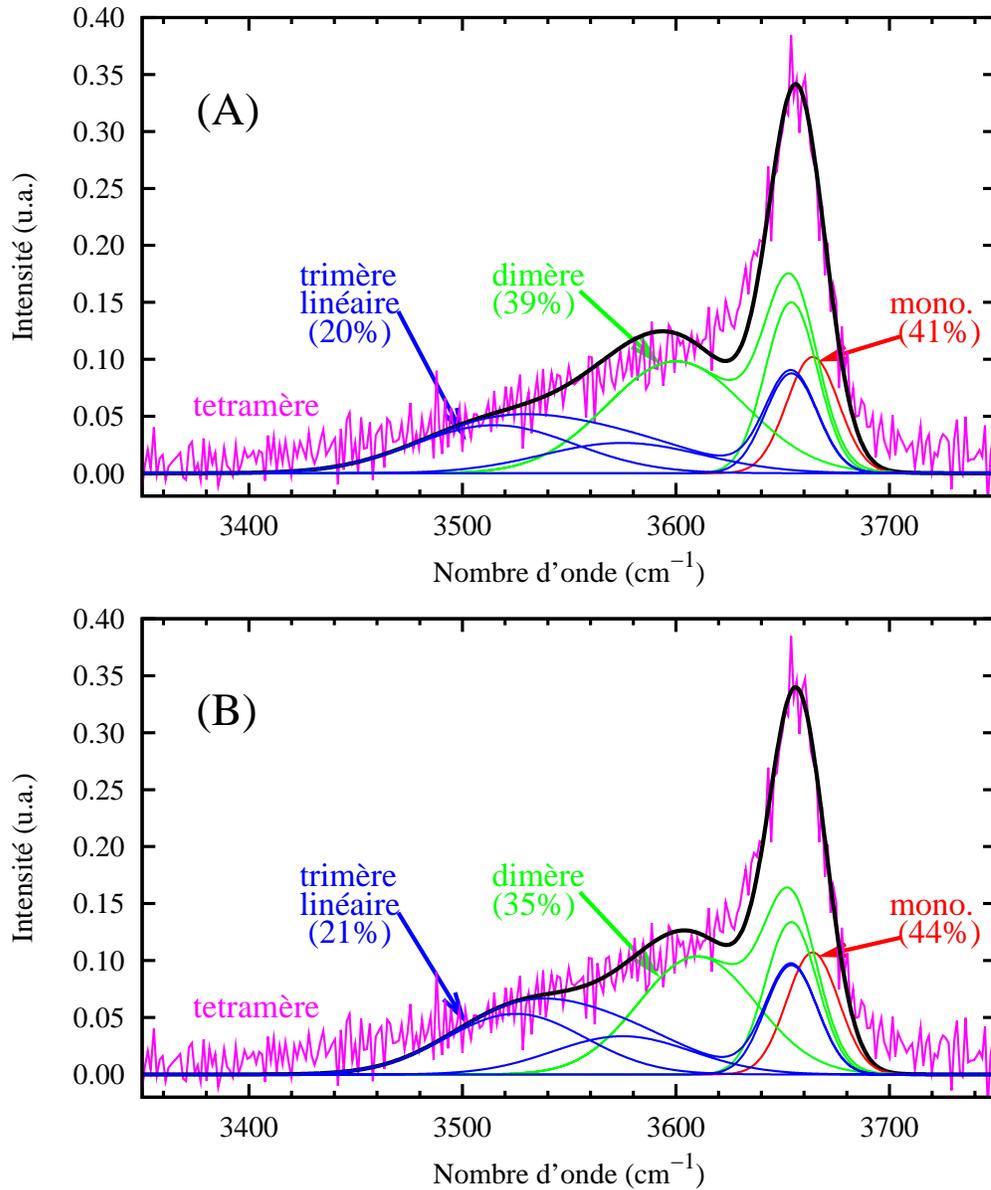


FIG. 2.14 – Influence des positions des bandes des dimères et trimères sur les populations des agrégats d'éthanol en Raman à 523 K et 7.5 MPa.

En spectrométrie infrarouge, une des principales difficultés est due au recouvrement des profils associés aux vibreurs 22 et 3L2 d'une part, et aux vibreurs 3L3, 4L2 et 4L3 d'autre part (figure 2.13). Nous avons comparé sur les figures 2.13A et 2.13B deux ajustements pour lesquels les fréquences des centres de bande 3L2 et 3L3 sont décalées de 15 cm^{-1} . Si dans les deux cas les ajustements observés sont de bonne qualité, les valeurs relatives des populations des dimères et des trimères sont sensiblement modifiées. Nous

en concluons que les valeurs des populations des dimères et des trimères comporteront toujours une forte incertitude qui provient du recouvrement spectral des bandes associées. Toutefois le taux d'OH libres déduit de ces ajustements n'est que très peu dépendant comme le montre les valeurs trouvées qui sont 48 et 47% pour les cas des figures A et B respectivement.

Cette étude critique a également été menée en spectrométrie Raman et est illustrée sur la figure 2.14. La modification des positions en fréquences des centres des bandes ν_{OH} des molécules donneuses de liaisons hydrogène conduit à des ajustements de qualité comparable et se traduit par une variation des populations des différents agrégats. Toutefois, dans cette spectrométrie, l'intensité du profil associé aux molécules donneuses dans les dimères est supérieure à celle des molécules donneuses du trimère. Pour cette raison les valeurs des populations obtenues en Raman sont moins affectées par la variation des paramètres de la fonction d'ajustement que celle déterminée par spectrométrie infrarouge aux densités supérieures à 0.2 g.cm^{-3} .

2.3 Analyse des résultats

Nous avons calculé le pourcentage de groupements hydroxyles « libres » (non donneur de liaisons hydrogène) à partir des valeurs des populations des agrégats déduites des ajustements précédents. Pour un fluide constitué d'agrégats linéaires et cycliques n'excédant pas le tétramère, cette fraction est donné par :

$$P_{libre} = \frac{p_1 + p_2 + p_{3l} + p_{4l}}{p_1 + 2p_2 + 3p_{3l} + 4p_{4l} + 3p_{3c} + 4p_{4c}} \quad (2.9)$$

où p_1 , p_2 correspondent respectivement aux populations des monomères et des dimères, p_{3l} , p_{3c} et p_{4l} , p_{4c} aux populations des trimères et tétramères linéaires (l) et cycliques (c). La fraction de groupements liés est alors

$$P_{liée} = 1 - P_{libre} \quad (2.10)$$

2.3.1 Evolution du pourcentage des groupements hydroxyles libres en fonction de la densité

Nous avons reporté sur les figures 2.15 à 2.17 l'évolution en fonction de la densité des pourcentages d'OH libres obtenus pour le méthanol, l'éthanol et le tert-butanol à partir des analyses des profils infrarouge et Raman de la transition fondamentale ν_{OH} . Nous avons aussi reporté sur ces figures les résultats obtenus pour les deux premières harmoniques mesurées en absorption proche infrarouge mais en utilisant l'évolution de l'aire de la bande libre (cf. chapitre 1, page 29).

Pour le méthanol, les évolutions du pourcentage d'OH libres obtenues à partir de l'analyse de la transition fondamentale et ses harmoniques sont en excellents accords dans tout le domaine de densité.

L'accord obtenu d'une part, entre les ajustements des spectres infrarouge et Raman basés sur les moments de transitions calculés par chimie quantique et, d'autre part, sur l'autre méthode basée sur l'évolution de l'aire de la bande libre des harmoniques permet de valider, a posteriori, la méthodologie de décomposition utilisant les activités calculées par les méthode ab initio. De plus, cet accord révèle que le modèle que nous choisi pour traiter l'état d'agrégation du fluide est bien adapté pour traiter les bandes ν_{OH} dans le domaine de densité que nous avons étudié.

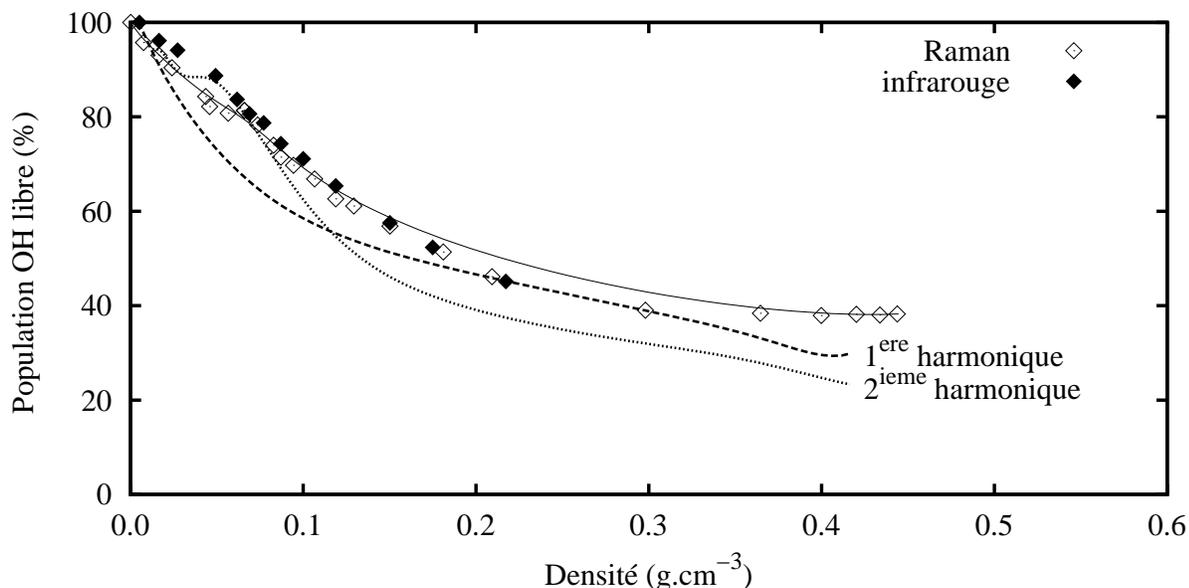


FIG. 2.15 – Evolution en fonction de la densité du taux d'OH libres dans le méthanol à 523K.

Le taux d'OH libres décroît rapidement lorsque la densité augmente pour atteindre sensiblement une valeur de 50% à la densité de 0.2 g.cm⁻³. Aux densités supérieures, la décroissance est nettement moins marquée comme le montre l'évolution du taux qui présente une allure de « plateau » jusqu'aux densités de 0.45 g.cm⁻³ pour lesquelles les valeurs des taux OH libres sont voisines de 40%.

Pour l'éthanol nous trouvons que les évolutions en fonction de la densité des taux d'OH libres obtenus à partir des différentes spectroscopies sont encore en bon accord jusqu'à des densité de 0.2 g.cm⁻³. Aux densités supérieures, l'accord entre les différentes techniques est de moins bonne qualité. Ce résultat n'est pas surprenant et résulte des difficultés rencontrées lors des ajustements des profils infrarouge aux hautes densités comme nous en avons déjà discuté page 60 à partir des figures 2.13 et 2.14.

L'évolution du taux d'OH libres en fonction de la densité est comparable à celle du méthanol. Elle présente une forte décroissance jusqu'à une densité de 0.2 g.cm⁻³ pour laquelle la valeur du taux est de 60%, suivie d'un « plateau » jusqu'aux densités de 0.45 g.cm⁻³ pour laquelle la valeur du taux atteint 50% environ.

Enfin, pour le tert-butanol, nous obtenons un très bon accord entre les différentes analyses. Entre 0 et 0.2 g.cm⁻³ le taux d'OH libres diminue jusqu'à 80 %. Puis entre 0.2 et 0.45 g.cm⁻³ ce taux reste à peu près constant.

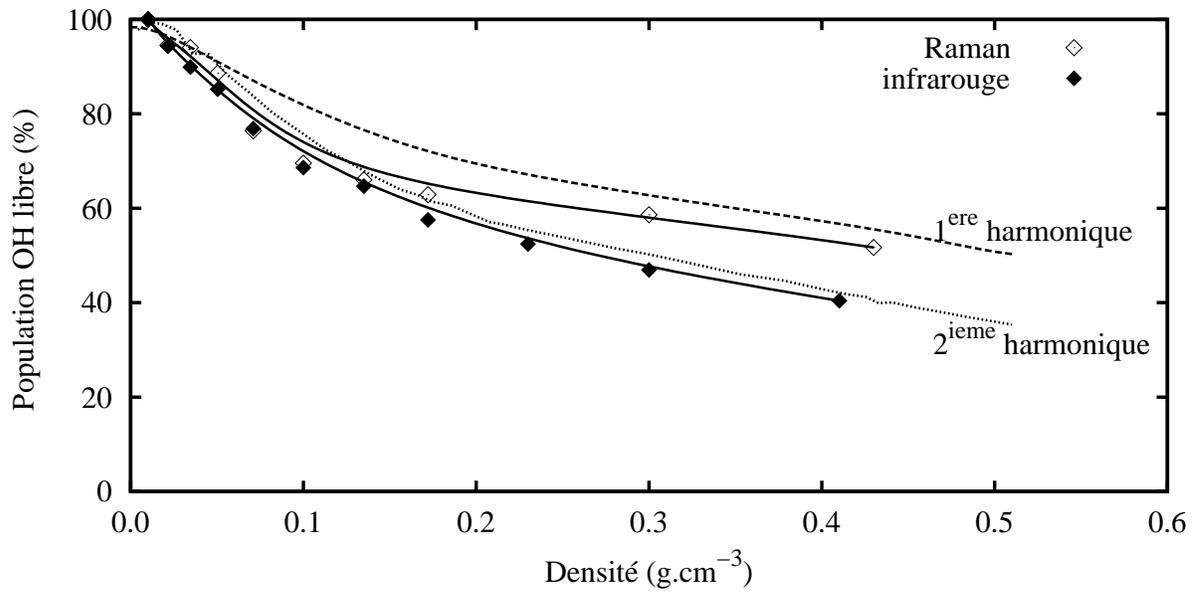


FIG. 2.16 – Evolution en fonction de la densité du taux d'OH libres dans l'éthanol à 523K.

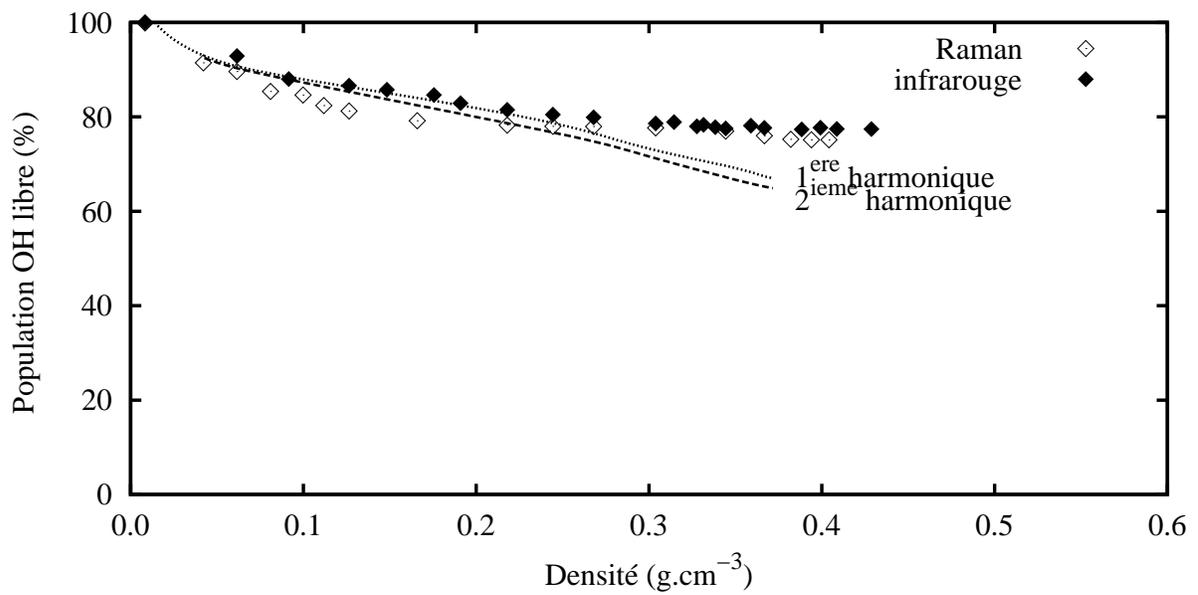


FIG. 2.17 – Evolution en fonction de la densité du taux d'OH libres dans le tert-butanol à 523K.

2.3.2 Evolution des populations des agrégats en fonction de la densité

Les évolutions des populations des différents agrégats obtenues à partir des ajustements des spectres sont reportées en fonction de la densité pour le méthanol, l'éthanol et le tert-butanol respectivement sur les figures 2.18 à 2.20. La population d'un agrégat correspond au nombre total de molécules impliquées dans la formation d'un type d'agrégat. Par exemple, pour un fluide hypothétique constitué d'un monomère et d'un dimère, la population de dimère est de 66%. Dans la suite, nous parlons donc de pourcentage d'agrégats en terme de molécules, par exemple le nombre de molécules appartenant aux trimères linéaires sont :

$$\% \text{ trimères linéaire} = \frac{3p_{3l}}{p_1 + 2p_2 + 3p_{3l} + 4p_{4l} + 3p_{3c} + 4p_{4c}} \quad (2.11)$$

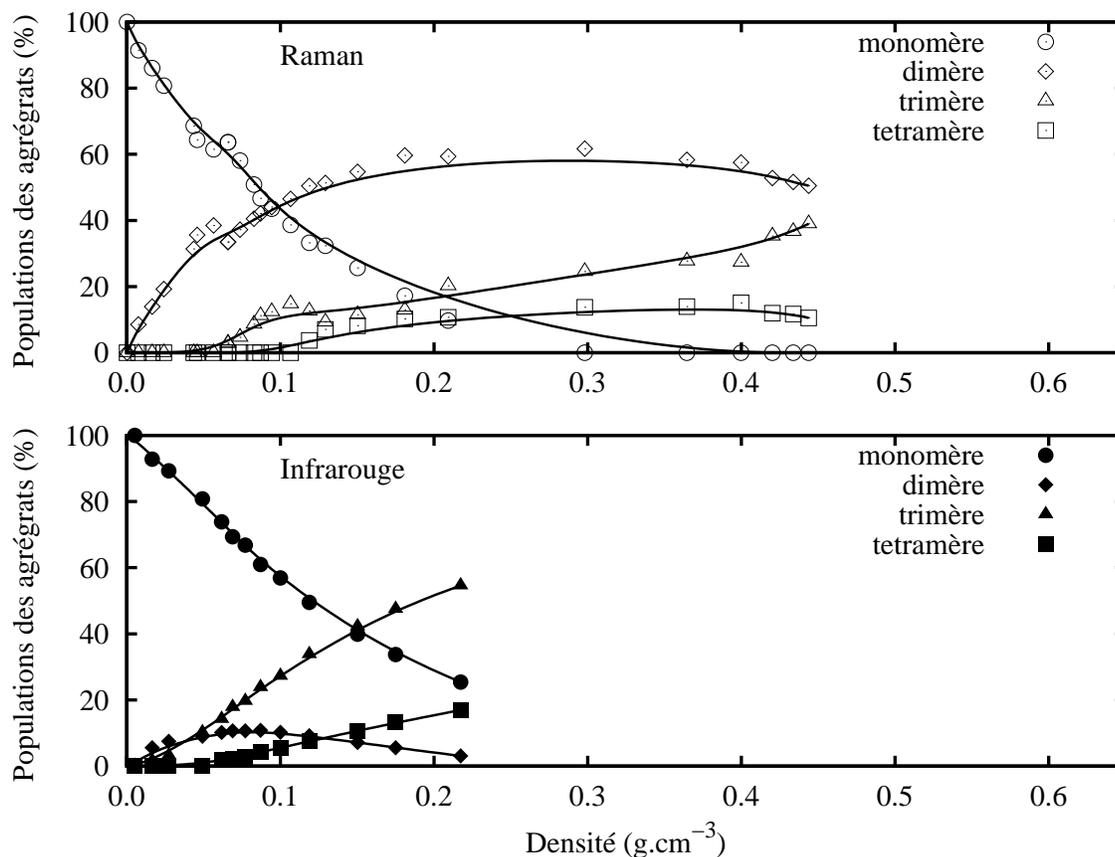


FIG. 2.18 – Evolution en fonction de la densité des populations des agrégats dans le méthanol à 523K.

Pour le méthanol en spectrométrie Raman, nous trouvons que la population de monomère décroît fortement jusqu'à disparaître aux densités supérieures à 0.4 g.cm^{-3} . Cette disparition s'accompagne de la formation d'agrégats qui sont principalement des dimères et également des trimères en faible quantité. La proportion de molécules sous forme de tétramères est toujours très inférieure à celles des autres agrégats. En infrarouge, les résultats des populations de monomère et de tétramère sont globalement en accord avec les résultats précédents jusqu'à une valeur de densité voisine de 0.22 g.cm^{-3} , valeur au-delà de laquelle il n'a pas été possible d'ajuster correctement les profils expérimentaux. Il est très difficile de discuter des populations des dimères et des trimères. En effet, comme nous en avons discuté dans la section 2.2.4 page 60, les transitions ν_{OH} associées des agrégats ont des fréquences proches et l'ajustement univoque des profils gaussiens correspondant n'est pas réaliste. Nous en concluons, pour ce système, qu'il est très délicat de discuter quantitativement des populations des agrégats.

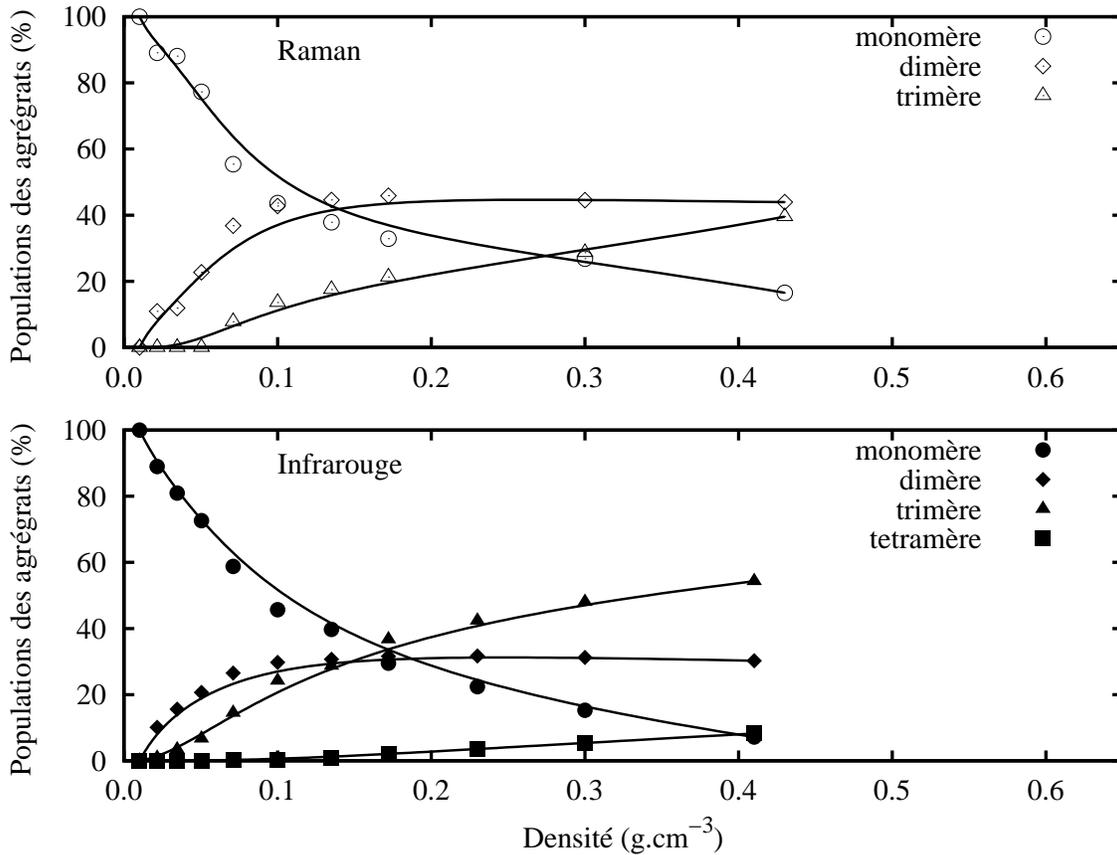


FIG. 2.19 – Evolution en fonction de la densité des populations des agrégats dans l'éthanol à 523K .

Pour l'éthanol, nous observons encore que la population des monomères décroît rapidement lorsque la densité augmente (figure 2.19). Toutefois, aux densités supérieures ou égales à 0.4 g.cm^{-3} , elle est encore de 20%. Comme pour le méthanol, la figure montre qu'il est difficile de discuter des populations de dimère et de trimère. Finalement, la population de tétramère n'excède pas 10% à une densité de 0.4 g.cm^{-3} comme le montre la spectroscopie infrarouge, alors que cette espèce est aux limites de détection de la spectroscopie Raman.

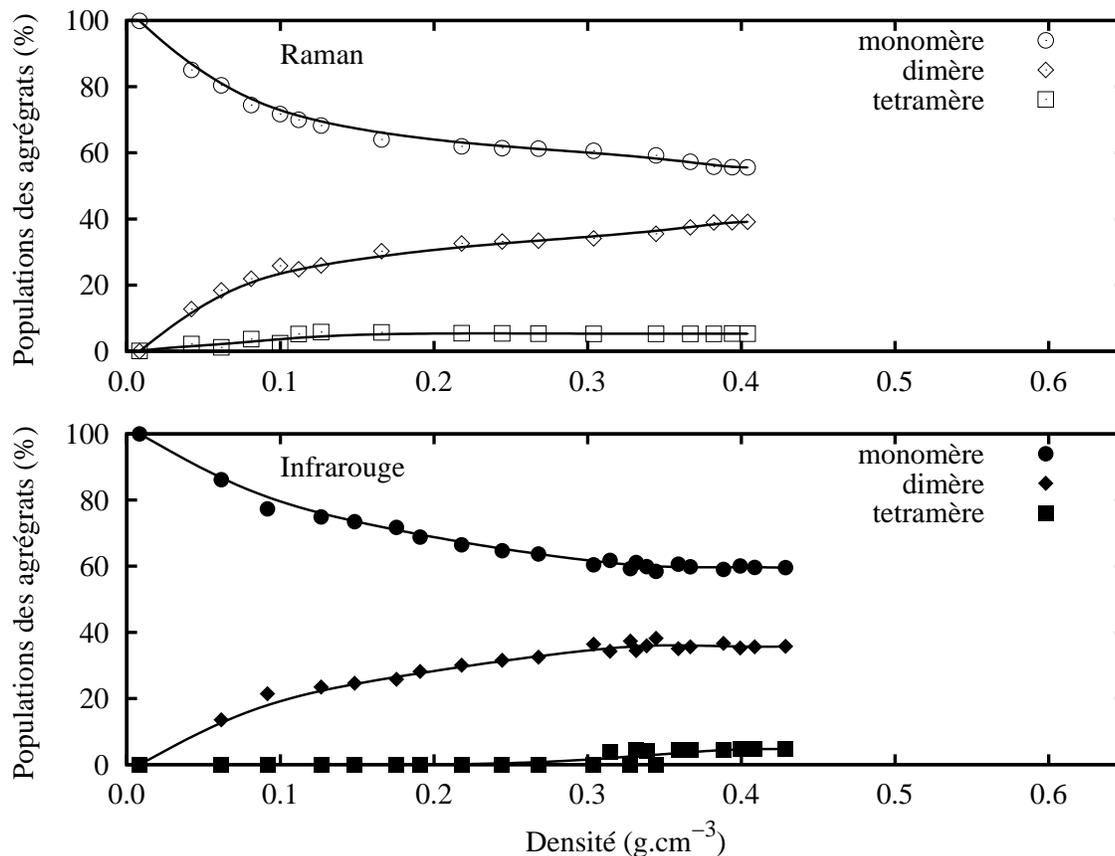


FIG. 2.20 – Evolution en fonction de la densité des populations des agrégats dans le *tert*-butanol à 523K.

Pour le *tert*-butanol, les populations des différents agrégats déduites des ajustements des profils ν_{OH} infrarouge et Raman sont en excellents accords (figure 2.20). Ces résultats montrent que la contribution des monomères décroît avec la densité pour atteindre une valeur de 60% à 0.4 g.cm^{-3} , au profit de celle des dimères qui atteint 35%. Les molécules sous forme de tétramères ne représentent alors que 5% des molécules à 0.4 g.cm^{-3} .

2.4 Conclusion

Dans le domaine supercritique, la structure des alcools se caractérise par l'existence de petits agrégats dont la taille et les proportions dépendent de la densité et de la nature de l'alcool. Quelque soit la nature de l'alcool, le fluide est constitué essentiellement de monomères aux faibles densités dont la population décroît rapidement au profit de petits agrégats allant jusqu'au tétramère lorsque la densité augmente. Ainsi aux densités d'environ 0.4 g.cm^{-3} , la proportion de « molécules libres » (vibreur ν_{OH} faiblement perturbé par une liaison hydrogène : molécule non donneuse de liaison hydrogène) est de $\sim 40\%$ pour le méthanol, $\sim 60\%$ pour l'éthanol et $\sim 80\%$ pour le tert-butanol.

Pour le méthanol et l'éthanol, la détermination des populations des dimères et des trimères prête à discussion par suite des recouvrements des profils spectraux associés aux transitions ν_{OH} des molécules donneuses de liaisons hydrogène dans ces agrégats. En revanche, cette difficulté n'existe pas pour le tert-butanol pour lesquelles il existe deux espèces majoritaires, monomère et dimère, pour lesquelles les transitions ν_{OH} sont bien séparées spectralement ce qui conduit à des valeurs de populations fiables puisque elles sont indépendantes de la technique spectroscopique utilisée.

3

Simulations de dynamique moléculaire

Sommaire

3.1	Introduction	72
3.2	Simulations réalisées	74
3.3	Structure des fluides	76
3.4	Statistiques de distribution des liaisons hydrogène	83
3.4.1	Choix d'une définition de liaisons hydrogène en simulation	83
3.4.2	Distribution du nombre de liaisons hydrogène par molécule	84
3.4.3	Statistiques d'agrégats	87
3.4.4	Comparaison des résultats	89
3.5	Propriétés dynamiques des différentes espèces	92
3.5.1	Méthode de calcul des temps de vie	92
3.5.2	Illustration de la méthodologie et résultats :	
	cas du tert-butanol supercritique à $T = 523$ K et $\rho = 0.7$ g.cm ⁻³	95
3.5.3	Evolution des résultats pour différentes conditions thermodynamiques	104

3.1 Introduction

Les objectifs de cette étude par simulations de dynamique moléculaire sont multiples. La motivation principale est d'obtenir un taux de liaisons hydrogène ainsi que les populations des différents oligomères présents dans les fluides supercritiques de méthanol, d'éthanol et de tert-butanol. Il sera alors possible de comparer ces résultats à ceux obtenus avec les analyses des spectres vibrationnels expérimentaux. Par ailleurs, de nombreux résultats complémentaires peuvent être obtenus avec les simulations : temps de vie de chaque type d'agrégat, temps de vie de la liaison hydrogène, spectre de chaque molécule.

Dans un premier temps, nous décrirons succinctement les fondements de la dynamique moléculaire [75, 76], et nous introduirons les notions indispensables à la compréhension de nos résultats. Nous continuerons par des analyses en termes d'agrégats à l'aide du critère usuel de liaisons hydrogène utilisé en dynamique moléculaire. Enfin, nous présenterons les résultats d'études complémentaires concernant l'analyse des temps de vie de la liaison hydrogène et des différents agrégats présents dans les fluides étudiés.

