1

CANADIAN THESES ON MICROFICHE

I.S.B.N.

THESES CANADIENNES SUR MICROFICHE

National Library of Canada
Collections Development Branch

Canadian Theses on
Microfiche Service

Ottawa, Canada
K1A 0N4

Bibliothèque nationale du Canada
Direction du développement des collections

Service des thèses canadiennes
sur microfiche

NOTICE

The quality of this microfiche is heavily dependent upon the quality of the original thesis submitted for microfilming. Every effort has been made to ensure the highest quality of reproduction possible.

If pages are missing, contact the university which granted the degree.

Some pages may have indistinct print especially if the original pages were typed with a poor typewriter ribbon or if the university sent us a poor photocopy.

Previously copyrighted materials (journal articles, published tests, etc.) are not filmed.

Reproduction in full or in part of this film is governed by the Canadian Copyright Act, R.S.C. 1970, c. C-30. Please read the authorization forms which accompany this thesis.

**THIS DISSERTATION
HAS BEEN MICROFILMED
EXACTLY AS RECEIVED**

AVIS

La qualité de cette microfiche dépend grandement de la qualité de la thèse soumise au microfilmage. Nous avons tout fait pour assurer une qualité supérieure de reproduction.

S'il manque des pages, veuillez communiquer avec l'université qui a conféré le grade.

La qualité d'impression de certaines pages peut laisser à désirer, surtout si les pages originales ont été dactylographiées à l'aide d'un ruban usé ou si l'université nous a fait parvenir une photocopie de mauvaise qualité.

Les documents qui font déjà l'objet d'un droit d'auteur (articles de revue, examens publiés, etc.) ne sont pas microfilmés.

La reproduction, même partielle, de ce microfilm est soumise à la Loi canadienne sur le droit d'auteur, SRC 1970, c. C-30. Veuillez prendre connaissance des formules d'autorisation qui accompagnent cette thèse.

**LA THÈSE A ÉTÉ
MICROFILMÉE TELLE QUE
NOUS L'AVONS REÇUE**

National Library
of Canada

163
Bibliothèque nationale
du Canada

Canadian Theses Division

Division des thèses canadiennes

Ottawa, Canada
K1A 0N4

60042

0-315-12129-7

PERMISSION TO MICROFILM — AUTORISATION DE MICROFILMER

• Please print or type — Écrire en lettres moulées ou dactylographier

Full Name of Author — Nom complet de l'auteur

RENÉ LE SAGE

Date of Birth — Date de naissance

04-11-52

Country of Birth — Lieu de naissance

CANADA

Permanent Address — Résidence fixe

2522 Cuvillier #8

Title of Thesis — Titre de la thèse

Contribution à l'étude des transitions
intersystèmes chez les complexes de
thiocyanate de chrome de symétrie
octaédrique et pseudo octaédrique

University — Université

CARLETON

Degree for which thesis was presented — Grade pour lequel cette thèse fut présentée

Ph.D. (Chemistry)

Year this degree conferred — Année d'obtention de ce grade

1983

Name of Supervisor — Nom du directeur de thèse

Dr C. H. Langford

Permission is hereby granted to the NATIONAL LIBRARY OF CANADA to microfilm this thesis and to lend or sell copies of the film.

The author reserves other publication rights, and neither the thesis nor extensive extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's written permission.

L'autorisation est, par la présente, accordée à la BIBLIOTHÈQUE NATIONALE DU CANADA de microfilmer cette thèse et de prêter ou de vendre des exemplaires du film.

L'auteur se réserve les autres droits de publication; ni la thèse ni de longs extraits de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation écrite de l'auteur.

Date

11/08/83

Signature

René Le Sage

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES TRANSITIONS

INTERSYSTEME CHEZ LES COMPLEXES DE

THIOCYANATE DE CHROME DE SYMETRIE

OCTAEDRIQUE ET PSEUDO OCTAEDRIQUE

PAR

© René Le Sage

Thèse présentée à la faculté des
études diplômées comme exigence
partielle à l'obtention du diplôme de
Docteur en philosophie

Carleton University

Ottawa, Ontario

Juillet 1983

The undersigned hereby recommends to the Faculty of Graduate Studies the acceptance of this thesis submitted by Rene Lesage, B.Sc., M.Sc., in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy.

Supervisor

Chairman of the Chemistry Dept.

External Examiner

Sept 20, 1983

A ma mère, avec mon affection

RESUME

Les temps de croissance de la population de l'état doublet des complexes $\text{Cr}(\text{NCS})_6\text{K}_3$, $\text{trans-Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4\text{K}$ et $\text{trans-Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2\text{ClO}_4$ dans différents solvants, ont été déterminés par spectroscopie d'absorption transitoire dans le domaine de la picoseconde. Un effet de solvant attribuable à la formation de liaisons hydrogène a été observé sur le temps de croissance de la population du doublet et sur la position spectrale de la bande d'absorption transitoire des complexes de symétrie pseudo-octaédrique. Aucun effet de solvant, ne fut détecté pour le complexe de symétrie pur O_h . Un modèle vibrationnel où la conversion intersystème précède la relaxation thermique de l'état quadruplet est proposé pour expliquer; 1) les mécanismes permettant les transitions interdites pour raison de symétrie, 2) l'effet des solvants hydroxiliques sur le taux de population de l'état doublet.

La méthode expérimentale innove dans la technique de l'échelon, dans la détermination de l'origine temporelle des cinétiques dans la picoseconde et dans le traitement des données obtenues sur plaques photographiques.

ABSTRACT

The growth of doublet state population for $\text{Cr}(\text{NCS})_6\text{K}$, $\text{trans-Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4\text{K}$ and $\text{trans-Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2\text{ClO}_4$ in different solvent has been determined by picosecond transient absorption spectroscopy. A solvent effect assigned to hydrogen bond formation has been observed on the growth of doublet state population and on spectral position of transient absorption band for the pseudo octahedral complexes. No effect has been detected on true O_h complex. A vibrational model where inter-system crossing occurs prior to thermal relaxation of the quartet state is proposed to explain: 1) the mechanism which enable symmetry forbidden transition, 2) the effect of hydroxilique solvent on the rate of doublet state population.

The experimental method gives a new approach to the echelon technique, to the determination of zero time delay for picosecond kinetic and to the data treatment obtained from photographic plates.

REMERCIEMENTS

Je veux témoigner ma gratitude à mes deux directeurs de thèse; le Dr C.H. Langford et le Dr R.W. Yip. Leurs judicieux conseils et leurs constants soutiens ont permis de mener à bien ce projet. Je les en remercie sincèrement. Je suis particulièrement redevable au Dr K.L. Sala; le travail qu'il a accompli sur le traitement des données et les nombreuses suggestions qu'il a apportées durant ces travaux ont donné l'impulsion nécessaire pour compléter cette thèse. Les conversations avec le Dr W. Siebrand et le Dr B. Hollebome sur les mécanismes d'interaction des états de transitions interdites ont été très enrichissantes et profitables. Je remercie également le Conseil National de Recherche du Canada et l'Université Carleton de m'avoir ouvert leurs portes. La bourse postgrade octroyée par le NRSNC pendant deux années a été grandement appréciée.

Je suis reconnaissant à toutes les personnes qui m'ont aidé à la préparation de cette thèse; Monsieur et Madame Robert Lesage pour la correction française, Mademoiselle Danièle Marchand pour l'exécution des figures et à Madame Fernande Boisvert pour la dactylographie finale du texte. Finalement, je veux exprimer ma profonde gratitude à ma famille qui m'a supporté et encouragé pendant toutes ces années.

TABLE DES MATIERES

	Page
ABSTRACT.....	iv
REMERCIEMENTS.....	vi
TABLE DES MATIERES.....	vii
LISTE DES FIGURES.....	ix
LISTE DES TABLES.....	xi
1. INTRODUCTION.....	1
2. METHODE EXPERIMENTALE.....	19
2.1 Introduction	19
2.2 Oscillateur.....	20
2.2.1 Description générale.....	20
2.2.2 Q-switching et mode locking.....	23
2.2.3 Alignement de l'oscillateur.....	26
2.2.4 Cellule de Pockel.....	30
2.2.5 Amplificateur.....	32
2.3 Optique.....	33
2.3.1 Description générale.....	33
2.3.2 Seconde harmonique.....	37
2.3.3 Continuum.....	41
2.3.4 Echelon.....	45
2.3.5 Plaques photographiques.....	46
2.3.6 Méthode d'évaluation de l'absorption transitoire.....	52
2.4 Méthode de purification des complexes de chrome....	54
3. ACQUISITION ET TRAITEMENT DES DONNEES.....	56
3.1 Micro-ordinateur.....	57
3.2 Microdensitomètre.....	57
3.3 Programme d'acquisition et de traitement des données.....	60

	Page
3.3.1 RECCHAIN: Algorithme d'acquisition des données.....	64
3.3.2 CFTCHAIN: Algorithme de filtrage, lissage et alignement des données.....	64
3.3.3 CDTCHAIN: Algorithme de correction et de calcul de densité de plaque.....	78
4. AXE TEMPORELLE ET CINETIQUE.....	85
4.1 Détermination de l'origine temporelle par la méthode du portillon de Kerr.....	85
4.2 Intégrale de convolution et simulation.....	106
4.3 Solution numérique.....	111
4.4 Application de la solution numérique.....	115
4.5 Solution particulière.....	118
5. RESULTATS ET INTERPRETATION.....	123
5.1 Résultats.....	123
5.2 Interprétation selon les modèles actuels.....	148
5.3 Interprétation selon un modèle vibrationnel.....	157
5.4 Luminescence.....	173
6. CONCLUSION.....	184
7. BIBLIOGRAPHIE.....	186
APPENDICE A.....	A
APPENDICE B.....	B

LISTE DES FIGURES

- Figure 1.1: Diagramme des états énergétiques d'un ion d^3 dans un environnement octaédrique.
- Figure 1.2: Spectres d'absorption des complexes.
- Figure 2.1: Oscillateur, sélecteur et amplificateur.
- Figure 2.2: Traces des impulsions sur oscilloscope.
- Figure 2.3: Arrangement optique servant à la mesure de l'absorption transitoire.
- Figure 2.4: Spectre du quasi continuum produit par une cellule de 2.5 cm de D_2O .
- Figure 2.5: Spectres des impulsions interrogatives détectés par la plaque photographique Royal X pan.
- Figure 2.6: Courbe caractéristique du film Royal X pan développé pendant 4.5 minutes dans le révélateur DK-50.
- Figure 3.1: Diagramme schématique du hardware utilisé à l'asservissement du microdensitomètre.
- Figure 3.2: Diagramme schématique du programme utilisé à l'acquisition et aux traitements des données.
- Figure 3.3: Spectre de transmission.
- Figure 3.4: Spectre des coefficients de Fourier.
- Figure 3.5: Spectre de transmission après filtrage et lissage.
- Figure 3.6: Superposition du spectre de transmission original et du spectre de transmission filtré et lissé.
- Figure 3.7: Spectre nul obtenu d'un spectre arbitraire.
- Figure 3.8: Spectres d'absorption transitoire.
- Figure 4.1: Spectres de transmission de la Rhodamine 6G dans le méthanol.
- Figure 4.2: Courbe de croissance normalisée de l'absorption transitoire de la Rhodamine 6G dans le méthanol.

Figure 4.3: Arrangement optique pour la détermination de l'origine temporelle par la méthode du portillon de Kerr.

Figure 4.4: Spectres des impulsions transmises par le portillon de Kerr.

Figure 4.5: Graphique de $\delta(\Delta D_p)$ versus délai pour deux pas de l'échelon.

Figure 4.6: Graphique de ΔD_p versus délai pour deux longueurs d'ondes.

Figure 4.7: Diagramme de Jablonski des états énergétiques des complexes de chrome.

Figure 4.8: Courbes simulées de la croissance de la population du doublet.

Figure 5.1: Courbes de croissance normalisées de la population du doublet pour le complexe $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]\text{K}$.

Figure 5.2: Courbes de croissance normalisées de la population du doublet pour le complexe $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]\text{ClO}_4$.

Figure 5.3: Courbes de croissance normalisées de la population du doublet pour le complexe $\text{Cr}(\text{NCS})_6\text{K}_3$.

Figure 5.4: Spectres d'absorption transitoire pour les complexes $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]\text{K}$, $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]\text{ClO}_4$ et $\text{Cr}(\text{NCS})_6\text{K}_3$.

Figure 5.5: Courbes simulées de la croissance de la population du doublet pour une constante de retour intersystème non négligeable.

Figure 5.6: Courbes simulées de la croissance de la population du doublet pour une compétition entre la relaxation thermique et le croisement intersystème.

Figure 5.7: Modes vibrationnels des molécules de symétrie octaédriques.

Figure 5.8: Diagramme bidimensionnel des surfaces de potentiel des complexes de chrome de symétrie octaédrique.

Figure 5.9: Spectres de luminescence à basse température (80 K) du complexe $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]\text{K}$.

Figure 5.10: Spectres de luminescence à basse température (80 K) du complexe $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]\text{ClO}_4$.

Figure 5.11: Spectres de luminescence à basse température (80 K) du complexe $\text{Cr}(\text{NCS})_6\text{K}_3$.

LISTE DES TABLES

Table 5.1: Positions de la bande d'absorption transitoire pour les trois complexes dans différents solvants.

Table 5.2: Temps de croissance de l'absorption transitoire des trois complexes dans différents solvants.

Table 5.3: Positions spectrales et assignations des bandes de phosphorescence pour les trois complexes.

Table 5.4: Valeurs de ϵ et de λ_{max} pour l'absorption du ${}^4T_{2g}$ du ${}^t\text{-Cr(en)}_2(\text{NCS})_2^+$ dans différents solvants. Les concentrations sont de l'ordre de $2.3 \times 10^{-3} \text{ M}$ à $5.3 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Table 5.5: Positions spectrales et assignations des bandes de phosphorescence pour les trois complexes.

1. INTRODUCTION

La photochimie et la photophysique des complexes de chrome sont intimement reliées. Pour comprendre la première, il faut avoir une bonne connaissance de la seconde. La théorie des champs des ligands ("Ligand Field Theory") [1,2] appliquée aux métaux de transitions permet de déterminer la position énergétique des états, l'intensité des transitions, les longueurs d'onde d'absorption et d'émission et les règles de sélection gouvernant les transitions entre les états. Quatre paramètres sont nécessaires à la description énergétique: le paramètre Δ ($10 dQ$ pour les complexes de symétrie O_h) qui détermine la séparation énergétique entre les orbitales t_2 (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) et e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) en fonction de la symétrie des complexes, les paramètres de Racah; B et C, qui mesurent la répulsion électronique créée par des ligands sur l'ion libre [3], et enfin le facteur de couplage spin-orbite ξ , à peu près constant pour la majorité des complexes. Ainsi, à partir de ces quatre paramètres, la position des états peut être déterminée en fonction du rapport dQ/B pour différentes valeurs de C. Le diagramme énergétique des états (diagramme de Sugano-Tanabe) des complexes octaédriques de Cr(III) est représenté à la figure 1.1 [4]. Les ligands les plus polarisables pénétreront davantage le nuage électronique du chrome et produiront une plus grande répulsion électronique. La valeur de dQ/B sera petite et on dira que le complexe est de faible champ, dans la situation inverse se sera un complexe de champ fort. Empiriquement une série fut établie en fonction de la force du champ produit par les ligands. Cette série appelée série spectrochimique est [5];

Figure 1.1: Diagramme des états énergétiques d'un ion d^3 dans un environnement octaédrique ($B=680$, $C=2700$, $\xi=0 \text{ cm}^{-1}$).

