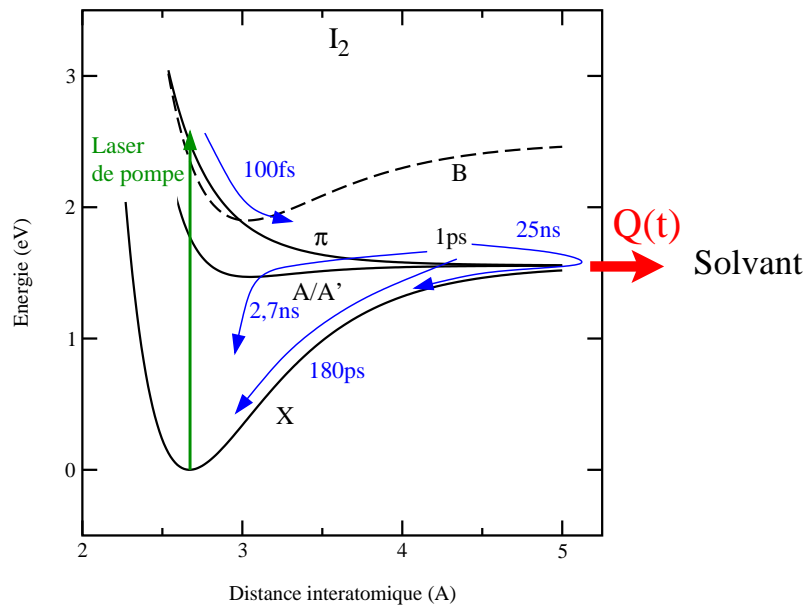
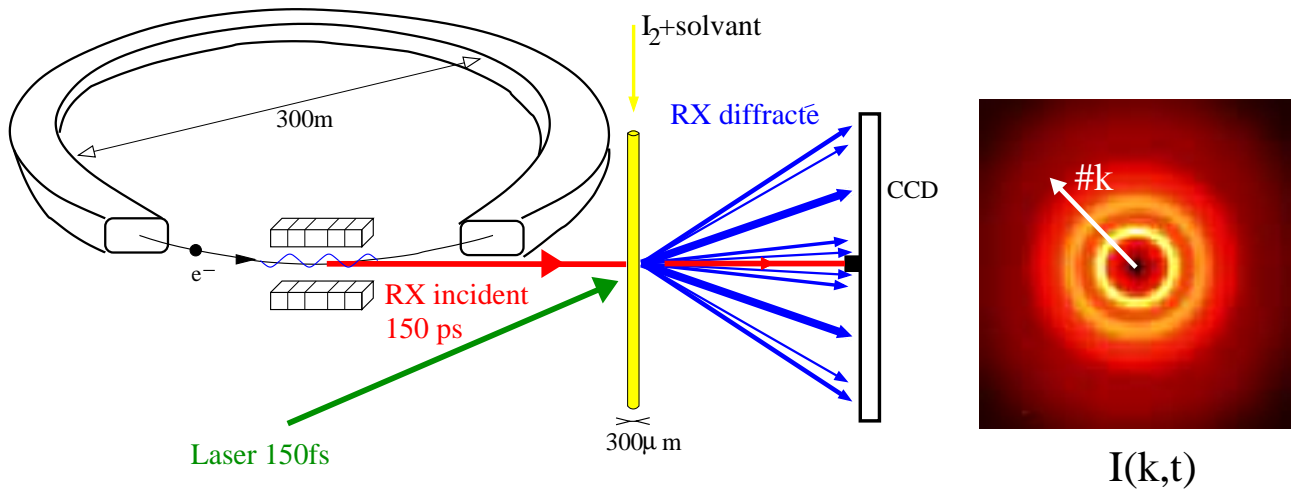


Expérience

pompe laser - sonde X (diffraction)

Synchrotron ESRF - M. Wulff 



$$\Delta I(k, t) = I(k, t) - I(k, t = -\infty)$$

Théorie statistique quantique + simplification
dûe à l'expérience (temps long)

$$\begin{aligned} \Delta I(k, t) &= \sum_{\text{état } e} n_e(t) \sum_{\text{atomes } i, j} f_i(k) f_j(k) \left(\left\langle \frac{\sin(kr_{ij}(t))}{kr_{ij}(t)} \right\rangle_e - \left\langle \frac{\sin(kr_{ij}(0))}{kr_{ij}(0)} \right\rangle_0 \right) \\ &= \Delta I_{I_2}(k, t) + \Delta I_{I_2-CCl_4}(k, t) + \Delta I_{CCl_4}(k, t) \\ &= \Delta I_{I_2/CCl_4}(k, t) + \Delta I_{CCl_4}(k, t) \end{aligned}$$