Les deux principales techniques permettant de modéliser un fluide au niveau microscopique sont les simulations de type Monte-Carlo (approche stochastique) ou de dynamique moléculaire (approche déterministe). Cette deuxième technique, basée sur l'équation fondamentale de la mécanique classique donnée ci-dessous, a comme avantage d'introduire la variable temps, et donc de donner accès aux propriétés dynamiques du système.

$$\vec{f}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} = - \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i} \quad (3.1)$$

Dans cette équation, \vec{f}_i représente la force à laquelle est soumise la particule i de masse m_i à la position \vec{r}_i dans le potentiel d'interaction U créé par le reste du système. La résolution de cette équation, pour un ensemble de particules, s'effectue de manière discrète à des intervalles de temps δt . On obtient ainsi la trajectoire* d'un système à partir d'un potentiel et d'une configuration initiale. Le potentiel d'interaction U est l'ingrédient essentiel car c'est lui qui va déterminer, à travers les paramètres qu'il contient, les forces qui agissent sur les molécules, la trajectoire et donc les propriétés du système. Certaines de ces propriétés (thermodynamiques, de structures, ou encore de transports) sont alors utilisées pour valider la simulation de dynamique moléculaire en comparant ces observables à

*trajectoire : positions et vitesses de tout les éléments du système pour un ensemble de temps discret

des grandeurs obtenues expérimentalement. Il existe de nombreux potentiels d'interaction permettant de simuler les alcools. Le choix du potentiel consiste en un compromis entre la complexité du modèle et le temps de calcul de la simulation de dynamique moléculaire pour obtenir une bonne statistique des observables d'intérêt pour le système étudié. Il existe des modèles pour lesquels tous les atomes correspondent à des sites d'interactions (OPLS-AA [77] par exemple) et d'autres, pour lesquels certains atomes sont regroupés en un seul site d'interaction (OPLS [78, 79] par exemple). Une autre manière de diminuer fortement le temps de calcul d'une simulation de dynamique moléculaire est d'utiliser un modèle dans lequel les mouvements les plus rapides ne seront pas pris en compte. Il existe ainsi, toute une gamme de modèle depuis ceux dont la partie intramoléculaire n'est absolument pas prise en compte (modèle rigidifié ou rigide), d'autres où seuls certains mouvements intramoléculaires sont pris en considération dans le potentiel (semi-rigide ou semi-flexible) et enfin des modèles complètement flexibles dans lesquels tous les degrés de liberté du système sont autorisés.

Nous avons choisi d'utiliser deux modèles différents dans nos études. Pour le méthanol, nous avons utilisé un modèle unifié à trois sites (Me-O-H) et flexible que nous appellerons PHH [80, 81]. Ce modèle a été paramétré dans le but de reproduire le spectre vibrationnel expérimental du méthanol. Ce modèle comporte des termes anharmoniques dans sa partie intramoléculaire afin de reproduire les déplacements en fréquence selon l'environnement moléculaire. Pour les deux autres alcools, nous avons également choisi un modèle unifié à quatre sites d'interactions pour l'éthanol (Me-(CH₂)-O-H) et à six sites d'interaction pour le tert-butanol ((Me)₃C-O-H) (OPLS [79]). Dans ces modèles, les rotations autour des angles dièdres des molécules sont les seuls mouvements intramoléculaires pris en compte (Me-(CH₂)-O-H pour l'éthanol et CH₃-C-O-H pour le tert-butanol). Une description détaillée de ces modèles ainsi que les paramètres correspondant aux trois alcools que nous avons étudiés sont donnés en annexe D (page 135).

Le modèle « semi-rigide » permet de faire des simulations en demandant beaucoup moins de calculs que pour un modèle flexible. En effet, le choix du pas de temps (δt) dépend des mouvements les plus rapides du système. Pour un modèle rigide, ce sont les rotations alors que pour un modèle flexible ce sont les vibrations d'élongation. Par contre, le modèle flexible permet d'observer les vibrations intramoléculaires des molécules. On peut alors mesurer directement l'effet de la liaison hydrogène sur le spectre moléculaire, et ainsi

comparer les effets d'une liaison hydrogène dans un modèle de dynamique moléculaire aux résultats des analyses réalisées sur les spectres d'absorption infrarouge et diffusion Raman.

3.2 Simulations réalisées

Quatorze simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées sur les trois alcools. Les principales caractéristiques de ces simulations sont regroupées dans le tableau 3.1.

paramètres						observables		
nombre	T	P	ρ	δt	t	ρ	$\langle E_{Pot} \rangle$	Coeff.Diff.
molécules	(K)	(MPa)	(g.cm ⁻³)	(fs)	(ps)	(g.cm ⁻³)	(kJ/mol)	(10 ⁻⁹ m ² .s ⁻¹)
Méthanol								
456	298		0.78	0.2	100		-37.10	4.82
456	523		0.48	0.2	100		-11.97	30.90
456	523		0.32	0.2	100		- 8.62	75.45
456	523		0.16	0.2	100		- 4.95	140.0
Ethanol								
452	298	0.1		1.0	200	0.73	-39.67	2.63
452	523	40.0		1.0	200	0.57	-22.40	21.8
452	523	10.0		1.0	200	0.37	-17.11	39.25
Tert-butanol								
452	298		0.78	1.0	500		-45.12	1.96
452	523		0.70	1.0	500		-27.82	9.15
452	523		0.60	1.0	100		-23.82	14.00
452	523		0.50	1.0	100		-19.93	21.05
452	523		0.40	1.0	100		-16.97	30.79
452	523		0.30	1.0	500		-13.90	40.06
452	523		0.20	1.0	100		-10.91	54.26

TAB. 3.1 – Paramètres des simulations de dynamique moléculaire, le coefficient de diffusion a été obtenu par l'analyse des fonctions d'autocorrélation des vitesses du centre de masse.

Chronologiquement, les premières études que nous avons réalisées ont été menées sur l'éthanol en utilisant l'ensemble thermodynamique NPT (isobare-isotherme : nombre de molécules, pression et température fixes) qui est l'ensemble le plus naturel pour comparer à des données expérimentales. Les simulations qui ont été réalisées pour l'éthanol permettent ainsi de comparer la densité obtenue par le modèle avec les mesures expérimentales. En liquide à 298 K, la densité calculée est de 0.73 contre 0.78 g/cm³ expérimentalement. En conditions supercritiques les densités obtenues sont respectivement de 0.57 et 0.37 g/cm³ contre 0.62 et 0.42 g/cm³ expérimentalement. L'écart raisonnable observé entre le modèle et l'expérience permet une première validation du modèle. Pour les deux autres alcools, pour s'affranchir de problèmes éventuels dus à l'utilisation de modèles calibrés pour le liquide, nous avons choisi de travailler avec l'ensemble microcanonique (NEV). De cette manière nous pourrions directement comparer les résultats des simulations et des expériences en fonction de la densité.

Le fait de travailler à une température de 523 K, proche du point critique ($T_c^{\text{methanol}} = 512.5$ K, $T_c^{\text{ethanol}} = 514$ K et $T_c^{\text{tert-butanol}} = 506$ K), peut amener certains doutes sur le fait que les simulations soient réellement faites en conditions supercritiques. Il existe cependant deux études portant sur les courbes de coexistence liquide-vapeur avec le modèle OPLS qui montrent que les températures critiques des modèles du méthanol [82] et de l'éthanol [83] sont proches des valeurs expérimentales, et donc inférieures à 523 K. La température critique du tert-butanol devrait être, elle aussi, d'après ces études, inférieure à 523 K.

Le pas de temps (δt) pris pour le modèle semi-rigide (sans les vibrations d'élongations et angulaires) est de 1.0 fs alors qu'il est de 0.2 fs pour le modèle flexible. Nos trajectoires sont ainsi composées de 100 000 à 500 000 pas. Pour le tert-butanol, certaines trajectoires sont constituées de 500 000 pas car l'étude portant sur les temps de vie des agrégats ont nécessités des moyennes statistiques plus importantes.

Pour l'ensemble des simulations, les interactions intermoléculaires ont été calculées uniquement pour des distances inférieures à la moitié de l'arête de la boîte cubique, à l'exception des interactions de type van der Waals du méthanol (modèle PHH) qui n'ont été calculées que pour des distances inférieures à 10 Å. Pour ces simulations, nous avons utilisé les conditions limites périodiques afin de s'affranchir des effets de bords. Ces simulations ont été réalisées à l'aide du programme de dynamique moléculaire MDpol [84]. Les éner-

gies internes ainsi que les coefficients de diffusion permettent de valider les simulations que nous avons réalisées. Ces valeurs (*cf.* tableau 3.1) sont parfaitement comparables à celles obtenues par d'autres simulations de dynamique moléculaire en phase liquide [36,43,85,86] ou en conditions supercritiques [87] pour le méthanol. Nos résultats sont également en accord avec la littérature pour l'éthanol [42–44,88] et le tert-butanol [52].

3.3 Structure des fluides

La fonction de distribution radiale donne la densité de probabilité de trouver une particule (*j*) à une certaine distance (*r*) d'une autre particule (*i*), ce qui peut s'écrire comme

$$g_{ij}(r) = \frac{\langle N_j(r, r + dr) \rangle}{4\pi\rho_j r^2 dr} \quad (3.2)$$

où ρ_j représente la densité du système en site *j* et *N* le nombre de particules. De même, le nombre de particules se trouvant dans une sphère de rayon *r* autour de l'atome considéré (l'intégrale de la fonction de distribution radiale) correspond au nombre de coordination $n(r)$.

Les fonctions de distribution radiale g_{OO} , g_{OH} et g_{CO} du méthanol en phase liquide (à l'ambiante) et en conditions supercritiques sont représentées sur la figure 3.2. De même, les fonctions de distribution radiale équivalentes de l'éthanol et du tert-butanol sont respectivement sur les figures 3.3 et 3.4. Pour ces deux alcools, la fonction $g_{CO}(r)$ est remplacée par la fonction $g_{C_\alpha O}$ ou C_α représente le carbone lié à l'oxygène. Le premier des maxima et le premier des minima des fonctions de distribution radiale $g_{OO}(r)$ et $g_{OH}(r)$ sont donnés dans le tableau 3.2 ainsi que le nombre de coordination correspondant aux premiers minima de ces deux fonctions pour le méthanol, l'éthanol et le tert-butanol.

Lorsqu'il existe de nombreuses liaisons hydrogène dans un système, la structure induite par ces liaisons se retrouve sur les fonctions de distribution radiale. Les distances caractéristiques (positions des premiers maxima) que nous allons observer sur ces fonctions sont le reflet de l'existence de géométries intermoléculaires préférentielles. Pour comprendre ce que représente chacun des pics des fonctions de distribution radiale nous avons choisi de montrer un exemple, sur la figure 3.1, d'une configuration typique de trois molécules d'alcools liées par liaisons hydrogène.

Simulation	r_{max}^{OH}	r_{min}^{OH}	$n(r_{min}^{OH})$	r_{max}^{OO}	r_{min}^{OO}	$n(r_{min}^{OO})$
Méthanol						
Liq amb.	1.91	2.67	0.96	2.84	3.42	1.90
SC 0.48	2.00	2.69	0.46	2.89	3.45	1.00
SC 0.32	2.00	2.69	0.33	2.93	3.50	0.75
SC 0.16	2.00	2.69	0.19	2.92	3.50	0.47
Ethanol						
Liq amb.	1.78	2.57	0.95	2.70	3.47	1.96
SC 0.57	1.87	2.66	0.52	2.76	3.82	1.24
SC 0.37	1.87	2.66	0.44	2.76	3.84	1.15
Tert-butanol						
Liq amb.	1.84	2.54	0.91	2.75	3.55	1.98
SC 0.70	1.92	2.65	0.48	2.81	4.20	1.37
SC 0.60	1.94	2.65	0.40	2.82	4.23	1.18
SC 0.50	1.95	2.65	0.34	2.83	4.26	1.04
SC 0.40	1.96	2.65	0.31	2.83	4.30	0.92
SC 0.30	1.96	2.65	0.26	2.84	4.35	0.80
SC 0.20	1.95	2.65	0.22	2.85	4.40	0.68

TAB. 3.2 – Résultats standard des simulations de dynamique moléculaire : La notation *Liq amb* correspond à la simulation en phase liquide à l’ambiante et *SC 0.57* correspond à la simulation réalisé en conditions supercritiques (523 K) avec une densité de 0.57 g.cm^{-3} . Pour les fonctions de distribution radiale ($g(r)$) r_{max} est la position des premiers maxima, et r_{min} position des premiers minima, de la fonction (en Å). $n(r_{min})$ est l’intégration de la $g(r)$ pour une distance correspondant aux premiers minima, cette valeur correspond au nombre de coordination.

La principale information que l’on peut extraire des fonctions de distribution radiale dans notre étude, provient de la position des premiers maxima des fonctions $g_{OO}(r)$ et $g_{OH}(r)$. Pour la fonction de distribution radiale Oxygène–Hydrogène, ces distances sont d’environ 2.0 et 3.5 Å, ce qui représente les distances caractéristiques d’un dimère (*cf.* figure 3.1). Le premier pic (~ 2.0 Å) correspond à la distance entre l’hydrogène de la molécule donneuse de la liaison hydrogène et l’oxygène de la molécule acceptrice de cette

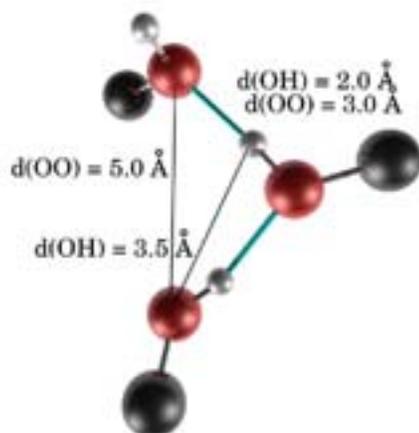


FIG. 3.1 – Exemple de trois molécules liées par liaisons hydrogène permettant de visualiser certaines distances caractéristiques intermoléculaires.

même liaison hydrogène. Le deuxième pic ($\sim 3.5 \text{ \AA}$) correspond à la distance entre un atome d'oxygène de la molécule donneuse et l'atome d'hydrogène de la molécule acceptrice.

De même, 3 et 5 \AA sont approximativement les deux distances caractéristiques Oxygène-Oxygène dans un trimère de molécules d'alcools. Le premier pic de $g_{OO}(r)$ (valeurs *cf.* tableau 3.2) correspond au taux de molécules directement liées par liaisons hydrogène ($\sim 3.0 \text{ \AA}$). On peut donc en conclure qu'il existe des dimères en phase liquide et en conditions supercritiques. Le deuxième pics $g_{OO}(r)$ (\sim entre 4.0 et 5.5 \AA) correspond à la distance entre deux atomes d'oxygène de deux molécules liées indirectement par liaisons hydrogène : par exemple, les deux molécules aux extrémités d'un trimère linéaire (*cf.* figure 3.1). Il existe donc aussi des agrégats de tailles supérieures à 2 en quantité non négligeable dans le liquide. Pour les conditions supercritiques, l'observation des fonctions de distribution radiale ne nous permet pas de conclure à l'existence d'agrégats de tailles supérieures à deux. En effet, le signal correspondant au deuxième pic de la fonction $g_{OO}(r)$ est difficilement observable.

Il est donc possible en observant précisément les fonctions de distribution radiale d'avoir une idée générale de l'état d'organisation d'un fluide. Pour les trois alcools, on observe une forte diminution de l'organisation lorsque l'on passe de la phase liquide à température ambiante aux conditions supercritiques.

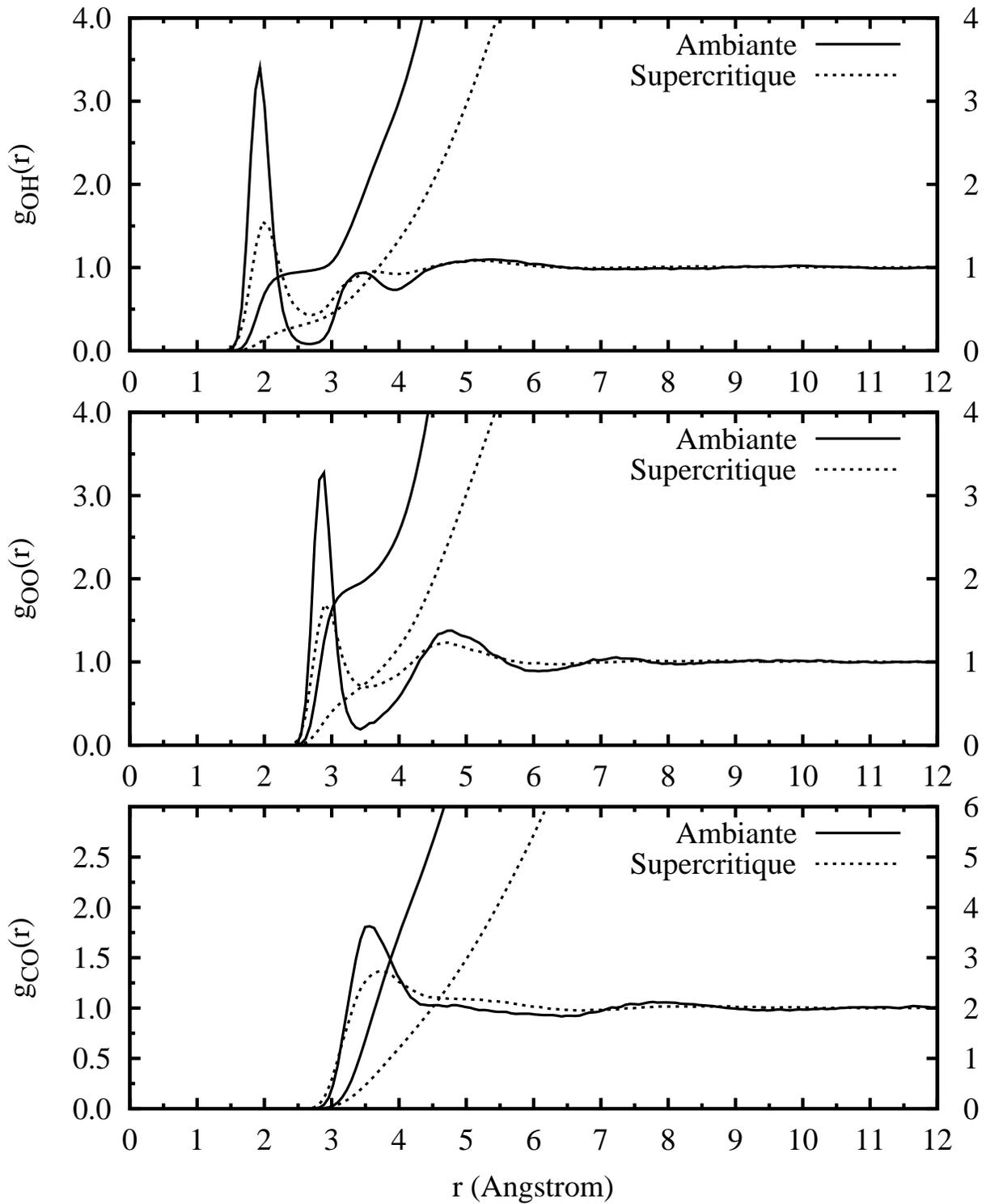


FIG. 3.2 – Fonctions de distribution radiale et de coordinations du méthanol à température ambiante et en conditions supercritiques à 523 K et 0.32 g.cm^{-3} .

Les distances correspondant aux premiers maxima et minima des fonctions $g_{OH}(r)$, $g_{OO}(r)$ et $g_{\alpha O}(r)$ (*cf.* figures 3.2 à 3.4 et tableau 3.2) varient faiblement en fonction des conditions thermodynamiques et du type d'alcools. Par contre, les aires correspondant aux premiers pics varient fortement, par exemple pour le méthanol, la valeur de $n(r_{min}^{OH})$ (intégrale de $g_{OH}(r)$ au premier minimum) est de 0.96 en liquide à 298 K, alors qu'elle est inférieure à 0.5 en conditions supercritiques. De même, $n(r_{min}^{OO})$ (intégrale de $g_{OO}(r)$ au premier minimum) est de 1.90 à l'ambiante contre 1.00 en conditions supercritiques (à 0.478 g.cm^{-3}). Les observations sont les mêmes pour les fonctions de distribution radiale de l'éthanol et du tert-butanol. Il convient également de préciser, que nous regardons les positions des premiers minima des fonctions de distribution radiale ainsi que les nombres de coordinations correspondant, et non pas, la position du maximum sur la fonction de distribution radiale. En effet, les fonctions de distribution radiale étant normalisées il est difficile d'analyser les évolutions des intensités des maxima pour différentes densités d'un même système. Nos analyses des fonctions de distribution radiale sont en accord avec les mesures de diffusion des neutrons en phase liquide [89–91] et en conditions supercritiques [27] pour le méthanol, pour l'éthanol [92–94] ainsi que pour le tert-butanol [45, 46, 95].

Le cas du tert-butanol est différent, en plus des conclusions précédentes, il est possible d'observer une très faible probabilité de présence pour des distances Oxygène–Oxygène et Oxygène–Hydrogène comprises entre 4 et 7 Å (*cf.* figure 3.4). Les fonctions de distribution radiale nous amènent à penser qu'il existe des formes particulières pour les agrégats de tert-butanol à l'état liquide. Dans le tert-butanol, les groupements hydroxyles sont très fortement regroupés, et ce cœur hydrophile est entouré par les groupements méthyles des molécules de tert-butanol [51, 54]. Pour le méthanol et l'éthanol, il n'a pas été possible d'observer ce comportement à partir des fonctions de distribution radiale. Ceci pourra être confirmé ultérieurement par l'étude des agrégats.

La valeur de $n(r_{min}^{OH})$ permet d'obtenir approximativement le nombre moyen de liaisons hydrogène par molécule (n_H). De même, $n(r_{min}^{OO})$ permet d'avoir une première approximation de la valeur du nombre moyen de « groupe hydroxyle donneur » par molécule. Pour les trois alcools (figures 3.2 à 3.4), le nombre de liaisons hydrogène diminue fortement lorsque l'on passe de la phase liquide à l'ambiante ($n_H \lesssim 2.0$) aux conditions supercritiques ($n_H \lesssim 1.0$) d'après les analyses réalisées directement sur les fonctions de distribution radiale.

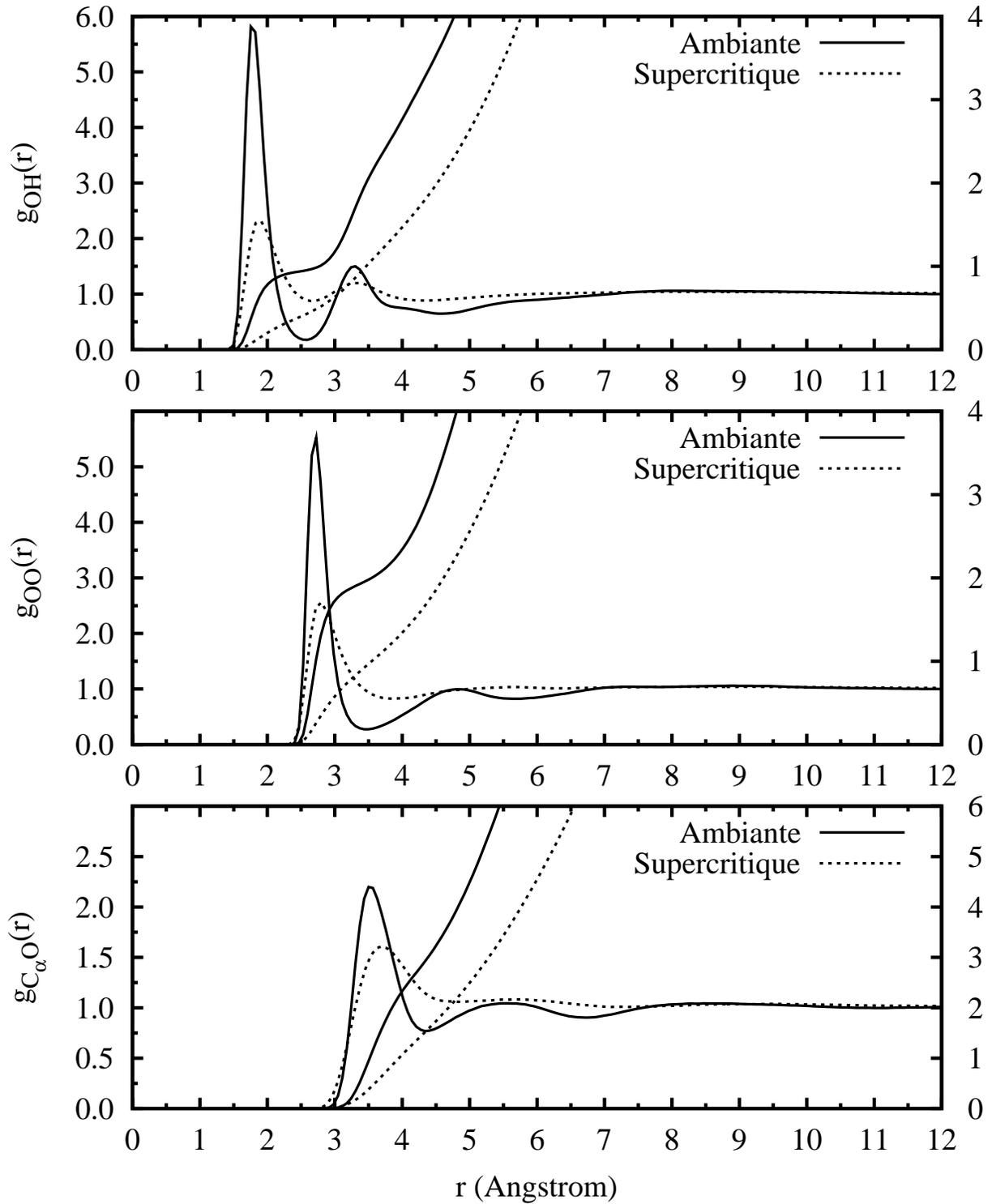


FIG. 3.3 – Fonctions de distribution radiale et de coordinations de l'éthanol à l'ambiante et en conditions supercritiques à 523 K et 0.37 g.cm^{-3} .

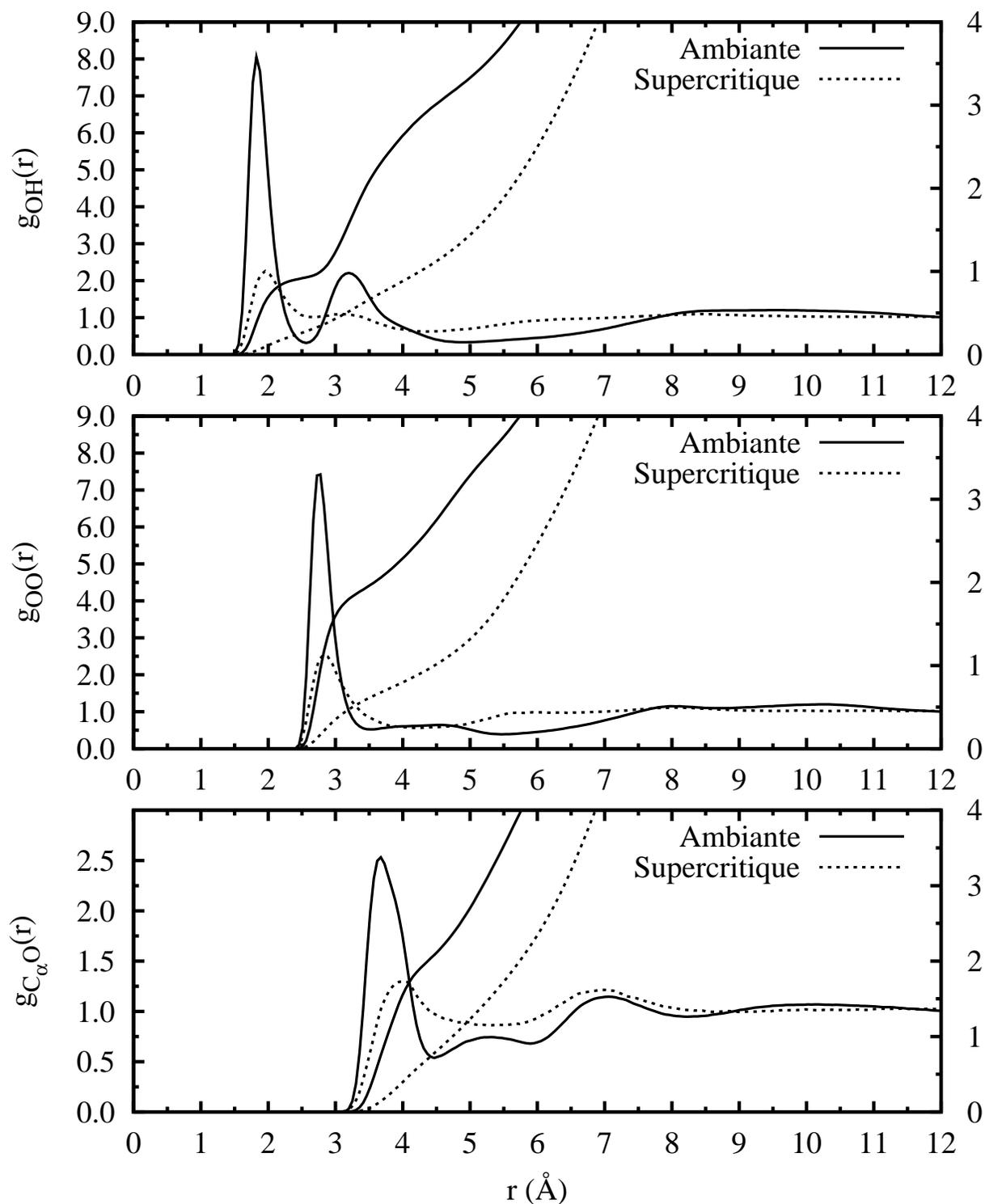


FIG. 3.4 – Fonctions de distribution radiale et de coordinations du tert-butanol à l'ambiante et en conditions supercritiques à 523 K et 0.40 g.cm^{-3} .

3.4 Statistiques de distribution des liaisons hydrogène

Le fluide à liaisons hydrogène le plus étudié par des méthodes de simulation moléculaire est l'eau. Définir en simulation des critères caractérisant un phénomène aussi complexe que la liaison hydrogène est forcément arbitraire. Dans la pratique, on considère qu'une liaison hydrogène existe entre deux molécules si certains critères géométriques et/ou énergétiques sont satisfaits. De nombreux modèles ont été proposés, paramétrés à l'aide des fonctions de distribution radiale [96, 97], ou sur les distributions d'énergie de paire [98].

Dans l'idéal, les critères de définition de la liaison hydrogène, qu'ils soient basés sur des critères géométriques ou énergétiques, devraient donner les mêmes résultats. Dans la pratique, pour l'eau en conditions supercritiques, les deux types de définitions ne sont pas parfaitement consistants [60]. Pour les critères de définitions de la liaison hydrogène dans les alcools (y compris en conditions supercritiques), il existe un large consensus pour l'utilisation de critères géométriques basés principalement sur les premiers minima des fonctions de distribution radiale [20, 36, 40, 42–44, 54, 86, 99].

3.4.1 Choix d'une définition de liaisons hydrogène en simulation

Pour notre étude des populations d'agrégats dans des fluides supercritiques d'alcools par simulations de dynamique moléculaire, nous avons choisi d'utiliser des critères purement géométriques entre deux molécules pour définir la liaison hydrogène. Un exemple de dimère de tert-butanol lié par une liaison hydrogène est présenté sur la figure 3.5 :

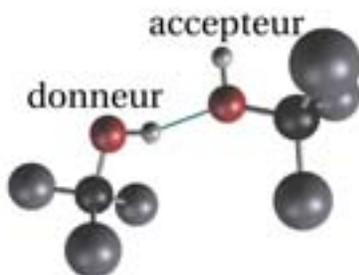


FIG. 3.5 – Dimère de tert-butanol (modèle unifié : un site pour les groupements méthyles).

Les critères géométriques définissant à un instant t l'existence d'une liaison hydrogène entre deux molécules sont au nombre de trois : deux distances intermoléculaires et un angle que nous avons calculé en appliquant les conditions de limite périodique. Les critères de distances sont :

- $d_{OO} < d_{OO}^c$
- $d_{OH} < d_{OH}^c$

Les distances maximales d_{OO}^c et d_{OH}^c correspondent aux premiers minima des fonctions de distribution radiale Oxygène–Oxygène et Oxygène–Hydrogène. Le critère d_{OH}^c permet de définir laquelle des deux molécules est la molécule donneuse. La distance intermoléculaire d_{OH} correspond à la distance entre l'hydrogène de la molécule donneuse de la liaison hydrogène et l'oxygène de la molécule acceptrice de cette même liaison hydrogène.