Figure 1.2: Spectres d'absorption des complexes:

- a) $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]\text{K}_3$;
- b) $\text{trans}-[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]\text{K}$;
- c) $\text{trans}-[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]\text{ClO}_4$.

Chez les complexes de symétrie octaédrique (O_h), l'état fondamental $^4A_{2g}$ et l'état excité 2E_g proviennent de la même configuration électronique t_{2g}^3 tandis que le quadruplet $^4T_{2g}$ provient d'une configuration $t_{2g}^2 e_g$. L'occupation des mêmes orbitales pour le doublet et l'état fondamental confère une géométrie quasi identique à la molécule dans les deux états. La bande 0-0 ($v=0, v'=0$) de phosphorescence recouvre parfaitement l'absorption ($^2E_g + ^4A_{2g}$), ce qui est une bonne indication que les coordonnées des noyaux sont similaires dans les deux états. Par contre, on observe un important déplacement Stokes à la fluorescence (Cr(urea)_6) [6] indiquant que la molécule a subi une distorsion lors de la relaxation du quadruplet [7,8].

Une autre forme de distorsion que peuvent subir les complexes octaédriques sont lorsque les ligands axiaux et équatoriaux sont de différentes natures (molécule MX_2Y_4). L'abaissement de symétrie ($O_h \rightarrow D_{4h}$) lève la dégénérescence de l'état $^4T_{2g}$ pour former les états $^4B_{2g}$ et 4E_g . Pour le complexe $\text{Cr(en)}_2(\text{NCS})_2^+$, la séparation des états est faible comme en fait foi le spectre d'absorption qui ne présente aucune évidence de doublement de la bande $^4T_{2g} + ^4A_{2g}$ [9,10] (voir figure 1.2). Ceci est dû à la proximité des ligands éthylenediamine et thiocyanate dans la série spectrochimique. Pour le complexe de Reinecke ($\text{Cr(NH}_3)_2(\text{NCS})_4^-$), la perte de dégénérescence de l'état $^4T_{2g}$ pour former les états $^4B_{2g}$ et 4E_g est

plus importante, et la bande dans le visible montre un dédoublement [10]. La différence d'énergie entre les deux états est de $1,630\text{cm}^{-1}$, l'état 4E_g étant de plus basse énergie.

Le spectre d'absorption dans le visible fait intervenir une transition de type d-d, tandis que les bandes de LMCT et MLCT sont beaucoup plus intenses et se retrouvent dans l'ultraviolet. La probabilité de transition à un état pur doublet est faible ($\epsilon < 10$) car l'interaction spin orbite est peu importante ($\zeta = 135\text{cm}^{-1}$) [4,11]. De même, la probabilité de transition à un état pur quadruplet est faible également: 1) car elle nécessite une modification des coordonnées nucléaires interdite par le principe de Franck-Condon, 2) car cette transition est parité interdite (gXg). Il en résulte que la transition s'effectue dans un état vibrationnellement excité du quadruplet présentant un fort recouvrement des vibrations du doublet. Cet état vibrationnel de la molécule excitée, appelé état de Franck-Condon, est un état ayant le caractère électronique du quadruplet mais ayant un mode de vibration qui amène les coordonnées nucléaires à des positions semblables à ceux de l'état fondamental. La probabilité de transition est déterminée par l'intégrale de recouvrement des états initial et final $\langle \chi_i | \chi_f \rangle^2$, appelé facteur de Franck-Condon. Une fois excité vibrationnellement, le solvant retire l'énergie excédentaire de la molécule et la dissipe en chaleur. La relaxation vibrationnelle peut être très rapide ($k_{\text{vib}} \approx 10^{11} \text{sec}^{-1}$) lorsqu'elle n'exige pas de réorientation du solvant [12]. De sorte que, habituellement, la molécule occupe une distribution de Boltzmann des états

vibrationnels avant de procéder à la conversion intersystème. En effet, comme l'a démontré Zener [13], la probabilité de transition entre les surfaces de potentiel est donnée par

$$P = \exp\left(-\frac{2\pi E_{12}}{hqv}\right) \quad (\text{éq. 1.1})$$

où E_{12} est la moitié de la plus petite différence d'énergie entre les deux états, v est la vitesse de déplacement des noyaux et q la différence de pente entre les deux courbes. La probabilité de transition sera importante lorsque q sera minimal. La position de ce $q_{\min}$ va dépendre par contre du déplacement Stokes entre les deux surfaces de potentiel. Il est évident que pour un large déplacement Stokes, la position de croisement intersystème ne correspondra pas au minimum du puits de potentiel.

La règle de non-croisement des surfaces de potentiel [14] spécifie que le croisement est parfait (non-communicabilité entre les états) lorsque les deux états possèdent des symétries différentes. La molécule excitée dans $^4T_{2g}$ n'aura aucune connaissance de l'état 2E_g si les deux états au point de croisement ne possèdent pas la même symétrie d'orbitale et la même multiplicité de spin. Il faut en somme le concours des orbitales, du spin et de la position des noyaux des deux états pour que la transition s'effectue sans discontinuité ou rupture. Il y a conversion intersystème lorsqu'il y a dégénérescence au point de croisement des surfaces de potentiel. C'est une situation adiabatique

où le taux de transition non-radiative pour la conversion intersystème est déterminée par la règle d'or [15].

$$K_{isc} = k^{max.} \frac{\langle \Psi_i | H_e | \Psi_f \rangle^2}{\Delta E^2} \frac{\langle \Psi_i | H_{so} | \Psi_f \rangle^2}{\Delta E^2} \langle \chi_i | \chi_f \rangle^2 \quad (\text{eq. 1.2}) \quad \}$$

La première intégrale correspond au degré de communicabilité des deux fonctions électroniques, la seconde intégrale à l'interaction spin-orbite et la dernière est le facteur de Franck-Condon. Le recouvrement des surfaces de potentiel sera d'autant plus important que la différence d'énergie (ΔE) entre les deux états sera petite. Pour la majorité des molécules organiques de faible symétrie, la première intégrale est rarement limitative et la probabilité de transition peut être calculée directement par couplage spin-orbite. Par contre, lorsqu'il y a interdiction pour raison de symétrie, la première intégrale annule la probabilité de transition. C'est le cas des complexes de Cr (III) de symétrie O_h où les états excités se croisent d'une façon parfaite. L'interaction spin-orbite est faible et la parité des états $^4T_{2g}$ et 2E_g devrait interdire l'interaction (règle de sélection de Laporte). Mais pourtant, on observe à des efficacités de croisement intersystème très élevé pour plusieurs complexes de chrome [17-21]. Cela suggère que les règles de sélection ne sont pas très rigides ou que les états ne sont pas aussi purs qu'on le croit. Le couplage vibrationnel entre les états fut invoqué pour expliquer les transitions non permises pour raison de symétrie. Un couplage vibrationnel se produit lorsqu'une transition $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_1$ est interdite pour raison de symé-

trié mais que la transition $\Gamma_3 + \Gamma_1$ est permisc; un couplage dans un mode vibrationnel adéquat entre Γ_2 et Γ_3 permet à la transition $\Gamma_2 + \Gamma_1$ de prendre de l'amplitude. Ce type de transition est de mode Herzberg-Teller lorsqu'il fait intervenir la première perturbation de l'Hamiltonien [22-24] ou de type couplage Born-Oppenheimer lorsqu'il fait intervenir les termes linéaires du moment de transition [25-26]. Dans les deux cas, on observe un effet isotopique lors de la deutération et une émission caractérisée par une progression de plusieurs quanta de vibrations. Le couplage vibrationnel est responsable de l'effet isotopique du benzène et de ses dérivés [25-27]. Ce mécanisme a aussi été utilisé pour expliquer l'émission du quadruplet des structures cristallines [28-29] et celle du doublet [30-32] des complexes octaédriques du chrome. Mais ni le couplage entre le doublet et la quadruplet, ni avec aucun autre état de basse énergie permet de lever la parité des états [24,33]. Liehr et Ballhausen [34] propose que l'interdiction causée par la parité des états soit levée par interaction vibrationnelle entre les états excités de basse énergie et un état ungerade supérieur. Cependant la différence énergétique séparant le premier état ungerade limite l'interaction. Si la théorie du champ des ligands est très utile à la caractérisation des états; elle considère cependant, la symétrie des molécules et le champ produit par les ligands comme étant stable et immuable. Ce qui n'est pas le cas. Des transitions qui ne devraient pas être permises pour raison de symétrie, prennent naissance par mode vibrationnel; et la configuration des orbitales dans certains états excités, tel le quadruplet 4T_2 , entraînent une distorsion de la molécule.

On peut dire que les courbes des états dans le diagramme de Tanabe-Sugano sont d'une largeur importante pour certaines vibrations de la molécule. Cette incertitude de la position des états résulte de ce que les états vibrationnels de la molécule ne sont pas inclus dans les quatre paramètres décrivant le champ produit par les ligands. Dans l'attente d'une théorie plus globale, il faut se contenter de la représentation actuelle, et tenter d'établir les règles qui gouvernent les transitions entre les états. Empiriquement, Schläfer [35] a établi les règles relatives au type d'émission observée chez les complexes de chrome en fonction de la différence énergétique séparant l'absorption du doublet de celle du quadruplet. Ainsi, lorsque les ligands sont reliés au métal central (Cr) par un atome d'oxygène, on observe chez le complexe de la phosphorescence et de la fluorescence. La fluorescence à basse température permet de déterminer un temps de vie au quadruplet dans l'ordre de la $\mu\text{séc}$ pour les complexes de faible champ [36-38]. Par contre, lorsque les ligands sont reliés au métal central par un carbone ou un azote; le champ des ligands augmente et l'état 4T_2 se retrouve l'état d'énergie supérieure; la fluorescence n'est plus présente et il devient alors très difficile de déterminer le temps de vie et la position énergétique du quadruplet excité. Les études par transfert d'énergie ont permis quelquefois la détermination des positions respectives des états excités [39]. Mais, comme il n'existe pas de gamme complète de sensibilisateur et de quencheur telle qu'il en existe pour les molécules organiques; les études sont souvent impuissantes à révéler la position des états. Cependant, depuis qu'il

a été observé que souvent le doublet présentait de la luminescence dans des conditions normales de photochimie [40]; plusieurs études démontrèrent que pour certains complexes, le quenching de l'émission du doublet s'accompagnait d'une réduction importante du rendement photochimique de réaction ϕ_R . Dans le cas du Cr(en)_3^{3+} , une réduction de 50-60% de la réaction photochimie est observée avec le quenching total de l'émission du doublet [41-42]. Des résultats similaires furent observés pour les complexes $\text{t-Cr(NH}_3)_2(\text{NCS})_4^-$ [43-44] $\text{t-Cr(en)}_2(\text{NCS})_2^+$ [45-46] et Cr(bipy)_3^{3+} [19,47]. Dans ce dernier cas cependant, c'est 98% de la photochimie qui disparaît avec le quenching du doublet. Ceci met en lumière, la controverse quant à savoir quel est l'état responsable de la photochimie des complexes de chrome [48]. Pour les complexes de symétrie O_h , l'indépendance de la longueur d'onde d'illumination sur le rendement photochimique, tend à favoriser le doublet comme étant responsable de la photochimie. Cependant, si l'efficacité de la conversion intersystème $^2E \rightarrow ^4T_2$ n'est pas unitaire, on devrait assister à un rendement photochimique de réaction accru avec l'illumination directe dans la bande d'absorption du doublet, qui n'est pas observé ni pour les complexes octaédriques [49], ni pour les complexes non octaédriques [50]. Il faut donc que le quadruplet soit impliqué dans la réaction photochimique. Deux hypothèses furent formulées: soit qu'à la température de la pièce, il y ait communication entre les deux états excités (retour intersystème important) [51-52] soit que le quadruplet participe directement à la réaction et plus particulièrement aux réactions des complexes de symétrie non octaédrique [53]. En plus des études

de sensibilisation, la première hypothèse (réaction du doublet) trouve support de l'observation d'un temps de vie d'émission du doublet qui décroît avec le champ produit par les ligands [54-57]; i.e., la réduction de la séparation énergétique entre les deux états favorise le retour intersystème et permet la relaxation vibrationnelle du quadruplet ($^4A_{2g} + ^4T_{2g}$). La seconde hypothèse est soutenue: 1) par la sélectivité de la substitution du ligand selon la longueur d'onde d'irradiation [48-50, 58-62], 2) par l'accroissement de l'aquation des groupements thiocyanates chez le sel de Reinecke ($Cr(NH_3)_2(NCS)_4^-$) avec l'augmentation de la température et la diminution de la phosphorescence [53], 3) par la sensibilisation de la réaction chimique du $Cr(CN)_6^{3-}$ dans le DMF sans qu'il y ait sensibilisation de l'émission du doublet [63]. Le problème avec un mécanisme réactionnel associé au quadruplet est son temps de vie qui semble être très court ($< 10^{-9}$ sec.) [64-68]. Les réactions bimoléculaires sont habituellement lentes ($k^R > 10^6 \text{ sec}^{-1}$) [15]. Cependant, il est possible que la réaction se produise en deux étapes; la première consisterait à la formation très rapide d'un intermédiaire pentacoordonné [69-70] ou trigonal prismatique [71], la seconde plus lente, serait le départ du ligand substitué.