Modèle

Terme de l'iode et de la cage
Résultats pompe laser - sonde laser

$$\begin{aligned} \Delta I_{I_2/CCl_4}(k, t) &= \left[n_{A/A'}(t) I_{I_2(A/A')/CCl_4}(k) \right. \\ &+ n_{X^*} I_{I_2(X^*)/CCl_4}(k, t) + n_{NG}(t) I_{I_2(NG)/CCl_4}(k) \\ &\left. + \left(1 - \sum n(t) \right) I_{I_2(X)/CCl_4}(k) \right] - I_{I_2(X)/CCl_4}(k) \end{aligned}$$

avec $\tau_X = 180 \text{ ps}$, $\tau_{A/A'} = 2,7 \text{ ns}$ et $\tau_{NG} \approx 50 \text{ ns}$.

Calcul à l'aide de la dynamique moléculaire

$$I_{I_2(*)/CCl_4}(k) = I(MD(I_2(*) + CCl_4)) - I(MD(CCl_4))$$

Terme de solvant

$$\Delta I_{CCl_4}(k, t) = \left(\frac{\partial I_{CCl_4}(k)}{\partial T} \right)_V \Delta T(t) + \left(\frac{\partial I_{CCl_4}(k)}{\partial V} \right)_T \Delta V(t)$$

Hydrodynamique

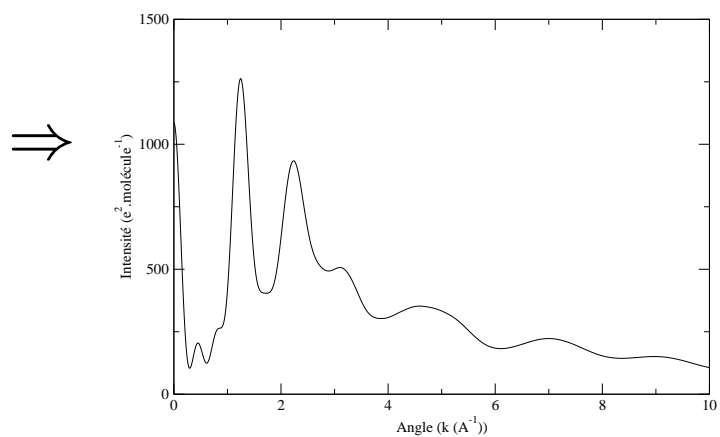
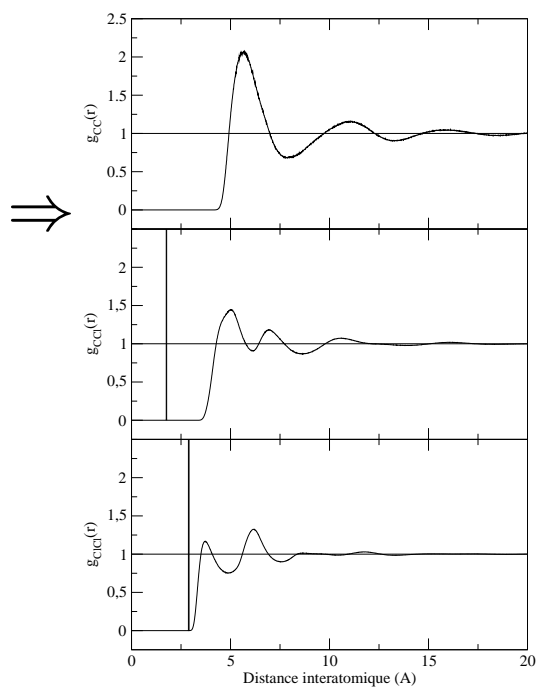
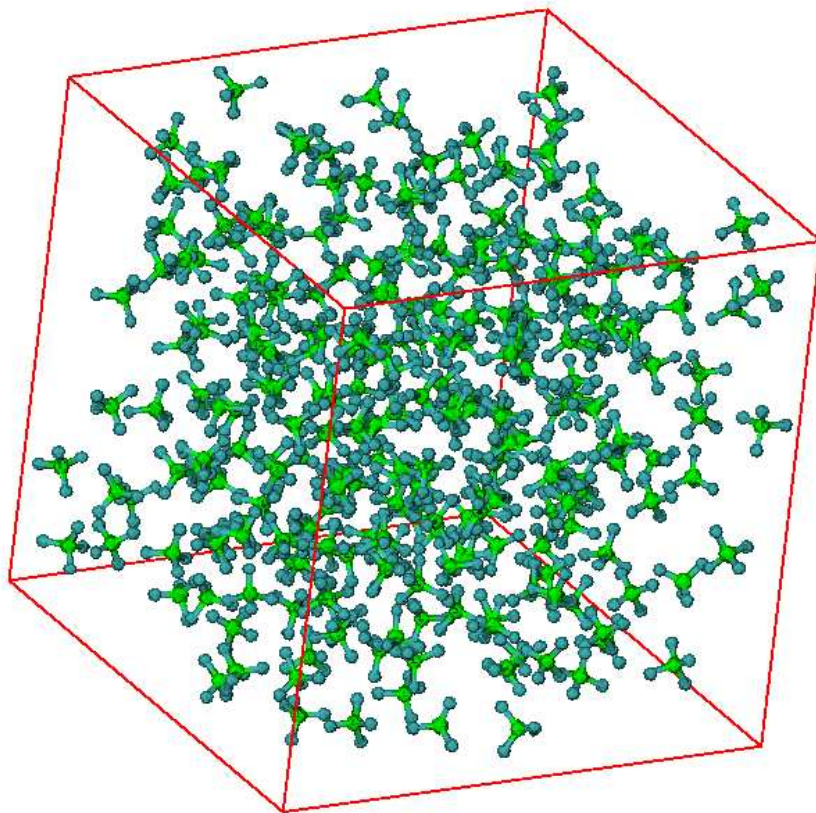
Résolution des équations de l'hydrodynamique avec source de chaleur $Q(t) \Rightarrow \Delta T(t)$ et $\Delta V(t)$.