Lorsque les deux premiers critères sont validés pour un couple de molécules, nous testons alors le critère angulaire :

- $\alpha_{O_a \dots O_d H_d} < 30^\circ$ (O_a : oxygène de la molécule acceptrice de la liaison hydrogène, O_d : oxygène de la molécule donneuse, H_d : hydrogène de la molécule donneuse).

Bien qu'il existe une légère variation des minima des fonctions de distribution radiale en fonction des conditions thermodynamiques (tableau 3.2 page 77), nous avons choisi de prendre les mêmes valeurs pour les trois critères de définition de liaisons hydrogène pour l'ensemble des analyses de toutes les dynamiques moléculaires que nous avons réalisées. Ces valeurs limites d_{OO}^c et d_{OH}^c correspondent respectivement à 3.5 et 2.6 Å.

3.4.2 Distribution du nombre de liaisons hydrogène par molécule

Les critères géométriques de définition d'une liaison hydrogène sont testés sur chaque paire de molécules (ij) pour un ensemble de temps discrets de la simulation. Lorsque les trois critères sont « vrais », il existe une liaison hydrogène entre les molécules i et j , cette information est alors reportée dans la matrice de connectivité (ij) de taille N^2 (N étant le nombre de molécules de la simulation). Le taux d'OH libres ainsi que le nombre moyen de liaisons hydrogène par molécule (n_H), ou encore les pourcentages f_i de molécules ayant i liaisons hydrogène sont calculés à partir des matrices de connectivité en moyennant sur l'ensemble de la trajectoire d'une dynamique moléculaire.

f_0 correspond alors au pourcentage de molécules non liées par liaisons hydrogène (ou monomère) et f_1 sont des molécules ayant une et une seule liaison hydrogène.

f_1 peut être décomposé en molécules de types donneur (f_{10}) et accepteur (f_{01}). De même pour les molécules ayant deux liaisons hydrogène, il est également possible de regarder les molécules de « type chaînon » (f_{11}) qui sont à la fois donneuses d'une liaison hydrogène et acceptrice d'une autre. Les résultats de ces études sont regroupés pour chacun des trois alcools dans un même tableau ci-dessous.

Pour le méthanol en phase liquide, 2/3 des molécules sont liées deux fois, et elles sont en très grande majorité des molécules de type chaînon (une fois donneuse et une fois acceptrice). Le nombre moyen de liaisons hydrogène par molécule (n_H) est de 1.89, ce qui correspond aux données de la littérature [42]. Il existe également une grande différence entre les populations des molécules donneuses ($f_{10} = 15.3\%$) et des molécules acceptrices ($f_{01} = 3.8\%$) de liaisons hydrogène. Cette différence de population entre donneurs et accepteurs correspond approximativement à la population moléculaire de trimère : $f_3 \sim f_{12} \sim (f_{10} - f_{01})$. La présence de molécules liées trois fois impose un écart de population entre les molécules de type accepteur (f_{01}) et les molécules de type donneur (f_{10}).

Pour l'éthanol, le nombre moyen de liaisons hydrogène (n_H) est de 1.88 ce qui est en accord avec la littérature [42, $n_H = 1.9$]. La grande majorité des molécules ($\sim 4/5$) ont deux liaisons hydrogène et moins de 2 % des molécules sont des monomères (f_0).

Enfin, pour le tert-butanol, moins de 10 % des molécules sont libres, alors que près de 80 % sont des molécules de type chaînon. Il existe alors une moyenne de 1.80 liaisons hydrogène par molécule. Comme pour les deux autres alcools, la distribution de f_2 est remarquable : plus de 95% des molécules deux fois liées sont une fois donneuse et une fois acceptrice (f_{11}). On peut en déduire l'existence d'oligomères de tailles supérieures à deux et peut être également à des agrégats cycliques.

En conditions supercritiques, le nombre de liaisons hydrogène diminue fortement ; $n_H < 0.9$. Le nombre de monomères (f_0) augmente fortement ainsi que le nombre de molécules liées une seule fois (dimère ou bout de chaîne d'agrégats linéaire). On peut donc supposer qu'en conditions supercritiques, les agrégats sont de petites tailles et généralement de forme linéaire, contrairement aux conditions standard où les précédents résultats laissent supposer l'existence d'agrégats de grandes tailles. Il y a donc une très grande modification de l'organisation du fluide entre la phase liquide à l'ambiante et les

simulation	f_0 mono	f_1	f_{10} don.	f_{01} acc.	f_2	f_{11} chaî.	f_{02}	f_3	f_{12}	n_H	OH libre (%)
Méthanol											
Liq amb	1.5	19.1	15.3	3.8	68.8	68.5	0.3	10.6	10.6	1.89	5.6
SC 0.48	42.2	41.8	22.3	19.5	15.2	14.3	0.9	1.0	1.0	0.75	61.4
SC 0.32	56.4	34.7	18.0	16.7	8.6	8.1	0.5	0.3	0.3	0.51	74.9
SC 0.16	73.3	23.3	11.9	11.4	3.3	3.1	0.2	0.1	0.1	0.31	85.4
Ethanol											
Liq amb	1.4	14.7	10.0	4.8	78.8	78.6	0.2	5.1	5.1	1.88	6.7
SC0.57	37.0	42.7	22.5	20.2	19.3	18.7	0.6	1.0	1.0	0.84	57.9
SC0.37	47.5	38.5	20.0	18.5	13.4	12.9	0.5	0.6	0.6	0.67	66.5
Tert-butanol											
Liq amb	1.9	17.3	7.9	9.4	79.4	79.3	0.1	1.4	1.4	1.80	9.9
SC 0.70	44.6	40.7	20.0	20.7	14.5	14.3	0.2	0.2	0.2	0.70	64.9
SC 0.60	52.5	37.0	18.3	18.7	10.3	10.1	0.2	0.1	0.1	0.58	71.0
SC 0.50	60.1	32.5	16.1	16.4	7.4	7.3	0.1	0.1	0.1	0.47	76.3
SC 0.40	64.0	29.8	14.8	15.0	6.2	6.1	0.1	0.1	0.1	0.42	78.9
SC 0.30	69.4	25.8	12.8	13.0	4.7	4.7	0.0	0.0	0.0	0.35	82.3
SC 0.20	74.2	21.8	10.9	11.0	4.0	3.9	0.0	0.0	0.0	0.30	85.1

TAB. 3.3 – Statistiques moléculaires des liaisons hydrogène : f_0 correspond au pourcentage de molécules liées 0 fois, f_1 . mono. correspond aux pourcentages de monomères, acc. aux molécules acceptrices, don. aux donneuses et chaî. aux molécules chaînons (une fois donneur et une fois accepteur). Les populations les plus importantes sont en gras. n_H , est le nombre moyen de liaisons hydrogène par molécule et enfin OH libre correspond au pourcentage de molécules non donneuses de liaisons hydrogène.

conditions supercritiques. Nos résultats sont proches de ce qui a été trouvé précédemment par simulation pour le méthanol [42], l'éthanol [42] et le tert-butanol [54]. Les pourcentages d'OH libres en conditions supercritiques seront comparés à nos résultats d'analyses spectroscopiques ultérieurement dans le chapitre 4.

3.4.3 Statistiques d'agrégats

Ce travail d'analyse est plus complexe à réaliser qu'une simple analyse de paire. Dans un premier temps, pour chaque pas d'une trajectoire de simulation, on construit une matrice de connectivité (matrice carrée de taille (Nombre de Molécules*Nombre de Molécules)) associée aux liaisons hydrogène trouvées à un instant t . La deuxième étape consiste à analyser de manière exhaustive les liaisons hydrogène de chacune de molécules puis des molécules auxquelles elles sont liées directement puis indirectement. On obtient ainsi la liste complète des agrégats en faisant une recherche systématique de proche en proche. Chacune des molécules du système est alors classée comme appartenant à un agrégat de taille compris entre un (monomère) et le nombre de molécules du système. La somme des tailles de l'ensemble des agrégats doit être égale au nombre de molécules de la simulation. En réalisant ce travail sur l'ensemble de la trajectoire d'une simulation on obtient les statistiques des populations des agrégats du système étudié.

Nous avons également déterminé la proportion d'agrégats cycliques et linéaires de chaque type d'agrégats (dimère, trimère, ...). Un agrégat est linéaire si le nombre de liaisons hydrogène de celui-ci est inférieur au nombre de molécules qui le compose. Par exemple dans un trimère linéaire, il existe 2 liaisons hydrogène et 3 molécules, de même dans un tétramère linéaire, il existe 3 liaisons et 4 molécules. Par contre, dans les agrégats cycliques le nombre de liaisons hydrogène est au moins égal au nombre de molécules de l'agrégat : un trimère cyclique est composé de 3 molécules et de 3 liaisons hydrogène. A partir de cette simple observation nous avons calculé les proportions d'agrégats cycliques et linéaires.

Les pourcentages moléculaires significatifs des agrégats observés ainsi que les pourcentages des agrégats cycliques sont regroupés dans le tableau 3.4.

En phase liquide, on peut observer une distribution homogène des molécules dans les différentes tailles d'agrégats possibles pour le méthanol et l'éthanol. On observe également que la majorité des agrégats est de forme linéaire. Le tert-butanol en phase liquide est principalement composé d'agrégats de tailles 3 à 6 qui sont généralement de type cyclique. Ceci confirme les observations faites à partir des fonctions de distribution radiale. Les petits agrégats cycliques sont particulièrement favorisés puisqu'ils regroupent en leur cœur l'ensemble des groupes hydroxyles, et que l'ensemble des groupements méthyles (groupement hydrophobe) pointe vers l'extérieur. L'agrégat le plus présent dans le liquide est le

simulation	distribution des agrégats (% moléculaire)						n_H	OH libre (%)
	1	2	3	4	5	6		
Méthanol								
Amb liq	1.5	1.2 (0)	1.3 (0)	1.4 (4)	1.7 (22)	1.6 (17)	1.89	5.6
SC 0.48	42.2	23.1 (0)	14.1 (0)	8.4 (0)	5.0 (1)	2.9 (1)	0.75	61.4
SC 0.32	56.4	22.6 (0)	11.0 (0)	5.2 (0)	2.6 (1)	1.2 (2)	0.51	74.9
SC 0.16	73.3	18.0 (0)	5.8 (0)	2.0 (0)	0.6 (1)	0.2 (2)	0.31	85.4
Ethanol								
Amb liq	1.4	1.1 (0)	1.3 (2)	2.3 (34)	2.5 (36)	3.5 (46)	1.88	6.7
SC 0.57	37.0	21.9 (0)	15.2 (1)	10.4 (4)	6.4 (5)	3.7 (5)	0.84	57.9
SC 0.37	47.5	22.7 (0)	13.1 (1)	7.6 (4)	3.9 (6)	1.5 (4)	0.67	66.4
Tert-butanol								
Amb liq	1.9	2.6(0)	8.1(21)	21.6(84)	15.1(74)	12.5(68)	1.80	9.9
SC 0.70	44.6	24.0(0)	16.5(3)	9.9(17)	3.4(9)	1.1(4)	0.70	64.9
SC 0.60	52.5	24.4(0)	13.7(4)	7.0(18)	1.9(11)	0.4(3)	0.58	71.0
SC 0.50	60.1	22.8(0)	11.4(4)	4.4(14)	1.1(5)	0.2(1)	0.47	76.3
SC 0.40	64.0	21.7(0)	10.0(6)	3.5(17)	0.6(15)	0.1(4)	0.42	78.9
SC 0.30	69.4	19.5(0)	8.0(7)	2.5(16)	0.4(13)	0.1(6)	0.35	82.3
SC 0.20	74.2	16.9(0)	6.5(8)	2.1(24)	0.3(16)	0.1(4)	0.30	85.1

TAB. 3.4 – Statistiques portant sur les populations des agrégats : Pour la distribution des agrégats, 1 correspond aux monomères, 2 aux dimères, ... Le nombre entre parenthèse correspond aux pourcentages d'agrégats cyclique de la taille considérée : en liquide 22 % des pentamères du méthanol sont cycliques. Les populations les plus importantes sont en gras. n_H est le nombre moyen de liaisons hydrogène par molécule et OH libres correspond au pourcentage de molécules non donneuses de liaisons hydrogène.

tétramère cyclique. Deux études avaient déjà montré cette tendance du tert-butanol à se cycliser [51,54].

Lorsque le méthanol est en condition supercritique, le nombre de liaisons hydrogène diminue fortement et la quantité de petits agrégats augmente très fortement. Les monomères représentent de 42.2 % à 73.3 % des molécules du fluide. Si l'on considère les molécules appartenant à des agrégats de tailles inférieures ou égales à 4, on trouve de 87.8

à 99.1 % des molécules pour le méthanol et 84.5 à 90.9 % pour l'éthanol. Les agrégats cycliques sont présents en quantité insignifiante pour le méthanol et en très faible quantité pour l'éthanol. Dans les fluides supercritiques à 523 K, les agrégats prépondérants sont les monomères, dimères, trimères linéaires et tétramères linéaires.

Pour le tert-butanol à 523 K, le taux d'OH libres varie de 65 % à 85 % lorsque la densité diminue. De la même manière, la quantité de monomères varie de 45 à 74 %. Les principaux agrégats présents dans le fluide supercritique sont de types monomère, dimère, trimère et tétramère. Les agrégats cycliques existent de manière non négligeable, même à haute température et l'agrégat qui se cyclise le plus facilement est le tétramère.

Lors du passage à l'état supercritique le nombre de liaisons hydrogène diminue et les agrégats que l'on peut alors observer sont de petites tailles :

95% des molécules d'éthanol forment des agrégats de taille maximale égale à 4 contre moins de 10% à l'état standard. En fait, l'agitation thermique du système est telle en conditions supercritiques, que le nombre moyen de liaisons hydrogène par molécule est inférieur à 1, ce qui entraîne la disparition de grands oligomères.

Une large majorité de molécule appartient à des agrégats de tailles inférieures ou égales à quatre. Les choix réalisés lors de la mise en place des modèles d'analyses des spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman sont donc confirmés par les résultats des simulations de dynamique moléculaire.

3.4.4 Comparaison des résultats

A l'état liquide, les trois alcools présentent un nombre moyen de liaisons hydrogène par molécule (n_H) proche de 1.9. Par contre, les molécules de tert-butanol ont tendance à former principalement de petits agrégats cycliques, alors que les molécules de méthanol et d'éthanol ont une distribution homogène d'agrégats linéaires de toutes tailles. Comme le montre la figure 3.6, le méthanol liquide ne favorise pas certaines tailles d'agrégats. Il faut cependant préciser que les statistiques de populations des grands agrégats (supérieurs à ~ 20 molécules) sont dépendantes de la taille de la boîte de simulation.

Sur cette même figure 3.6, on peut noter la disparition des grands agrégats lorsque l'on passe de la phase liquide à température ambiante aux conditions supercritiques. De plus, on observe qu'il existe (en pourcentage moléculaire) une régression exponentielle du nombre de molécules en fonction de la taille de l'agrégat auxquelles elles appartiennent.

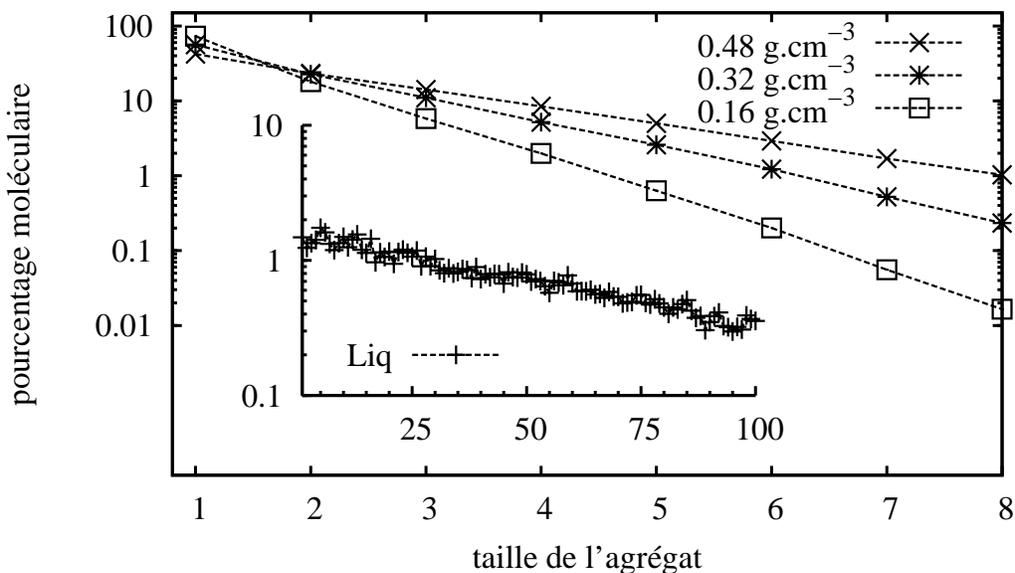


FIG. 3.6 – Population d'agrégats de méthanol (en pourcentage moléculaire) en phase liquide à température ambiante (taille 1 à 100) et en conditions supercritiques à 523 K pour différentes densités.

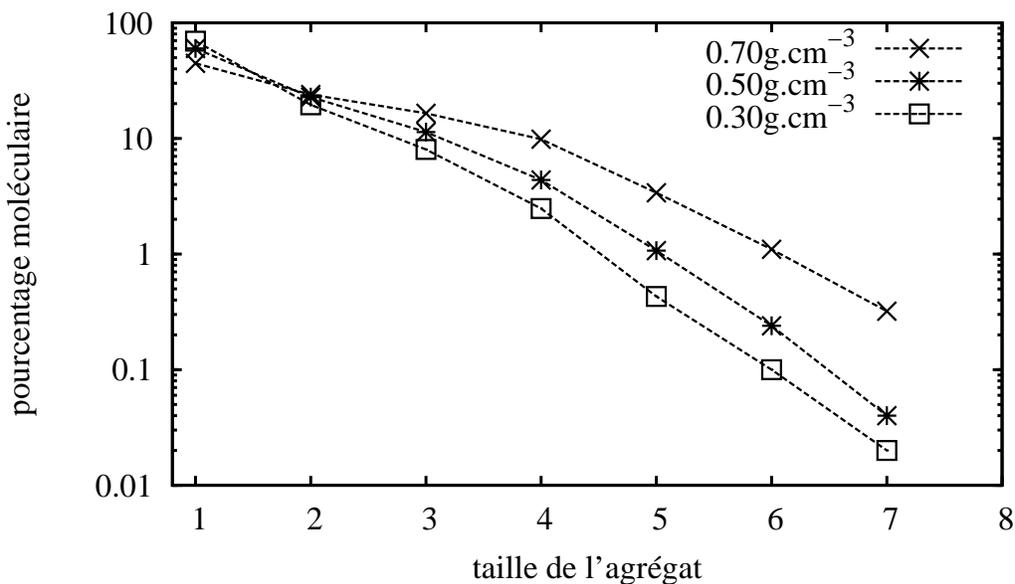


FIG. 3.7 – Population d'agrégats de tert-butanol (en pourcentage moléculaire) en phase liquide à température ambiante (taille 1 à 100) et en conditions supercritiques à 523 K pour différentes densités.

Pour une même température (523 K) la population de molécules appartenant à de gros agrégats augmente fortement avec la densité. Les valeurs exactes correspondant aux petits agrégats sont dans le tableau 3.4 page 88. Pour l'éthanol, les observations sont exactement les mêmes. Par contre, pour le tert-butanol, il n'existe pas une évolution exponentielle du nombre de molécules avec la taille de l'agrégat en fonction des tailles de ceux-ci (cf. figure 3.7). De plus, pour le tert-butanol en condition ambiante, il se forme préférentiellement de petits agrégats cycliques (cf. tableau 3.4).

L'ensemble des résultats obtenus par simulations de dynamique moléculaire vont être comparés à ceux des analyses des spectres vibrationnels dans le chapitre suivant.

Par ailleurs, les simulations du méthanol à l'aide du modèle flexible PHH nous ont permis de développer un critère original de définition de la liaison hydrogène basée sur la vibration des molécules. La comparaison des critères géométrique et vibrationnel qui y est faite permet de montrer la corrélation qui existe entre le critère géométrique et les spectres. Nous avons obtenu un très bon accord entre les deux critères. Par souci de clarté nous avons choisi de mettre cette étude en annexe E page 141.

3.5 Propriétés dynamiques des différentes espèces

Dans la première partie de ce chapitre nous avons décrit le fluide supercritique en terme de populations d'agrégats. Afin d'obtenir une vision plus complète des espèces présentes dans les alcools supercritiques, nous avons réalisé une étude portant sur les temps de vie des espèces et nous nous sommes intéressé à l'aspect dynamique de la liaison hydrogène. Pour cela, nous allons déterminer la durée de vie moyenne des différentes espèces (liaisons hydrogène, monomères, agrégats). Ce travail d'analyse de temps de vie des espèces a été réalisé pour trois simulations du tert-butanol (en phase liquide à 298 K et en phase supercritique à 523 K et des densités de 0.3 et 0.7 g.cm⁻³).

Dans une première partie, nous allons introduire les principes de notre étude. Ensuite, nous détaillerons les principaux résultats que nous pouvons extraire de l'analyse de la simulation réalisée à 0.7 g.cm⁻³ et 523 K. Enfin, nous présenterons les comparaisons des résultats pour différentes conditions thermodynamiques.

3.5.1 Méthode de calcul des temps de vie

Pour obtenir le temps de vie moyen d'une espèce, la première étape consiste à réaliser une moyenne statistique sur les probabilités d'existence d'une espèce à un instant t . Ceci se réalise avec une fonction d'autocorrélation. Dans le cas de la liaison hydrogène, pour définir cette fonction nous utilisons une variable binaire $\eta_{nm}(t)$ qui vaut 1 s'il existe une liaison hydrogène entre les molécules n et m et 0 dans le cas contraire.

$$C_{\eta}(t) \equiv \frac{\langle \eta_{nm}(0) \cdot \eta_{nm}(t) \rangle}{\langle \eta_{nm}^2(0) \rangle} \quad (3.3)$$

Le monomère, la liaison hydrogène, ainsi que les agrégats allant jusqu'à l'hexamère sont les espèces dont nous avons calculées les temps de vie. Les autres espèces étant présentes en trop faible quantité pour avoir des statistiques correctes avec des simulations de 500 ps.

Le critère de définition de liaisons hydrogène que nous utilisons pour les simulations de dynamique moléculaire est strict et ces simulations sont réalisées de manière discrètes, les calculs des fonctions d'autocorrélation peuvent donc prêter à discussion. Pour que nos résultats ne soient pas dépendants de ces problèmes nous allons utiliser trois différentes fonctions d'autocorrélation.

Une première, la **fonction discontinue** [23, 43, 100] correspond à l'existence de la liaison hydrogène définie à un instant t même si la liaison considérée à été rompue pendant un intervalle de temps Δt quelconque.

Une deuxième, la **fonction continue** [23, 43, 100] pour laquelle on ne considère que $\eta_{nm}(t) = 1$ si la liaison hydrogène existe et $\eta_{nm}(t-1) = 1$ c.à.d. que la moindre rupture de liaisons hydrogène est considérée comme définitive, il apparaît alors avec cette deuxième définition un aspect chronologique. La fonction continue représente la *persistance* alors que la fonction discontinue représente l'*existence* à un temps t des liaisons hydrogène existant à un instant $t=0$.

Et enfin, les **fonctions t^*** sont des cas intermédiaires entre les fonctions continue et discontinue. Dans ces cas, on utilise un filtre qui permet de ne tenir compte que des ruptures de la liaison hydrogène dépassant un temps Δt ou t^* . $\eta_{nm}(t) = 1$ si la liaison hydrogène existe et qu'elle n'a jamais été rompue pendant un temps supérieur à t^* depuis l'instant $t=0$.

La deuxième étape de notre analyse, consiste à extraire un temps de vie moyen d'une espèce à partir d'une fonction d'autocorrélation. Pour obtenir un temps de vie caractéristique de ces espèces, il est possible d'ajuster une fonction exponentielle (équation 3.4) sur les fonctions d'autocorrélation.

$$f(t) = A.exp(-t/\tau) \quad (3.4)$$

où τ correspond au temps de vie, et A l'intensité de l'exponentielle. Dans le cas des fonctions normalisées, A est inférieur ou égal à 1.

Pour illustrer les trois fonctions continue, discontinue et t^* , nous avons représenté sur la figure 3.8 l'évolution temporelle de l'état de deux molécules de tert-butanol liées par liaison hydrogène à l'instant initial ($t=0$).

Les deux distances ($d_{OO}(t)$ et $d_{OH}(t)$) et l'angle $\alpha(t)$ de ce couple de molécules ainsi que les critères ($d_{OO}^c = 3.5 \text{ \AA}$, $d_{OH}^c = 2.6 \text{ \AA}$ et $\alpha^c = 30^\circ$) permettant de définir la liaison hydrogène sont représentés sur le graphique du haut. A $t=0$, les trois conditions définissant la liaison hydrogène sont satisfaites. Sur cette même figure nous avons également placé les résultats des fonctions continue, discontinue et un exemple de fonction t^* ($t^*=200 \text{ fs}$).

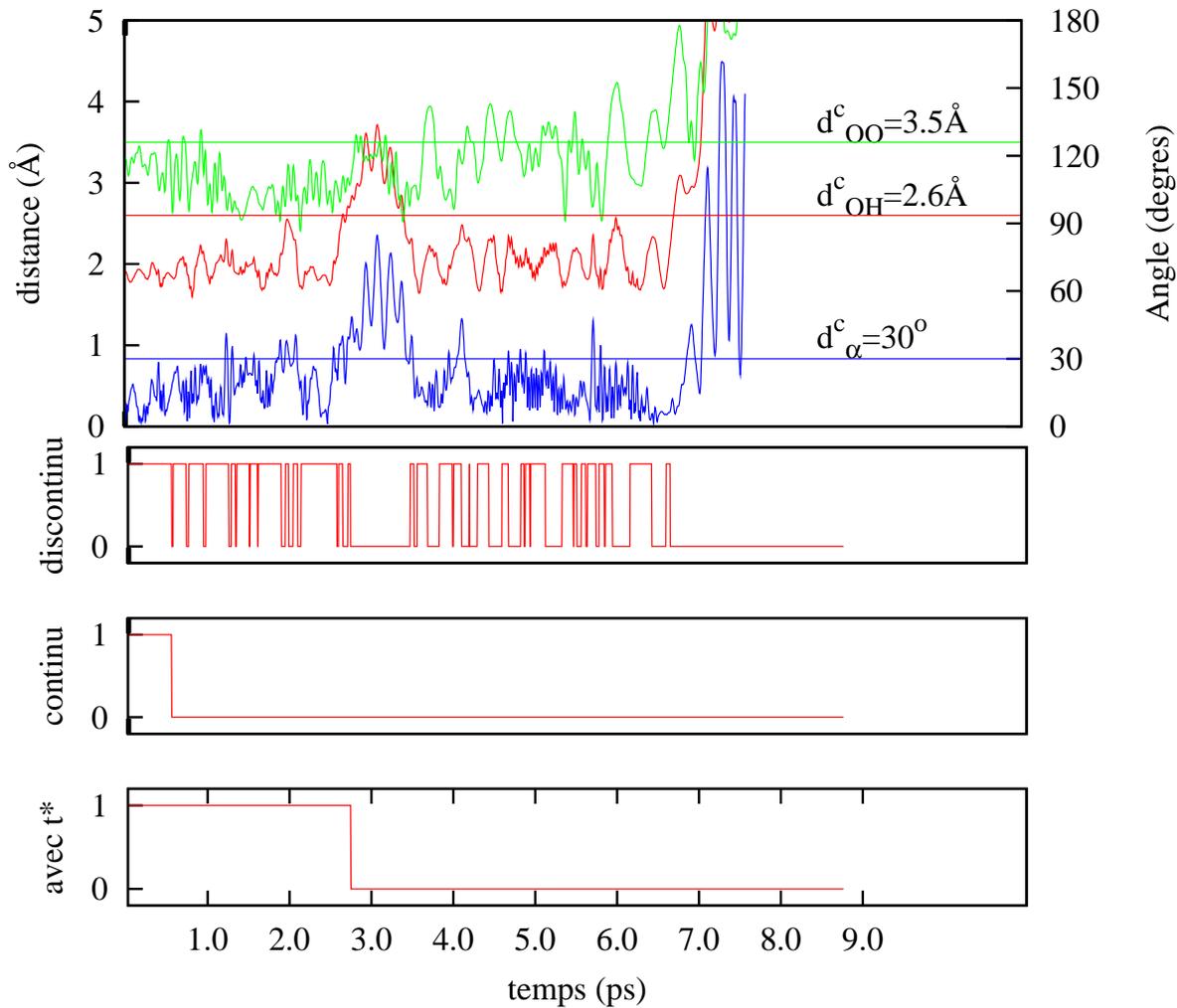


FIG. 3.8 – Evolution temporelle des trois critères de liaisons hydrogène et des trois types de fonctions (discontinue, continue, t^*) pour un dimère d'alcool lié à $t=0$.

On observe de nombreuses ruptures de liaisons hydrogène de quelques fs. Avec la fonction discontinue, on observe que la liaison hydrogène existe 95 % du temps entre 0 et 2.8 ps, mais il existe une douzaine d'événements durant lesquels, au moins, l'un des critères de la liaison hydrogène n'a pas été satisfait. Les périodes de ces événements durent dans cet exemple de trente à quatre-vingt fs chacune. Puis on observe une période d'environ une ps (entre $t = 2.8$ et 3.8 ps) durant laquelle la définition de la liaison hydrogène n'a pas été remplie. Enfin, on observe à nouveau une période durant laquelle les critères de la liaison hydrogène sont généralement satisfaits avant une période au delà de laquelle

la liaison hydrogène est durablement rompue, les deux molécules s'éloignant rapidement l'une de l'autre.

Avec la fonction continue, la liaison hydrogène considérée vie moins de 1 ps (à partir de $t=0$). La première rupture de liaisons hydrogène, aussi courte soit-elle, est définitive.

La fonction t^* (t^* de 200 fs) permet de ne tenir compte que des coupures dépassant une valeur prédéfinie. On peut ainsi distinguer les ruptures « brèves » (liées aux perturbations du liquide) des ruptures « longues » (associées à de réelles cassures de liaisons hydrogène). La valeur minimal de t^* est le pas de temps de la simulation de dynamique moléculaire (δt). Lorsque $t^*=\delta t$ les fonctions t^* et continue sont identiques.

3.5.2 Illustration de la méthodologie et résultats :

cas du tert-butanol supercritique à $T = 523$ K et $\rho=0.7$ g.cm⁻³

Premier exemple de résultat : le monomère

Dans ce cas, la variable η de l'équation 3.3 est relative à une seule molécule et vaut 1 lorsque la molécule i est monomère et 0 lorsque la molécule i est liée par liaisons hydrogène à une ou plusieurs autres molécules.

$$C_{\eta}(t) \equiv \frac{\langle \eta_i(0) \cdot \eta_i(t) \rangle}{\langle \eta_i^2(0) \rangle}$$

Les résultats des fonctions d'autocorrélation continue, discontinue et t^* ($t^* = 20, 40, 80, 150, 300$ et 600 fs) pour des temps allant de 0 à 10 ps sont présentés sur la figure 3.9.

Les évolutions des différentes fonctions d'autocorrélation sont très variées suivant les définitions utilisées. Les fonctions t^* avec un Δt petit (<0.04 ps) ont un comportement très similaire à celui de la fonction continue : décroissance rapide avec moins de 40% de persistance de l'état non lié des molécules après 1 ps. La fonction discontinue a un comportement très différent aux temps courts de celles avec un t^* grand. En effet, on observe aux temps courts que les fonctions $t^*=300$ fs et 600 fs sont supérieures à la fonction discontinue. En supposant qu'il existe de nombreuses petites coupures, comme observé sur l'exemple de la figure 3.8 page 94, la fonction discontinue doit décroître plus rapidement dans un premier temps à cause de ces fluctuations, alors que les fonctions à t^* grand doivent décroître de manière plus régulière puisqu'elles ne considèrent pas les nombreuses petites ruptures des liaisons hydrogène.