En théorie, il est possible d'évaluer le temps de vie du quadruplet à partir de son spectre d'absorption. L'équation reliant l'absorption au temps de vie est donnée par [72-73]

$$1/\tau_0 = 2.88 \times 10^{-9} n^2 \bar{\nu}^{-1} \frac{g_1}{g_2} \int \epsilon d \ln \bar{\nu} \quad (\text{éq. 1.3})$$

où n est l'indice de réfraction, g_1 et g_2 , la dégénérescence de l'état initial et final, $\bar{\nu}$ le nombre d'onde moyen de l'émission, tandis que l'intégration est effectuée sur toute la bande d'absorption. Le temps de vie du quadruplet déterminé par cette équation est dans l'ordre de la μ seconde; cependant, ce résultat est incertain car l'équation 1.3 n'est valable que lorsque le déplacement Stokes est minime et que la transition est permise. Pour les complexes de chrome de symétrie O_h ou D_{4h} , la transition n'est pas permise et le déplacement Stokes est de 4000 cm^{-1} dans le cas du Cr(urea)_6^{3+} , et peut être supérieur pour les complexes à champ élevé. Le déplacement Stokes observé pour la fluorescence (la phosphorescence n'implique qu'un léger déplacement Stokes), indique que la courbe de potentiel du quadruplet est largement déplacée par rapport à celle du doublet et le point de croisement se rapproche du minimum du quadruplet. Il y a un important recouvrement entre les états et le modèle de faible couplage [12] ne peut être appliqué pour évaluer le taux de conversion intersystème. Il faut avoir recours à une situation de couplage intermédiaire [74]¹. Connaître le taux de conversion intersystème, donnerait une bonne indication du temps de vie

1- La situation de fort couplage n'est valable que pour les déplacements Stokes de l'ordre de $10,000 \text{ cm}^{-1}$ [75].

du quadruplet car il est l'une des deux routes de dépopulation du quadruplet, l'autre étant la relaxation vibrationnelle à l'état fondamental. On sait qualitativement que le type de ligand formant le complexe va influencer le déplacement Stokes et ainsi modifier le taux de croisement intersystème [74]. Mais, ce qu'il ne faut pas oublier, c'est que le déplacement Stokes peut aussi influencer le point de croisement entre le quadruplet 4T_2 et le quasi continuum des états vibrationnels de l'état fondamental [75]. D'où l'importance de déterminer trois valeurs: le temps de vie du quadruplet, le déplacement Stokes et l'efficacité de la conversion intersystème. Depuis une quinzaine d'années, plusieurs tentatives furent entreprises pour déterminer le temps de vie du quadruplet des complexes de chrome et principalement celui du Rubis [76-81]. Toutes ces études durent conclure que le temps de vie du quadruplet était plus court que la résolution de l'appareillage utilisé. Krause et coll. [82] et ensuite Ohno et Kato [83] ont observés l'absorption transitoire du doublet chez les complexes $\text{Cr}(\text{NCS})_6^{3-}$ et $\text{t-Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4^+$ dans des matrices de verre à -196°C . Ils observèrent deux bandes; l'une dans l'ultraviolet ($\sim 370\text{ nm}$) et l'autre centrée dans le visible ($\sim 540\text{ nm}$). En 1976, Kirk et coll. [65] tentèrent de déterminer le temps de vie du quadruplet par la mesure du temps de croissance de l'absorption transitoire du doublet. Pour les complexes $\text{Cr}(\text{NCS})_6^{3-}$, $\text{t-Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4^+$ et $\text{Cr}(\text{acac})_3$, ils observent un temps de croissance limité par la durée de l'impulsion excitatrice. Pyke et Windsor [66] reprirent l'étude pour les deux précédents anions et le cation $\text{t-Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2^+$. Ils examinèrent l'effet isotopique de

solvants H_2O et D_2O . Ils décèlent, respectivement pour ces deux solvants des temps de croissance de l'absorption transitoire du doublet de 16 et 24 psec pour le cation, de 22 et 11 psec pour R^- , et de 16 et 12 psec pour l'hexaisothiocyanate. On remarque l'inversion de l'effet isotopique avec la charge du complexe. Les auteurs signalent la possibilité d'une conversion intersystème précédant la relaxation thermique du quadruplet. Hypothèse qui sera reprise par la suite par Kirk [62]. Endicott et coll. [64] étudièrent l'efficacité de l'absorption transitoire pour les complexes $Cr(NCS)_6^-$ et $Cr(NH_3)_5NCS^{2+}$ dans différents mélanges acétone-eau et acétonitrile-eau. Ils observent pour les deux anions, une réduction de la formation d'espèce transitoire avec l'augmentation de la fraction molaire d'eau. Par contre, pour le cation la quantité d'absorption transitoire est indépendante du solvant. Ils indiquent que l'absorption transitoire est plus intense dans les solvants acétone, acétonitrile, DMF et Me_2SO que dans l'eau. Ils interprètent leurs résultats selon une orientation privilégiée des molécules d'eau dans la première sphère de solvation pour les cations [84-85]. Le doublet électronique de l'oxygène pointerait vers le métal central et faciliterait la substitution et la relaxation vibrationnelle. Dans le cas des anions, la réorientation nécessaire du solvant modifierait la route de relaxation du quadruplet à l'état fondamental. Gutierrez et Adamson [86] établissent une corrélation entre le temps d'émission du doublet de R^- et le caractère hydroxilique du solvant. Les temps d'émission varie de 6 nanosecondes dans H_2O à 406 nanosecondes pour le complexe solide en suspension. Les solvants les plus aptes à former des ponts hydrogène avec des hydrogènes des

ligands sont ceux qui donneront les temps d'émission les plus courts. Robbins et Thomson [87] observent une corrélation entre le nombre d'hydrogènes des ligands et le taux de transition non radiatif. Ils proposent que pour les complexes de symétrie O_h , les vibrations C-H seraient les modes promoteurs des transitions non radiatives. Strek et Ballhausen [88] réfutent cette hypothèse car elle nécessite un mode vibrationnel t_{1g} inexistant pour les complexes octaédriques. Ils font porter l'effet du solvant sur la polarisabilité du solvant et des ligands [38-39]. D'autre part, Forster et coll. [90] observent une réduction du temps de vie d'émission du doublet à basse température avec l'augmentation du nombre de ligands H_2O pour une série de complexe de type $Cr(NH_3)_{6-n}(H_2O)_n^{3+}$. Ce qui suggère que le facteur déterminant n'est pas le nombre d'hydrogène mais l'aptitude des ligands à former des ponts hydrogène. Cette hypothèse concourt avec la dépendance des solvants hydrophiliques sur la photoréaction [69] et sur l'émission [39,91]. Zink [92-93] et Wrighton [94] proposent que la formation des ponts hydrogène stabilise les ligands donneurs de lien π et déstabilise les accepteurs de lien π . D'un autre côté, il fut observé un effet isotopique (H_2O/D_2O) du solvant sur l'efficacité de conversion intersystème des $Cr(bipy)_3^{3+}$ [95]. Un effet isotopique fut également observé sur le temps de vie d'émission lors de la deutération du complexe $t-[Cr(cyclam)(CN)_2]ClO_4$ [96]. Ce qui laisse croire que la formation de ponts hydrogène n'agirait pas uniquement en terme d'un déplacement des états excités (Franck-Condon) [97-98], mais agirait aussi par mode vibrationnel sur la relaxation des états.

Dans cette étude, le temps de vie du quadruplet 4T_2 des complexes trans-[Cr(NH₃)₂(NCS)₄]K, trans-[Cr(en)₂(NCS)₂]ClO₄ et Cr(NCS)₆K₃ a été étudié par la méthode de la croissance de l'absorption transitoire du doublet dans le domaine de la picoseconde. Un effet de solvant attribuable à la formation de ponts hydrogène est observé sur la croissance et la position du maximum d'absorption transitoire des complexes pseudo octaédriques. L'effet n'est pas observé chez le complexe de symétrie octaédrique. Un modèle vibrationnel est postulé pour interpréter ces résultats. De plus, le lecteur trouvera dans cet ouvrage des améliorations nombreuses à la technique de la spectroscopie dans la picoseconde et aux traitements des données obtenues sur plaques photographiques.

2. METHODE EXPERIMENTALE

2.1 Introduction

Le but de ce chapitre est de décrire l'instrumentation et l'optique utilisées aux mesures de densité optique pour l'absorption transitoire des complexes de chrome. La technique de la spectroscopie dans la picoseconde nécessite un appareillage fort complexe; c'est pourquoi, les différentes sections du chapitre sont divisées selon les éléments du montage expérimental. La première section décrit la production des impulsions laser, la sélection d'une impulsion unique et son amplification. Par la suite, dans la deuxième section, il est décrit comment l'optique du système permet de suivre la croissance de l'absorption transitoire. Cinq sous-sections sont consacrées à l'optique; la première traite de la production de l'impulsion de seconde harmonique servant à l'excitation, la deuxième traite de la génération d'une impulsion de lumière blanche utilisée pour l'interrogation, la troisième montre comment les impulsions interrogatives sont multipliées par la technique de l'échelon tandis que la quatrième et la cinquième sous-sections traitent des plaques photographiques et de la méthode d'évaluation de l'absorption transitoire. Si nous avons choisi de ne pas faire une section spéciale pour la méthode d'évaluation de l'absorption transitoire, c'est que le procédé employé est grandement tributaire du montage optique. Une dernière section décrit la méthode de purification des complexes de chrome et du choix des solvants.

A la lecture de ce chapitre, il est important de se rappeler que la construction de la cinétique de la population du doublet est le

produit de plusieurs coups du laser, i.e. plusieurs impulsions excitatrices. Celles-ci peuvent varier en intensité et en durée. Le but de l'arrangement optique est de minimiser ces fluctuations.

2.2 Oscillateur

2.2.1 Description générale

Le principal élément de l'oscillateur (figure 2.1) est la tige de verre de silica dopée au néodyme. Produite par la compagnie Owens-Illinois (Schott), elle est responsable de l'émission stimulée du néodyme à $1.06 \mu\text{m}$. La longueur de la tige est de $5 \frac{3}{8}$ pouces, le diamètre $\frac{3}{8}$ pouce et les angles sont de type Brewster (57°). Autour de la tige, une lampe Xénon hélicoïdal manufacturée par la compagnie Hollobeam assure le pompage permettant l'inversion de population des atomes de néodyme. La lampe est mise sous une tension de 2.3 Kvolt (100 μF) pour produire une impulsion de lumière UV pendant 5 msec. Lampe et tige sont insérées dans une enceinte (tête de l'oscillateur) munie d'un système de refroidissement par circulation d'eau distillée. Le niveau (plan XY) de la tige est ajusté par un ensemble de 3 vis cinématiques, tandis que l'angle de Brewster et la position latérale ont des contrôles distinctifs. A chacune des extrémités de l'oscillateur, deux réflecteurs à recouvrement diélectrique assurent l'établissement de l'oscillation. R_1 possède une réflectivité de 99.98% à $1.06 \mu\text{m}$ et un rayon de courbure de 5 mètres. R_2 possède une réflectivité de 65% un rayon de courbure infini et un non parallélisme de 30". Cette der-

Figure 2.1: Oscillateur, sélecteur et amplificateur;

R_1 et R_2 , réflecteurs à recouvrement diélectrique;

P_1 et P_2 , polariseurs à angle droit; PD_1 et PD_2 ,
photodiodes TF-50.

CELLULE TIGE DE
AU VERRE: Nd^{3+}
COLORANT

R_1

R_2

P_1

CELLULE
DE
POCKEL

P_2

AMPLIFICATEUR
DE VERRE Nd^{3+}

SPARK GAP

PD_1

VERS OSCILLOSCOPE
7904

PD_2

VERS OSCILLOSCOPE
519

$2L/C$

nière particularité évite la formation d'oscillations secondaires provenant d'une réflexion sur un élément optique extérieur à l'oscillateur. La distance entre R_1 et R_2 est de 1 mètre. Une cellule au colorant de 3 mm de parcours optique est située à angle de Brewster entre R_1 et la tête du laser.

2.2.2 Q-switching et mode locking

Le colorant 9740 de la compagnie Eastman Kodak est utilisé comme agent de mode locking et de Q-switching [99]. Il est composé de chaînes de polyméthine attachées les unes aux autres par leur groupement carbocyanine [100]. Le colorant est dissout dans le Chlorobenzène et sa concentration est ajustée pour donner une densité optique de 0.2 à 940 nm, i.e., une absorption de 0.12 à l'intérieur de la cavité de l'oscillateur ($\epsilon_{940}/\epsilon_{1,060} \approx 0.5$). Comme la densité optique du colorant est fonction du degré d'agrégation du colorant, la solution, fraîchement préparée doit être filtrée sur millipore (50 μ m) pour en éliminer les plus grosses particules. Par la suite, il est préférable d'allouer une période de 10 minutes au colorant; temps nécessaire à la stabilisation de la concentration, avant de mesurer sa densité optique. Lorsque l'équilibre est atteint, le colorant devrait présenter une stabilité de mode locking pour plusieurs jours (3-5 jours). La stabilité du colorant est affectée par la chaleur, la lumière et la présence d'acide dans le solvant. Dans sa phase terminale, le colorant se dégrade rapidement; l'énergie seuil au maintien de l'oscillation est réduite, les trains sont de plus faibles intensités et les brûlures

des films Polaroid produites par le laser sont très caractéristiques du pauvre état du colorant. Il est possible d'allonger la vie du colorant en utilisant une concentration plus élevée. L'intensité des trains d'impulsion sera plus grande mais l'alignement de l'oscillateur deviendra plus critique.

Le colorant est un agent de Q-switching. Il dégrade momentanément le facteur de qualité (Q) du résonateur optique par absorption de la lumière. Les pertes optiques retardent l'oscillation et ainsi augmentent la quantité d'énergie emmagasinée par les atomes de néodyme. Lorsque l'inversion de population se produit, l'intense émission stimulée blanchit le colorant et le facteur de qualité de l'oscillateur retrouve sa pleine valeur. Le gain est alors de beaucoup supérieur au seuil nécessaire au maintien de l'oscillation. Alors il se crée une rapide croissance de l'oscillation qui se terminera par la dépopulation de l'état excité des atomes de néodyme. Le colorant doit donc avoir un haut coefficient d'extinction ($\epsilon = 8.5 \times 10^4 \text{ l. mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) et un temps de vie pour l'état excité de courte durée ($\tau = 8.1 \times 10^{-12} \text{ sec}$) [101].

Le colorant est aussi un agent de mode locking. A l'intérieur de la cavité, deux types d'oscillation peuvent prendre place; un mode transversal et un mode longitudinal. Le mode transversal détermine la distribution en intensité dans le plan du faisceau laser. L'onde de plus bas niveau (TEM_{00}) possède une distribution Gaussienne en énergie et sa divergence est minimale. Il est très difficile d'ob-

tenir ce mode avec les laser de verre. Le deuxième type d'oscillation est un mode longitudinal (onde d'émission du laser) qui se propage entre les deux réflecteurs et dont l'intensité croît pour les longueurs d'onde d'interférence constructive; $n\lambda=L$, ou L est la longueur de la cavité. Ainsi, s'il était possible de remplir cette condition pour toute la bande d'émission du néodyme (~ 10 nm), la longueur de cohérence serait de 100 cm^{-1} et la durée des impulsions de 0.3 psec [102]. Cependant, il est très difficile de maintenir une phase commune à toutes les longueurs d'onde. Le compromis utilisé est le "mode locking" de type passif. Au départ, toutes les fluctuations quantiques à l'intérieur de l'oscillateur possèdent des phases différentes et toutes subissent l'absorption du colorant. Lorsque l'émission stimulée débute, certaines ondes d'interférence constructive acquièrent une amplitude suffisante à la saturation du colorant. D'autres ayant subi l'interférence non-constructive, ne peuvent saturer le colorant et sont maintenues à l'état de bruit. Le colorant agit comme sélecteur de modes par discrimination dans son absorption. Il en résulte qu'une impulsion de haute énergie et de très courte durée oscille entre R_1 et R_2 avec une période de $2L/c$ correspondant au temps pris par l'impulsion pour faire aller-retour à l'intérieur de la cavité. A chaque réflexion de R_2 , une partie de l'impulsion ($T = 35\%$) est transmise tandis que la différence est réfléchie pour un nouveau séjour dans la cavité. L'émission du laser consiste donc en une série d'impulsions séparées temporellement par le temps de transit dans la cavité ($2L/c$). Pour une longueur de cavité de 1 mètre, la séparation entre les impulsions est de 6.7 nanosec . La longueur de train ($50 \text{ nanosec} - 1 \text{ sec}$) est contrôlée principalement par le facteur de qualité de l'os-

cillateur. Un facteur de qualité trop élevé donnera un train de courte durée et non reproductible en intensité. La figure 2.2a représente un train d'un laser de verre au néodyme dont le facteur de qualité est approprié.