Dynamique moléculaire

$$\left(\frac{\partial I_{CCl_4}(k)}{\partial T} \right)_V = \frac{I(MD(V_1, T_2)) - I(MD(V_1, T_1))}{T_2 - T_1}$$

$$\left(\frac{\partial I_{CCl_4}(k)}{\partial V} \right)_T = \frac{I(MD(V_2, T_1)) - I(MD(V_1, T_1))}{V_2 - V_1}$$

256 molécules de CCl_4



Espace réel

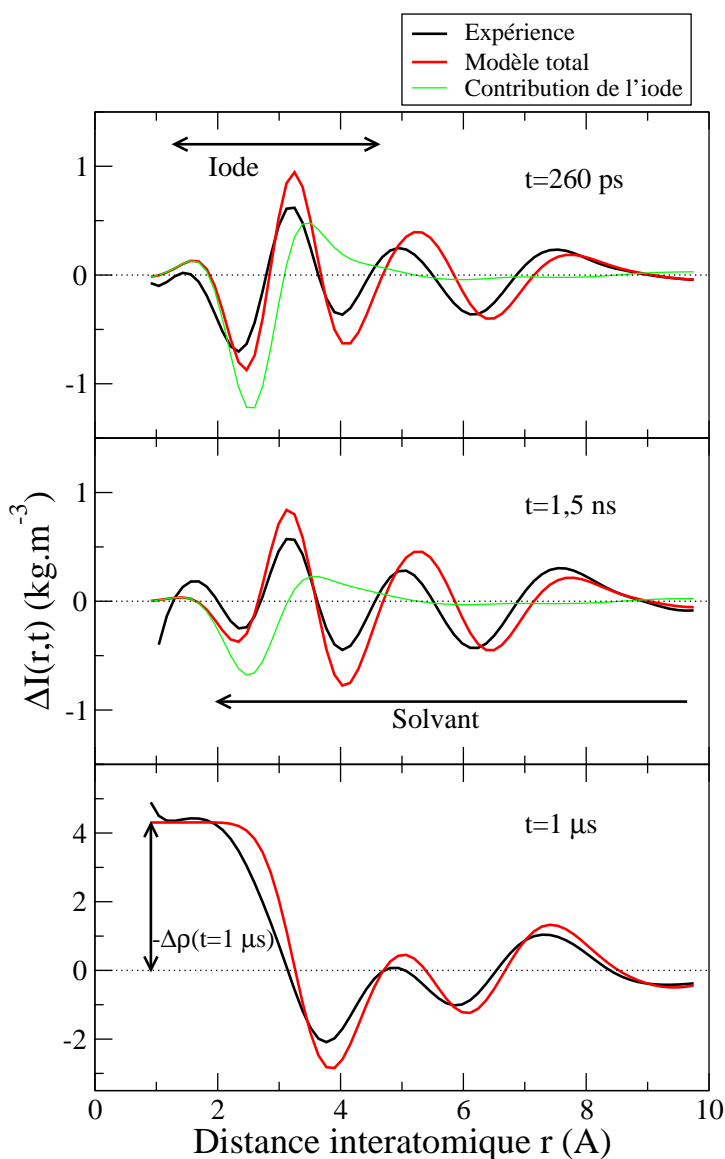
$$\Delta I(r, t) = \int_0^{+\infty} M(k) \sin(kr) k \Delta I(k, t) dk$$