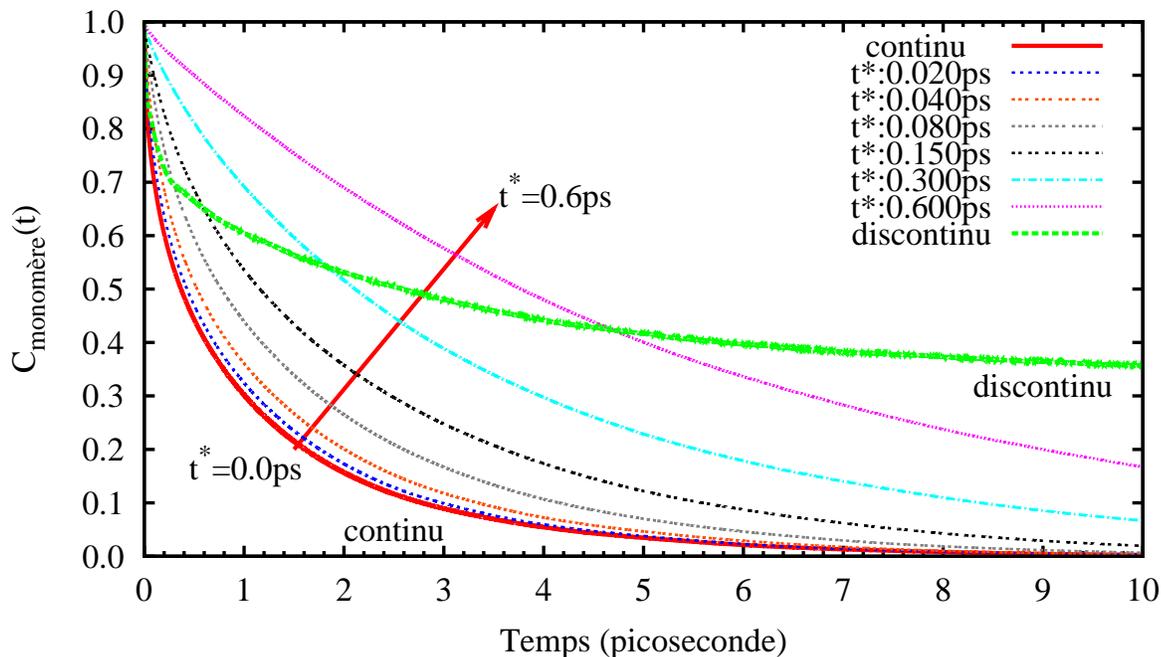


FIG. 3.9 – Fonctions d'autocorrélation normalisées du monomère pour les différentes définitions précédemment données.

On peut noter sur la figure 3.9 que la fonction discontinue ne converge pas vers zéro pour le monomère, alors que pour toutes les autres espèces considérées ici (tous types d'agrégats ou même la liaison hydrogène) les fonctions convergent systématiquement vers zéro pour des temps plus ou moins courts : au maximum 20 à 30 ps pour les fonctions discontinues ou pour les t^* grands. Evidemment, si l'on prend un t^* supérieur à la ps, la convergence sera un peu plus longue encore. Mais dans le cas de la fonction discontinue du monomère, la fonction converge vers la proportion de monomère dans le fluide. Ceci est finalement tout à fait naturel : dans notre exemple, chaque molécule a une forte probabilité d'être monomère à un instant quelconque. Par contre, toutes les autres fonctions dépendent d'au moins une liaison hydrogène et donc de la probabilité que deux molécules i et j soit liées. Dans notre exemple, à un instant quelconque, la probabilité que précisément deux molécules i et j soient liées correspond au nombre moyen de liaisons hydrogène par molécule ($n_H = 0.7$) divisé par le nombre molécules j pouvant se lier avec i dans le système (452-1), soit 1.5‰. C'est pourquoi toutes les autres fonctions convergent systématiquement vers zéro (ou une valeur excessivement proche).

Calculs des temps de vie

Sont présentés sur la figure 3.10, la fonction d'autocorrélation $t^*=0.080$ ps du monomère ainsi que l'ajustement par une fonction exponentielle.

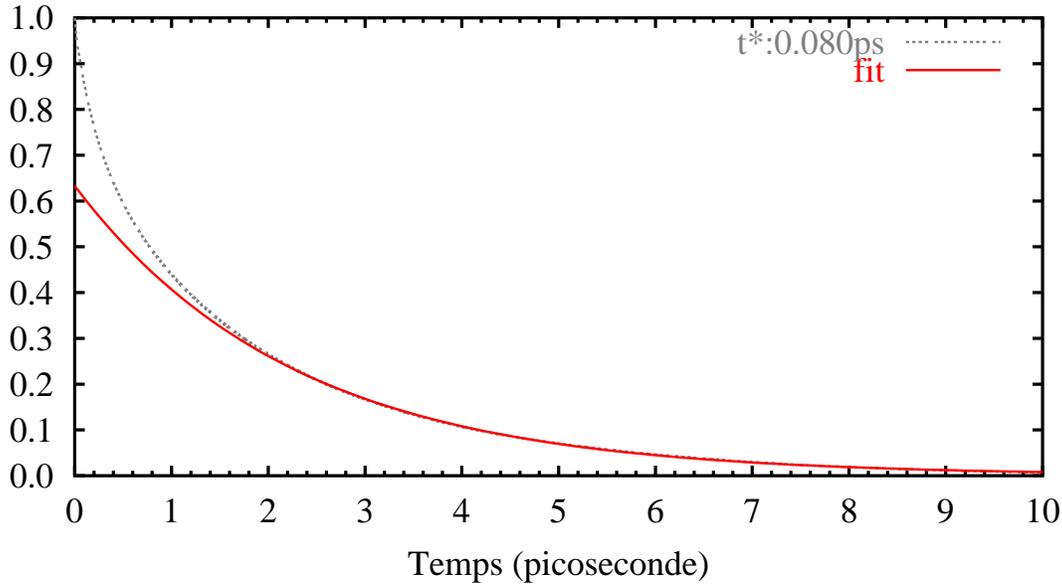


FIG. 3.10 – Fonction d'autocorrélation normalisée du monomère pour $t^*=0.080$ ps et sa fonction d'ajustement.

Une seule fonction exponentielle ne suffit pas à ajuster l'ensemble de la fonction d'autocorrélation. La valeur du paramètre τ , correspondant au temps de vie de l'espèce de l'équation 3.3, est relativement dépendante de la plage sur laquelle on a choisi d'optimiser la fonction exponentielle. On peut alors choisir de travailler avec deux fonctions exponentielles [43], l'une pour les temps longs et l'autre pour les temps courts, malheureusement là encore, les valeurs de temps de vie des différentes espèces sont relativement dépendantes de la façon dont l'ajustement a été réalisé.

Pour s'affranchir de ce problème délicat, nous avons choisi de travailler avec les transformées de Fourier de cette fonction d'autocorrélation pour obtenir des spectres. La fonction d'ajustement qui va alors être utilisée pour obtenir un temps de vie moyen d'une espèce est toujours dépendante de seulement deux paramètres.

$$\text{Fonction lorentzienne : } f(\omega) = \frac{A B / 2 \pi}{(\omega^2 + (A/2)^2)} \quad (3.5)$$

où A correspond à la largeur à demi-hauteur, ce qui dans notre cas se rapporte à la fréquence correspondant au temps de vie de l'espèce considérée, et B l'intensité de la lorentzienne. Dans notre étude, ω est fixé à 0.

Deux exemples des fonctions d'autocorrélation et des transformées de Fourier du monomère ainsi que leurs ajustements respectifs sont donnés sur la figure 3.11.

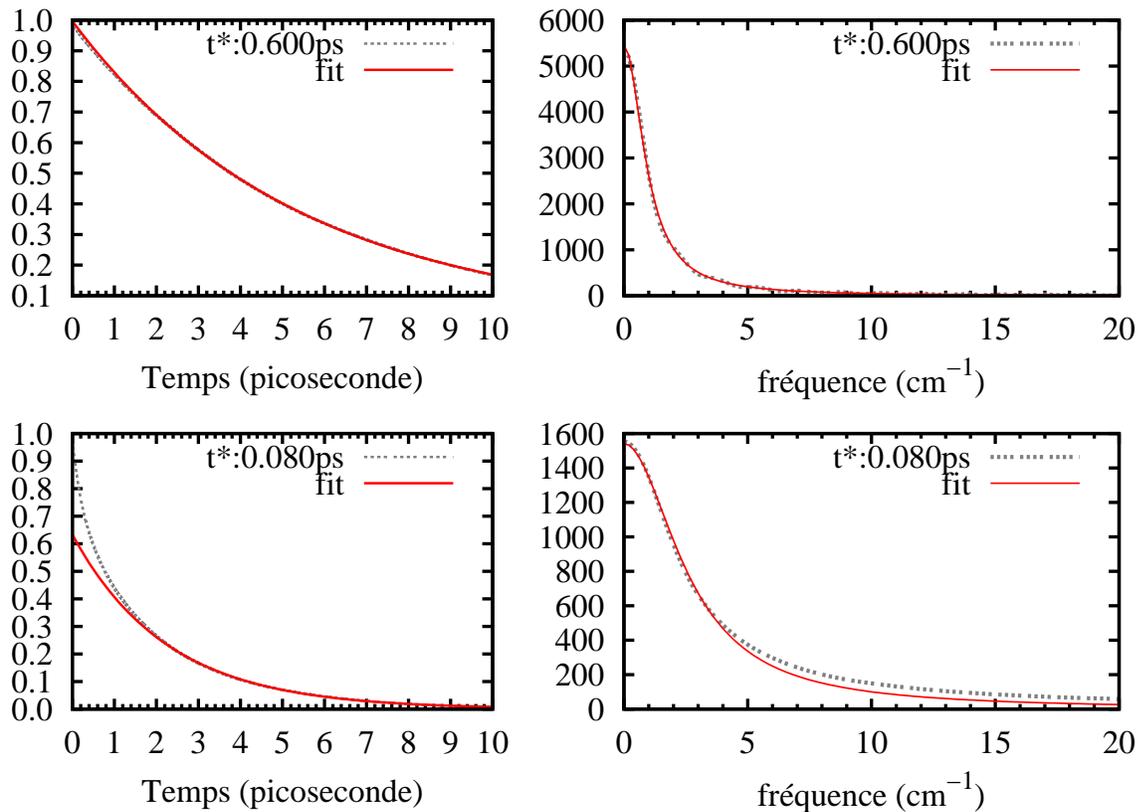


FIG. 3.11 – Les fonctions d'autocorrélation et les transformées de Fourier de ces fonctions du monomère pour $t^* = 0.080$ ps et $t^* = 0.600$ ps ainsi que leurs fonctions d'ajustement.

Nous utiliserons l'analyse par des fonctions lorentzienne des transformées de Fourier des fonctions d'autocorrélation, de manière à automatiser les ajustements de toutes les fonctions et ainsi rendre l'ensemble de l'analyse plus objective. En effet, si l'on travaillait directement avec des analyses par fonction exponentielle des fonctions d'autocorrélation, il faudrait redéfinir le domaine d'ajustement de la fonction exponentielle pour chaque fonction d'autocorrélation et pour chaque agrégat. Par contre, il est possible d'ajuster correctement tous les spectres par une unique lorentzienne correspondant aux temps longs ($[0 : 5 \text{ cm}^{-1}]$).

Cas des petits agrégats de type cyclique : trimère et tétramère cyclique

La fonction d'autocorrélation discontinue du trimère cyclique, donnée figure 3.12, présente un maximum proche de 0.065 ps. Ce comportement a également été observé sur la fonction discontinue du tétramère cyclique pour un même temps caractéristique. Ceci correspond à un phénomène de reformation rapide et important des petits agrégats cycliques.

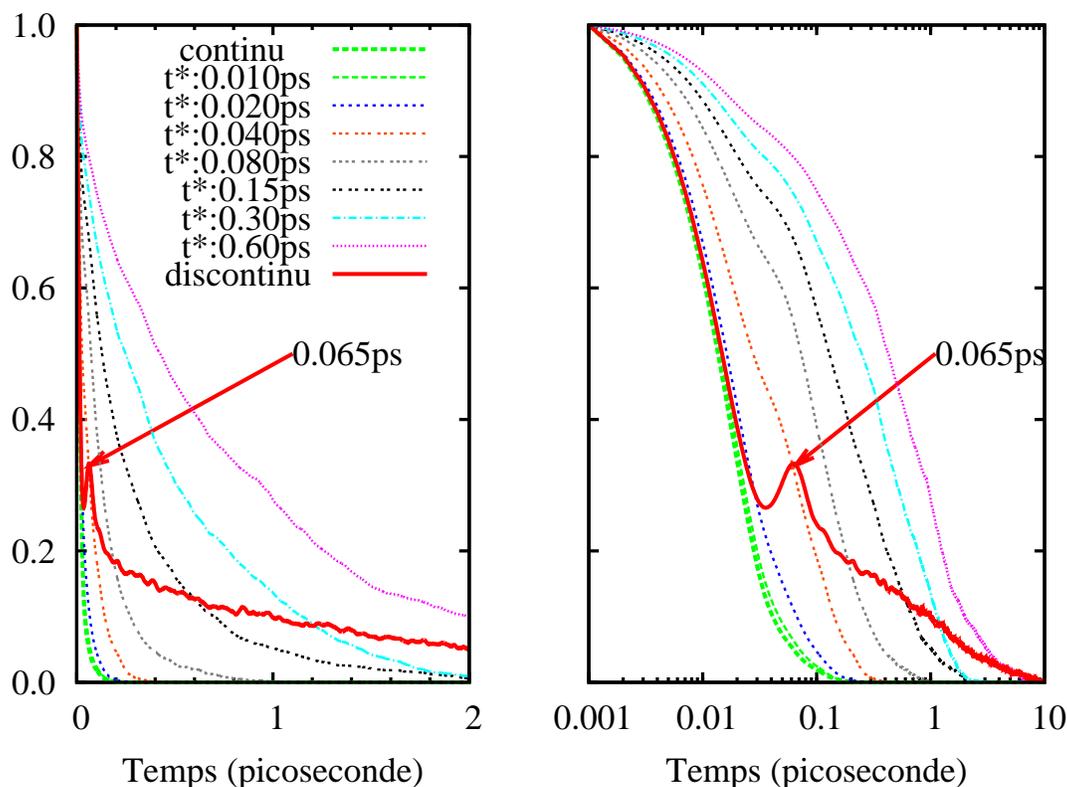


FIG. 3.12 – Fonctions d'autocorrélation normalisées du trimère cyclique : à gauche avec une observation linéaire du temps, à droite avec une échelle de temps logarithmique.

Sur la figure 3.13 sont représentés les transformées de Fourier des fonctions discontinues des trimères et tétramères : on peut remarquer facilement sur les agrégats cycliques une fréquence caractéristique située approximativement à 400 ou 500 cm^{-1} . Cependant, cette même bande est présente sur un grand nombre de spectre de différents agrégats avec un signal très faible. En fait, c'est seulement sur les spectres des petits agrégats cycliques qu'il est véritablement facile d'observer cette bande de recombinaison de liaisons hydrogène. D'après les calculs *ab initio* sur les agrégats de tert-butanol ce domaine de fréquence correspond à la vibration autour de l'angle dièdre Me-C-O-H. Ce mouvement

intramoléculaire pourrait donc être responsable de ce phénomène de rupture/reformation principalement observable dans les petits agrégats cycliques.

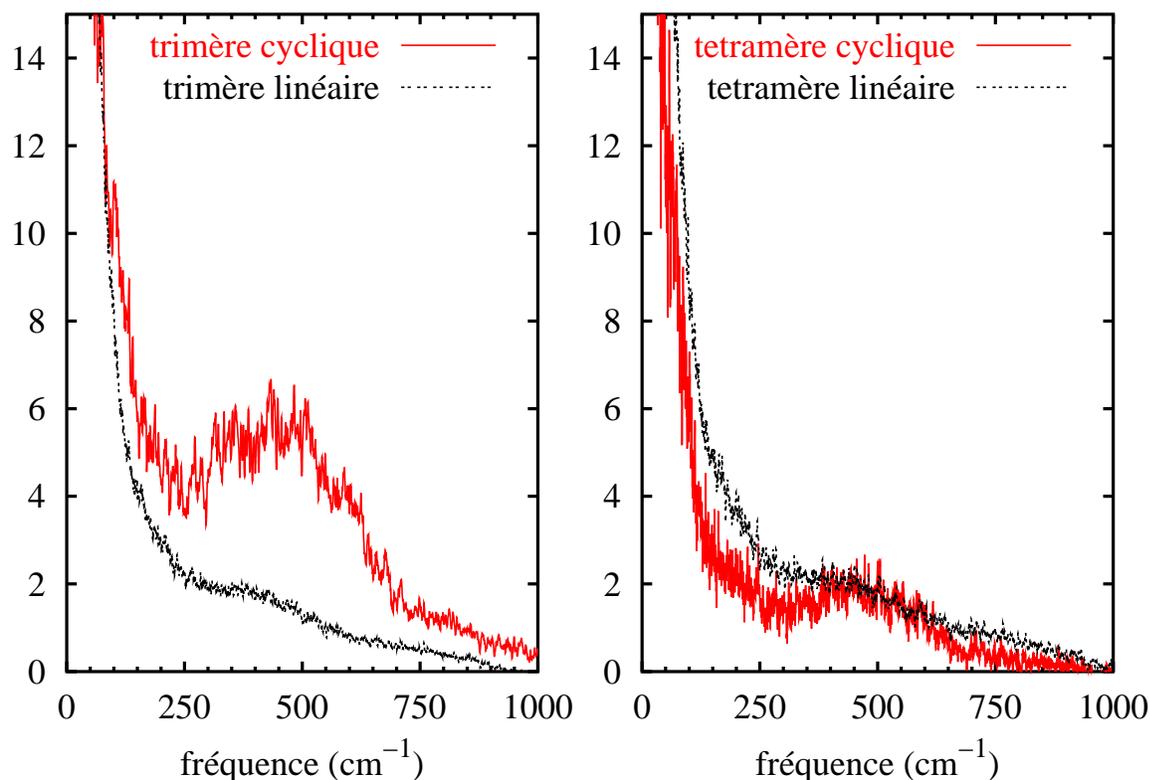


FIG. 3.13 – Transformées de Fourier des fonctions d'autocorrélation normalisées des trimères et tétramères.

Or, il s'avère que l'angle dièdre est le seul mouvement intramoléculaire autorisé dans notre modèle de tert-butanol et ce mouvement engendre de fortes variations de l'angle intermoléculaire α définissant la liaison hydrogène. Ainsi, pour vérifier cette l'hypothèse, nous avons recalculé l'ensemble des analyses portant sur la liaison hydrogène en supprimant le critère angulaire de la définition de la liaison hydrogène.

Si le critère angulaire est supprimé de la définition de la liaison hydrogène, le nombre de liaisons hydrogène augmente d'environ 10%, les temps de vie des agrégats sont augmentés et la proportion de trimère augmente elle aussi d'environ 10 %, par contre les trimères sont trois fois plus souvent de forme cyclique. La figure 3.14 est directement comparable à la figure 3.12 page 99. L'ensemble des fonctions continue, discontinue et t^* du trimère cyclique y sont représentées avec deux échelles de temps différentes.

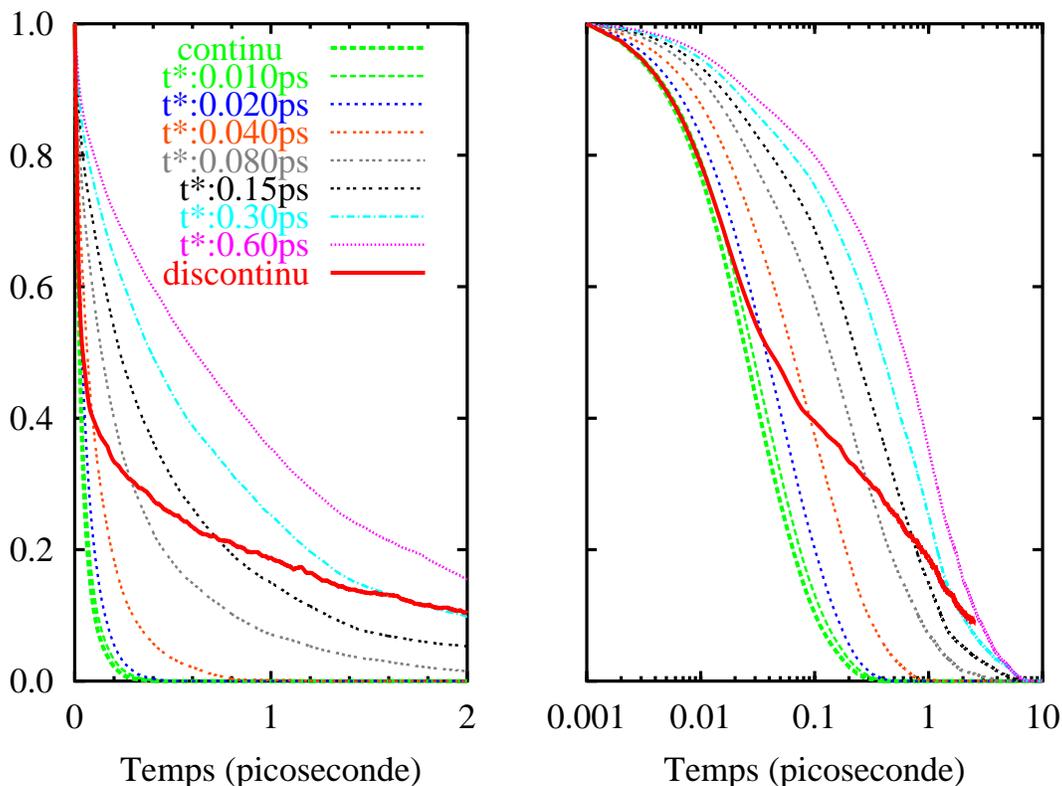


FIG. 3.14 – Fonctions d'autocorrélation normalisées des trimères cycliques avec une définition de la liaison hydrogène ne prenant pas compte de l'angle α .

On observe ainsi la disparition complète du temps caractéristique de 65 fs et donc de la bande de fréquence centrée aux alentours de 500 cm^{-1} . Ce résultat peut être la conséquence de notre modèle de définition de la liaison hydrogène qui est trop stricte. La sensibilité de certains résultats à la définition de la liaison hydrogène nous mène à penser qu'il est plus rigoureux de regarder les fortes évolutions des temps de vie que nous obtenons, plutôt que de vouloir comparer nos temps de vie à ceux obtenus par d'autres techniques.

Comparaison de l'ensemble des temps de vie obtenus

Les temps de vie calculés à partir des largeurs des fonctions lorentziennes (définies équation 3.5 page 97) ajustées sur les transformées de Fourier des fonctions d'autocorrélation de différentes espèces sont données sur la figure 3.15. L'ensemble des résultats présentés sur cette figure correspond à des ajustements réalisés sur une plage allant de 0.0

à 5.0 cm^{-1} . Les résultats obtenus avec la fonction continue ont été placés à un temps t^* de 0.001 ps alors que ceux de la fonction discontinue ont été placés à un temps t^* de 1 ps .

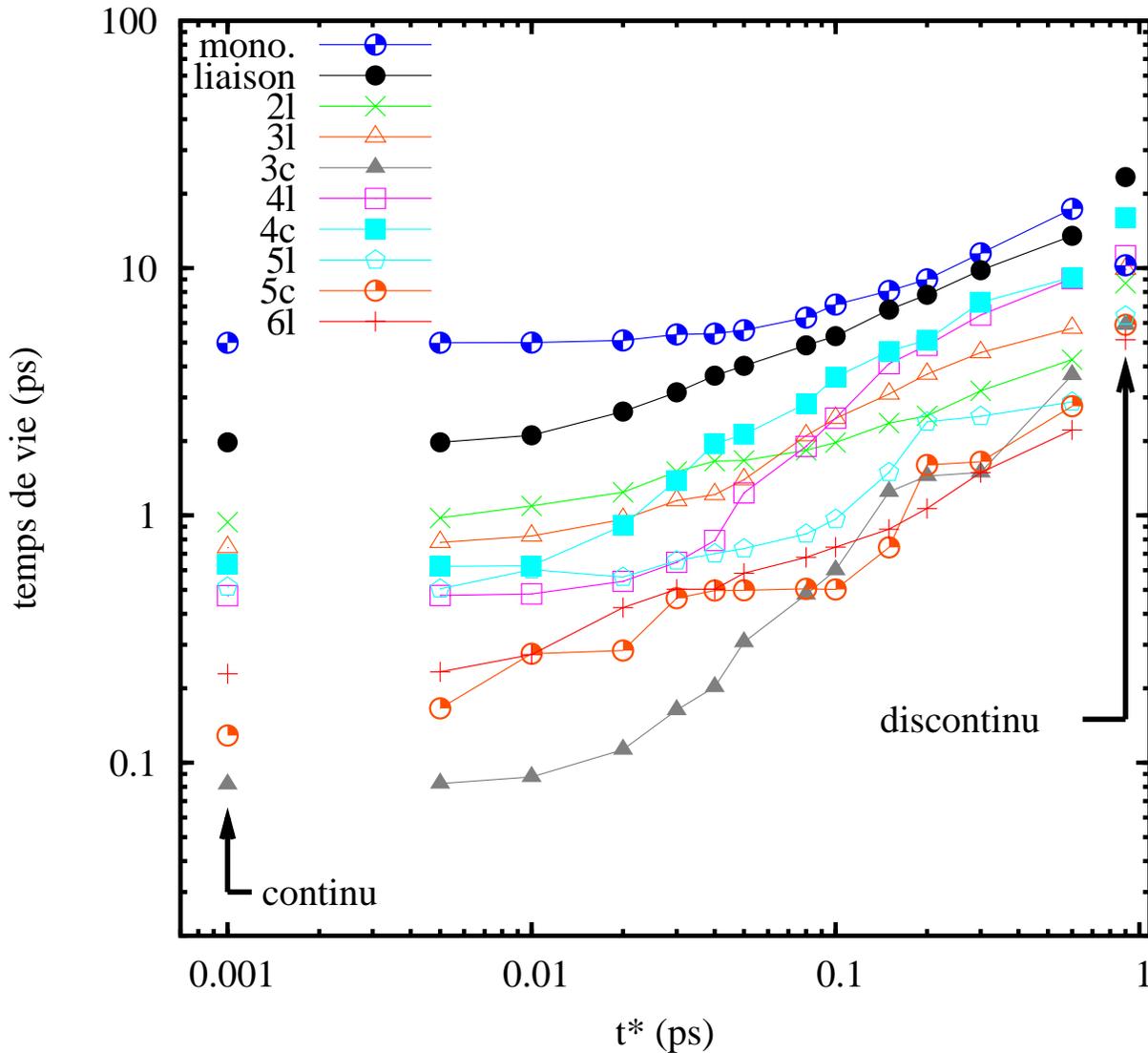


FIG. 3.15 – Temps de vie de la liaison hydrogène et des espèces étudiées; monomère, dimère, trimère linéaire (3l) et cyclique (3c) ... jusqu'à l'hexamère linéaire (6l).

A partir de ces résultats il est possible de faire de nombreuses remarques :

- il existe une augmentation régulière des temps de vie obtenus pour les différentes espèces entre les fonctions continues, les fonctions avec t^* et les fonctions discontinues, à l'exception du temps obtenu pour la fonction discontinue du monomère.

- le temps de vie du monomère est supérieur à celui de la liaison hydrogène (quelque soit la fonction utilisée). Il existe, là encore, une exception avec le temps de vie obtenu

à partir de la fonction discontinue du monomère. Ceci provient très probablement de la particularité de l'espèce monomère qui n'est pas définie par l'existence d'une liaison hydrogène (cf. page 95). Dans le cas du monomère, travailler avec la fonction discontinue n'est pas logique. En effet, une molécule monomère peut avoir formé une liaison hydrogène durablement avec une autre molécule puis redevenir monomère contrairement aux autres espèces dépendant d'au moins deux molécules (ij), la probabilité de rompre une liaison durablement puis de la reformer (mêmes molécules ij) est beaucoup plus faible.

- de même, le temps de vie de la liaison hydrogène est supérieur à ceux des agrégats. On peut ainsi en conclure que la liaison hydrogène dans un dimère est moins stable que la moyenne des liaisons hydrogène du fluide, puisque la durée de vie du dimère est deux fois plus courte que celle d'une liaison hydrogène. Pour les autres agrégats, il est difficile de faire des remarques précises puisqu'ils sont composés de plusieurs liaisons hydrogène. Ainsi, dès qu'une des liaisons hydrogène est rompue, l'agrégat considéré n'existe plus. Il n'est donc pas surprenant d'observer que la durée de vie des agrégats est plus faible que celui de la liaison hydrogène.

- la durée de vie du tétramère cyclique est plus longue que celle du tétramère linéaire, alors que pour les trimères et pentamères, ce sont les espèces linéaires qui ont les temps de vie les plus longs. On peut également observer que le temps de vie du trimère cyclique est particulièrement faible.

Trouver la valeur de temps de vie semble délicat. Par contre, comparer les résultats entre différents agrégats, différentes conditions thermodynamiques ou différentes molécules (méthanol, éthanol, tert-butanol, ...) est quelque chose de parfaitement réalisable. Il ressort de tout ceci que les temps de vie obtenus avec les transformées de Fourier des fonctions continues apparaissent comme les plus simples et les plus cohérents à utiliser dans notre étude. En effet, ajuster une lorentzienne sur les basses fréquences de la transformée de Fourier des fonctions d'autocorrélation permet de regarder directement les événements se portant sur des temps longs. Nous avons alors choisi de comparer les résultats obtenus à partir d'ajustements des fonctions lorentziennes entre 0 et 5 cm^{-1} des transformées de Fourier des fonctions continues.

3.5.3 Evolution des résultats pour différentes conditions thermodynamiques

La méthodologie détaillée dans le paragraphe précédent a été appliquée à d'autres conditions thermodynamiques. Les temps de vie obtenus, en condition liquide à l'ambiante et pour des densités de 0.3 et 0.7 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à 523 K en supercritique, sont regroupés sur la figure 3.16.