2.2.3 Alignement de l'oscillateur

Il n'existe pas de méthode infaillible pour aligner l'oscillateur. La technique est habituellement transmise de vive voix et développée au banc de l'expérience. Toutefois, étant donné que la production d'impulsions laser de hautes énergies est une condition sine qua non à toutes cinétiques, il sera discuté de la méthode utilisée. La cellule au colorant, composée de deux plaques de verre polies et séparées par un "O-ring" de teflon, est placée à angle de Brewster (minimum réflexion) à l'intérieur de la cavité. Le parallélisme des deux fenêtres est ajusté à l'aide des franges d'interférence produites par la réflexion d'un faisceau laser He-Ne. Pour une oscillation efficace à l'intérieur de la cavité, il faut que l'alignement soit quasi-parfait entre les deux miroirs R_1 et R_2 , et la tige de verre.

Cette précision est atteinte à l'aide du faisceau d'un laser He-Ne dont la dimension est réduite par un trou d'épingle ($< 2 \text{ mm}$). La position de la tête du laser est ajustée pour centrer le faisceau du laser He-Ne dans la tige de verre. Le faisceau réfléchi du miroir R_2 est ensuite centré au trou d'épingle (retour colinéaire du faisceau). Le miroir

Figure 2.2: Traces des impulsions sur oscilloscope:

- a) Train d'impulsions du laser de verre dopé
au néodyme;
- b) Train d'impulsions du laser de verre dopé
au néodyme retranché d'une impulsion;
- c) Impulsion unique amplifiée.

a

b

c

R_1 est aligné de la même façon, mais comme l'intensité du faisceau réfléchi par R_1 est beaucoup plus intense que celui par R_2 , l'ordre d'alignement est important; R_1 doit être complètement désaligné pour ajuster R_2 . Cette procédure permet un parallélisme grossier des surfaces des éléments optiques. La deuxième étape de l'alignement consiste à ajuster les orientations relatives des miroirs R_1 et R_2 de façon à ce que les brûlures des films Polaroid (placés le plus loin possible de l'oscillateur) soient centrées autour du faisceau laser He-Ne. Cela assure la colinéarité des deux faisceaux dans le champ lointain ("far field"). L'alignement de précision s'effectue par examen des brûlures des films Polaroid. L'émission du laser doit produire des brûlures de film de dimension appréciable (9 mm X 6 mm), symétrique (ajustement fin des miroirs) et sans structure (ordre transversal de plus bas niveau) et ceci, tout en minimisant l'énergie seuil fournie à l'oscillateur. L'impératif de la propreté des surfaces est assuré par examen à l'aide d'une lampe à haute intensité. Les surfaces doivent être exemptes de poussières, de rainures ou de films qui ont tendance à se former sur la surface interne des fenêtres de la cellule au colorant. Lorsque toutes ces conditions sont remplies l'oscillateur devrait présenter une stabilité de mode-locking pendant plusieurs jours.

Nous avons vu comment étaient formés les trains d'impulsion laser. La prochaine étape consiste à isoler une impulsion unique à l'intérieur du train d'impulsion et ensuite l'amplifier pour qu'elle soit en mesure de produire les phénomènes d'optique non-linéaire dont

nous aurons besoin. La prochaine section traitera de la sélection de l'impulsion et de son amplification.

2.2.4 Cellule de Pockel

Kerr en 1875 [103] démontra que certains solides (verre) pouvaient présenter des propriétés de double réfraction (biréfringence) lorsque soumis à un champ électrique intense. Le champ électrique oriente l'axe de plus grande polarisabilité de la molécule dans le plan du champ électrique. La double réfraction du milieu modifie alors la polarisation de la lumière qui le traverse.

Dans le montage utilisé, une cellule de Cumène ((1-méthyléthyl) benzène) munie d'électrodes d'or à chacune de ses fenêtres est insérée entre deux polariseurs perpendiculaires. Les impulsions du train sont transmises par le premier polariseur (polarisation I) et réfléchies par le second polariseur (polarisation //). Précédant le premier polariseur, une lamelle de quartz réfléchit une partie de la lumière (~8%) sur la cathode d'un spark gap maintenue à une tension légèrement inférieure à la tension de claquage (21 Kvolt). La lumière incidente sur la cathode libère suffisamment d'énergie à la production d'une décharge électrique qui déclenche la mise sous tension des électrodes de la cellule de Pockel. L'orientation des molécules de Cumène qui s'en suit, rend le milieu optiquement actif, de sorte que, la polarisation de l'impulsion qui traverse la cellule à cet instant est tournée de 90° et est trans-

mise par le second polariseur. Les temps d'ouverture de la cellule de Pockel est contrôlé principalement par la capacité du circuit de déclenchement. Celle-ci est choisie pour que le temps d'ouverture soit inférieur à la séparation temporelle entre deux impulsions. De cette façon, seulement une impulsion du train d'impulsions subit la rotation de polarisation par la biréfringence du liquide et elle seule sera transmise par le second polariseur. Les premières impulsions sont celles ayant séjournées le moins longtemps dans la cavité de l'oscillateur. L'élargissement spectral créé par l'automodulation de phase est réduit, et les impulsions sont de plus courte durée [99-104]. Le choix de l'impulsion transmise parmi toutes les impulsions du train dépend de la différence de parcours entre les distances: lamelle de quartz-cathode et lamelle de quartz-cellule de Pockel. Elle est aussi fonction de la longueur et du type de cable coaxial reliant le spark-gap à la cellule de Pockel. Cependant, il n'est pas toujours possible de sélectionner l'impulsion au début du train. Un oscillateur avec un facteur de qualité instable ou un spark-gap avec des surfaces d'électrodes rugueuses (effet Corona) entraînent de l'instabilité dans la sélection. La principale conséquence de cette irrégularité est de choisir des impulsions qui n'ont pas toujours la même intensité ou la même durée.

Dans le but de s'assurer de la qualité du mode locking de l'oscillateur et de l'efficacité de la sélection, la partie non-transmise du train d'impulsion est réfléchi sur une photodiode bi-planaire (Instrument Technology, série TF 50 MI) dont le temps de réponse est de 100

psec. Le signal de la photodiode est analysé par un oscilloscope Tektronik 7914 et sa trace est photographiée sur film Polaroid 410. L'examen de la photographie (voir fig. 2.2b) permet de vérifier la qualité du "mode locking" de l'oscillateur ainsi que la position et l'efficacité de la sélection de l'impulsion unique. A la sortie de l'amplificateur, une deuxième photodiode bi-planaire couplée à un oscilloscope Tektronik 519 vérifie le gain d'amplification. La figure 2.2c représente l'impulsion amplifiée tel qu'observée à la sortie de l'amplificateur. L'impulsion est élargie par une constante RC de façon à permettre un meilleur déclenchement de l'oscilloscope.

2.2.5 Amplificateur

Les impulsions produites par l'oscillateur possèdent une énergie de 0.5-1.0 mJ. Pour produire les effets non-linéaires nécessaires à un système spectroscopique, l'impulsion doit être amplifiée. Un amplificateur composé d'une tige de verre ($3/4 \times 14$ po.) de SiO_2 dopée au néodyme à 3% est pompée par deux lampes éclair de type Hollo-beam. Les lampes sont sous une tension de 2.5-3.0 Kvolt avec une capacité de 1,500 μF . Le temps d'émission des lampes est de 350 μsec et son système de déclenchement est contrôlé par le même signal servant au déclenchement de l'oscillateur. Un délai électronique permet d'ajuster le passage de l'impulsion dans l'amplificateur au maximum de l'éclair des lampes. L'impulsion entraîne la dépopulation de l'état excité par émission stimulée. Le gain d'amplification est d'environ 12-15 ca..

2.3 Optique

2.3.1 Description générale

La figure 2.3 représente l'arrangement optique utilisé à la détermination de la cinétique de l'absorption transitoire. La technique connue sous le nom de "Probe and Excitation Pulse" fut développée en 1967 par Shelton et Armstrong [105] pour remédier aux problèmes créés par les fluctuations en intensité et en durée des impulsions des lasers de verre. A partir d'une impulsion unique, elle décrit les modifications et les états quasi-stationnaires de l'échantillon. Elle est la contrepartie d'une démarche où les fluctuations en intensité et en durée s'équilibrent statistiquement par un haut taux de répétition du laser.

L'impulsion amplifiée du laser est doublée en fréquence par un cristal de CDA* pour produire 10 à 15% de la seconde harmonique à 530 nm (voir section 2.3.2: Génération de la seconde harmonique). L'impulsion de seconde harmonique est séparée de la fondamentale par un diviseur de faisceau M_1 . L'impulsion excitatrice de lumière verte est dirigée vers une ligne à retard variable de précision ($6'' \pm .01''$) pour être ensuite focalisée dans la cellule de l'échantillon C_2 (2 mm) par la lentille L_3 ($f = 7''; \phi = 1.5''$). L'impulsion infrarouge est filtrée par F_1 (RG860) pour en éliminer la lumière verte résiduelle et ensuite focalisée par L'_2 ($f = 10''; \phi = 1.5''$) à l'intérieur d'une cellule de quartz C'_2 de 2 cm contenant du D_2O à 99.7% filtré sur millipore ($0.2 \mu m$). Le continuum produit par l'impulsion à $1.06 \mu m$ (voir section 2.3.3: Continuum) est filtré par F_2 (KG3) pour éliminer la lumière à $1.06 \mu m$ et ensuite recolli-

Figure 2.3: Arrangement optique servant à la mesure de l'absorption transitoire. M_1 , diviseur de faisceaux; M_2 - M_5 , miroirs; F_1 , filtre dans le visible, RG 830; F_2 , filtre dans l'infrarouge, KG 3; C_1 , cellule de 2 cm de D_2O ; C_2 , cellule de 2 mm de l'échantillon; L_1 , lentille de 7" de focale; L_2 , lentille de 10" de focale, L_3 et L_4 , lentilles de 12" de focale; L_5 , lentille de 23" de focale; LRD, ligne à retard variable.

maté par L_2 ($f = 12''$; $\phi = 1.5''$). Le faisceau du continuum possède alors un diamètre de 3 cm et traverse un échelon à 5 pas pour être séparé spatialement et temporellement en 6 impulsions interrogatives (voir section 2.3.4: Echelon). Un masque ($l = 9-12$ cm) situé à l'entrée de l'échelon limite la formation des impulsions interrogatives à la partie centrale du faisceau. Les impulsions interrogatives sont focalisées à l'intérieur de la cellule à échantillon C_2 par L_4 ($f = 12''$; $\phi = 1.5''$) de façon à être entièrement recouverte par l'excitation et que l'angle entre les deux faisceaux soit légèrement inférieur à 5° . Les lentilles L_3 et L_4 sont positionnées pour que le diamètre du faisceau de l'excitation à l'intérieur de la cellule à échantillon soit le double de celui du faisceau des impulsions interrogatives. Le continuum est recollimaté par L_5 ($f = 25''$; $\phi = 1.5''$) et une lentille cylindrique L_6 ($f = 1.5''$; $d = 1''$) focalise le continuum à la fente de $500 \mu\text{m}$ d'un spectrographe Spex 3/4 m ($22 \text{ \AA/mm}$). Dans le but de fournir un calibrage aux spectres, une partie de la lumière d'excitation à 530 nm est intentionnellement admise à l'intérieur du spectrographe. Les spectres sont enregistrés sur des plaques photographiques Royal X Pan et le développement (HC-110B) est poussé pour obtenir une sensibilité de 3,000 ASA. Les films possèdent un facteur γ de 0.64 et une région linéaire de densité optique de 0.4 à 1.4 (voir section 2.4: Plaques Photographiques). La dimension et la qualité du recouvrement des deux faisceaux (interrogation et excitation) dans la cellule sont ajustées premièrement à l'aide du faisceau colinéaire du laser He-Ne (le même que celui servant à l'ajustement de l'oscillateur). Ensuite, un film positif (diapositive) en verre est positionné à la pla-

ce de la cellule. Le spectre de transmission de l'exposition des deux faisceaux est lu par un microdensitomètre et retracé sur papier semi-logarithmique. Un ajustement fin du recouvrement est finalement effectué par examen de l'uniformité de l'absorption transitoire de la Rhodamine 6G. La dimension du point focal de l'interrogation est de 0.8 mm tandis que la dimension de l'excitation est de 2.5 mm. Il est difficile de réduire la dimension de l'interrogation à cause de l'aberration chromatique. L'utilisation d'un miroir sphérique à la place de L_3 réduit la dimension de l'interrogation mais augmente la distorsion des spectres par aberration sphérique. Aucune tentative n'a été faite avec des lentilles achromatiques ou un miroir sphérique hors-focale.