$$= \rho_0 \Delta \tilde{g}(r, t) + \Delta \rho(t) (\tilde{g}(r, t) - 1)$$

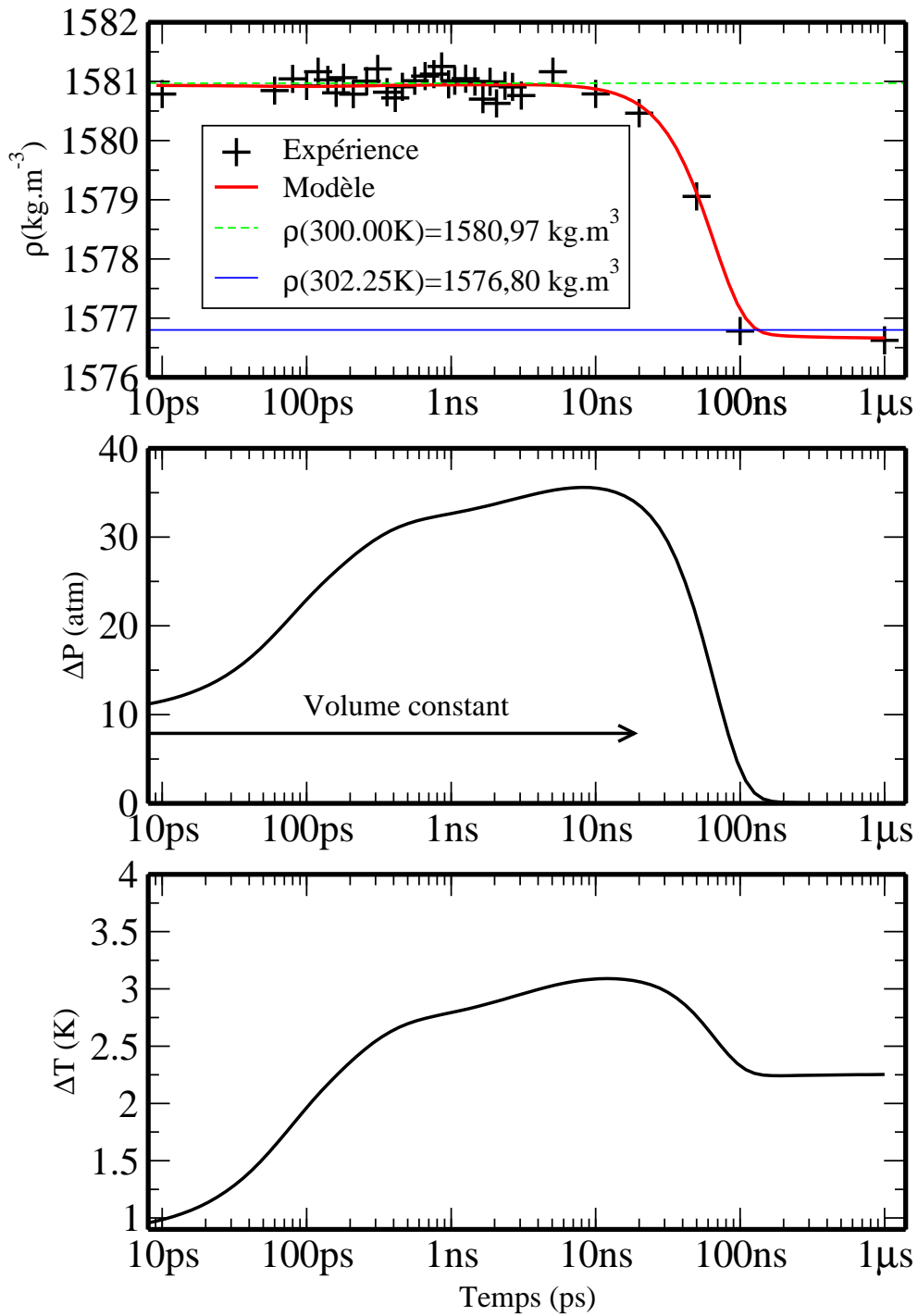
ρ : densité

$\tilde{g}(r)$: combinaison des fonctions de distribution
tion

Résultats



Thermodynamique du système



Travail effectué par



S. Bratos, F. Mirloup et R. Vuilleumier



A. Plech et M. Wulff