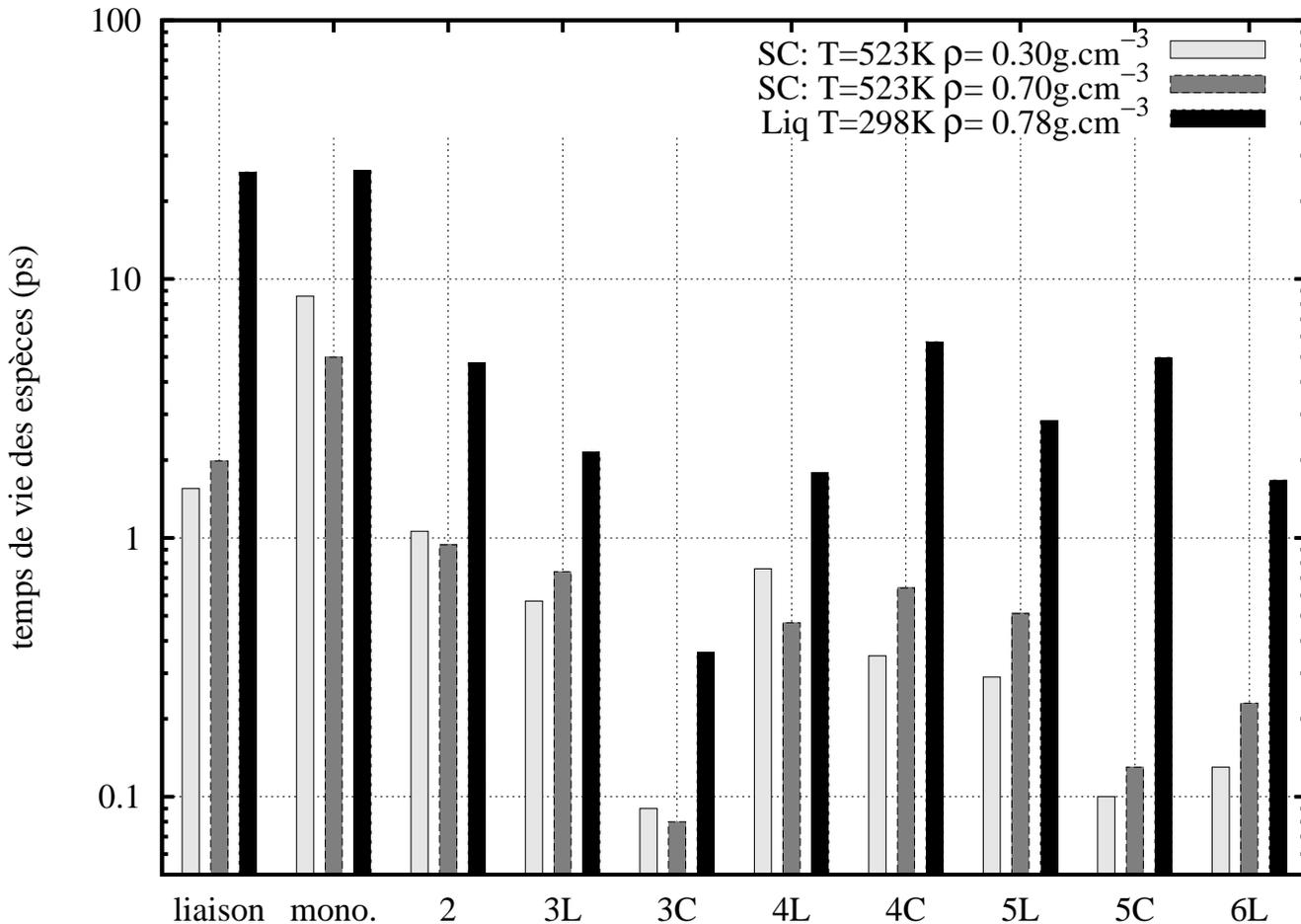


FIG. 3.16 – Temps de vie des espèces calculés avec la largeur à demi-hauteur de la lorentzienne ajustée sur les transformées de Fourier des fonctions continues pour différentes densités à 523 K et en phase liquide à 300 K.

En condition supercritique à haute densité ($0.7\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et 523 K), la liaison hydrogène a une durée de vie d'environ 2.0 ps. La molécule non liée (monomère) est l'espèce dont la durée de vie est la plus longue (~ 5.0 ps). On peut également observer que le temps de

vie d'un agrégat décroît avec le nombre de liaisons hydrogène de celui-ci. Il existe deux exceptions : le trimère cyclique qui est particulièrement instable, et le tétramère cyclique dont la durée de vie est particulièrement longue. Pour le trimère cyclique, la forme du cycle des trois groupements hydroxyles est telle, que le gain énergétique dû aux liaisons hydrogène est faible. Par contre, dans le cas du tétramère cyclique de tert-butanol, la forme de l'agrégat permet de diminuer les perturbations que le fluide exerce sur les quatre groupements hydroxyles et ainsi d'augmenter le temps de vie de cet agrégat.

A plus basse pression (0.3 g.cm^{-3}), la durée de vie du monomère est allongée ($\sim 8.6 \text{ ps}$), contrairement à celle de la liaison hydrogène qui varie faiblement (2.0 à 0.7 g.cm^{-3} à 1.5 ps à 0.3 g.cm^{-3}). A 523 K pour le tert-butanol, la diminution de la densité engendre une faible variation des temps de vie des liaisons hydrogène.

En phase liquide, les temps de vie sont considérablement augmentés. La liaison hydrogène a une vie multipliée par 13 par rapport au fluide supercritique dense à 523 K . La durée de vie de la liaison hydrogène est alors d'environ 26 ps . La durée de vie de l'agrégat le plus stable est le tétramère cyclique avec 5.7 ps contre moins de 1.8 ps pour le tétramère linéaire. De même, le pentamère cyclique a un temps de vie multiplié par dix lorsque l'on passe des conditions supercritiques à la phase liquide à température ambiante. Dans ces conditions de température, le trimère cyclique peut être considéré comme une espèce instable puisque sa durée de vie est 5 à 20 fois plus courte que celle des autres espèces du système.

Avec cette étude des temps de vie de la liaison hydrogène, du monomère et des agrégats du tert-butanol nous avons mis en évidence les particularités des trimères cycliques (temps de vie très court) et tétramères cycliques. Nous avons également montré que l'effet de la densité n'est pas très important sur les temps de vie des agrégats. Par contre, les temps de vie des liaisons hydrogène, en phase liquide, et en conditions supercritiques, sont très différents. Enfin, la définition de la liaison hydrogène basée sur des critères géométriques purement statiques n'est pas discréditée par cette approche dynamique.

4

Comparaison et synthèse

Sommaire

4.1	Population d'OH libres	108
4.1.1	Comparaison des résultats de spectrométrie vibrationnelle et de simulations	108
4.1.2	Analyse des populations avec la méthodologie utilisée en RMN	110
4.2	Les populations d'agrégats : bilan des différents résultats . .	113

L'objet de ce dernier chapitre est de discuter de façon critique les résultats principaux que nous avons obtenus à partir de l'analyse des mesures par spectrométrie vibrationnelle de la bande ν_{OH} des trois alcools.

Dans la première partie, nous confronterons et discuterons les résultats tirés de nos analyses spectroscopiques avec ceux obtenus dans notre étude par simulations de dynamique moléculaire en nous basant sur l'évolution des pourcentages d'OH libres des trois alcools en fonction de la densité.

Dans la deuxième partie, nous comparerons nos analyses avec les résultats publiés dans la littérature, dans le domaine de la spectrométrie RMN sur les alcools supercritiques. Nous nous baserons sur la méthodologie proposée par les auteurs de ces travaux pour discuter de l'évolution du taux d'OH libres avec la densité à partir de l'exemple de l'éthanol.

Finalement, nous nous intéresserons aux résultats (déduits des modèles d'agrégation du fluide supercritique) en comparant l'évolution des populations des agrégats, en fonction de la densité, obtenue par ajustements des profils spectraux présentés dans le chapitre 2 et par simulations de dynamique moléculaire qui ont été discutées dans le chapitre 3.

4.1 Population d'OH libres

4.1.1 Comparaison des résultats de spectrométrie vibrationnelle et de simulations

Nous avons reporté sur la figure 4.1 page 109 les évolutions en fonction de la densité des populations d'OH libres du méthanol, de l'éthanol et du tert-butanol. Pour chacun de ces alcools, nous avons comparé les valeurs des populations obtenues à partir des analyses du profil de la bande ν_{OH} développées dans le chapitre 1 et 2 avec celles calculées par simulations de dynamique moléculaire.

Cette figure montre que les évolutions du taux d'OH libres obtenues à partir des différentes méthodes d'analyses sont globalement en accord quelle que soit la nature de l'alcool. Toutefois, un examen détaillé fait apparaître que la qualité de l'accord quantitatif entre les valeurs des populations déduites des traitements des profils spectraux et des résultats de simulations est assez moyenne pour le méthanol, devient relativement bonne pour

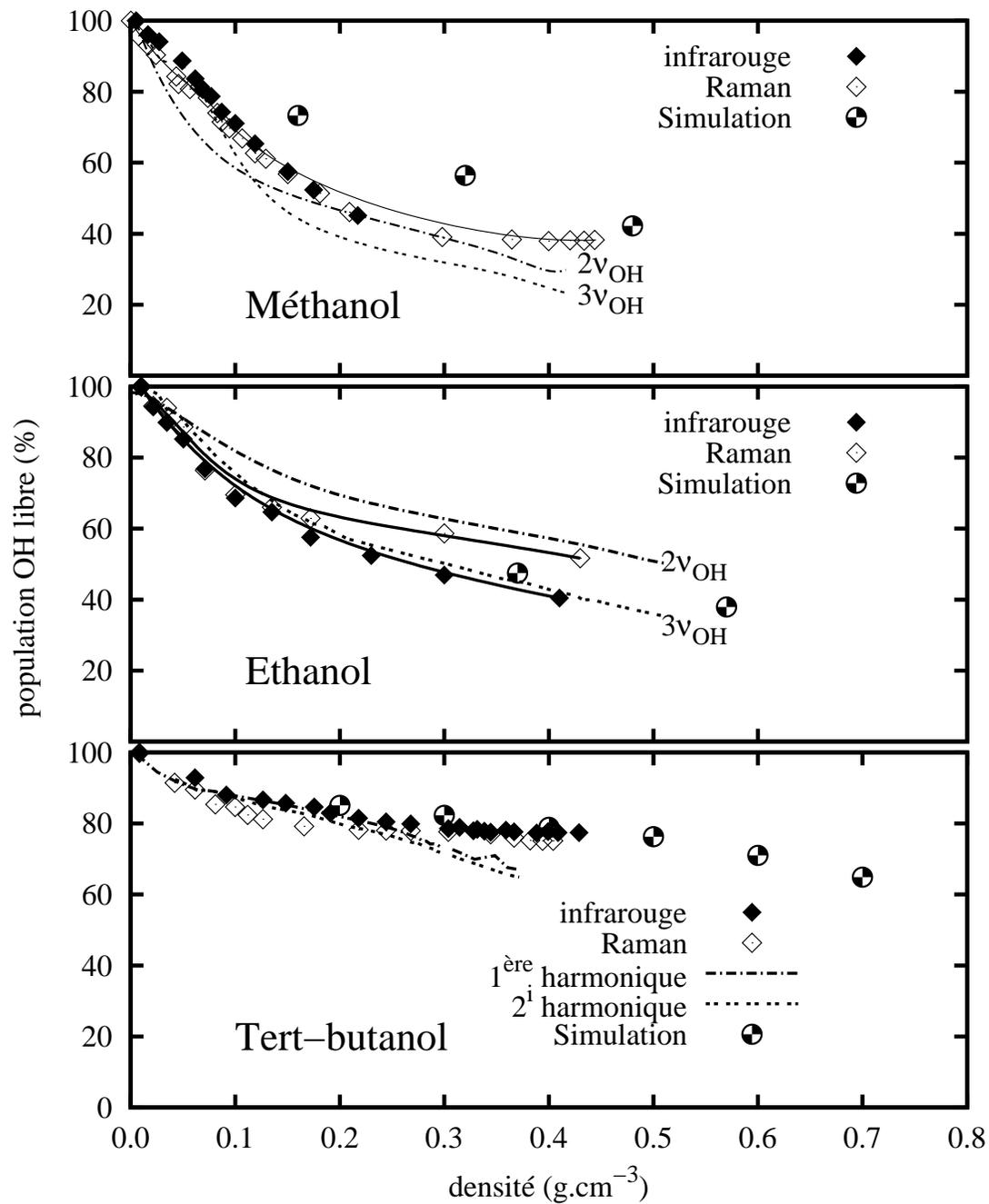


FIG. 4.1 – Taux d'OH libres pour les trois alcools (méthanol en haut, éthanol au milieu et tert-butanol en bas) en conditions supercritiques à 523 K. Résultats obtenus avec les analyses pondérées en infrarouge et en Raman, avec les calculs des aires de la partie libre des harmoniques et enfin avec les critères géométriques de liaisons hydrogène pour les résultats des simulations de dynamique moléculaire.

l'éthanol et même excellente pour le tert-butanol. Il est clair que les difficultés rencontrées dans les décompositions spectrales des profils ν_{OH} expérimentaux dont nous avons discutées dans les chapitres antérieurs sont à l'origine des désaccords observés, plus particulièrement marqués dans le cas du méthanol. Sur la base de l'accord obtenu avec les simulations, nous pouvons donner à partir de ces dernières, plusieurs conclusions générales. Ainsi, quelque soit la nature de l'alcool, nous en déduisons que la population d'OH libres décroît continûment lorsque la densité augmente dans le domaine supercritique. En revanche, l'évolution de cette décroissance est dépendante de la nature de l'alcool et la population d'OH libres est plus abondante quand la taille de l'alcool (éthanol) et/ou l'encombrement stérique (tert-butanol) du groupement OH augmente. Aux densités supérieures à la densité critique et à des températures voisines de la température critique, les valeurs des populations sont voisines ou supérieures à 40% dans tous ces fluides.

4.1.2 Analyse des populations avec la méthodologie utilisée en RMN

Hoffmann et Conradi [10] ont proposé d'évaluer le degré de liaisons hydrogène (η) dans les alcools, en fonction de la température et de la pression, à partir de l'évolution du déplacement chimique mesuré en RMN sur les protons des groupements hydroxyles, du méthanol et de l'éthanol. Ils ont utilisé un modèle dichotomique qui suppose que les molécules d'alcools sont, soit liées par liaisons hydrogène, soit à l'état libre. Dans le domaine de température utilisée dans ces études, la condition d'échange du proton entre les sites libres et liés satisfait à la limite d'échange rapide. Dans ces conditions, une bande unique est observée, dont le déplacement chimique est la moyenne pondérée par les concentrations des espèces libres et associées des déplacements chimiques correspondant respectivement au proton s'échangeant dans ces deux sites. Par ailleurs, ces auteurs ont utilisé la phase gazeuse et la phase liquide à température ambiante comme états standard de référence pour discuter du pourcentage de liaisons hydrogène. Ainsi, ils ont admis qu'en phase gazeuse 100 % des molécules sont sous forme libre et que 92.5% des molécules d'alcools sont à l'état liées en phase liquide (*cf.* comme le montrent les études en dynamique moléculaires [40, 101])). Les auteurs ont postulé, par la suite, que le déplacement chimique du proton du groupement hydroxyle mesuré sur un alcool, à une densité intermédiaire variait linéairement entre les valeurs correspondants aux 2 états de référence, ce qui permet alors d'en déduire le taux d'OH libres. Nous avons comparé sur la figure 4.2 l'évolution

du taux d'OH libres, en fonction de la densité, obtenue par ces auteurs avec les résultats de nos analyses.

Nous remarquons que dans le domaine de densité compris entre 0.3 et 0.6 g.cm⁻³, les valeurs du pourcentage d'OH libres décroissent graduellement pour passer de 65 à 55%.

Nous avons utilisé, pour calculer l'évolution du taux d'OH libres, en fonction de la densité, en spectrométrie infrarouge et Raman, l'approche proposée dans la littérature pour le traitement des spectres RMN des alcools. En proche infrarouge (NIR), nous avons supposé que le déplacement en fréquence de la bande $2\nu_{OH}$ varie linéairement entre les valeurs mesurées pour le centre de bande à l'état gazeux et à l'état liquide à température ambiante. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 4.2 et montrent que le pourcentage d'OH libres décroît linéairement quand la densité augmente pour atteindre une valeur de 22% pour une densité de 0.6 g.cm⁻³. Nous avons appliqué la même méthode sur la bande fondamentale en spectrométrie Raman. Toutefois, les spectres expérimentaux sont structurés et les profils libres et associés sont clairement observables (figure 1.7 page 18) ce qui permet d'appliquer la méthode précédente à chacune de ces bandes. La figure 4.2 montre que les pourcentages d'OH libres tirés de l'analyse de ces bandes décroissent jusqu'à une densité de 0.3 g.cm⁻³ avec des valeurs assez proches. En revanche, aux densités supérieures (jusqu'à 0.6 g.cm⁻³) bien que les pourcentages d'OH libres décroissent, il existe une différence marquée entre les deux série de valeurs. Les pourcentages d'OH libres obtenus à partir du profil Raman libre sont très voisins de ceux déduits de l'analyse du proche infrarouge alors que ceux tirés du profil de la bande liée en Raman sont proches de ceux de l'analyse RMN.

En infrarouge, les valeurs des pourcentages d'OH libres que nous avons déterminé pour des densités supérieures à 0.05 g.cm⁻³ à partir de la bande liée sont très proches de celles obtenues en RMN et Raman (bande liée).

Finalement, les pourcentages d'OH libres que nous avons obtenus par simulations de dynamique moléculaire sont en accord avec ceux mesurés en RMN (figure 4.2).

L'accord obtenu entre les spectrométries Raman (bande liée), infrarouge et RMN qui sont validées par la dynamique moléculaire est remarquable. La cohérence des résultats obtenus entre l'harmonique mesurée dans le proche infrarouge et la bande libre en Raman est tout aussi remarquable. Toutefois, le désaccord quantitatif existant entre les pourcentage d'OH libres obtenu dans ce dernier cas avec ceux validés par la simulation de

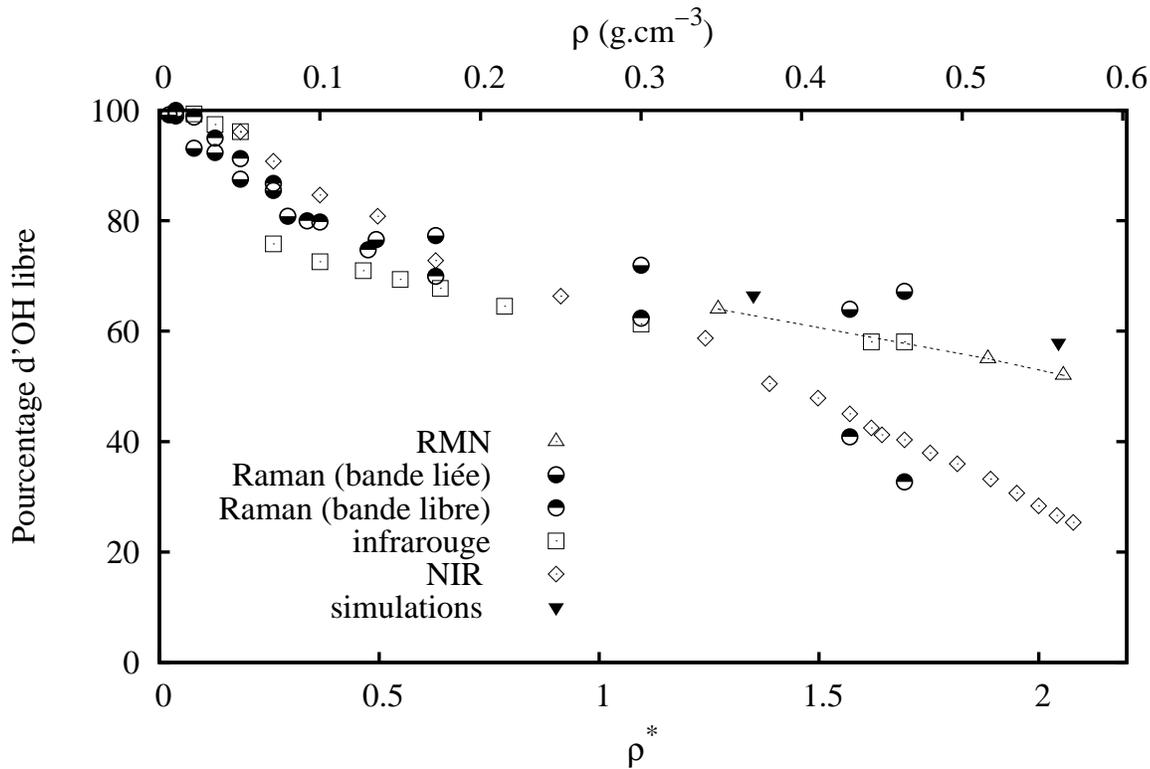


FIG. 4.2 – Comparaison de l'évolution des pourcentages d'OH libres calculés selon la méthode proposée pour la RMN en fonction de la densité pour l'éthanol à 523 K.

dynamique moléculaire qui est indépendante de la nature de la sonde spectroscopique, permet de penser que les résultats obtenus en proche infrarouge et en Raman (bande libre) ne correspondent pas à l'évolution réel du pourcentage d'OH libres. De plus, nous savons que l'analyse des profils vibrationnels demande de tenir compte des moments et des polarisabilités de transition qui ne sont pas pris en compte dans la méthode que nous avons utilisé pour calculer le pourcentage d'OH libres en spectrométrie Raman (bande liée) et infrarouge. Nous croyons finalement que ce dernier résultat est en fait fortuit, car le traitement précédent suppose implicitement que l'évolution du centre de la bande du profil ν_{OH} met en relation deux situations physiques différentes, en faisant l'hypothèse d'un passage continu de la phase liquide, où existe un réseau de liaisons hydrogène, à celui du gaz constitué de monomère. Le procédé simple d'extrapolation, utilisé ici, constitue une approche simple, dont l'utilité est de permettre de comparer simplement des résultats expérimentaux provenant de différentes techniques spectroscopiques.

4.2 Les populations d'agrégats : bilan des différents résultats

Nous avons reporté sur les figures 4.3 à 4.5 les évolutions en fonction de la densité des populations des agrégats du méthanol, de l'éthanol et du tert-butanol respectivement. Pour chacun de ces alcools, nous avons comparé les valeurs des populations obtenues à partir des analyses du profil de la bande ν_{OH} développées dans le chapitre 2 avec celles calculées par simulations de dynamique moléculaire basées sur le critère géométrique de définition de la liaison hydrogène.

Les tendances observées pour les évolutions des populations des agrégats dans l'éthanol et du méthanol sont très proches et nous discuterons, par conséquent, que du premier système pour lequel les analyses des spectres infrarouge portent sur un domaine de densité plus large.

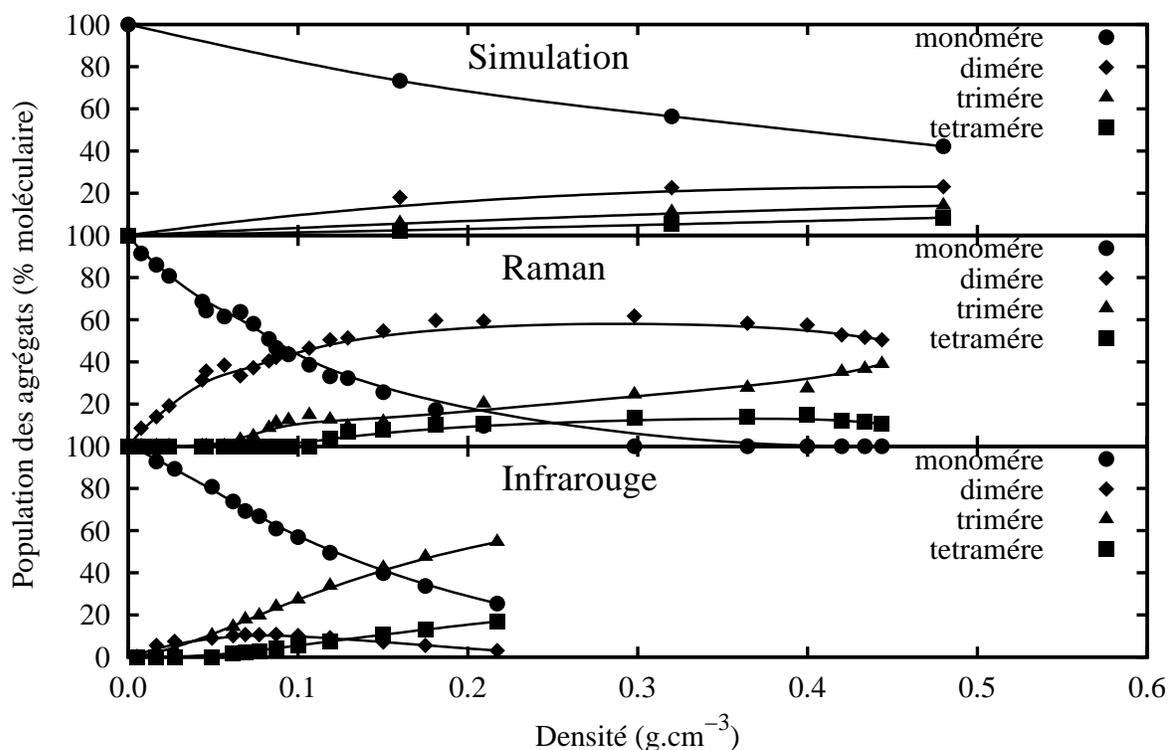


FIG. 4.3 – Evolution des populations d'agrégats dans le méthanol supercritique à 523 K en fonction de la densité.

Les analyses des simulations et des spectres de vibration montrent que la population de monomère décroît continûment lorsque la densité augmente, mais que les valeurs calculées

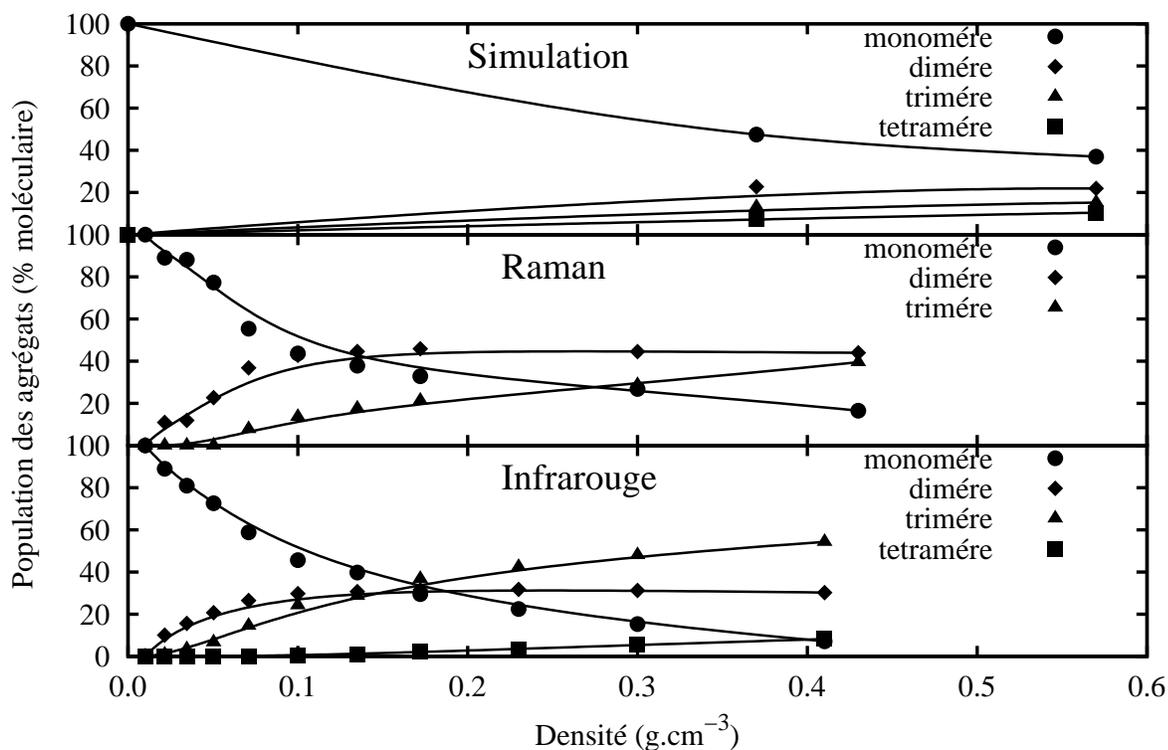


FIG. 4.4 – Evolution des populations d'agrégats d'éthanol supercritique à 523 K en fonction de la densité.

sont toujours supérieures à celles obtenues par spectrométrie. Notons que ce désaccord avec la simulation est plus marqué pour la spectrométrie infrarouge.

La disparition des monomères se fait au profit de la formation d'agrégats allant principalement du dimère au tétramère dont les populations croissent lorsque la densité augmente. Toutefois, comme on l'attend les valeurs de populations déduites des spectrométries vibrationnelles sont supérieures à celles obtenues par simulations.

En spectrométrie Raman, les valeurs des populations du dimère sont toujours supérieures à celles du trimère quelle que soit la densité (cf. chapitre 2) comme le trouvent les simulations. Cet accord est à contraster avec les résultats de spectrométrie infrarouge qui montrent que les populations des trimères excèdent celles des dimères aux densités supérieures à 0.16 g.cm^{-3} . Finalement, les résultats de ces trois méthodes concordent pour conclure que les populations des tétramères sont relativement négligeables ($<10\%$) même aux plus hautes densités.

Toutes ces conclusions sont encore valables dans le cas du méthanol comme le montre la figure 4.3.

Pour le tert-butanol, les populations du monomère décroissent avec la densité et nous trouvons un excellent accord quantitatif entre les valeurs obtenues par simulations et par spectrométrie vibrationnelle dans tout le domaine de densité étudié. La discussion concernant les évolutions des populations des agrégats est plus délicate dans la mesure où le trimère n'est pas pris en compte dans le traitement des profils spectraux. Toutefois, l'addition des populations des dimères et des trimères calculées par simulations conduit à une valeur en bon accord avec celle du dimère obtenue par spectrométrie vibrationnelle. Finalement, nous trouvons aussi que les valeurs des populations des tétramères déduites de toutes ces analyses sont très proches.

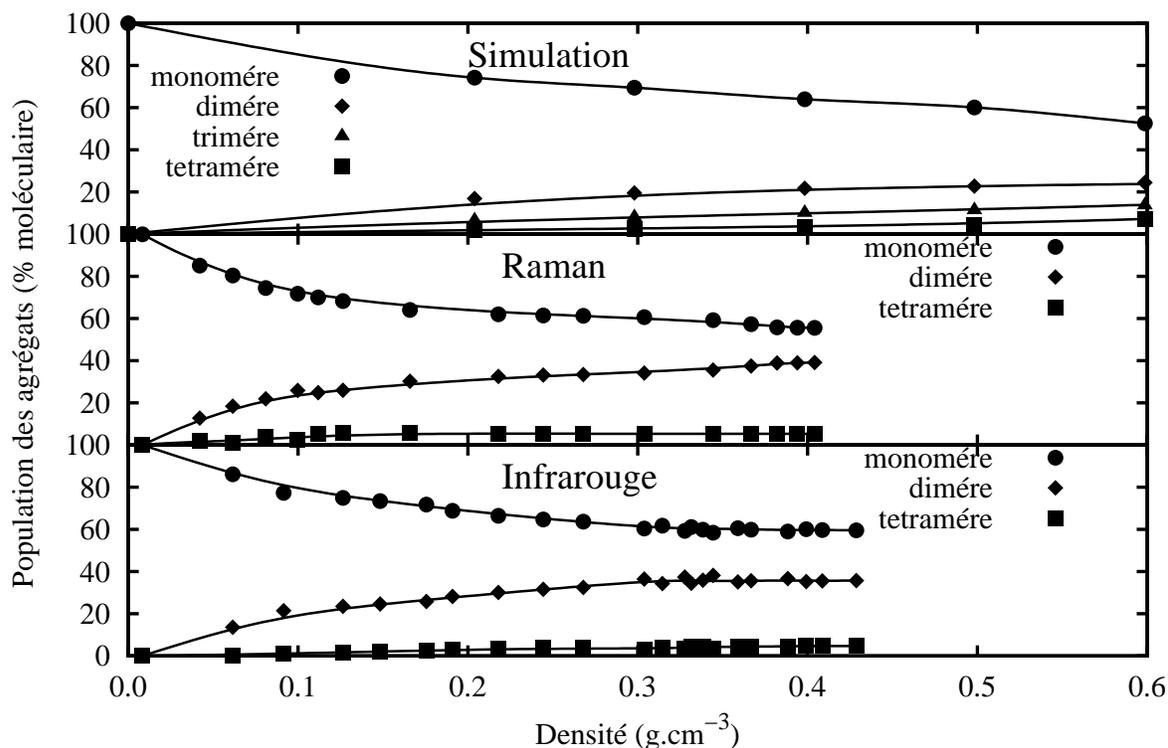


FIG. 4.5 – Evolution des populations d'agrégats dans le tert-butanol supercritique à 523 K en fonction de la densité.

A partir de ces analyses, nous concluons que les populations des agrégats du méthanol et d'éthanol sont très difficilement accessibles à l'aide de l'étude du profil de la bande ν_{OH} . Cette limitation résulte du recouvrement des nombreuses transitions spectrales associées à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles des molécules d'alcools constituant les agrégats. Le cas du tert-butanol pour lequel les bandes ν_{OH} des agrégats sont bien séparées spectralement illustre bien cette conclusion. Pour ce système, les valeurs

de populations mesurées en spectrométrie infrarouge et Raman en fonction de la densité sont très proches de celles obtenues par les analyses des simulations de dynamique moléculaire. D'une manière plus générale, nous pouvons prévoir que les méthodes d'analyses spectrales basées sur la décomposition du profil de la bande ν_{OH} conduiront à des résultats plus fiables en terme de populations pour des fluides constitués de molécules d'alcools plus massives.