2.3.2 Second harmonique

Lorsque l'intense champ électrique d'une impulsion laser est transmis par un milieu polarisable, il se produit une anharmonicité dans l'oscillation des dipôles du milieu transmetteur. La courbe d'hystérèse est déformée par la trop grande intensité du champ électrique et la polarisation n'est plus proportionnelle au champ électrique et doit faire appel à des termes de polarisation non-linéaire [106].

$$P = \chi_{ij}^{(1)} E_i + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \quad (\text{éq. 2.1})$$

où χ_{ij} , χ_{ijk} et χ_{ijkl} sont les tenseurs de susceptibilité. L'équation de propagation d'onde dont la polarisation est remplacée par l'équation 2.1 prédit qu'une onde plane de fréquence $2\omega_L$ trouvera solution de l'équation d'onde, lorsque les composantes E_j et E_k donneront de l'amplitude à la polarisation non-linéaire. Le phénomène est dû à l'interaction à trois ondes [107] et la solution de l'équation de propagation d'onde qu'on peut retrouver dans tout traité d'optique non-linéaire [108-110] prend la forme

$$E_1^{(2\omega_L)^2} = \mu_0 \omega_L (X_{ijk})^2 (E_j^{(\omega_L)})^2 (E_k^{(\omega_L)})^2 \frac{L \sin^2(\Delta k L / 2)}{(\Delta k L / 2)^2} \quad (\text{éq. 2.2})$$

Où L est la longueur du cristal et Δk la différence de phase entre les trois ondes

$$\Delta k = k_1^{(2\omega_L)} - k_j^{(\omega_L)} - k_k^{(\omega_L)} \quad (\text{éq. 2.3})$$

L'efficacité de la conversion dans le second harmonique est maximale lorsqu'il y a concordance de phase entre les ondes

$$k^{(2\omega)}_L = 2 k^{(\omega)}_L \quad (\text{éq. 2.4})$$

c'est à dire, lorsque

$$\Delta k = \frac{2\pi}{c} \cdot (n^{(2\omega)}_L - n^{(\omega)}_L) = 0 \quad (\text{éq. 2.5})$$

Il est souvent très difficile de réaliser cette condition; l'indice de réfraction est fonction de la fréquence (dispersion de phase) et la longueur de cohérence est limitée à quelques millimètres. Pour remédier à cette difficulté, Giordmaine [111] et d'une façon indépendante Terhune [112] proposèrent d'utiliser la propriété de double réfraction des cristaux biréfringents. Pour ces cristaux, l'indice de réfraction est fonction de la direction de propagation et de l'angle de polarisation de l'onde. Il s'agit de choisir une position au cristal, tel que l'indice de réfraction ordinaire à ω_L ($n_o^{(\omega)}_L$) soit égal à l'indice de réfraction extraordinaire à $2\omega_L$ ($n_e^{(2\omega)}_L$). Pour les cristaux doubleur de fréquence de type I, comme celui utilisé, l'axe optique est perpendiculaire à la polarisation de l'impulsion ω_L . Les vecteurs de phase $k_j^{(\omega)}_L$ et $k_k^{(\omega)}_L$ sont constants quel que soit l'angle de rotation du cristal dans le plan jk . L'onde ω_L est le faisceau ordinaire, tandis que $2\omega_L$ devient le faisceau extraordinaire. La valeur de son vecteur de phase

$k_k^{(2\omega)}$ est fonction de l'angle θ formé par la normale du faisceau extraordinaire (onde normale) et l'axe optique du cristal. Ainsi, il est possible de trouver un angle θ_c au cristal tel que:

$$n_e^{(2\omega)}(\theta_c) = n_o^{(\omega)} \quad (\text{éq. 2.6})$$

Cependant un problème subsiste; la propagation du faisceau extraordinaire n'est pas colinéaire à l'onde normale [113], de sorte que l'onde de second harmonique s'éloigne de l'impulsion excitatrice et limite l'interaction. La divergence entre les deux ondes est maximale pour $\theta=45^\circ$, et nulle à $\theta=90^\circ$. Le dilemme peut être levé pour certains cristaux dont la biréfringence ($n_e - n_o$) est fonction de la température [113]. L'angle θ_c est fixé à 90° et la température est ajustée pour obtenir concordance de phase entre le faisceau ordinaire et le faisceau extraordinaire. C'est ce qui est appelé ajustement de phase par température. Pour le cristal CDA* utilisé, la température de concordance de phase est de 80°C et la conversion de l'impulsion infrarouge en impulsion de second harmonique atteint une efficacité de $\sim 12\%$. La limitation à l'efficacité provient en partie de la largeur spectrale de l'impulsion infrarouge [114-115] et en partie de la dispersion de groupe entre l'impulsion fondamentale et l'impulsion de seconde harmonique [116]. Nous avons tenté d'utiliser la troisième harmonique pour l'excitation des complexes de chrome, mais l'expérience s'est avérée infructueuse car la conversion inférieure à 5% ne permettait pas une population de doublet détectable.

2.3.3 Continuum:

Un quasi continuum de lumière blanche est généré lorsqu'une impulsion laser de haute énergie et de courte durée est focalisé dans un milieu diélectrique liquide ou solide [117-118]. L'impulsion de lumière blanche conserve les mêmes propriétés de polarisation, de cohérence et de durée que l'impulsion génératrice.

Penzkofer et Kaiser [119] ont démontré que le phénomène pouvait être entièrement expliqué par l'interaction paramétrique à quatre photons. L'amplification paramétrique se produit suite à l'interaction de deux ondes de pompage $\omega_1 = \omega_2 = \omega_L$, d'une onde porteuse ("idler wave") ω_4 et de l'onde de signal ω_3 . La condition nécessaire à la résonance est que la différence entre les fréquences ω_1 et ω_3 soit égale à la différence entre les fréquences ω_2 et ω_4 . Comme ni l'onde porteuse, ni l'onde de signal ne sont incidentes sur la cellule de D_2O , elles doivent prendre origine de l'amplification des fluctuations quantiques du milieu. Malgré des coefficients d'absorption élevés pour l'onde porteuse et l'onde de signal, et malgré une non-concordance de phase entre les ondes ($\Delta k = 2k_L - k_3 - k_4$), l'eau se révèle un très bon amplificateur des fluctuations quantiques, car elle possède une partie réelle de susceptibilité non-linéaire (χ^3) élevée, et un faible indice de réfraction non-linéaire [120]. Ces deux caractéristiques permettent des intensités de pompage élevées, sans qu'il ait de problèmes d'autofocalisation [121]. Par contre, à faible intensité de pompage, on observe des striations au spectre du

800

Figure 2.4: Spectre du quasi continuum produit par une cellule de 2.5 cm de D_2O . Figure adaptée de la référence [124].

continuum. L'intensité maximale des raies correspond aux variations de la susceptibilité non-linéaire de l'eau et à la présence de l'effet Raman inverse [122]. Dépassé le seuil de $5 \times 10^{10} \text{ W-cm}^2$, le gain de l'amplification paramétrique augmente exponentiellement pour atteindre une saturation d'intensité [123]. Le spectre du continuum présente alors une décroissance uniforme et sans structure de l'infrarouge à l'ultraviolet [124]. Le spectre du continuum est représenté à la figure 2.4. Bien que l'intensité du continuum augmente avec la longueur d'interaction, l'utilisation d'une cellule de plus de 2.0 cm crée une auto-modulation de phase importante pour les courtes longueurs d'onde du continuum [125]. A la section 3.3.2, il sera décrit une technique de lissage des spectres par convolution qui permet de se débarrasser de ces oscillations indésirables.

Il fut observé une dépendance spectrale du continuum à l'intérieur du faisceau. La périphérie du continuum est plus riche en bleu que la région centrale du faisceau. Cette observation concorde avec l'angle de divergence de $2 \times 10^{-2} \pi$ rad observé par Penzkofer et coll. [122] pour les courtes longueurs d'onde. Cette particularité du continuum entraîne des fluctuations spectrales entre les différents spectres produits par l'échelon. Les spectres produits par le premier et dernier pas de l'échelon contiennent plus de bleu que les spectres produits par la région centrale de l'échelon. Pour remédier à cette difficulté: 1) un masque de 9-12 mm de largeur situé devant l'échelon limite l'utilisation du conti-

nuum à sa partie centrale (1/3 du continuum total). 2) L'échelon est placé à la plus grande distance de la cellule de D_2O pour n'utiliser que la lumière parallèle. 3) Une correction spectrale est apportée à chacun des spectres pour tenir compte de l'effet résiduel des fluctuations spectrales à l'intérieur du continuum. Cette correction sera discutée à la section 3.3.3.

2.3.4. Echelon

Topp, Rentzepis et Jones [126] ont développé la technique de l'échelon pour maximiser la quantité d'information obtenue par coup du laser. Dans sa version à transmission (il existe une version utilisant la réflexion), l'échelon est constitué d'une superposition de plaques de quartz de différentes épaisseurs.

L'impulsion incidente est séparée spatialement par masquage et temporellement par la différence d'indice de réfraction de la lumière dans l'air et dans le quartz. Si la dépendance spectrale de l'indice de réfraction est négligée, le délai entre les impulsions est donné par

$$t = \frac{x_q - x_a}{v} \quad (\text{eq. 2.7})$$

ou v est la vitesse de la lumière (vitesse de groupe) dans le quartz et $(x_q - x_a)$ la différence d'épaisseur de quartz traversée par les impulsions. L'échelon utilisé pour la détermination de la croissance de la population du doublet est constitué de 5 plaques de quartz ayant les épaisseurs de 50, 5, 5, 20 et 50 mm. Le retard créé entre les 6 impulsions interrogatives (5 pas de quartz et 1 pas d'air) est de 81.3, 8.1, 8.1, 32.4 et 81.3 picosecondes, pour un délai total de 211.2 picosecondes. La figure 2.5 montre une plaque photographique Royal X pan avec les différents spectres des impulsions interrogatives. Le premier spectre, dénoté $-\infty$, correspond à l'intensité du continuum transmis par l'échantillon avant que ne lui arrive l'excitation. Les spectres subséquents montrent la croissance de l'absorption transitoire (région de plus faible densité au centre de la plaque). La raie à 530 nm provient de l'impulsion excitatrice, intentionnellement admise à l'intérieur du spectrographe et qui servira à l'alignement des spectres de transmission obtenus par le microdensitomètre.

2.3.5 Plaques photographiques:

On demande habituellement d'un détecteur, qu'il soit rapide, qu'il soit sensible sur une large bande spectrale et que sa réponse soit linéaire sur une large gamme d'exposition; i.e., grand écart dynamique.

Figure 2.5: Spectres des impulsions interrogatives détectés
par la plaque photographique Royal X pan.

Les plaques photographiques de type Royal X pan de la compagnie Kodak offrent plusieurs de ces avantages. Elles sont rapides (~ 3000 ASA) et la sensibilité couvre toute la région du visible (350-800 nm). Leurs faibles contrastes offrent un écart dynamique appréciable (>1000) pour une région linéaire de densité de plaque allant de 0.4 à 1.6. La figure 2.6 représente la courbe caractéristique du film Royal X pan développé pendant 4.5 minutes dans le DK-50 [127-128] (dans le cas du révélateur HC-110, la courbe peut être quelque peu différente). La courbe en forme de "S" possède une région de faible densité $D_p^{\min}$, une région de saturation $D_p^{\max}$ et une région linéaire où la densité est donnée par

$$D_p = D_p^{\min} + \gamma \log E \quad (\text{éq. 2.8})$$

où E est l'exposition de la plaque et γ la pente de la droite AB. L'exposition de la plaque est déterminée par le ratio entre l'intensité du faisceau transmis par la plaque au niveau de la région de l'exposition de l'impulsion $I(t)$ sur l'intensité du faisceau transmis par la plaque au niveau où il n'y a pas d'exposition I_b . L'équation 2.8 devient

$$D_p = D_p^{\min} + \gamma \log [I(t)/I_b] \quad (\text{éq. 2.9})$$

Figure 2.6: Courbe caractéristique du film Royal X pan
développé pendant 4.5 minutes dans le révélateur
DK-50. Figure adaptée de la référence [128]

2.3.6. Méthode d'évaluation de l'absorption transitoire

La première impulsion interrogative (air) est utilisée comme référence dans l'absorption transitoire des complexes de chrome. Le délai de la ligne à retard variable est choisi de façon à ce que l'excitation soit coïncidente ou antérieure à la deuxième impulsion interrogative. Ainsi, la première impulsion interrogative précède l'excitation et mesure: 1) l'intensité du continuum, 2) l'absorption de l'échantillon dans son état fondamental. La différence de densité de plaque entre cette impulsion de référence et les impulsions subséquentes mesurent les variations d'absorption des complexes suite à l'absorption de l'excitation

$$\Delta D_p(t) = D_p(t) - D_p(-\infty) \quad (\text{éq. 2.10})$$

La valeur de $D_p(-\infty)$ peut être déterminée pour toute valeur de t inférieure à -20 picosecondes (60 picosecondes de balayage). Au delà de cette limite, la queue de l'intense impulsion excitatrice commence à produire l'espèce transitoire et $D_p(-\infty)$ n'est plus une référence valable. La variation de concentration du doublet est directement proportionnelle à la variation de densité de plaque.

$$\Delta C(t) = \frac{1}{\gamma \ell} \Delta D_p(t) \quad (\text{éq. 2.11})$$

où γ est le coefficient à extinction moléculaire du doublet et ℓ le parcours d'interaction des faisceaux.

L'utilisation d'une impulsion de référence permet aussi d'éliminer la mesure des intensités de brouillard I_b ("fog level") nécessaire à la détermination de la densité de plaque (voir équation 2.9). En effet, dans des conditions normales de développement, le brouillard est uniforme quelque soit l'endroit sur la plaque photographique. La valeur de $\Delta D_p(t)$ peut donc être déterminée directement par

$$\Delta D_p(t) = -\gamma \log |I(t)/I(-\infty)| \quad (\text{eq. 2.12})$$

où $I(t)$ est l'intensité de la lumière transmise par la plaque pour les spectres des impulsions interrogatives et $I(-\infty)$ est l'intensité de la lumière transmise pour le spectre de l'impulsion de référence. Il faut, toutefois, que le microdensitomètre conserve une stabilité de mesure pour l'ensemble des 6 spectres produits par l'échelon. Il faut aussi que l'exposition du film soit dans une région linéaire de γ et qu'il n'y ait pas de courant de fuite produit par le détecteur du microdensitomètre.

L'échelon permet aussi de faire la correction de la variation d'intensité entre les différentes impulsions excitatrices nécessaires à la construction de la cinétique. Lorsque le délai est minimal entre la deuxième impulsion interrogative et l'excitation (~ 20 picosecondes), la dernière impulsion interrogative produite par l'échelon accuse un retard de ~ 100 picosecondes par rapport à l'excitation. Pour les complexes de chrome étudiés, la population de l'état doublet a déjà atteint un état quasi stationnaire; i.e., pas de croissance, pas de décroissance.

Alors, la densité de la dernière impulsion $\Delta D_p(t^{q.s.})$ est utilisée à des fins de normalisation, et le ratio $\Delta D_p(t)/\Delta D_p(t^{q.s.})$ permet de construire une cinétique de la population du doublet indépendante de l'intensité d'excitation.

$$\Delta D_p^n(t) = \Delta D_p(t) / \Delta D_p(q.s.) \quad (\text{éq. 2.13})$$

Il faut cependant que les variations d'intensité à corriger ne soient pas trop importantes ($<10\%$); sinon, la méthode de normalisation devient un amplificateur des fluctuations de la mesure. Cette méthode est valable même pour les complexes dont le temps de vie du doublet est inférieur à 5 nanosecondes¹ (R^- dans le H_2O et le D_2O). [86] L'erreur de normalisation pour ces composés est inférieure à 4%, ce qui est négligeable comparativement à l'erreur expérimentale.

2.4 Méthode de purification des complexes de Chrome

Le complexe $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \text{NH}_4$ a été préparé par la méthode de Brauer [129] et transformé en sel de potassium par dissolution du complexe dans une solution concentrée de nitrate de potassium.

1. La décroissance de l'absorption transitoire de R^- dans H_2O suivie par un système de détection dans la nanoseconde, nous a démontré que le temps de vie du doublet était inférieur à 5 nanosecondes à la température de la pièce. Ces résultats n'ont pas été publiés.

Le sel cristallisé est ensuite dissout dans une solution aqueuse chaude (40-60°C) contenant du KSCN; la solution est filtrée rapidement sur papier filtre, refroidie et les cristaux sont recueillis par filtration.

Le complexe de $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]_3\text{K}_3$ a été préparé par la méthode de Schlessinger [130] et recristallisé rapidement d'une solution chaude (40-60°C) de méthanol. Le complexe $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]\text{NCS}$ a été préparé par la méthode de Schlessinger [130] et transformé en sel perchlorique par dissolution dans une solution concentrée (70%) d'acide perchlorique.

Le sel est recristallisé d'une solution aqueuse chaude (40-60°C). Les trois complexes ont été fraîchement recristallisés avant expérimentation.

La pureté des complexes a été vérifiée par examen des spectres d'absorption dans le visible. Tous les solvants sont de type spectrograde et ont été utilisés sans autre purification. L'eau est bidistillée et le D_2O est pur à 99.8%.

3. ACQUISITION ET TRAITEMENT DES DONNEES

Les plaques photographiques contiennent une quantité immense d'informations. Chaque grain d'argent représente une lecture indépendante et chaque spectre est le produit d'une multitude de ces grains. Bien que les films soient de très bons détecteurs, l'obtention d'un signal avec le maximum de précision (i.e., haut rapport: S/B) nécessite la réduction de la composante de bruit inhérente aux films. D'autre part, avant d'obtenir le résultat final en terme de densité de plaque, le traitement des données (transmission sur enregistreur) demande 6 à 7 opérations pour chaque longueur d'onde de chacun des 6 spectres d'une série. Manuellement, cela représentait un travail harassant. Il est vite venu à l'évidence qu'un système de cueillette et de traitement des données qui soit complètement informatisé serait plus en mesure de donner des résultats rapides et précis.

Dans ce chapitre, il est décrit le système informatique (hardware et software) qui permet le contrôle du microdensitomètre, du filtrage du bruit par transformation de Fourier rapide et par convolution à une fonction de fente, de l'alignement exact des spectres de transmission de l'évaluation des densités de plaque, et enfin, de la correction qu'il faut apporter aux spectres pour tenir compte de la variation d'intensité du continuum. L'ensemble des opérations prend 30 minutes dont 18 minutes uniquement pour le temps de balayage du microdensitomètre. Les résultats de ce chapitre ont été publiés (ou le seront prochainement) [131-133].

Deux appendices viennent compléter l'information contenue dans ce chapitre. Le premier donne les critères qui valident le filtrage et le lissage des spectres. Le second contient le logiciel des algorithmes de ce chapitre.

3.1 Micro-ordinateur

La figure 3.1 représente l'ensemble du hardware utilisé à l'acquisition des données de densité de plaque. Le coeur du système est un micro-processeur Z-80 (S-100 bus) muni d'un système opérationnel CP/M capable d'utiliser les langages FORTRAN et ASSEMBLER. Ces deux langages possèdent une grande rapidité d'exécution et offrent de nombreux programmes de référence. Les S-100 bus sont standards, ce qui facilite l'interfaciel avec des convertisseurs analogues-numériques de plusieurs types. Celui utilisé (California Data Corp., Ad-100-4) possède une résolution de 12 bits, un gain programmable en logiciel de 1024 et un temps de stabilisation de 40-400 μ sec. Les périphériques comprennent: un téléscripteur, un lecteur de disquettes magnétiques, une imprimante et un traceur.

3.2 Microdensitomètre

Un moteur fractionnaire 3V SLO SYN HS-50 (Superior Elec., Connecticut) contrôlé par une puce électronique LSI CY-500 fut incorporé au microdensitomètre (Baird atomic, RC-2). Le CY-500 reçoit, en mode interactif du CPU, les instructions concernant: le nombre de pas, la direction et l'accélération au départ et à l'arrêt (il sera discuté à la

Figure 3.1: Diagramme schématique du hardware utilisé à l'asservissement du microdensitomètre.

prochaine section du logiciel de ces opérations). Ayant reçu ces informations, le CY-500 commande le moteur fractionnaire et la plaque photographique se déplace devant un faisceau de lumière blanche modulée mécaniquement à 240 Hz. Un photomultiplicateur S1 standard, situé de l'autre côté de la plaque, mesure l'intensité de la lumière transmise. Dans le but d'éliminer le temps de rectification du signal (constante RC), le rectificateur d'origine fut outre-passé et le signal AC converti directement d'analogique à numérique à la fréquence de la modulation de la lumière. La lecture du convertisseur N/D, continuellement mise à jour dans un registre tampon, est transmise au CPU à la fréquence du moteur fractionnaire par une impulsion d'interruption. Ainsi, en autant que la fréquence du moteur fractionnaire (fréquence d'interruption) soit inférieure ou égale à la fréquence de modulation de la lumière, l'échantillonnage s'effectue en temps réel. Le taux maximum de balayage est présentement limité pour des raisons mécaniques à 2.7 min./spectre. Un spectre représente 1024 points établis par la moyenne arithmétique (groupe de 40) des 40,960 pas ou échantillonnages (2.1 μ m/pas). Les 1024 données brutes d'intensité de transmission sont emmagasinées sur disquettes magnétiques de 8 pouces. Le lecteur peut se référer à la référence [130] pour obtenir de plus amples informations sur l'asservissement du microdensitomètre.

3.3 Programme d'acquisition et de traitement des données

Un schéma de la structure générale de l'algorithme d'acquisition et de traitement des données est représenté à la figure 3.2.

Figure 3.2: Diagramme schématique du programme utilisé à l'acquisition et aux traitements des données.

Son but est de déterminer les différences de densité optique entre les différents spectres d'une série, i.e.: les différents spectres produits par l'échelon. Les algorithmes RECCHAIN, CFTCHAIN, et CDTCHAIN servent à l'acquisition et au traitement des données, tandis que les algorithmes CREATE et MASTER contrôlent les opérations. L'ensemble des programmes sont enchaînés automatiquement par une facilité, offerte par le logiciel FORTRAN ("F80"), qui permet à un programme d'être relayé par un programme de rechange en autant qu'il soit un programme de commande. Lorsqu'il est appelé, le nouveau programme est directement chargé et exécuté. Comme les programmes ne sont pas réellement reliés les uns aux autres, l'information n'est pas transmise entre les programmes. L'information doit être emmagasinée dans une filière de 1 Kbyte, où chaque programme lors de son exécution, ira puiser l'information dont il aura besoin pour ses opérations. Le programme CREATE ouvre la filière CONTROL DAT et y inscrit un code de deux chiffres fourni par l'utilisateur; ce code indique l'entrée et la sortie des programmes à exécuter. Le contrôle est ensuite remis au programme MASTER qui, à l'aide d'une série de questions posées à l'utilisateur, détermine les paramètres spécifiques aux différents programmes. MASTER inscrit ces paramètres dans CONTROL DAT et appelle directement le premier de la série des programmes à exécuter. Certaines opérations, telles l'alignement et la correction spectrale, doivent être effectuées sur l'ensemble des spectres, tandis que d'autres, telles la lecture de transmission de plaque ou la réduction du bruit par transformation de Fourier sont effectuées sur chacun des spectres indépendamment

de la série qu'il forme. C'est pourquoi, à tour de rôle les programmes de la chaîne opèrent sur tous les spectres avant de repasser le contrôle au programme suivant. MASTER intervient entre chaque programme pour transmettre les paramètres et coordonner la séquence d'enchaînement des programmes. Il est à remarquer que si MASTER lit et écrit dans CONTROL DAT, les trois programmes de la chaîne considèrent CONTROL DAT comme une simple filière de lecture.

3.3.1 RECCHAIN: Algorithme d'acquisition des données

Premier de la série, le programme RECCHAIN est un ensemble de sous-programmes en langage ASSEMBLER dont la fonction est de transmettre les informations concernant l'avancement du microdensitomètre à un circuit intégré CY-500. Les spectres sont échantillonnés sur 1024 moyennes de 40 points pour une couverture spectrale de 1900 Å. Les données brutes des spectres sont emmagasinées sur une disquette magnétique pour usage ultérieur. La figure 3.3 montre un de ces spectres de transmission où la structure multiplicative de bruit est très nette.

3.3.2 CFTCHAIN: Algorithme de filtrage, lissage et alignement des données

Le programme CFTCHAIN réduit le bruit, lisse les spectres, détermine la position exacte de la raie de calibrage et par la suite, aligne et égalise les spectres. Le traitement des données utilise extensivement la transformation de Fourier rapide ("FFT") et les différents

Figure 3.3: Spectre de transmission

théorèmes de Fourier [133]. L'ensemble des opérations de réduction de bruit et d'alignement s'effectue entièrement en terme des coefficients de Fourier. En plus de réduire considérablement la complexité et le temps de calcul, cette démarche permet des raffinements de programmation qui serait pratiquement impossible d'effectuer sur les données brutes non-transformées.

La première étape dans l'exécution de CFTCHAIN consiste à prendre la transformation rapide de Fourier des données brutes; $X(j)$, $j=0, 1, 2, \dots, 2N-1$ ou $2N = 2^{(m+1)}$ est le nombre total de données. Cependant, comme les données extrêmes ont souvent des valeurs disparates et que les opérations nécessitent l'évaluation de la première dérivée via la transformation de Fourier, il est essentiel de résoudre le problème de discontinuité aux extrémités des spectres. La méthode de Hayes et coll. [134] a été choisie pour sa simplicité et son efficacité. Elle consiste à corriger les données brutes par une ligne droite reliant la première à la dernière valeur. (voir appendice A). Ainsi, les données extrêmes sont toujours égales à zéro et les valeurs des données corrigées deviennent égales à

$$Y(j) = X(j) - X(0) - \frac{j[X(2N-1) - X(0)]}{2N - 1} \quad (\text{éq. 3.1})$$

ou en terme des coefficients de Fourier

$$\hat{Y}(j) = \frac{1}{2}A_0 + \sum_{k=1}^{N-1} \left\{ A_k \cos\left(\frac{\pi j k}{N}\right) + B_k \sin\left(\frac{\pi j k}{N}\right) \right\} + \frac{1}{2}(-1)^j A_N \quad (\text{éq. 3.2})$$

avec

$$A_k = \frac{1}{N} \sum_{j=0}^{2N-1} Y(j) \cos\left(\frac{\pi j k}{N}\right) \quad (\text{éq. 3.3})$$

$$B_k = \frac{1}{N} \sum_{j=0}^{2N-1} Y(j) \sin\left(\frac{\pi j k}{N}\right)$$

La relation entre les coefficients corrigés A_k et B_k et les coefficients non corrigés a_k et b_k est donné par

$$A_0 = a_0 - X(0) - X(2N-1) \quad (\text{éq. 3.4})$$

$$B_0 = 0$$

et pour $k \geq 1$

$$A_k = a_k + \left[\frac{X(2N-1) - X(0)}{2N-1} \right] \quad (\text{éq. 3.5})$$

$$B_k = b_k + \frac{[X(2N-1) - X(0)] \cot(\pi k)}{2N - 1} \quad 2N$$

La figure 3.4 montre les coefficients de Fourier et le spectre de Fourier (figure insérée) produits par les équations 3.2 et 3.3 appliquées sur les données brutes du spectre de la figure 3.3. La première étape de la réduction du bruit consiste à tronquer les coefficients de Fourier supérieurs à une certaine fréquence. Le nombre de fréquence k_c est un paramètre fourni par l'utilisateur et transféré à CFTCHAIN par MASTER. La figure 3.5a montre l'effet de ce filtre passe-bas ($k_c=100$) sur le spectre des données brutes (figure 3.3). Bien que le bruit soit considérablement réduit par cette opération, il demeure une modulation dont la fréquence est constante sur tout le spectre et dont l'amplitude est indépendante de l'intensité de l'impulsion laser. Il semblerait que cette modulation soit créée par la différence de phase produite par la dispersion linéaire du continuum [125] (voir section 2.3.3: Continuum). Afin d'éliminer cette oscillation indésirable qui se trouve à une fréquence bien en deçà de k_c , les spectres sont convolutionnés à une fonction de fente. La largeur de la fonction de fente (Δk) est choisie par l'utilisateur via MASTER pour couvrir une période de modulation. La convolution est effectuée dans le domaine de fréquence, de sorte que les coefficients de Fourier sont modifiés selon

$$A'_k = A_k \cdot C_k - B_k \cdot D_k \quad (\text{éq. 3.6})$$

Figure 3.4: Spectre des coefficients de Fourier A_k et B_k du spectre de la figure 3.3. Il est à noter que $A_1 \approx -150$ est hors échelle. La figure insérée représente la partie initiale du spectre de puissance $((A_k^2 + B_k^2)^{\frac{1}{2}})$.