Conclusions

Nous avons, d'une part, mesuré de nombreux spectres en spectrométrie de diffusion Raman et d'absorption infrarouge (proche et moyen) des vibreurs ν_{OH} et ν_{CH} ($2\nu_{OH}$, $2\nu_{CH}$, $3\nu_{OH}$ et $3\nu_{CH}$ en proche infrarouge) des molécules de méthanol, éthanol et tert-butanol. A partir de l'ensemble de ces spectres, nous avons développé des analyses permettant d'obtenir une meilleure vision de l'état d'agrégation des alcools en conditions supercritiques. Nous avons mené notre analyse à l'aide de décompositions pondérées par des activités ab initio des différents vibreurs de la bande ν_{OH} en absorption infrarouge et diffusion Raman le long de l'isotherme 523 K. D'autre part, nous avons réalisé des simulations de dynamique moléculaire permettant de calculer également les populations des différents agrégats présents dans un fluide supercritique.

Grâce à la décomposition des bandes ν_{OH} en absorption infrarouge et en diffusion Raman nous avons calculé les populations d'agrégats et d'OH libres. Il s'avère que le pourcentage d'OH libres est une observable plus facilement accessible que les populations d'agrégats. Les techniques d'absorption infrarouge et de diffusion Raman sont complémentaires puisque les rapports d'intensités entre molécules libres et liées sont très différents.

Ainsi, lorsque la quantité de liaisons hydrogène est très faible (peu d'agrégats), il est préférable d'utiliser la bande ν_{OH} en infrarouge (très sensible aux agrégats). Par contre, si la quantité de liaisons hydrogène est plus importante dans le système, il sera plus facile d'observer l'ensemble des espèces avec la spectrométrie Raman, qui est une technique pour laquelle les intensités des différents types de vibreurs hydroxyles (libres et liés) sont plus homogènes.

Enfin, il est également possible d'utiliser les harmoniques dans le domaine proche infrarouge. Dans ce cas, les ν_{OH} libres sont les vibreurs qui ont l'activité la plus importante.

Les harmoniques de la bande ν_{OH} sont donc particulièrement adaptées pour observer un fluide lorsque la quantité de vibreurs hydroxyles non liés est importante.

Il est très important de signaler que l'analyse des bandes en une décomposition d'agrégats est une tâche délicate. En effet, chaque type de vibreur engendre trois variables dans la fonction de décomposition. Il apparaît ainsi très rapidement un nombre de paramètres important compromettant l'exactitude des ajustements. De plus, certaines approximations dans le modèle peuvent s'avérer rédhitoires, comme le fait de ne pas prendre en compte l'effet des bandes P et R de l'éthanol sous forme gazeux dans l'analyse des bandes à plus haute densité ce qui change dramatiquement les proportions des différents agrégats [102]. C'est l'étude en parallèle de plusieurs alcools à l'aide de différentes techniques qui a rendu possible de telles observations.

Les études de dynamique moléculaire permettent elles aussi de calculer les populations des différents agrégats. Les analyses réalisées en terme d'agrégats nous ont permis de confirmer le choix des modèles de décomposition de la bande ν_{OH} , mais aussi d'avoir une estimation des populations de tous les agrégats présents dans le fluide supercritique. Ainsi nous avons montré qu'il n'existe presque pas d'agrégats cycliques dans le méthanol et l'éthanol supercritique. Par contre, pour le tert-butanol, la quantité de tétramère cyclique n'est pas négligeable.

De plus, l'analyse des trajectoires à l'aide d'un critère vibrationnel de définition de la liaison hydrogène nous a permis d'attester de la qualité des critères géométriques de la liaison hydrogène qui sont très généralement utilisés en simulation moléculaire.

En plus des aspects statiques, les analyses des trajectoires de dynamique moléculaire nous ont également permis de comparer les temps de vie des différentes espèces et également de mesurer l'évolution de leurs temps de vie en fonction des conditions thermodynamiques. L'un des intérêts de notre étude des temps de vie a été de montrer la diversité de la liaison hydrogène dans un fluide. En effet, une liaison hydrogène a un temps de vie relativement différent suivant l'espèce à laquelle elle « appartient ». Nous avons également montré que les trimères cycliques n'existent pas pour le tert-butanol.

La comparaison des résultats expérimentaux et des simulations en terme d'agrégats montre un bon accord pour le tert-butanol. Par contre, pour le méthanol et l'éthanol les

populations des agrégats sont assez contrastées. Ce désaccord s’explique par les incertitudes des analyses de décomposition portant sur les populations. Les pourcentages d’OH libres obtenus par analyse des bandes ν_{OH} en diffusion Raman et en absorption infrarouge sont en très bon accord avec les analyses des trajectoires des simulations de dynamique moléculaire. Ceci montre qu’il est beaucoup plus facile d’extraire le pourcentage d’OH libres des spectres expérimentaux que des populations d’agrégats.

Lorsque le nombre d’agrégats présents dans un fluide est limité et qu’il existe une séparation spectrale des bandes de chacune des espèces, l’utilisation conjointe des spectrométries Raman et infrarouge nous a permis d’obtenir une information quantitative des populations de ces agrégats. Ces résultats ont été vérifiés par des simulations de dynamique moléculaire.

Il existe de nombreuses perspectives de travaux pour poursuivre cette étude. Les principales pistes sur lesquelles nous envisageons de poursuivre cette étude sont les suivantes.

Nous avons développé une étude de trois alcools sur une isotherme supercritique. Il serait intéressant de regarder également les évolutions à d’autres températures et également sur des isobares et isochores en conditions supercritiques.

Nous avons travaillé avec le méthanol, l’éthanol et le tert-butanol. Le tert-butanol étant relativement différent des deux premiers alcools, il serait profitable de compléter cette étude avec celle du propan-2-ol dans un premier temps. Ensuite, il serait envisageable d’étudier des diols pour enfin travailler sur le cas de l’eau.

Ce travail a porté également sur l’absorption des deux premières harmoniques dans le proche infrarouge. Il serait naturellement exaltant de regarder les évolutions des bandes $n\nu_{OH}$ pour de plus hautes harmoniques.

Les études en spectroscopie de corrélation 2D semblent également pouvoir nous apporter de nombreuses informations importantes sur les évolutions de l’organisation d’un fluide sur une isotherme [48, 103, 104].

Nous avons également remarqué lors des observations des bandes $n\nu_{OH}$ qu’il existe de fortes différences de comportements entre la bande fondamentale et les harmoniques. En effet, si l’on observe les évolutions des fréquences des maxima des intensités des bandes $n\nu_{OH}$, il est intéressant de noter, que l’évolution en fréquence des harmoniques ($2\nu_{OH}$ et

$3\nu_{OH}$) se fait linéairement avec la densité, alors que l'évolution est très différente pour les bandes fondamentales (absorption infrarouge et diffusion Raman). Il pourrait donc être important de regarder plus en détail les évolutions des positions des maxima des bandes ν_{OH} en fonction de la densité.

Enfin, pour les simulations de dynamique moléculaire, les analyses de temps de vie des agrégats nous apportent de nouvelles informations. Il semble donc également important de continuer le développement de ce type d'analyse.

A

Densités des alcools à 523 K en fonction de la pression

La densité des fluides dans les conditions thermodynamiques étudiées est une donnée fondamentale pour comparer les différents alcools. Dans cette annexe nous donnons les évolutions de la densité en fonction de la pression. Pour le méthanol et l'éthanol, ces valeurs sont tirées de la littérature. Le diagramme de phase du tert-butanol n'est que partiellement connu et l'évolution des valeurs de la densité en fonction de la pression dans le domaine supercritique n'a pas été mesurée. Cette annexe décrit la méthode utilisée pour déterminer la densité à partir des spectres proche infrarouge.

Pression (MPa)	densité (g.cm ⁻³)		
	Me-OH	Et-OH	Tbu-OH
0.5	0.003	0.005	0.004
1	0.007	0.010	0.015
2	0.016	0.021	0.034
3	0.025	0.035	0.055
4	0.036	0.050	0.081
5	0.048	0.071	0.126
6	0.063	0.100	0.218
7	0.082	0.172	0.304
8	0.111	0.410	0.344
9	0.165	0.443	0.367
10	0.341	0.464	0.382
11	0.405	0.479	0.394
12	0.432	0.494	0.404
13	0.451	0.503	0.413
14	0.465	0.512	0.421
15	0.477	0.518	0.428

TAB. A.1 – Evolution de la densité en fonction de la pression pour les trois alcools à 523 K, (données thermodynamiques tirées de la littérature pour le méthanol [64] et l'éthanol [65] et déduites de nos mesures pour le tert-butanol).

Les valeurs de densité du tert-butanol n'ont pas été obtenues par les méthodes de mesures P,V,T habituelles mais à partir de l'analyse de nos mesures spectrales en proche infrarouge. Nous avons choisi de travailler avec la première harmonique ($2\nu_{CH}$) plutôt qu'avec la bande fondamentale (ν_{CH}) car l'épaisseur de la cellule utilisée pour les harmoniques reste parfaitement constante avec l'évolution de la pression exercée sur le système.

La méthode consiste à calculer la densité à partir des mesures de l'intensité de la bande $2\nu_{CH}$, grâce à la loi de Beer-Lambert.

$$A = \epsilon L C,$$

où A est l'absorbance (ou densité optique), L la longueur du trajet optique, C concentration de l'espèce absorbante et enfin ϵ est le coefficient d'extinction molaire du composé de la bande.

Le choix de la bande ν_{CH} est justifié par le fait que ces vibreurs sont très peu perturbés par l'état d'agrégation de l'alcool. Dans ces conditions, on peut écrire que le rapport de l'aire de la bande $2\nu_{CH}$ (A_p) d'une bande mesurée à une pression P par rapport à l'aire de cette même bande de l'alcool liquide à 298 K sous pression de 1 Atm (A_{Liq}) est donné par (pour un trajet optique identique) :

$$\frac{A_p}{A_{Liq}} = \frac{\rho_p}{\rho_{Liq}}$$

La densité du fluide est donc directement proportionnelle à l'aire de la bande $2\nu_{CH}$. Après normalisation de chacun des spectres par rapport l'intensité intégrée de la bande $2\nu_{CH}$ ($5500 - 6000 \text{ cm}^{-1}$), il apparaît bien une faible variation de la forme de la bande avec le changement de la pression exercée sur le fluide (cf. figure A.1).

Pour vérifier la validé de cette méthode, il est possible de comparer les résultats que nous obtenons avec les densités qui sont parfaitement connues pour le méthanol et l'éthanol [64, 65].

Sur la figure A.2 sont représentées les densités données dans la littérature [65] ainsi que celles que nous obtenons par spectroscopie pour le méthanol à 523 K. Il existe un écart systématique de 30 % entre les densités que nous obtenons et celles qui existent dans la littérature pour le méthanol. Cet écart de 30 % correspond vraisemblablement à une variation du coefficient d'extinction molaire de la bande $2\nu_{CH}$ avec la température.

En appliquant cette même méthode sur l'éthanol (y compris l'ajout de 30%), nous obtenons les correspondances entre densité et pression données sur la figure A.3. On obtient alors un écart d'à peine quelques pour cent entre les densités obtenues avec l'aire de la bande $2\nu_{CH}$ et les tables thermodynamiques.

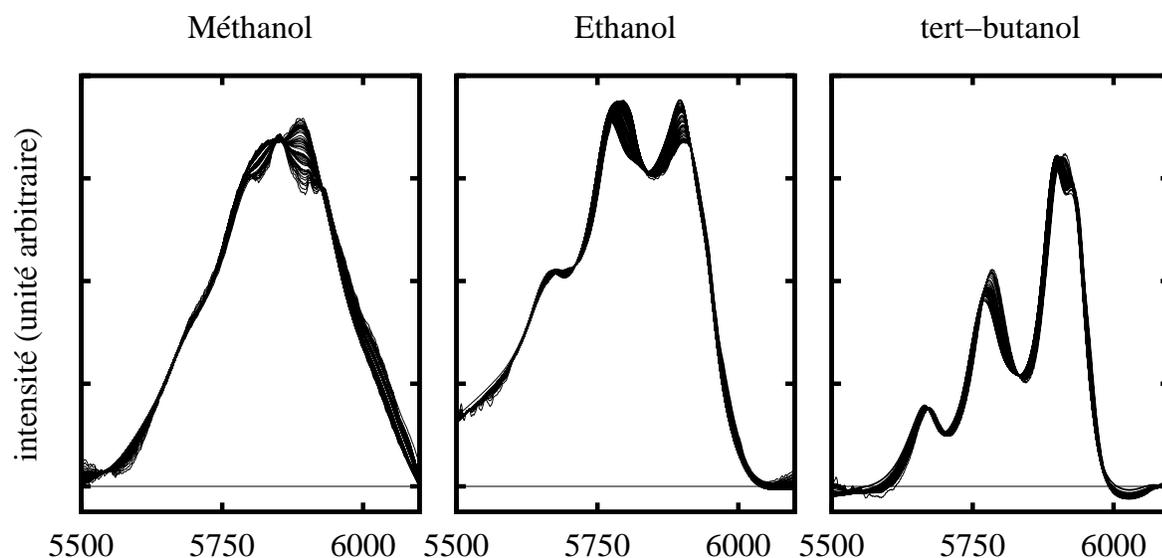


FIG. A.1 – Evolution de la bande $2\nu_{CH}$ des trois alcools en condition supercritique, à 523 K, pour des pressions comprises entre 1 et 25 MPa. Les spectres ont été normalisés par rapport à l'aire des bandes $2\nu_{CH}$ de chaque spectre.

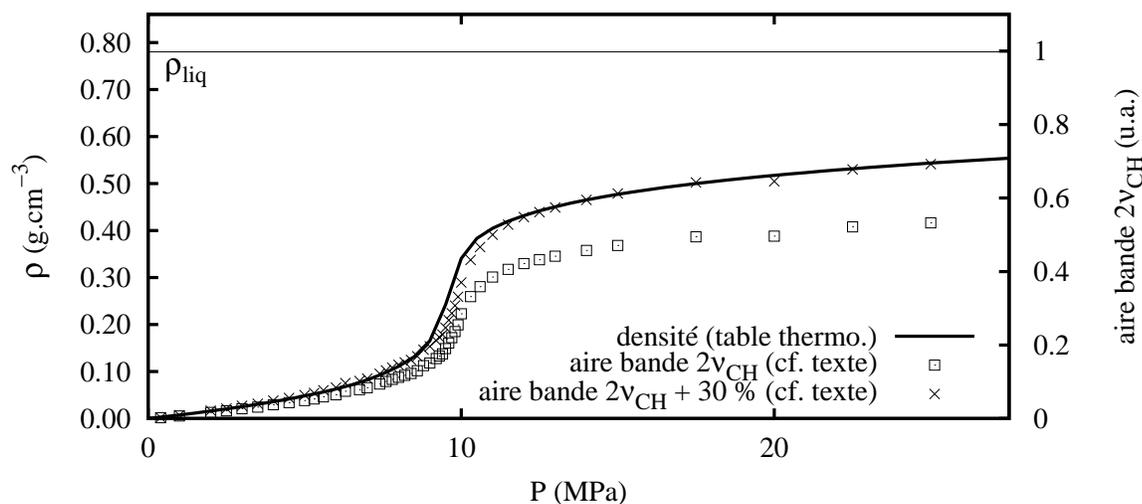


FIG. A.2 – Evolution de l'aire de la bande $2\nu_{CH}$ en fonction de la pression pour le méthanol à 523 K.

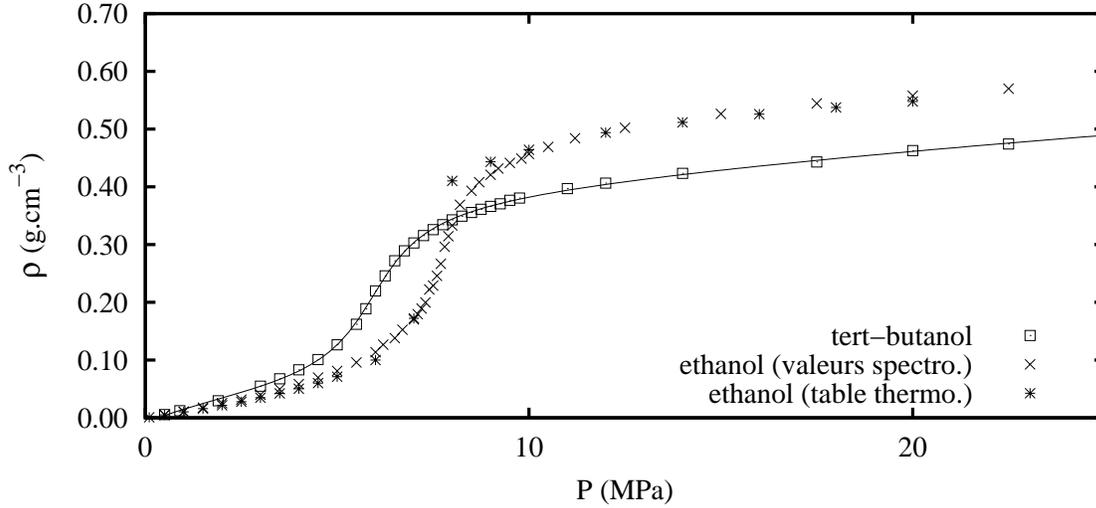


FIG. A.3 – Evolution de l'aire de la bande $2\nu_{CH}$ en fonction de la pression pour l'éthanol et le tert-butanol à 523 K.

Enfin, pour le tert-butanol, en appliquant ce protocole nous avons déterminé l'évolution de la densité en fonction de la pression à 523 K. Cette évolution est bien décrite par l'équation empirique suivante :

$$\rho(P) = a * \arctan[(P - b) * c] - d * P^e - f \quad (\text{A.1})$$

où ρ est la densité en g.cm^{-3} et P est la pression en MPa. Les autres variables étant des paramètres ajustés à l'aide d'une méthode de moindre carré.

$a = -0.08121$, $b = 5.9472$, $c = -0.09523$, $d = 0.002009$, $e = 0.6308$, et $f = 0.1021$.

L'évolution de la densité du tert-butanol supercritique à 523 K en fonction de la pression calculée avec cette formule est donnée dans le tableau A.1.

B

Mode opératoire

Lors des expériences, il n'a pas été nécessaire de travailler avec un banc de pression pour comprimer le fluide dans la cellule. Les conditions supercritiques sont obtenues à l'aide de cartouches chauffantes disposées autour de la cellule.

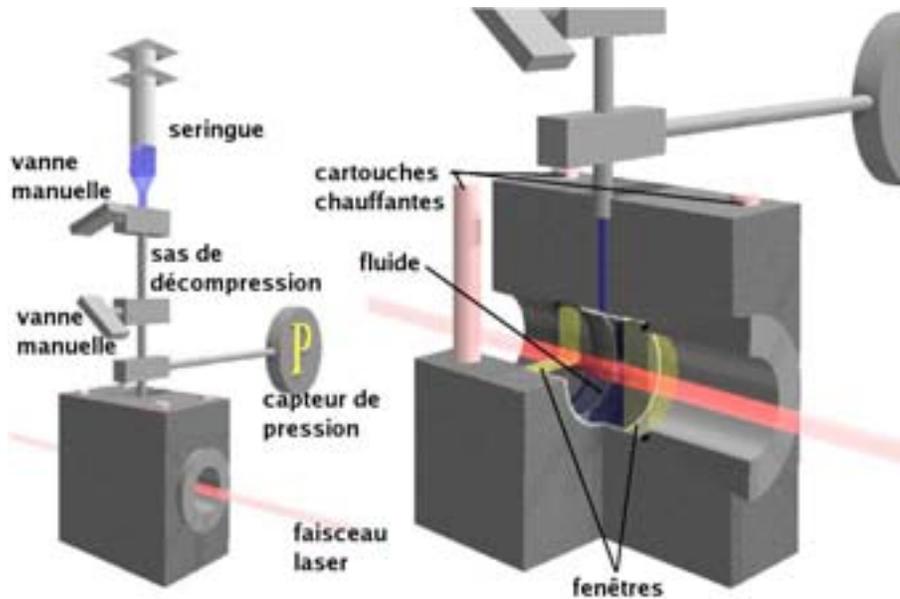


FIG. B.1 – Schéma du montage expérimental.

Pour mener une série d'expériences avec un alcool en condition supercritique, il faut dans un premier temps mettre la cellule sous vide (< 0.001 Bar). L'alcool est ensuite injecté dans la cellule via une seringue, il suffit, par la suite, de fermer la cellule qui devient alors du point de vue thermodynamique, un système fermé. Le volume de la cellule étant fixé, lorsque la température de la cellule augmente, la pression augmente aussi rapidement. Il suffit alors d'ouvrir très légèrement la vanne la plus proche de la cellule, de manière à diminuer très lentement la quantité d'alcool, et donc la pression jusqu'à la valeur désirée.

Cette technique permet de limiter très fortement les quantités de produits nécessaires pour une série d'expériences : 5 à 10 cm³ sont suffisants pour faire un grand nombre de mesures sur un même alcool. L'inconvénient de la procédure est qu'il est impossible d'augmenter la pression dans la cellule sans augmenter la température. Pour une isotherme en condition supercritique, les spectres sont mesurés en partant de la pression maximale, puis par la suite, en réduisant progressivement la pression jusqu'à vider complètement la cellule. Le matériel que nous avons utilisé nous limite à des expériences pour lesquelles les pressions doivent être inférieures à 25 MPa.

C

Spectres vibrationnels des alcools à l'état gazeux à 523 K

L'objet de cette annexe est de présenter quelques résultats concernant les bandes ν_{OH} du méthanol, de l'éthanol et du tert-butanol à l'état gazeux. Les profils de ces bandes sont complexes. Ils s'agit en effet d'un mode de vibration de molécules de type toupie asymétrique présentant par ailleurs un couplage important avec les modes de torsion du groupement OH (méthanol) auquel vient se rajouter la prise en compte de l'existence de plusieurs conformères (éthanol). L'objectif de notre étude est de connaître la forme des bandes ν_{OH} à l'état gazeux et ainsi de mettre en place un modèle adéquat pour les analyses.

C.1 Le méthanol

De nombreuses publications existent sur l'étude de la bande ν_{OH} . Cette bande est complexe car il existe un couplage entre la vibration de valence OH et la rotation autour de l'angle dièdre (H-C-O-H) de la molécule [105]. Dès 1958, Inskip et coll. ont décrit l'association des molécules de méthanol par liaisons hydrogène pour des températures variant de 305 à 335 K à pression de vapeur saturante [106]. Ils ont également reporté l'existence d'une large bande de structure PQR centrée à 3682 cm^{-1} correspondant au signal des monomères. Les branches PQR de la bande ν_{OH} du monomère ont été observées et indexées par Falk et Whalley en 1961 [107]. Ces profils sont respectivement centrés à 3673 , 3687 et 3713 cm^{-1} pour le méthanol à température ambiante et une pression partielle de 80 mm Hg. Bulgarevich et coll. [16] ont étudié le méthanol supercritique par spectroscopie infrarouge avec une cellule de 0.4 mm d'épaisseur et reporté la structure PQR de la bande ν_{OH} observée autour de 3680 cm^{-1} .

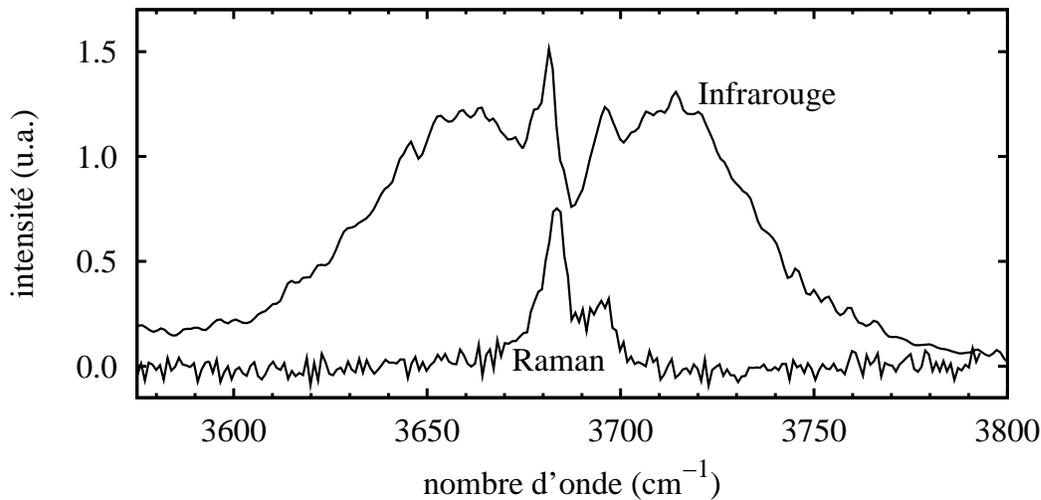


FIG. C.1 – Comparaison des spectres infrarouge et Raman du méthanol gazeux à 523 K.

Les spectres infrarouge et Raman du méthanol mesurés à très faible densité ($0.00375\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour une pression de 0.5 MPa) sont reportés sur la figure C.1. Cette figure montre que la bande ν_{OH} du spectre infrarouge a une largeur à demi-hauteur de 100 cm^{-1} alors qu'en diffusion Raman elle n'est que de 10 cm^{-1} . Cette différence s'explique par le fait que dans le spectre infrarouge on observe, outre les branches de rotations-vibrations P et R situées

respectivement à 3658 et 3726 cm^{-1} , les branches de vibration de type Q situées à 3680 et 3694 cm^{-1} . En revanche, sur le spectre Raman, seules les branches Q sont observées.

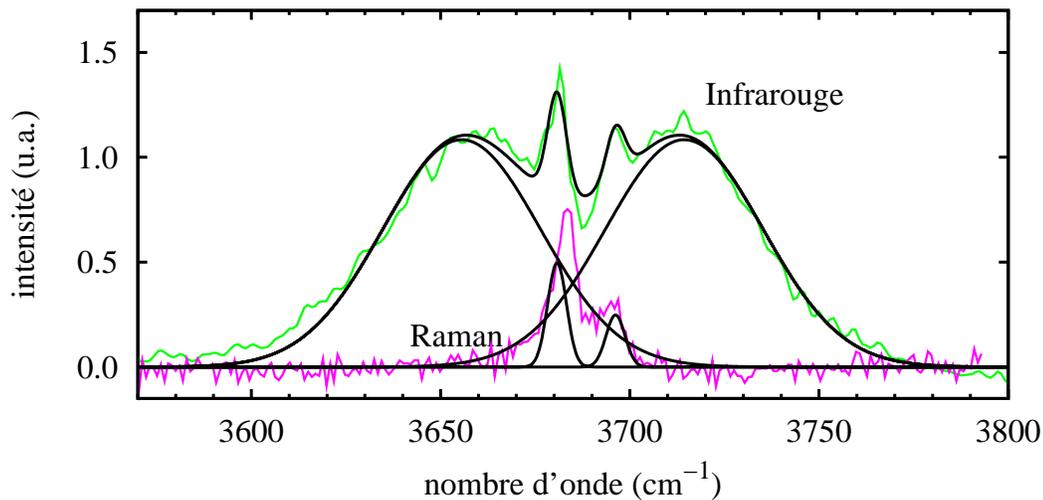


FIG. C.2 – Décomposition du spectre gazeux infrarouge à 0.003 g.cm^{-3} , 0.5 MPa et 523 K. Le spectre Raman réalisé dans les mêmes conditions thermodynamiques est également montré à titre de comparaison.

Le spectre du gaz montré figure C.2 a été ajusté avec quatre gaussiennes : deux gaussiennes larges centrées à 3658 (P) et 3726 (R) cm^{-1} de même largeur et de même intensité et deux autres gaussiennes de même largeur centrées en 3680 et 3694 cm^{-1} pour décrire les branches Q, la gaussienne à 3680 cm^{-1} étant deux fois plus intense que celle à 3694 cm^{-1} . En diffusion Raman montré figure C.2, le spectre est ajusté à l'aide de deux gaussiennes de mêmes largeurs pour décrire les branches Q.

En utilisant cette méthode de paramétrage de la bande ν_{OH} des spectres infrarouge et Raman du méthanol, il a été possible de proposer un modèle de décomposition de la bande ν_{OH} du monomère. Pour l'infrarouge, nous avons utilisé un modèle de deux gaussiennes simulant les branches P et R et nous avons choisi de ne pas tenir compte des contributions de branches Q (bande centrale double) dont l'intensité est faible et décroît rapidement lorsque la densité augmente (*cf.* figure 2.3 page 44). Les branches Q ont donc une intensité négligeable pour nos analyses de décomposition d'agrégats réalisées dans le chapitre 2. En Raman, nous utiliserons deux gaussiennes pour décrire les branches Q de la bande ν_{OH} du monomère.

C.2 L'éthanol

Pour l'éthanol à l'état gazeux il existe un couplage entre le mode de vibration ν_{OH} et les autres mouvements internes de la molécule* qui conduit à l'observation d'une bande ν_{OH} de structure complexe. Les spectres infrarouge et Raman de l'éthanol à 523 K et 1.0 MPa sont représentés figure C.3.

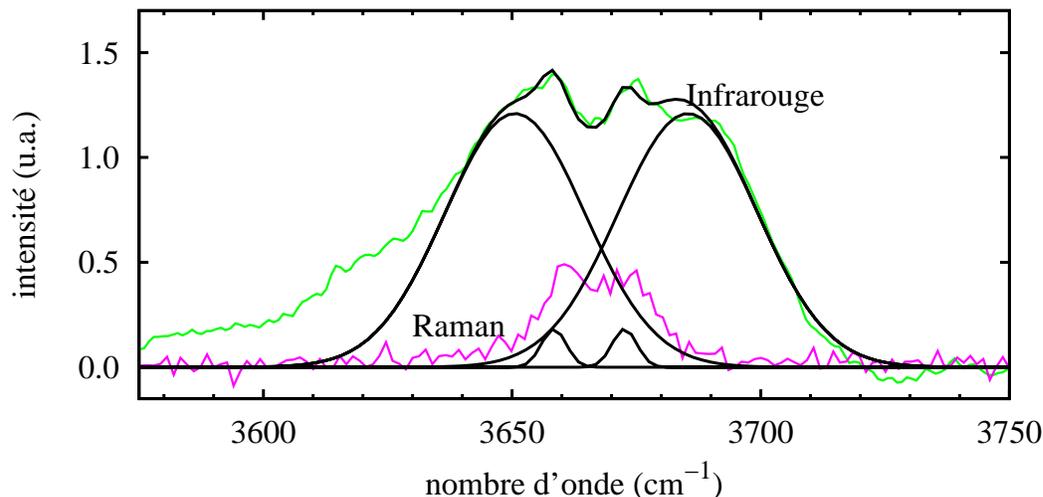


FIG. C.3 – Comparaison des spectres infrarouge et Raman de l'éthanol gazeux à 523 K.

La bande infrarouge a été décomposée principalement en deux gaussiennes ayant même intensité et même largeur qui correspondent aux branches de rotation-vibration P et R. A plus basse fréquence, on peut noter déjà l'existence d'un épaulement correspondant au mode de vibration d'élongation des groupements hydroxyles donneurs de liaisons hydrogène (*cf.* figure 2.8 page 52). Entre les branches P et R, il existe une branche centrale Q. On observe beaucoup plus facilement cette branche sur le spectre Raman dont le profil est relativement bien connu[†].

La branche Q de l'éthanol est un massif complexe que nous traiterons empiriquement. Comme pour le méthanol, le spectre infrarouge du monomère sera modélisé par deux gaussiennes de même largeur et de même intensité représentant les branches P et R.

*les effets des formes trans et gauche de la molécule et la rotation autour de l'angle dièdre Me-C-O-H perturbent les spectres des bandes $n\nu_{OH}$ [108].