INDICE DE FREQUENCE K
(unité de 0.0233 cycles/mm)

Figure 3.5: Spectres de transmission après filtrage et lissage:

a) Spectre de la figure 5.3 après filtre passe-bas

à $k_c = 100$.

b) Spectre de la figure 5.3a, après lissage avec

$\Delta k = 20$.

$$B'_k = A'_k \cdot D_k + B_k \cdot C_k$$

où C_k et D_k sont les coefficients de Fourier de la fonction de fente

$$\begin{aligned} C_k &= \cos \left[(3-\Delta k) \frac{\pi k}{2N} \right] \frac{\sin(\Delta k \frac{\pi k}{2N})}{\Delta k \sin \frac{\pi k}{2N}} \\ D_k &= \sin \left[(3-\Delta k) \frac{\pi k}{2N} \right] \frac{\sin(\Delta k \frac{\pi k}{2N})}{\Delta k \sin \frac{\pi k}{2N}} \end{aligned} \quad (\text{eq. 3.7})$$

La figure 3.5b représente le spectre obtenu par convolution d'une fonction de fente ($\Delta k=20$) et du spectre de la figure 3.3. On remarque que sans qu'il y ait distorsion notable du spectre, le bruit est considérablement réduit par ces deux opérations de filtrage et de lissage. La légère diminution d'amplitude de la raie de calibration est due à ce que la région de transmission de la raie à 5300 Å constitue la composante de plus haute fréquence du spectre. CFTCHAIN utilise cette particularité pour déterminer la position exacte de la raie de calibration. A partir des coefficients modifiés A'_k et B'_k , l'algorithme calcule la première dérivée des données lissées, trouve la valeur minimale et maximale, et recherche entre ces deux points, le dernier point de valeur négative, i.e., le premier point précédant l'inflexion. (Voir appendice A). Le programme recherche alors

un polynôme de 4^{ième} degré décrivant la position des quatre points suivants, et détermine la fraction d'indice entre le point et la position qu'il aurait pour que sa valeur soit nulle (point d'inflexion). Le spectre est alors uniformément déplacé vers les courtes longueurs d'onde par cette fraction d'indice ϵ . Dans le domaine de fréquence, tout le spectre est déplacé par cette fraction d'indice à l'aide des coefficients de déphasage C'_k et D'_k pour $k = 1, 2, 3, \dots, k_c$.

$$A''_k = A'_k \cdot C'_k + B'_k \cdot D'_k$$

(éq. 3.8)

$$B''_k = -A'_k \cdot D'_k + B'_k \cdot C'_k$$

avec

$$C'_k = \cos \left(\epsilon \frac{\pi k}{N} \right)$$

(éq. 3.9)

$$D'_k = \sin \left(\epsilon \frac{\pi k}{N} \right)$$

Bien que les déplacements fractionnaires soient souvent minimes $0 < \epsilon < 1$, il est très important que l'alignement des spectres soit exact et que toutes les raies de calibration coïncident. En effet, un léger déplacement des spectres à soustraire entraîne une composante de dérivés qui peut modifier considérablement l'aspect des spectres d'absorption transitoire. Cet effet se fait particulièrement sentir pour les régions à forte variation

Figure 3.6: Superposition du spectre de transmission original 3.3
et du spectre de transmission filtré et lissé de la
figure 3.5b.

d'amplitude, telle la raie de calibration. Le déplacement fractionnaire assure que les positions véritables des minima, des raies de calibration correspondent à un point du spectre. Tous les spectres sont alors déplacés d'un nombre entier d'indices pour que la raie de calibration de chacun des spectres coïncident à la raie de calibration de celui ayant le plus bas indice. Ainsi, les spectres sont parfaitement alignés mais leurs longueurs dissemblables. CFTCHAIN recherche alors le plus grand déplacement d'indices effectué, Δp , et tronque tous les spectres à une longueur commune, $j=0,1,\dots, \text{IDLEN}$ où $\text{IDLEN} = 2N - \Delta p - \Delta k$. Toutes les autres valeurs sont mises à 0.

3.3.3 CDTCHAIN: Algorithme de correction et de calcul de densité de plaque.

A partir des spectres d'intensité de transmission alignés et lissés, le programme CDTCHAIN calcule la différence de densité de plaque entre chaque spectre et le spectre de référence à $t=\infty$. Le résultat final donne le spectre d'absorption de l'espèce transitoire. Pour être absolument rigoureux, la conversion de la transmission à la densité de plaque devrait nécessiter une mesure de la transmission du brouillard adjacent à chacun des spectres. Cependant, lorsqu'un minimum de soin est apporté au développement des plaques, la transmission du brouillard est constante sur toute la surface de la plaque; et comme les spectres d'absorption transitoire représentent une différence de densité, i.e., différence de logarithme, il se trouve que la dépendance de la transmission du brouillard s'é-

limine et peut être tout simplement ignorée.

Toutefois, il fut observé une petite différence d'intensité du continuum entre les spectres d'une même série. Pour corriger ces variations, le programme CDTCHAIN appelle les données lissées de CFTCHAIN $X'_i(j)$, $i=1,2,3,\dots$, et fait pour chacun des spectres, des moyennes de 64 points aux régions λ_1 et λ_2 déterminées par l'utilisateur comme régions du spectre où l'absorption transitoire est négligeable. CDTCHAIN calcule ensuite deux facteurs de correction pour que les valeurs moyennes d'intensité de continuum de chacun des spectres soient les mêmes que celles du spectre de référence. Une ligne droite reliant les deux facteurs de correction détermine le facteur de correction à appliquer sur les données. La valeur de densité de plaque pour l'absorption transitoire $Z_i(j)$, $i=2,3,\dots$, et tenant compte de la ligne de base corrective est donnée par

$$Z_i(j) = \log[X'_i(j)/X'_1(j)] + \log \left[\frac{F_{1i} I_2 - F_{2i} I_1}{I_2 - I_1} + j \cdot \left(\frac{F_{21} - F_{11}}{I_2 - I_1} \right) \right] \quad (\text{éq. 3.10})$$

où les facteurs de correction sont donnés par

$$F_{ni} = \left(\sum_{j=I_n-31}^{I_n+32} X'_1(j) \right) \left(\sum_{j=I_n-31}^{I_n+32} X'_i(j) \right)^{-1}; \quad n=1,2 \quad (\text{éq. 3.11})$$

Figure 3.7: Spectre nul obtenu d'un spectre arbitraire..

et I_1 et I_2 sont les valeurs d'indice pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 . La dernière opération de CDTCHAIN consiste à intégrer (additionner) les valeurs de densité de plaque entre deux longueurs d'onde λ_a et λ_b fournies par l'utilisateur. L'intervalle $\{\lambda_a, \lambda_b\}$ ($\sim 250 \text{ \AA}$) est choisi au maximum de l'absorption transitoire mais dans une région ne couvrant pas la raie à 530 nm.

Etant donné la complexité de la séquence des opérations des 3 algorithmes, il était essentiel de vérifier la justesse du résultat final. Pour ce faire, deux balayages indépendants, mais légèrement décalés, ont été effectués sur le même spectre. La figure 3.6 montre le spectre nul obtenu par cette opération. La différence de densité de plaque dans la région d'intérêt est de 0.005, ce qui est très acceptable si l'on tient compte que cela représente une différence logarithmique et que la différence de densité de plaque pour l'absorption transitoire entre deux pas de l'échelon est de l'ordre de 0.2. Un test similaire effectué sur un continuum n'ayant subi aucune absorption (pas de cellule) montre que la différence de densité entre le premier et le dernier pas de l'échelon est de .005, tandis que l'intégration de toutes les valeurs donne une somme inférieure à 0.1. La figure 3.7 montre un exemple type d'une série de spectres d'absorption transitoire parfaitement alignée, lissée et corrigée. Il est à remarquer que ces spectres sont des différences de densité.

Figure 3.8: Spectres d'absorption transitoire.

2

4. AXE TEMPOREL ET CINÉTIQUE

Au chapitre 3, nous avons vu comment les populations du doublet sont déterminées à partir des plaques photographiques. Le chapitre 4 sera consacré à l'axe temporelle de la cinétique. Il est souvent très difficile de déterminer l'instant précis où la croissance du doublet débute. Les courbes de densité de plaque versus temps sont le produit de la convolution de la cinétique du système et de l'impulsion servant à sa mesure. Pour obtenir une position $t=0$ sur l'abscisse, il faut soit une cinétique très rapide, soit une impulsion de très courte durée. Nous décrivons à la section 4.2, une technique permettant de déterminer l'origine temporelle avec une incertitude de 2 psec. La section 4.3 traitera d'une simulation de la cinétique du doublet comprenant la fonction d'excitation. La simulation permet de déterminer le taux de croissance du doublet indépendamment de la durée de l'impulsion excitatrice. Le chapitre examine aussi certains facteurs (dépopulation de l'état fondamental, la dispersion de groupe, la durée des impulsions, etc) qui peuvent influencer la croissance du doublet.

4.1 Détermination de l'origine temporelle par la méthode du portillon de Kerr

La spectroscopie d'absorption transitoire dans le domaine de la picoseconde nécessite une connaissance exacte de la différence temporelle séparant l'excitation de l'interrogation. Nous avons vu au deuxiè-

me chapitre, comme l'échelon génère des impulsions interrogatives à des délais fixes. Il faut maintenant déterminer une position sur l'abscisse correspondant à l'origine temporelle, i.e., $t=0$. Une inexactitude de cette position peut avoir une importance considérable sur la mesure des temps de croissance de l'espèce transitoire. La simulation par ordinateur, que nous verrons dans la prochaine section, démontre que l'erreur sur la constante de conversion intersystème peut atteindre 100% ou plus, lorsque la croissance de la population du doublet est comparable ou inférieure à la durée de l'impulsion.

Le colorant Rhodamine 6G peut être utilisé à la détermination de l'origine temporelle des cinétiques dans la picoseconde [66]¹. La figure 4.1 montre les modifications spectrales de la Rh 6G dans le méthanol ($10^{-2}M$) suite à l'absorption de l'excitation. Le spectre est caractérisé par une absorption transitoire à 430 nm, une dépopulation de l'état fondamental ("bleaching") à 530 nm et par la présence d'émission stimulée dans la région $\lambda > 550$ nm. Une courbe de croissance telle que représentée à la figure 4.2 devrait, en principe, permettre la détermination de l'arrivée (t au pied de la courbe) et du maximum (t à la mi-hauteur) de l'impulsion excitatrice. En principe seulement, car la présence d'émission stimulée et la dépopulation de l'état fondamental

1. La décroissance de l'absorption transitoire donne un temps de vie à S_1 après déconvolution de 5.0 nanosec. Ces résultats en accord avec les références [136-138] n'ont pas été publiés.

Figure 4.1: Spectres de transmission de la Rhodamine 6G
dans le méthanol:
a) avant excitation
b) après excitation.

Figure 4.2: Courbe de croissance normalisée de l'absorption
transitoire de la Rhodamine 6G dans le méthanol;

$$\lambda_{\text{abs.}} = 4310 \text{ \AA}$$

influencent grandement la mi-hauteur de la croissance de l'absorption. La définition de l'origine au pied de la courbe comporte par ailleurs le désavantage d'être très sensible aux variations d'intensité et de durée des impulsions. De plus, les deux méthodes ne tiennent pas compte de la dispersion de groupe introduit par l'optique du système [139-140]. En effet, le passage du continuum dans le quartz de l'échelon retarde la lumière à 4310 Å (λ d'absorption transitoire de la Rh-6G) de celle à 5200 Å (λ d'absorption transitoire des complexes de Chrome) par 0.5 pico-seconde par centimètre de quartz traversé par le continuum. D'un autre côté, la dispersion temporelle du continuum fournit un instrument de mesure pour déterminer la position de l'impulsion excitatrice. La méthode du portillon de Kerr ("Kerr Gate") développée par Duguay et Hansen [141] permet d'évaluer la dispersion de groupe du continuum et de déterminer la position exacte du maximum de l'impulsion excitatrice. L'arrangement optique du montage présenté à la figure 4.3 est identique à celui utilisé pour la spectroscopie d'espace transitoire, sauf que deux polariseurs perpendiculaires sont insérés sur le parcours du continuum et que la cellule de l'échantillon est remplacée par une cellule de 1 mm de CS₂. Au départ, il faut se rappeler que la création de la seconde harmonique s'accompagne d'une rotation de la polarisation de $\pi/2$. Ainsi, lors du passage de l'excitation (45° avec la polarisation de l'interrogation) dans la cellule de CS₂, la polarisation du champ électrique oriente les molécules et le milieu devient biréfringent [142]. L'anisotropie est proportionnelle à la convolution de l'intensité de l'impulsion excitatrice ($I_e(t)$) et

Figure 4.3: Arrangement optique pour la détermination de l'origine temporelle par la méthode de portillon de Kerr: M_1 , diviseur de faisceaux; M_2 - M_5 , miroirs; F_1 , filtre dans le visible RG 830; F_2 , filtre de la raie à 1.06μ ; KG 3: C_1 , cellule de 2 cm de D_2O ; C_2 , cellule de 1 mm de CS_2 ; L_1 , lentille de 72 de focale; L_2 , lentille de 10" de focale; L_3 et L_4 , lentilles de 12" de focale; L_5 , lentille de 23" de focale; LRD, délai variable; P_1 , polariseur HN 22; P_2 , polariseur HN 32.

de la courbe exponentielle de relaxation du CS_2 [143-144].

$$\delta n^\perp - \delta n^\parallel = \frac{n_2}{2\tau_R} \int_{-\infty}^t I_e(t') \exp[(t'-t)/\tau_R] dt' \quad (\text{eq. 4.1})$$

où τ_R est le temps de relaxation du CS_2 , n_2 la constante de Kerr et $\delta n^\parallel$ et $\delta n^\perp$ sont les composantes parallèle et perpendiculaire de l'indice de réfraction. La dépendance temporelle de la transmission du portillon de Kerr est donnée par

$$T(t) = \sin^2 \left[\frac{2\pi l}{\lambda} (\delta n^\perp - \delta n^\parallel) \right] \quad (\text{eq. 4.2})$$

où λ est la longueur d'onde de la lumière transmise et l la dimension de la cellule. Les équations 4.1 et 4.2 indiquent: 1) que pour les liquides à relaxation rapide comme le CS_2 ($\tau_R \approx 2$ psec) [143] la biréfringence suit l'intensité de l'impulsion, 2) que les impulsions de forte intensité ont des spectres de transmission plus larges. Comme la relaxation du CS_2 est très rapide, seulement la polarisation de l'impulsion interrogative coïncidente à l'excitation sera modifiée. La composante parallèle sera transmise par le deuxième polariseur et son spectre sera détecté à la sortie du spectromètre par une plaque photographique de type Royal X pan. La figure 4.4 montre les spectres des impulsions transmises pour deux positions de la ligne à retard variable. L'intensité des impulsions transmises est égale à la convolution de l'intensité de l'impulsion interrogative ($I_1(t)$) et de la transmission du portillon de Kerr [144].

$$TT(t) = \int_{-\infty}^{\infty} I_1(t) T(t-t') dt' \quad (\text{éq. 4.3})$$

La variation de densité de plaque entre λ_1 et λ_2 pour un pas de l'échelon est fonction du retard introduit par la dispersion de groupe du continuum. Cette différence est mesurée par

$$\Delta D_P^1 = \log(E_1/E_2) \quad (\text{éq. 4.4})$$

Comme d'autres facteurs sont responsables de la variation d'intensité (le γ et la réponse du film, la transmission de l'optique, le spectre du continuum) [128] une lecture de référence sans excitation et avec le deuxième polariseur parallèle à P_1 est soustraite de ΔD_P^1

$$\delta(\Delta D_P) = |\Delta D_P^1 - \Delta D_P^2| \quad (\text{éq. 4.5})$$

La figure 4.5 représente pour deux pas de l'échelon, les valeurs de $\delta(\Delta D_P)$ versus la position de ligne à retard variable. Les tracés de $\delta(\Delta D_P)$ passent par un minimum lorsque l'impulsion d'ouverture est à mi-chemin entre λ_1 et λ_2 . La différence de 9 picosecondes entre les minima correspond assez bien au retard de 8.1 picosecondes calculé à l'aide de l'équation [138]

$$\Delta t = \frac{(x_1 - x_2)(n_g - n_\phi)}{c} \quad (\text{éq. 4.6})$$

Figure 4.4: Spectres des impulsions transmises par le portillon de Kerr. L'excitation de (a) précède de 8.5 psec celle de (b). Les films sont de type Polaroid 410.