[†]on peut notamment citer une étude portant sur le couplage entre rotation et vibration à des températures comparables à notre étude [109]. Les auteurs y décrivent principalement trois composantes sur bande ν_{OH} en Raman entre 3660 et 3675 cm^{-1}

Le profil de diffusion Raman des molécules de type monomère sera paramétré par deux gaussiennes.

C.3 Le tert-butanol

Les spectres infrarouge et Raman du tert-butanol à 523 K et 1.0 MPa sont reportés figure C.4. Le profil de la bande ν_{OH} en infrarouge peut être décomposé principalement par une gaussienne large centrée en 3643 cm^{-1} décrivant les branches P et R et une deuxième gaussienne plus étroite et intense correspondant à la branche Q.

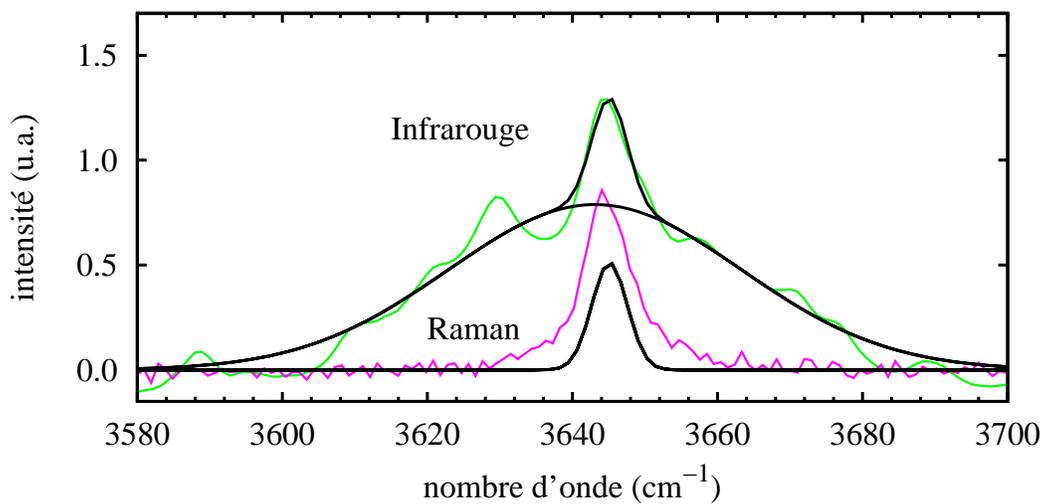


FIG. C.4 – Comparaison des spectres infrarouge et Raman du tert-butanol gazeux à 523 K.

Dans la suite de nos analyses de la bande ν_{OH} du tert-butanol, nous ne prendrons en compte que la gaussienne large pour décrire le signal du monomère en infrarouge. Comme pour les deux autres alcools, l'intensité de la branche Q sera négligée dans les décompositions de la bande ν_{OH} du chapitre 2. Les profils Raman seront paramétrés par une seule composante associée aux modes ν_{OH} des molécules sous forme de monomère.

D

Description des potentiels d'interactions utilisés dans les simulations de dynamique moléculaire

Dans les trois modèles utilisés pour nos simulations, les groupements CH_n sont simulés par un seul site d'interaction : les molécules de méthanol, d'éthanol et de tert-butanol sont modélisées respectivement par 3, 4 et 6 sites d'interactions. Ce traitement permet de réduire très sensiblement le temps de calcul.

Le potentiel d'interaction (U) des simulations de dynamique moléculaire est composé d'un terme intermoléculaire et d'un terme intramoléculaire.

$$U = U_{intra} + U_{inter} \quad (\text{D.1})$$

D.1 Cas de l'éthanol et du tert-butanol

Les interactions intermoléculaires sont décrites en utilisant un potentiel d'interaction inter-sites de type Lennard-Jones auquel est ajouté un terme Coulombien (équation D.2).

Potentiel intermoléculaire :

$$U_{inter} = \sum_{\alpha \in I} \sum_{\beta \in J} \left(4 \varepsilon_{\alpha\beta} \left[\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}} \right)^6 \right] + \frac{q_{\alpha}q_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} \right) \quad (\text{D.2})$$

Dans cette équation les indices α et β sont deux sites d'interaction appartenant à deux molécules différentes, $\varepsilon_{\alpha\beta}$ et $\sigma_{\alpha\beta}$ sont les paramètres de Lennard-Jones obtenus en utilisant les règles de combinaisons de OPLS :

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sqrt{\sigma_{\alpha} \sigma_{\beta}} \quad , \quad \varepsilon_{\alpha\beta} = \sqrt{\varepsilon_{\alpha} \varepsilon_{\beta}} \quad (\text{D.3})$$

Les interactions intramoléculaires ne tiennent compte que de la torsion de l'angle dièdre (ϕ) $\text{R}'\text{-R}''\text{-O-H}$ (équation D.4). Les distances et les angles internes des molécules sont fixes.

Potentiel intramoléculaire :

$$V(\phi) = V_0 + \frac{1}{2} V_1 (1 + \cos\phi) + \frac{1}{2} V_2 (1 - \cos 2\phi) + \frac{1}{2} V_3 (1 + \cos 3\phi) \quad (\text{D.4})$$

où V (kJ/mol) est le potentiel de torsion de l'angle dièdre (ϕ).

Les valeurs des paramètres de ce potentiel sont regroupées sur la figure D.1 et les deux tableaux D.1 et D.2.

alcool	dièdre	V_0	V_1	V_2	V_3
éthanol	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-H}$	0	3.490	-0.485	3.125
tert-butanol	$\text{CH}_3\text{-C-O-H}$	0	2.720	0	0

TAB. D.1 – Paramètres intramoléculaires : angle de torsion de l'angle dièdre (kJ/mol).

éthanol	q (e)	ϵ (kJ/mol)	σ (Å)	tert-butanol	q (e)	ϵ (kJ/mol)	σ (Å)
R'=Me	0.000	0.73220	3.905	R'=Me	0.000	0.60670	3.960
R''=CH ₂	0.265	0.49370	3.905	R''=C	0.265	0.20920	3.800
O	-0.700	0.71130	3.070	O	-0.700	0.71130	3.070
H	0.435	0.00000	0.000	H	0.435	0.00000	0.000

TAB. D.2 – Paramètres intermoléculaires de l'éthanol (à gauche) et du tert-butanol (à droite).



FIG. D.1 – Paramètres intramoléculaires OPLS de l'éthanol et du tert-butanol.

D.2 Cas du méthanol

Ce modèle composé de trois sites (le groupement méthyle, l'oxygène et l'hydrogène), a été développé afin de reproduire les déplacements en fréquence des vibrateurs entre liquide et gaz. Il fait usage de termes anharmoniques et de couplages entre certains modes de vibrations.

La contribution intramoléculaire du potentiel s'écrit :

$$V_{intra}(\rho_i) = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 L_{ij} \rho_i \rho_j + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 L_{ijk} \rho_i \rho_j \rho_k + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 L_{ijkl} \rho_i \rho_j \rho_k \rho_l \quad (D.5)$$

Avec $\rho_1 = (r_{OH} - r_{OH}^e)/r_{OH}$, $\rho_2 = (r_{MeO} - r_{MeO}^e)/r_{MeO}^e$ et $\rho_3 = (\alpha_{MeOH} - \alpha_{MeOH}^e)/\alpha_{MeOH}^e$ où $r_{OH}^e = 0.9451 \text{ \AA}$, $r_{MeO}^e = 1.425 \text{ \AA}$ et $\alpha_{MeOH}^e = 108.53^\circ$ sont les valeurs d'équilibre.

Seules sept valeurs L_{ij} , L_{ijk} et L_{ijkl} en kJ/mol sont non nulles, ce qui conduit à l'équation suivante :

$$\begin{aligned} V_{intra}(\rho_i) = & 2138.0\rho_1^2 + 2241.7\rho_2^2 + 452.6\rho_3^2 \\ & + 450.3\rho_1^2\rho_3 + 661.3\rho_1^3\rho_3 \\ & - 4522.5\rho_1^3 + 5383.7\rho_1^4 \end{aligned}$$

Et pour la partie intermoléculaire,

$$V_{inter}(r_{\alpha,\beta}) = \frac{q_\alpha q_\beta e^2}{r_{\alpha,\beta}} + V'_{\alpha\beta}(r_{\alpha,\beta}) \quad (D.6)$$

Pour V' il existe 6 termes :

$$\begin{aligned} V'_{OO} &= \frac{111889}{r^{8.86}} - 1.045[\exp(-4(r - 3.5)^2)] + \exp(-1.5(r - 4.5)^2) \\ V'_{OH} &= \frac{26.07}{r^{9.2}} - \frac{41.79}{1 + \exp(40(r - 1.05))} - \frac{16.74}{1 + \exp(5.439(r - 2.2))} \\ V'_{HH} &= \frac{418}{1 + \exp(29.9(r - 1.968))} \\ V'_{MeH} &= 0 \\ V'_{MeO} &= 4 \varepsilon_{MeO} \left[\left(\frac{\sigma_{MeO}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{MeO}}{r} \right)^6 \right] \\ V'_{MeMe} &= 4 \varepsilon_{MeMe} \left[\left(\frac{\sigma_{MeMe}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{MeMe}}{r} \right)^6 \right] \end{aligned}$$

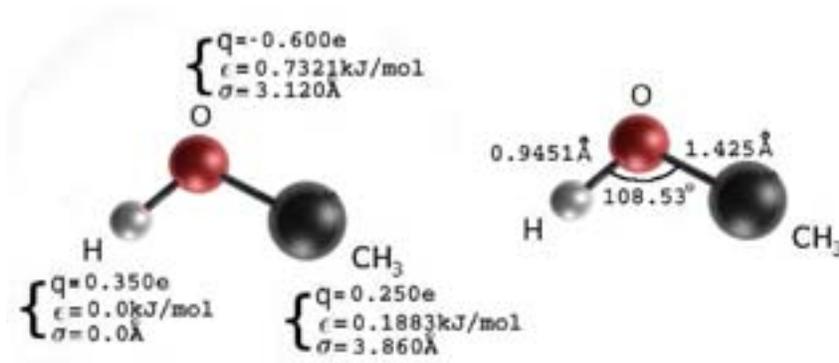


FIG. D.2 – Paramètres du modèle PHH du méthanol.

E

Développement d'un nouveau critère de liaisons hydrogène pour la simulation

Généralement, le critère permettant de définir la liaison hydrogène dans une simulation de dynamique moléculaire est basé sur des paramètres géométriques de dimères. Dans notre étude, nous cherchons à comparer les résultats de simulations avec l'analyse des spectres vibrationnels. Pour comparer plus facilement les études théorique et expérimentale, nous avons développé une nouvelle approche permettant de définir l'existence de liaisons hydrogène. Cette étude consiste à caractériser la présence d'une liaison hydrogène par son effet sur un mode de vibration intramoléculaire d'une molécule.

E.1 Calcul d'un spectre de vibration en dynamique moléculaire

Dans les liquides, les molécules sont perturbées par leur environnement. Le concept d'une « géométrie d'équilibre », au voisinage de laquelle de « petites » oscillations se produisent, n'est ainsi plus adapté pour décrire les mouvements de vibration. Une séparation stricte des rotations (ou des rotations empêchées : librations) et des vibrations n'est plus faisable. Le spectre de vibration total intramoléculaire $S(\bar{\nu})$ est calculé à partir de la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation des vecteurs vitesses instantanées $\vec{v}_j^\alpha(t)$ des sites de la molécule. $S^\alpha(\bar{\nu})$ est la transformée de Fourier de la fonction $C_{vv}^\alpha(t)$ et $C_{vv}^\alpha(t)$ est la fonction d'autocorrélation des vitesses :

$$S^\alpha(\bar{\nu}) = \frac{2m_\alpha c}{kT} \int_0^{+\infty} C_{vv}^\alpha(t) \cos 2\pi c\bar{\nu}t \, dt$$

$$C_{vv}^\alpha(t) = \frac{1}{N_T N_\alpha} \sum_{i=1}^{N_T} \sum_{j=1}^{N_\alpha} \vec{v}_j^\alpha(t_i) \vec{v}_j^\alpha(t_i + t)$$

où N_α représente les sites d'interactions ($\alpha = \text{O}, \text{H}, \text{CH}_3$), N_T le nombre d'origine des temps de la fonction d'autocorrélation, $\vec{v}_j^\alpha(t)$ la vitesse au temps t du site d'interaction j , m_α la masse du site et c la vitesse de la lumière.

Les spectres que l'on peut ainsi obtenir sont présentés sur la figure E.1. Avec cette analyse on obtient le spectre global du fluide, or nous voulons obtenir une information individuelle pour définir l'existence d'une liaison hydrogène autour d'une molécule.

Pour obtenir une décomposition du spectre global en une somme de mouvement individuels nous allons utiliser la décomposition proposé par Pálinkás et coll. [80, 81] qui permet une description des mouvements moléculaires en phase liquide. Essentiellement, on trouve que les combinaisons des vitesses instantanées de particules reproduisent les décompositions en modes normaux des vibrations et rotations pour les modèles à trois sites des molécules d'eau et de méthanol.

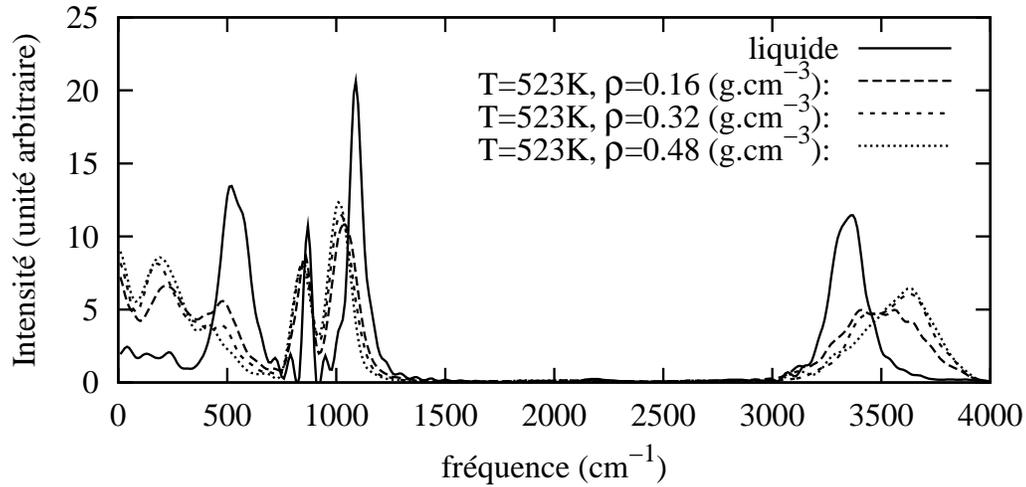


FIG. E.1 – Spectre du méthanol obtenu par simulation de dynamique moléculaire de 456 molécules sur 20 ps pour différentes densités en conditions supercritiques à 523 K et à l'état liquide à 298 K.

Il est possible de décomposer le mouvement d'ensemble de chaque molécule en une somme de mouvements translationnels de l'ensemble de la molécule (mouvement de translation du centre de masse de la molécule) et de mouvements internes à la molécule. Le mouvement de chacun des trois sites d'interactions peut être décomposé suivant trois axes (perpendiculairement au plan de la molécule, suivant une des liaisons de la molécule et perpendiculairement à la liaison dans le plan de la molécule) qui sont représentés sur la figure suivante :

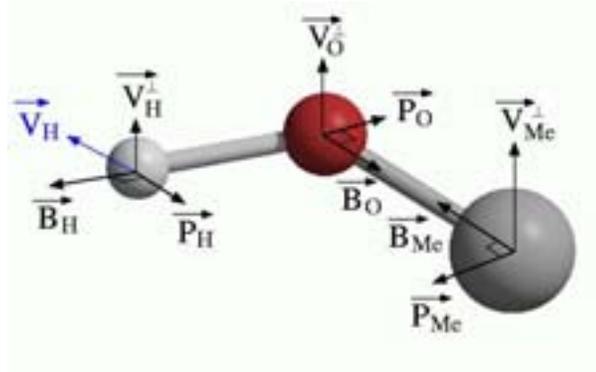


FIG. E.2 – Schéma de décomposition des mouvements internes de la molécule en modes normaux.

Les modes normaux de la molécule sont obtenus avec les composantes des mouvements internes de la molécule.

$$\left\{ \begin{array}{ll} q_1 = B_H & \sim \text{vibration d'élongation OH} \\ q_2 = B_{Me} - B_O & \sim \text{vibration d'élongation MeO} \\ q_3 = P_H + P_{Me} & \sim \text{vibration angulaire } \widehat{MeOH} \\ r_1 = P_O - P_{Me} & \sim \text{libration dans le plan} \\ r_2 = v_H^\perp & \sim \text{libration de H hors du plan} \\ r_3 = v_O^\perp - v_{Me}^\perp & \sim \text{autre libration hors du plan} \end{array} \right.$$

Les spectres des différents mouvements internes de la molécule sont obtenus en réalisant les transformées de Fourier des fonctions d'autocorrélation des modes normaux.

Nous avons tout d'abord mené une première étude portant sur des agrégats d'alcools dans CCl_4 . Les calculs de dynamique moléculaire ont été menés dans l'ensemble microcanonique (NEV) (nombre de molécules, volume et énergie du système constants) en utilisant le programme MDpol [84]. Le système est constitué d'une boîte cubique (30 Å d'arête) sur laquelle on applique les conditions de limites périodiques. L'échantillon est constitué de 253 molécules de CCl_4 et de deux ou trois molécules de méthanol. Le pas d'intégration δt est de 0.2 femtoseconde (ce qui représente environ $1/40^{eme}$ de la période du mode de vibration le plus rapide). Les interactions sont calculées pour des distances inférieures à la demi-boîte pour les interactions coulombiennes et pour des distances inférieures à 10 Å pour les interactions de type van der Waals. Afin d'obtenir une bonne statistique, nous avons simulé le système sur 500 000 pas, ce qui représente 100 picosecondes (ps). Nous avons enregistré une configuration (positions et vitesses des trois sites de toutes les molécules de méthanol) tous les 5 pas (1 femtoseconde (fs)) pour des analyses ultérieures.

Ces trajectoires nous ont permis de calculer les spectres du dimère et du trimère. Nous donnons, pour exemple, les spectres du dimère calculés sur une durée de 10 ps pendant lesquelles les deux molécules de méthanol restent liées sans échanger leurs rôles de donneuse et d'acceptrice de la seule liaison hydrogène du système sur la figure E.3.

La séparation entre les différents modes normaux et la distinction entre donneur et accepteur nous permet d'obtenir plusieurs résultats importants. On note que, pour les trois modes q_1 , r_2 et q_3 , il est possible de distinguer deux bandes. Pour le mode q_3 deux bandes sont présentes aussi bien pour le donneur que pour l'accepteur. Par contre, les modes q_1 et r_2 semblent permettre de caractériser donneur et accepteur. En effet, le donneur

subit un décalage vers les basses fréquences de 3600 à 3400 cm^{-1} pour le mode q_1 , et un décalage vers les hautes fréquences de 250 à 500 cm^{-1} pour r_2 . Les fréquences que nous avons obtenues sont en accord avec la spectroscopie, notamment le décalage en fréquence du mode q_1 . Nous pouvons ainsi construire deux nouveaux critères spectroscopiques, l'un basé sur la vibration d'élongation OH (q_1), l'autre basé sur la libration hors du plan de la molécule de l'atome d'hydrogène (r_2).

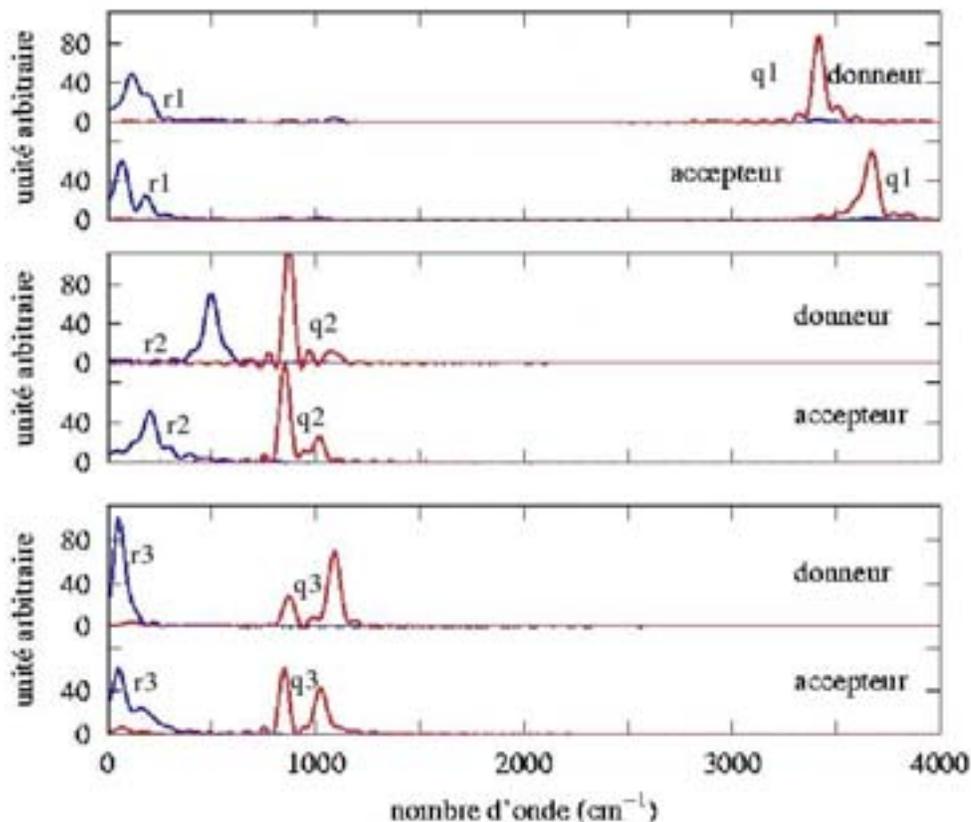


FIG. E.3 – Spectres des modes normaux de vibration de chacune des deux molécules d'un dimère de méthanol dans CCl_4 à 298 K (calculé sur 10 ps).

E.2 Détermination d'un critère spectroscopique de la liaison hydrogène

Contrairement au critère géométrique, applicable à chaque pas d'une dynamique moléculaire, nous avons besoin de 2 ps de simulation pour obtenir un spectre moléculaire

convenable. Or la liaison hydrogène a une durée de vie, dans le liquide pur à température ambiante, estimée autour de la picoseconde. Par conséquent, de nombreuses molécules de méthanol présentent à la fois sur leur spectre le caractère donneur et libre. Il ne sera donc pas possible de définir un critère qui, comme le critère géométrique, exprimera de façon binaire si la molécule est, ou n'est pas, donneuse de liaisons hydrogène. Une solution consiste à calculer les proportions de caractères libre et donneur au cours de ces 2 ps à partir des aires correspondant aux fréquences libres et liées du vibreur considéré (q_1 pour ν_{OH} et r_2 la libration de H hors du plan de la molécule).

$$\text{Pour } q_1 : \% \text{ OH libre} = \sum_{\text{molecule}} \frac{\int_{3500 \text{ cm}^{-1}}^{3900 \text{ cm}^{-1}} I_{q_1}(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\int_{3100 \text{ cm}^{-1}}^{3900 \text{ cm}^{-1}} I_{q_1}(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}$$

$$\text{Pour } r_2 : \% \text{ OH libre} = \sum_{\text{molecule}} \frac{\int_0^{380 \text{ cm}^{-1}} I_{r_2}(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\int_0^{800 \text{ cm}^{-1}} I_{r_2}(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}$$

Testé sur la trajectoire du dimère dans CCl_4 ces critères donnent tous deux le résultat attendu, à savoir un pourcentage d'OH libres de 50%.

Nous avons également appliqué ces deux critères aux quatre simulations de dynamique moléculaire du méthanol pur. Pour chaque molécule, nous calculons, toutes les 2 ps le taux d'OH libres. Nous obtenons le pourcentage d'OH libres en moyennant sur l'ensemble des molécules et sur toute la trajectoire.

La comparaison des critères géométrique et spectroscopiques (q_1 et r_2) en fonction de la densité est donnée sur la figure E.4. Pour chacune des conditions thermodynamiques étudiées, les moyennes réalisées sur l'ensemble de la trajectoire avec les trois critères de définition de la liaison hydrogène sont voisins les uns des autres. Il existe donc une homogénéité des pourcentages d'OH libres entre les deux critères spectroscopiques (q_1 et r_2) mais également entre les critères spectroscopiques et géométrique.

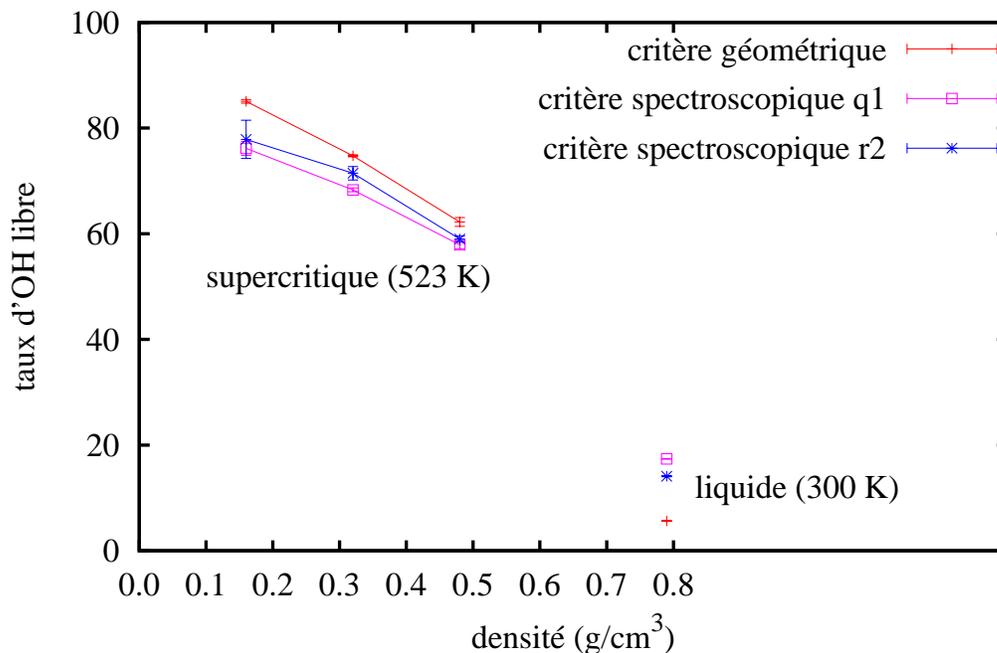


FIG. E.4 – Evolution du pourcentage d'OH libres en fonction de la densité.

E.3 Comparaison entre critères spectroscopique et géométrique

Comme on peut le voir dans la figure E.4, il existe en moyenne, une forte similitude entre les critères spectroscopiques et géométrique. Il est, par ailleurs, intéressant d'observer si cet accord persiste au niveau individuel, c'est à dire pour chaque molécule sur deux picosecondes de simulations. La comparaison de ces deux critères est néanmoins difficile. En effet, le premier type (géométrique) est basé sur des données géométriques intermoléculaire de dimère A–B, alors que le second type (spectroscopique) est basé sur le calcul de spectre d'un mode de vibration d'une molécule A au cours de 2 picosecondes.

Une façon indirecte de comparer ces types de critères consiste à caractériser la position moyenne de la molécule la plus proche voisine de A au cours de ces deux picosecondes en terme de distance $O_A \cdots O_B$ et $H_A \cdots O_B$. Sur la base des résultats du chapitre 3 (principalement les proportions f_i et des fonctions de distribution radiale) la molécule la

plus proche voisine peut être caractérisée par la plus petite valeur moyenne de la distance $H_A \cdots O_B$.

Une comparaison entre les distances moyennes d_{OO} ou d_{OH} du premier voisin et les intensités maximales du vibreur q_1 est montré sur la figure E.5. Le même type de graphique peut être obtenu avec l'autre critère vibrationnel (r_2) mis en place lors de cette étude. Le plus commode à observer est le mode de vibration d'élongation O–H, nous avons donc choisi de montrer uniquement les résultats portant sur le mode q_1 , mais les résultats provenant du mode r_2 sont parfaitement équivalents. Sur la colonne de gauche de la figure E.5, il est possible de différencier les molécules liées (de type donneur et/ou accepteur) des molécules non liées avec le critère de distance ($d_{OO}^c = 3.5 \text{ \AA}$) d'après le critère de définition géométrique. Sur la colonne de droite, la distance $O \cdots H$ permet de différencier les molécules libres et les molécules de type donneur ($d_{OH}^c = 2.6 \text{ \AA}$). Avec le critère vibrationnel, les molécules qui ont la fréquence du vibreur ν_{OH} inférieure à 3500 cm^{-1} correspondent également à des molécules de type donneur alors que les vibreurs ayant des fréquences supérieures à 3500 cm^{-1} sont considérées comme « libres ». Il est ainsi possible d'observer directement les corrélations des résultats obtenus par les deux modèles sur des moyennes de 2 ps.

A l'état liquide, la très grande majorité des molécules est donneuse au moins une fois. Le critère géométrique montre des molécules liées. De plus en liquide, les molécules sont presque toutes de type donneur de liaisons hydrogène. Le critère vibrationnel montre en effet, une très large majorité de molécules donneuses et quelques rares molécules libres. La comparaison de ν_{OH} avec $d_{H \cdots O}$ permet de confronter directement ces deux critères. En effet dans ce cas, les deux critères permettent de distinguer directement les molécules de type donneur des molécules libres. Les deux critères trouvés sont en accord : la grande majorité des molécules sont de type donneur.

En conditions supercritiques à haute densité (0.48 g.cm^{-3}), il existe une majorité de molécules donneuses. La comparaison de ν_{OH} avec $d_{H \cdots O}$ permet de conclure à un accord globale entre les deux techniques. On observe cependant, qu'il existe quelques rares molécules qui sont considérées comme donneuses pour l'un des critères et libres pour l'autre. Cependant, le nombre de molécules concernées reste faible. Ce sont vraisemblablement des molécules qui ont été à la fois donneuse et acceptrice durant les deux picosecondes de l'analyse.

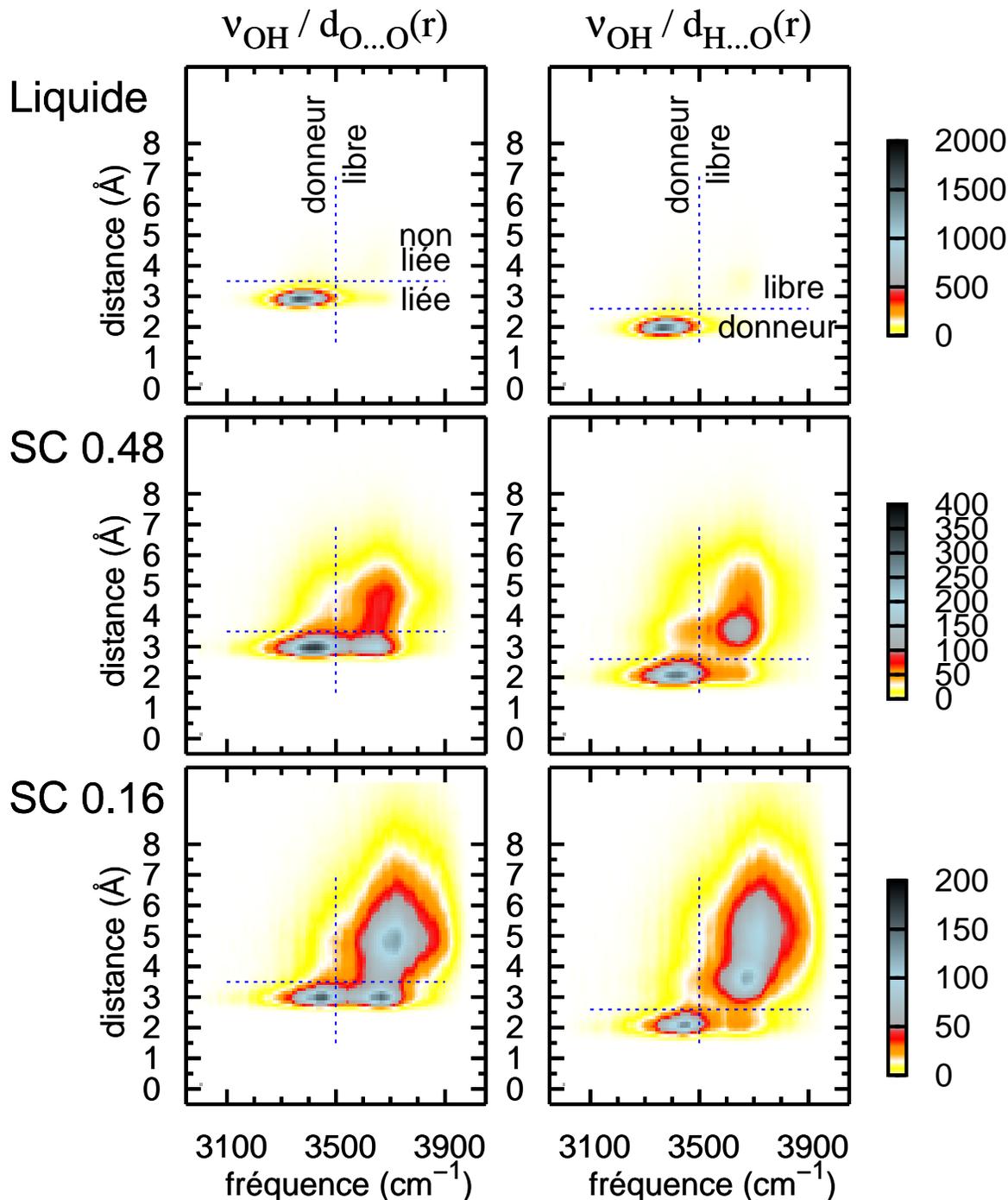


FIG. E.5 – Comparaison de deux des critères définissant la liaison hydrogène de manière géométrique (d_{OO} et d_{OH}) avec l'intensité maximale des spectres des vibrateurs q_1 (ν_{OH}) moléculaires calculés sur 2 ps : les distances d_{OO} et d_{OH} reportées sur ce graphique correspondent à la position moyenne de l'oxygène de la molécule la plus proche durant les 2 ps d'analyse spectrale ($d_{O...O}$ et $d_{H...O}$).

Lorsque la densité baisse (0.16 g.cm^{-3}), le nombre de molécules libres et de monomères augmentent. On observe donc des molécules à plus grande distance. Sur les graphiques de la colonne de gauche, ($\nu_{OH}/d_{O...O}(r)$) on observe des signaux intenses dans trois des quatre quadrants :

- $\nu_{OH} > 3500 \text{ cm}^{-1}$ et $d_{O...O} > 3.5 \text{ \AA}$, on peut observer les molécules non liées (monomère),
- $\nu_{OH} > 3500 \text{ cm}^{-1}$ et $d_{O...O} < 3.5 \text{ \AA}$, on peut observer les molécules seulement acceptrices,
- et enfin, $\nu_{OH} < 3500 \text{ cm}^{-1}$ et $d_{O...O} < 3.5 \text{ \AA}$, on peut observer les molécules donneuses de liaisons hydrogène.

Sur les graphiques ($\nu_{OH}/d_{H...O}$), on observe toujours un accord global entre les deux types de critères. On peut également observer un décalage vers les hautes fréquences du pic situé à basse fréquence ($< 3500 \text{ cm}^{-1}$) et faible distance ($< 2.6 \text{ \AA}$ ou $< 3.5 \text{ \AA}$) lorsque le nombre de liaisons hydrogène diminue. Comme on peut l'observer sur les spectres expérimentaux, la fréquence du vibreur ν_{OH} diminue lorsque le nombre de liaisons hydrogène augmente dans le fluide.

Quelques soient les conditions étudiées (quelques soient les proportions de molécules libres et de molécules liées), on peut conclure que les critères géométrique et vibrationnels sont en très bon accord.

Bibliographie

- [1] W. KABSCH et C. SANDER, « Dictionary of protein secondary structure : Pattern recognition of hydrogen-bonded and geometrical features », *Biopolymers*, vol. 22(12), p. 2577–2637, 1983.
- [2] D. SHERRINGTON et K. TASKINEN, « Self-assembly in synthetic macromolecular systems via multiple hydrogen bonding interactions », *Chem.Soc.Rev.*, vol. 30, p. 83–93, 2001.
- [3] D. Z. BUSCHENFELDE et A. STAIB, « Vibrational spectroscopy and molecular dynamics of solvated methanol tetramer and pentamer, », *Chem.Phys.*, vol. 236(1-3), p. 253–261, 1998.
- [4] J. DIXON, W. GEORGE, M. HOSSAIN, R. LEWIS et J. PRICE, « Hydrogen-bonded forms of methanol : IR spectra and ab-initio calculations », *J.chem.soc.*, vol. 93(20), p. 3611–3618, 1997.
- [5] O. KRISTIANSSON, « Investigation of the OH stretching vibration of CD₃OH in CCl₄ », *J. of Molecular structure*, vol. 477(1-3), p. 105–111, 1999.
- [6] W. GEORGE, T. HAS, M. F. HOSSAIN, B. JONES et R. LEWIS, « Hydrogen-bonded forms of ethanol IR spectra and ab initio computations », *J.chem.soc.*, vol. 94, p. 2701–2708, 1998.
- [7] H. SHEKAARI, H. MODARRESS et N. HADIPOUR, « Thermodynamic investigation on self-association of alcohols in carbon tetrachloride by FT-NMR spectroscopy », *J.Phys.Chem.A.*, vol. 107(11), p. 1891–1895, 2003.
- [8] M. IWAHASHI, M. SUZUKI, N. KATAYAMA, h. MATSUZAWA, M. CZARNECKI, Y. OZAKI et A. WAKISAKA, « Molecular self-assembling of butan-1-ol, butan-2-ol, and 2-methylpropa-2-ol in carbon tetrachloride solutions as observed by near-

- infrared spectroscopic measurements », *journal of Applied spectroscopy*, vol. 54(2), p. 268–276, 2000.
- [9] H. KANNO, M. HONSHOH et Y. YOSHIMURA, « Free hydrogen bonds in alcohol solutions with inert solvents », *J. Solution Chemistry.*, vol. 29(10), p. 1007–1015, 2000.
- [10] M. HOFFMANN et M. CONRADI, « Are there bonds in supercritical methanol and ethanol? », *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, p. 263, 1998.
- [11] M. HOFFMANN et M. CONRADI, « Hydrogen exchange reactions in supercritical media monitored by in situ NMR », *J.Supercritical Fluids*, vol. 14(1), p. 31–40, 1998.
- [12] N. ASAHI et Y. NAKAMURA, « Nuclear magnetic resonance and molecular dynamics study of methanol up to the supercritical region », *J.Chem.Phys.*, vol. 109(22), p. 9879–9887, 1998.
- [13] N. ASAHI et Y. NAKAMURA, « Chemical shift study of liquid and supercritical methanol », *Chem.Phys.Lett.*, vol. 290(1-3), p. 63–67, 1998.
- [14] Y. YAMAGUCHI, N. YASUTAKE et M. NAGAOKA, « Ab initio study of proton chemical shift in supercritical methanol using gas-phase approximation », *J.Phys.Chem.A.*, vol. 106(2), p. 404–410, 2002.
- [15] S. BARLOW, G. BONDARENKO, Y. GORBATY, T. YAMAGUCHI et M.POLIAKOFF, « An IR study of hydrogen bonding in liquid and supercritical alcohol », *J.Phys.Chem.A*, vol. 106(43), p. 10452–10460, 2002.
- [16] D. BULGAREVICH et K. OTAKE, « Hydrogen bonding in supercritical methanol studies by infrared spectroscopy », *J.Chem.Phys.*, vol. 116(5), p. 1995–2003, 2002.
- [17] S. TUCKER et M. MADDOX, « The effect of solvent density inhomogeneities on solute dynamics in supercritical fluids : A theoretical perspective », *J.Phys.Chem.B.*, vol. 102(14), p. 2437–2453, 1998.
- [18] S. TUCKER, « Solvent density inhomogeneities in supercritical fluids », *Chem. Rev.*, vol. 99(2), p. 391–418, 1999.
- [19] O. KAJIMOTO, « Solvation in supercritical fluids : Its effects on energy transfer and chemical reactions », *Chem. Rev.*, vol. 99(2), p. 355–390, 1999.

-
- [20] S. WALLEN, B. PALMER, B. GARRETT et C. YONKER, « Density and temperature effects on the hydrogen bond structure of liquid methanol », *J.Phys.Chem.*, vol. 100(10), p. 3959–3964, 1996.
- [21] S. BAI et C. YONKER, « Pressure and temperature effects on the hydrogen-bond structures of liquid and supercritical fluid methanol », *J.Phys.Chem.A*, vol. 102(45), p. 8641–8647, 1998.
- [22] Y. GORBATY, G. BONDARENKO, E. VENARDOU, S. BARLOW, E. GARCIA-VERDUGO et M. POLIAKOFF, « Experimental spectroscopic high-temperature high-pressure techniques for studying liquid and supercritical fluids », *Vibrational Spectroscopy*, vol. 35, p. 97–101, 2004.
- [23] J. MARTÍ, « Dynamic properties of hydrogen-bonded networks in supercritical water », *Physical Review E*, vol. 61(1), p. 449–456, 2000.
- [24] N. ASPRION, H. HASSE et G. MAURER, « FT-IR spectroscopic investigations of hydrogen bonding in alcohol-hydrocarbon solutions », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 186(1-2), p. 1–25, 2001.
- [25] N. ASPRION, H. HASSE et G. MAURER, « Application of ir-spectroscopy in thermodynamic investigations of associating solutions », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 205, p. 195–214, 2003.
- [26] B. LUTZ et J. V. D. MAAS, « The sensorial potentials of the OH stretching mode », *J. of Molecular structure*, vol. 436-437, p. 213–231, 1997.
- [27] T. YAMAGUCHI, C. J. BENMORE et A. SOPER, « Structures of subcritical and supercritical methanol by neutron diffraction, empirical potential structure refinement, and spherical harmonic expansion analysis. », *J.Chem.Phys.*, vol. 112, p. 8976–8987, 2000.
- [28] A. ARENCIBIA, M. T. F. PÉREZ, J. NÚÑEZ, et V. BAONZA, « Effect of pressure on hydrogen bonding in liquid methanol », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, p. 195504, 2002.
- [29] I. BAKÓ et G. PÁLINKÁS, « Ab initio studies of methanol, methanethiol and methylamine dimer », *J. of Molecular Structure*, vol. 594, p. 179–184, 2002.
- [30] O. MÓ, M. YÁÑEZ et J. ELGUERO, « Study of the methanol trimer potential energy surface », *J.chem.phys.*, vol. 107(9), p. 3592–3601, 1997.

- [31] M. VENER et J. SAUER, « Vibrational spectra of the methanol tetramer in the OH stretch region. two cyclic isomers and concerted proton tunneling », *J.Chem.Phys.*, vol. 114(6), p. 2623–2628, 2001.
- [32] U. BUCK et B. SCHMIDT, « A perturbation approach to predict infrared spectra of small molecular clusters applied methanol. », *J.Chem.Phys.*, vol. 98(12), p. 9410–9424, 1993.
- [33] U. BUCK, J.-G. SIEBERS et R. WHEATLEY, « Structure and vibrational spectra of methanol clusters from a new potential model », *J.Chem.Phys.*, vol. 108(1), p. 20–32, 1998.
- [34] F. HAGEMEISTER, C. GRUENLOH et T. ZWIER, « Density functional theory calculation of the structure, binding energies, and infrared spectra of methanol cluster », *J.Phys.Chem.A*, vol. 102(1), p. 82–94, 1998.
- [35] L. GONZALEZ, O. MÓ et M. YÁÑEZ, « Density functional theory on ethanol dimers and cyclic ethanol trimers », *J.chem.phys.*, vol. 111(9), p. 3855–3861, 1999.
- [36] M. MATSUMOTO et K. E. GUBBINS, « Hydrogen bonding in liquid methanol », *J.Chem.Phys.*, vol. 93(3), p. 1981–1994, 1990.
- [37] R. CHELLI, S. CIABATTI, G. CARDINI, R. RIGHINI et P. PROCACCI, « Calculation of optical spectra in liquid methanol using molecular dynamics and the chemical potential equalization method », *J.Chem.Phys.*, vol. 111(9), p. 4218–4229, 1999.
- [38] R. CHELLI, S. CIABATTI, G. CARDINI, R. RIGHINI et P. PROCACCI, « Erratum : Calculation of optical spectra in liquid methanol using molecular dynamics and the chemical potential equalization method », *J.Chem.Phys.*, vol. 112(12), p. 5515, 2000.
- [39] M. PAGLIAI, G. CARDINI, R. RIGHINI et V. SCETTINO, « Hydrogen bond dynamics in liquid methanol », *J.Chem.Phys.*, vol. 119(13), p. 6655–6662, 2003.
- [40] J. MARTÍ, J. PADRO et E. GUARDIA, « Hydrogen bonding influence on the intermolecular vibrational spectra of liquid methanol », *J. Molecular Liquids*, vol. 64(1-2), p. 1–12, 1995.
- [41] G. GARBEROGLIO et R. VALLAURI, « Instantaneous normal mode analysis of liquid methanol », *J.Chem.Phys.*, vol. 115(1), p. 395–401, 2001.

-
- [42] E. GUÀRDIA, J. MARTÍ, J. PADRÓ, L. SAIZ et A. KOMOLKIN, « Dynamics in hydrogen bonded liquids : water and alcohol », *J. Molecular Liquids*, vol. 96(1), p. 3–17, 2002.
- [43] J. PADRÓ, L. SAIZ et E. GUÀRDIA, « Hydrogen bonding in liquid alcohols : a computer simulation study », *J. Molecular Structure*, vol. 416(1-3), p. 243–248, 1997.
- [44] L. SAIZ, J. PADRÓ et E. GUÀRDIA, « Dynamics and hydrogen bonding in liquid ethanol », *Molecular Physics*, vol. 97, p. 897–905, 1999.
- [45] A. KARMAKAR, S. SARKAR et R. JOARDER, « Molecular cluster in liquid tert-butyl alcohol at room temperature », *J.Phys.Chem*, vol. 99(45), p. 16501–16503, 1995.
- [46] D. BOWRON, J. FINNEY et A. SOPER, « The structure of pure tertiary butanol », *Molecular Physics*, vol. 93(4), p. 531–543, 1998.
- [47] J. FINNEY, D. BOWRON et K. SOPER, « The structure of aqueous of tertiary butanol », *J. phys. Condens. Matter*, vol. 12(A), p. A123–A128, 2000.
- [48] Y. OZAKI, M. IWAHASHI, M. CZARNECKI et B. CZARNIK-MATUSEWICZ, « Resolution enhancement and band assignments for the first overtone of OH(D) stretching modes of butanols by two-dimensional near-infrared correlation spectroscopy. 3. thermal dynamics of hydrogen bonding in butan-1-(ol-d) and 2-methylpropan-2-(ol-d) in the pure liquid states », *J.Phys.Chem.A.*, vol. 104(21), p. 4906–4911, 2000.
- [49] K. LANGE, N. WELLS, K. PLEGGÉ et J. PHILLIPS, « Integrated intensities of O-H stretching bands : fundamentals and overtones in vapor-phase alcohols and acids », *J.Phys.Chem.A*, vol. 105, p. 3481–3486, 2001.
- [50] L. STORDRANGE, A. CHRISTY, O. KVALHEIM, H. SHEN et Y. z. LIANG, « Study of the self-association of alcohols by near-infrared spectroscopy and multivariate 2D techniques », *J.Phys.Chem.A.*, vol. 106(37), p. 8543–8553, 2002.
- [51] D. ZIMMERMANN, T. HÄBER, H. SCHAAL et M. SUHM, « Hydrogen bonded rings, chains and lassos : case of t-butyl alcohol clusters », *Molecular Physics*, vol. 99(5), p. 413–425, 2001.
- [52] P. KUSALIK, A. LYUBARTEV, X. BERGMAN et A. LAAKSONEN, « Computer simulation study of tert-butyl alcohol. 1. structure in pure liquid », *J.Phys.Chem.B*, vol. 104, p. 9526–9532, 2000.

- [53] P. KUSALIK, A. LYUBARTEV, D. BERGMAN et A. LAAKSONEN, « Computer simulation study of tert-butyl alcohol. 2. structure in aqueous solution », *J.Phys.Chem.B*, vol. 104, p. 9533–9539, 2000.
- [54] C. R. YONKER, S. L. WALLEN, B. J. PALMER et B. C. GARRETT, « Effects of pressure and temperature on the dynamics of liquid tert - butyl alcohol », *J.Phys.Chem.A*, vol. 101(50), p. 9564–9570, 1997.
- [55] B. CHEN, J. POTOFF et J. SIEPMANN, « Monte carlo calculations for alcohols and their mixtures with alkanes. transferable potentials for phase equilibria. 5. united-atom description of primary, secondary, and tertiary alcohols », *J.Phys.Chem.B*, vol. 105(15), p. 3093–3104, 2001.
- [56] Y. GORBATY et A. KALINICHEV, « Hydrogen bonding in supercritical water. 1. experimental results », *J.Phys.Chem.*, vol. 99(15), p. 5336–5340, 1995.
- [57] A. KALINICHEV et J. BASS, « Hydrogen bonding in supercritical water : a monte carlo simulation », *Chemical Physics Letters*, vol. 231(2-3), p. 301–307, 1994.
- [58] A. KALINICHEV et J. BASS, « Hydrogen bonding in supercritical water. 2. computer simulations », *J.Phys.Chem.A*, vol. 101(50), p. 9720–9727, 1997.
- [59] A. KALINICHEV et S. CHURAKOV, « Size and topology of molecular clusters in supercritical water : a molecular dynamics simulation », *Chem.Phys.Letters*, vol. 302, p. 411–417, 1999.
- [60] A. KALINICHEV, « Molecular simulations of liquid and supercritical water : Thermodynamics, structure, and hydrogen bonding », *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 42, p. 83–130, 2001.
- [61] T. MIZAN, P. SAVAGE et R. ZIFF, « Temperature dependence of hydrogen bonding in supercritical water », *J.Phys.Chem.*, vol. 100, p. 403–408, 1996.
- [62] V. D. SANTOS et R. F.G.B. MOREIRA, « Topology of the hydrogen bond networks in liquid water at room and supercritical conditions : a small-world structure », *Chem.Phys.Letters*, vol. 390, p. 157–161, 2004.
- [63] M. GUDE et A. TEJA, « Vapor-liquid critical properties of elements and compounds. 4. aliphatic alkanols », *J.Chem.Eng.Data*, vol. 40(5), p. 1025–1036, 1995.
- [64] K. D. REUCK, *Methanol, International Thermodynamic Tables of the Fluid State Vol. 12*. Blackwell Science, 1993.

-
- [65] N. VARGAFTIK, *Tables on the thermophysical properties of liquids and gases*. New York : John Wiley, 1975.
- [66] P. LALANNE, *Étude par spectrométrie de vibration des interactions moléculaires dans le solvant supercritique universel CO₂/éthanol*. Thèse doctorat, Université Bordeaux I, 2001.
- [67] S. REY, *Fractionnement du poly(oxyde d'éthylène) et du polystyrène avec le mélange supercritique universel CO₂/éthanol : approche du comportement microscopique et thermodynamique de ces systèmes*. Thèse doctorat, Université Bordeaux I, 1999.
- [68] J. PERCHARD et Z. MIELKE, « Anharmonicity and hydrogen bonding : I. a near-infrared study of methanol trapped in nitrogen and argon matrices », *Chemical Physics*, vol. 264, p. 221–234, 2001.
- [69] T. HABER, U. SCHMITT et M. SUHM, « FTIR-spectroscopy of molecular clusters in pulsed supersonic slit-jet expansions », *PCCP*, vol. 1(24), p. 5573–5582, 1999.
- [70] R. LAENEN, K. SIMEONIDIS et R. LUDWIG, « Investigation of an h-bonded dimer : Calculations of bonding structures and temperature dependence of the librational substructure of the OH-stretching band », *J.Chem.Phys.*, vol. 111(13), p. 5897, 1999.
- [71] C. BOURDERON et C. SANDORFY, « Association and the assignment of the OH overtones in hydrogen bonded alcohols », *J.Chem.Phys.*, vol. 59(5), p. 2527–2536, 1973.
- [72] G. LOW et H. KJAERGAARD, « Calculation of OH-stretching band intensities of the water dimer and trimer », *J.Chem.Phys.*, vol. 110(18), p. 9104–9115, 1999.
- [73] M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, V. G. ZAKRZEWSKI, J. A. MONTGOMERY, R. E. STRATMANN, J. C. BURANT, S. DAPPRICH, J. M. MILLAM, A. D. DANIELS, K. N. KUDIN, M. C. STRAIN, O. FARKAS, J. TOMASI, V. BARONE, M. COSSI, R. CAMMI, B. MENNUCCI, C. POMELLI, C. ADAMO, S. CLIFFORD, J. OCHTERSKI, G. A. PETERSSON, P. Y. AYALA, Q. CUI, K. MOROKUMA, D. K. MALICK, A. D. RABUCK, K. RAGHAVACHARI, J. B. FORESMAN, J. CIOSLOWSKI, J. V. ORTIZ, B. B. STEFANOV, G. LIU, A. LIASHENKO, P. PISKORZ, I. KOMAROMI, R. GOMPERTS, R. L. MARTIN, D. J. FOX, , T. KEITH, M. A. AL-LAHAM, C. Y. PENG, A. NANAYAKKARA, C. GONZALEZ, M. CHALLACOMBE, P. M. W. GILL, B. G. JOHNSON, W. CHEN, M. W. WONG,

- J. L. ANDRES, M. HEAD-GORDON, E. S. REPLOGLE, et J. A. POPLE *Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA*, 1998.
- [74] A. SCOTT et L. RADOM, « Harmonic vibrational frequencies : An evaluation of hartree-fock, møller-plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors », *J.Phys.Chem.*, vol. 100(41), p. 16502–16513, 1996.
- [75] A. GERSCHEL, *Liaisons intermoléculaires : les forces en jeu dans la matière condensée*. Paris : InterEditions-CNRS Editions, 1995.
- [76] D. RAPAPORT, *Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge : Cambridge University Press, 1995.
- [77] D. M. W.L. JORGENSEN et J. TIRADO-RIVES, « Developement and testing of opls all-atom force field on conformational energetics and properties organics liquids », *J.Am.Chem.Soc.*, vol. 118, p. 11225–11236, 1996.
- [78] W. JORGENSEN, J. MADURA et C. SWENSOM, « Optimized potential function for liquid hydrocarbons », *J.Am.Chem.Soc.*, vol. 106, p. 6638–6646, 1984.
- [79] W. JORGENSEN, « Optimized intermolecular potential function for liquid alcohols », *J.phys.chem.*, vol. 90, p. 1276–1284, 1986.
- [80] G. PÁLINKÁS, E. HAWLICKA et K. HEINZINGER, « A molecular dynamics study of liquid methanol whith a flexible three-site model », *Journal of Physical Chemistry*, vol. 91, p. 4334, 1987.
- [81] G. PÁLINKÁS, I. BAKÓ et K. HEINZINGER, « Molecular dynamics investigation of the inter- and intramolecular motions in liquid methanol and methanol-water mixtures », *Journal of Molecular Physics*, vol. 73(4), p. 897–915, 1991.
- [82] M. V. LEEUWEN et B. SMIT ;, « Molecular simulation of the vapor-liquid coexistence curve of methanol », *J.Phys.Chem.*, vol. 99(7), p. 1831–1833, 1995.
- [83] M. V. LEEUWEN, « Prediction of the vapour liquid coexistence curve of alkanols by molecular simulation », *Molecular Physics*, vol. 87, p. 87–101, 1996.
- [84] J.-C. SOETENS, *Developpement d'un programme de dynamique moléculaire incluant des modèles électrostatiques élaborés. Application à létude de fluide polarisable et de solutions ioniques*. Thèse doctorat, Université Henri Poincaré – Nancy I, 1996.

-
- [85] W. JORGENSEN et M. IBRAHIM, « Pressure dependence of hydrogen bonding in liquid methanol », *J.Am.Chem.Soc.*, vol. 104(2), p. 373–378, 1982.
- [86] M. CHALARIS et J. SAMIOS, « Hydrogen bonding in supercritical methanol. a molecular dynamics investigation », *J.phys.chem.B*, vol. 103, p. 1161–1166, 1999.
- [87] T. HONMA, C. LIEW, H. INOMATA et K. ARAI, « Flexible molecular model of methanol for a molecular dynamics study of liquid and supercritical conditions », *J.Phys.Chem.A*, vol. 107(19), p. 3960–3965, 2003.
- [88] J. PETRAVIC et J. DELHOMMELLE, « Influence of temperature, pressure and internal degrees of freedom on hydrogen bonding and diffusion in liquid ethanol », *Chem.Phys.*, vol. 286, p. 303–314, 2003.
- [89] A. ADYA, L. BIANCHI et C. WORMALD, « The structure of liquid methanol by h/d substitution technique of neutron diffraction », *J.Chem.Phys.*, vol. 112(9), p. 4231–4241, 2000.
- [90] T. YAMAGUCHI, K. HIDAKA et A. SOPER, « Structures of liquid methanol revisited : a neutron diffraction experiment at -80°C and $+25^{\circ}\text{C}$. », *Molecular physics*, vol. 96(8), p. 1159–1168, 1999.
- [91] T. YAMAGUCHI, K. HIDAKA et A. SOPER, « Erratum : Structures of liquid methanol revisited : a neutron diffraction experiment at -80°C and $+25^{\circ}\text{C}$. », *Molecular physics*, vol. 97(4), p. 603–605, 1999.
- [92] A. H. NARTEN et A. HABENSCHUSS, « Hydrogen bonding in liquid methanol and ethanol determined by X-ray diffraction », *J.Chem.Phys.*, vol. 80(7), p. 3387–3391, 1984.
- [93] S. SARKAR et R. JOARDER, « Molecular clusters in liquid ethanol at room temperature », *J.Chem.Phys.*, vol. 100(7), p. 5118–5122, 1994.
- [94] C. BENMORE et Y. LOH, « The structure of liquid ethanol : a neutron diffraction and molecular dynamics study », *J.Chem.Phys.*, vol. 112(13), p. 5877–5883, 2000.
- [95] A. NARTEN et S. SANDLER, « X-ray diffraction study of liquid tertiary butyl alcohol at 26°C », *J.Chem.Phys.*, vol. 71(5), p. 2069–2073, 1979.
- [96] M. MEZEI et D. L. BEVERIDGE, « Theoretical studies of hydrogen bonding in liquid water and dilute aqueous solutions », *J.Chem.Phys.*, vol. 74(1), p. 622–632, 1981.

- [97] J. G. H. K. PÁLINKÁS G, Bopp P, « The effect of pressure on the hydrogen bond structure of liquid water. », *Z Naturforsch*, vol. 39(a), p. 179–185, 1997.
- [98] F. H. STILLINGER et A. RAHMAN, « Molecular dynamics study of temperature effects on water structure and kinetics », *J.Chem.Phys.*, vol. 57(3), p. 1281–1292, 1972.
- [99] R. VELDUIZEN et S. de LEEUW, « Molecular dynamics study of the thermodynamic and structural properties of methanol and polarizable/non-polarizable carbon tetrachloride mixtures », *J.Chem.Phys.*, vol. 105(7), p. 2828–2836, 1996.
- [100] F. STARR, J. NIELSEN et H. STANLEY, « Hydrogen-bond dynamics for the extended simple point-charge model of water », *Physical Review E*, vol. 62(1), p. 579–587, 2000.
- [101] M. HAUGHNEY, M. FERRARIO et I. McDONALD., « Molecular dynamics simulation of liquid methanol », *J.Phys.Chem.*, vol. 91(19), p. 4934–4940, 1987.
- [102] P. LALANNE, J.-M. ANDANSON, J.-C. SOETENS, T. TASSAING, Y. DANTEN et M. BESNARD, « Hydrogen bonding in supercritical ethanol assessed by infrared and Raman spectroscopies », *J.Phys.Chem.A*, vol. 108(18), p. 3902–3909, 2004.
- [103] M. CZARNECKI, H. MAEDA, Y. OZAKI, M. SUZUKI et M. IWAHASHI, « Resolution enhancement and band assignments for the first overtone of OH stretching mode of butanols by two-dimensional near-infrared correlation spectroscopy. part I : sec-butanol », *Applied Spectroscopy*, vol. 52(7), p. 994–1000, 1998.
- [104] M. CZARNECKI, H. MAEDA, Y. OZAKI, M. SUZUKI et M. IWAHASHI, « Resolution enhancement and band assignments for the first overtone of OH stretching modes of butanols by two-dimensional near-infrared correlation spectroscopy. II. thermal dynamics of hydrogen bonding in n- and tert-butyl alcohol in the pure liquid states », *J.Phys.Chem.A*, vol. 102(46), p. 9117–9123, 1998.
- [105] S. R. ARMADA, *Overtone spectroscopy of methanol : global vibrational analysis and vibrational dependence of the torsional potential*. Thèse doctorat, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, 2001.
- [106] R. INSKEEP, J. KELLIHER, P. McMAHON et B. SOMER, « Molecular association of methanol vapor », *J.Chem.Phys.*, vol. 28(6), p. 1033–1036, 1958.

-
- [107] M. FALK et E. WHALLEY, « Infrared spectra of methanol and deuterated methanols in gas, liquid, and solid phases », *J.Chem.Phys.*, vol. 34(5), p. 1554–1568, 1961.
- [108] J. D. WEIBEL, C. F. JACKELS, et R. L. SWOFFORD, « Experimental and ab initio investigation of the o–h overtone vibration in ethanol », *J.Chem.Phys.*, vol. 117(9), p. 4245–4254, 2002.
- [109] D. SCHIEL et W. RICHTER, « Effect of the internal rotation of the OH group on the OH stretching vibrational Raman profile of ethanol in the gas phase », *J.Chem.Phys.*, vol. 78(11), p. 6559–6562, 1983.

Résumé

Le travail présenté dans cette thèse a pour objet l'étude de la liaison hydrogène dans les alcools en conditions supercritiques. Des expériences de spectroscopies infrarouge et Raman ont été réalisées sur trois alcools (méthanol, éthanol et tert-butanol) dans une large gamme de pressions (de 0.1 à 25 Mpa), le long de l'isotherme 523 K, permettant d'explorer un domaine de densités réduites compris entre 0.1 et 2. Le domaine spectral associé à la vibration d'élongation O-H de ces alcools a été analysé à l'aide d'un modèle original d'agrégats, conduisant à une information quantitative de l'état d'agrégation dans ces systèmes. Parallèlement aux expériences, des simulations de dynamique moléculaire ont apporté de nombreuses informations au niveau microscopique et ont démontré, notamment, la pertinence du modèle d'agrégats proposé.

Mots-clés: Alcool, fluide supercritique, liaison hydrogène, méthanol, éthanol, tert-butanol (2-methyl-propan-2-ol), spectroscopie infrarouge, spectroscopie Raman, décomposition de bande, simulation de dynamique moléculaire, agrégat, temps de vie.

Abstract

This work deals with the study of hydrogen bonding in supercritical alcohols. Three alcohols (namely methanol, ethanol and tert-butanol) were studied by infrared and Raman spectroscopy (0.1-25 MPa pressure range) along the isotherm 523K allowing us to investigate reduced density ranging between 0.1 and 2. The spectral domain associated with the OH stretching mode was analysed with an original cluster model leading to quantitative information on the aggregation state in these systems. Concurrently with experiments, molecular dynamic simulations have provided further information at the microscopic level validating in particular the cluster model used in the spectroscopic investigation.

Keywords: Alcohol, supercritical fluid, hydrogen bond, methanol, ethanol, tert-butanol (2-methyl-propan-2-ol), infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, band decomposition, molecular dynamic simulation, cluster, lifetime.