Figure 4.5: Graphique de $\delta(\Delta D_p)$ versus délai pour deux pas
de l'échelon.

où

$$n_g - n_\phi = - \lambda \frac{dn_\phi}{d\lambda} \quad (\text{éq. 4.7})$$

La différence de parcours pour les deux pas de l'échelon est de 5 mm tandis que la différence entre l'indice de réfraction de groupe (n_g) et l'indice de réfraction de phase (n_ϕ) fut calculé à l'aide de la courbe de dispersion du quartz, (SiO_2) donnée par Landolt et Bornstein [145] pour la région spectrale de 0.34μ à 3.5μ

$$n_g^2 = 2.979864 + \frac{0.008777808}{\lambda^2 - 0.010609} - \frac{84.06224}{96.0000 - \lambda^2} \quad (\text{éq. 4.8})$$

La dispersion de groupe entre deux longueurs d'ondes d'un même pas de l'échelon peut aussi être extraite des spectres obtenus.

Dans ce cas, le rapport des expositions à λ_1 , pour deux pas de l'échelon M et N est mesuré en fonction des délais de la ligne à retard variable.

Lorsque l'impulsion d'ouverture est à mi-chemin entre les deux impulsions interrogatives, l'exposition de M est égale à celle de N et $\Delta D_p = 0$.

De la même façon, la position médiane de l'impulsion d'ouverture peut être déterminée pour λ_2 . Ainsi, la différence entre les deux positions médianes correspond au retard entre λ_1 et λ_2 créé par la dispersion de groupe.

Les résultats présentés à la figure 4.6 montrent un délai de 6.4 ± 2.0 picosecondes entre 4800 Å et 5800 Å. La somme des délais créés par la dispersion de groupe dans le quartz de l'échelon et des lentilles (3.6 psec) et pour le 1 cm d'interaction paramétrique dans la cellule de D₂O (1.8 psec) donne 5.4 picosecondes. La valeur de 1 cm de D₂O (2 cm physiquement) est basée sur la distance limite d'interaction efficace qu'entraîne la dispersion de groupe [121]. De ce résultat, il est possible de tirer deux conclusions: premièrement, la dispersion temporelle du continuum est entièrement due à la dispersion de groupe par la cellule de D₂O et l'optique du système. Deuxièmement, l'intégration de l'absorption transitoire des complexes de chrome n'est valable que pour des surfaces limitées. L'intégration sur 250 Å couvre un délai de 5 psec dans le cas extrême (130 mm de quartz).

L'efficacité de la méthode du portillon de Kerr à déterminer l'origine temporelle est fonction des fluctuations d'intensité, de durée et de forme des impulsions. Toutefois, cette méthode possède l'avantage d'être sans signal d'arrière-plan. Pour des impulsions constantes de courtes durées, la limitation principale de la technique serait le temps de relaxation du CS₂. Pour une cellule de 1 mm de CS₂ et des impulsions constantes, la position de l'origine temporelle est déterminée avec une incertitude de 2 picosecondes.

Figure 4.: Graphique de ΔD_p versus délai pour deux longueurs d'ondes. $\lambda_1 = 5800 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 4800 \text{ \AA}$.

Figure 4.7: Diagramme de Jablonski des états énergétiques
des complexes de chrome

4.2 Intégrale de convolution et simulation

Cette section traite du problème rencontré lorsque l'impulsion excitatrice possède une durée supérieure ou de même ordre de grandeur que le temps de croissance de la population du doublet. Il est décrit une simulation par ordinateur de la cinétique de la croissance du doublet. Le modèle cinétique utilisé est celui représenté à la figure 4.7. La valeur de la constante de conversion interne A_{13} étant très large, le modèle peut être considéré comme un pseudo 3 niveaux où les constantes de réaction photochimique des deux niveaux excités ont été intégrées aux constantes A_{31} et A_{21} . La valeur de la constante de retour intersystème A_{23} est considérée comme négligeable comparée à A_{32} . Il sera discuté dans une section particulière de l'effet que pourrait avoir cette constante sur le taux réel de conversion intersystème.

Dans la majorité des cas, la création du doublet (2) compétitionne avec la formation du quadruplet excité (3). Le temps de croissance du doublet dépend alors, du taux de conversion intersystème et de la durée de l'impulsion excitatrice. Cette dépendance est donnée par l'intégrale de convolution.

$$h(t) = \int_{-\infty}^t f(t') g(t-t') dt' \quad (\text{éq. 4.9})$$

où $f(t)$ est l'impulsion excitatrice de forme gaussienne de durée σ

$$f(t) = E \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-t^2/2\sigma^2} \quad (\text{éq. 4.10})$$

et $g(t)$ décrit la croissance de la population du doublet lorsque l'impulsion est infiniment courte [39,67]

$$g(t) = C_1 (1 - e^{-\lambda_2 t}) \quad (\text{éq. 4.11})$$

où C_1 est une constante donnant la population maximale du doublet sans décroissance et λ_2 , le taux de dépopulation du quadruplet $4T_2$. L'intégration selon la variable t' fait glisser une fonction sur l'autre pour en évaluer le produit. Ainsi, lorsque $f(t)$ et la forme de $g(t)$ sont connues sous la même base temporelle, les constantes de $g(t)$ peuvent être déterminées de façon à synthétiser la courbe théorique $h(t)$ décrivant le mieux la courbe expérimentale de croissance du doublet. Plusieurs techniques de convolution et de déconvolution ont été proposées; le lecteur désirant de plus amples informations peut consulter les ouvrages suivants [146-148]. Cependant, la valeur de C_1 peut devenir une fonction compliquée du temps et la déconvolution devient impuissante à déterminer les constantes de $g(t)$.

Contrairement aux techniques précédentes, la simulation par ordinateur considère l'impulsion excitatrice comme une variable de la cinétique [149-151]. Les variations de concentration des trois états sont

fonction des constantes du système et du taux de transfert de l'état fondamental à l'état excité. Ce taux est le produit de la section efficace d'absorption σ_a et de l'intensité de l'impulsion excitatrice $I(t)$.

$$\omega_{13} = \sigma_a I(t) \quad (\text{eq. 4.12})$$

Les variations de concentration des trois états sont données par les trois équations différentielles

$$\dot{X}_1 = -\omega_{13}X_1 + A_{21}X_2 + A_{31}X_3 \quad (\text{eq. 4.13})$$

$$\dot{X}_2 = A_{32}X_3 - A_{21}X_2 \quad (\text{eq. 4.14})$$

$$\dot{X}_3 = \omega_{13}X_1 - (A_{32} + A_{31})X_3 \quad (\text{eq. 4.15})$$

et par la condition de conservation de la matière

$$X_1 + X_2 + X_3 = 1 \quad (\text{eq. 4.16})$$

De l'équation 4.14 et 4.16; X_3 et X_1 sont exprimés en terme de X_2 et de sa première dérivée $\dot{X}_2$

$$X_3 = \frac{1}{A_{32}} (\dot{X}_2 + A_{21}X_2) \quad (\text{eq. 4.17})$$

et

$$X_1 = 1 - \frac{1}{A_{32}} (\dot{X}_2 + A_{21}X_2) \quad (\text{eq. 4.18})$$

Dérivant l'équation (4.18) par rapport au temps

$$\dot{X}_1 = -\dot{X}_2 - \frac{1}{A_{32}} (\ddot{X}_2 + \dot{A}_{21}X_2) \quad (\text{eq. 4.19})$$

et remplaçant (4.17 et (4.18) dans (4.13)

$$\ddot{X}_1 = A_{21}\dot{X}_2 + A_{31} - A_{31}X_2 - (\omega_{13} + A_{31})\left[1 - X_2 - \frac{1}{A_{32}} (\dot{X}_2 + A_{21}X_2)\right] \quad (\text{eq. 4.20})$$

on obtient l'égalité de (4.19 et de (4.20) qui permet d'obtenir l'équation différentielle décrivant la concentration de X_2

$$\ddot{X}_2 + (\omega_{13} + A_{21} + A_{31} + A_{32})\dot{X}_2 + [A_{21}(\omega_{13} + A_{31} + A_{32}) + A_{32}\omega_{13}]X_2 - A_{32}\omega_{13} = 0 \quad (\text{eq. 4.21})$$

D'une façon similaire les concentrations de X_1 et de X_3 sont données par

$$\ddot{X}_1 + [\omega_{13} + A_{21} + A_{31} + A_{32}]\dot{X}_1 + [\omega_{13} + A_{21}(\omega_{13} + A_{32} + A_{31}) + A_{32}\omega_{13}]X_1 - A_{21}(A_{31} + A_{32}) = 0 \quad (\text{eq. 4.22})$$

et

$$\begin{aligned} \ddot{X}_3 + [\omega_{13} + A_{21} + A_{31} + A_{32} - \frac{\omega_{13}}{\omega_{13}}] \dot{X}_3 + [(\omega_{13} + A_{31} + A_{32})A_{21} + A_{32}\omega_{13} \\ - (A_{31} + A_{32}) \frac{\omega_{13}}{\omega_{13}}] X_3 - A_{21}\omega_{13} = 0 \end{aligned} \quad (\text{éq. 4.23})$$

Les équations décrivant les populations des états sont des équations différentielles linéaires de second ordre non-homogènes. Pour une impulsion de forme gaussienne, ω_{13} est une fonction du temps et les coefficients des équations ne sont pas constants. Nous n'avons pas trouvé de solutions analogues à ces équations. Toutefois, pour une impulsion rectangulaire, centrée à l'origine et ayant une largeur T , la valeur de $I(t)$ est constante à l'intérieur de l'intervalle $-T/2 < t < T/2$

$$I_0 = I(t) \quad : \text{pour } -T/2 < t < T/2 \quad (\text{éq. 4.24})$$

A l'intérieur de l'impulsion rectangulaire déplacée de l'origine par $T/2$,

$$t' = t + T/2 \quad (\text{éq. 4.25})$$

l'équation décrivant la population du doublet (4.21) prend la forme

$$\ddot{X}_2(t') + L\dot{X}_2(t') + MX_2(t') + N = 0 \quad (\text{éq. 4.26})$$

L, M et N sont les constantes de (4.21) où ω_1 est constant. La solution de l'équation (4.26) dans le cas d'une impulsion rectangulaire est

$$X_2 = N/D + C_1 e^{-\alpha_1 t} + C_2 e^{-\alpha_2 t} \quad (\text{éq. 4.27})$$

où les racines de l'équation sont

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{1}{2} [L - \sqrt{L^2 - 4D}] \\ \alpha_2 &= \frac{1}{2} [L + \sqrt{L^2 - 4D}] \end{aligned} \quad (\text{éq. 4.28})$$

tandis que les valeurs de C_1 et C_2 sont déterminées à partir des conditions initiales. Il est à noter que pour L plus petit ou égal à 4D, la solution de l'équation sera de forme différente.

4.3 Solution numérique

La solution de l'équation (4.21) dans le cas d'une impulsion de forme gaussienne peut être déterminée par la sommation itérative des solutions d'impulsions rectangulaires de différentes amplitudes [152]. L'amplitude de chacun des petits rectangles (j) est donnée par la distribution normale (Gauss).

$$I^j(t) = \frac{I_0}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}(t_j^2/\sigma^2)} \quad (\text{éq. 4.29})$$

où la puissance de pointe (I_0) de l'impulsion est définie comme l'énergie de l'impulsion divisée par sa durée σ (variance) égale à 1.3 la durée à la mi-hauteur ("FWHM")

$$I_0 = E/\sigma \quad (\text{éq. 4.30})$$

Les constantes C_1 et C_2 doivent être déterminées à partir des conditions initiales pour chaque solution. Au tout début, avant que l'impulsion ne prenne de l'amplitude, la concentration du doublet (X_2) et sa première dérivée ($\dot{X}_2$) sont égales à 0

$$X_2(t_j = -T/2) = C_1^j + C_2^j + N^j/D^j = 0 \quad (\text{éq. 4.31})$$

$$\dot{X}_2(t_j = -T/2) = -C_1^j \alpha_1 - C_2^j \alpha_2 = 0$$

Ces deux équations permettent la détermination des constantes de la première solution

$$C_1^j = \frac{-N^j/D^j}{1 - \alpha_1/\alpha_2} \quad (\text{éq. 4.32})$$

$$C_2^j = \frac{N^j/D^j}{\alpha_2/\alpha_1 - 1}$$

Pour la solution suivante et les subséquentes, la concentration du doublet à la fin de la $j-1$ ième itération est égale à la concentration du doublet au début de la j ième itération

$$X_2^{j-1}(t=T/2) = X_2^j(t=-T/2) \quad (\text{éq. 4.33})$$

$$C_1^{j-1} e^{-\alpha_1^{j-1} T} + C_2^{j-1} e^{-\alpha_2^{j-1} T} + N^{j-1}/D^{j-1} = C_1^j + C_2^j + N^j/D^j$$

Il en sera de même de leurs dérivées

$$\dot{X}_2^{j-1}(t=T/2) = \dot{X}_2^j(t=-T/2) \quad (\text{éq. 4.34})$$

$$\alpha_1^{j-1} C_1^{j-1} e^{-\alpha_1^{j-1} T} - \alpha_2^{j-1} C_2^{j-1} e^{-\alpha_2^{j-1} T} = -\alpha_1^j C_1^j - \alpha_2^j C_2^j$$

Solutionnant pour C_1^j et C_2^j

$$C_1^j = C_1^{j-1} e^{-\alpha_1^{j-1} T} \left[\frac{\alpha_1^{j-1} - \alpha_2^j}{\alpha_1^j - \alpha_2^j} \right] + C_2^{j-1} e^{-\alpha_2^{j-1} T} \left[\frac{\alpha_2^{j-1} - \alpha_2^j}{\alpha_1^j - \alpha_2^j} \right] - \frac{\alpha_2^j}{\alpha_1^j \alpha_2^j} \left[\frac{N^{j-1}}{D^{j-1}} - \frac{N^j}{D^j} \right]$$

$$C_2^j = C_1^{j-1} e^{-\alpha_1^{j-1} T} \left[\frac{\alpha_1^j - \alpha_1^{j-1}}{\alpha_1^j - \alpha_2^j} \right] + C_2^{j-1} \left[\frac{\alpha_1^j - \alpha_2^{j-1}}{\alpha_1^j - \alpha_2^j} \right] e^{-\alpha_2^{j-1} T} + \frac{\alpha_1^j}{\alpha_1^j - \alpha_2^j} \left[\frac{N^{j-1}}{D^{j-1}} - \frac{N^j}{D^j} \right]$$

(éq. 4.35)

La j ième solution devient

$$X_2^j(t) = C_1^j e^{-\alpha_1^j(t+T/2)} + C_2^j e^{-\alpha_2^j(t+T/2)} + N^j/D^j \quad (\text{éq. 4.36})$$

La solution numérique segmente l'impulsion gaussienne en région (impulsion rectangulaire) pour lesquels ω_1 est constant. Toutes les solutions possèdent la même forme (4.36) et sont évaluées à $t^{j-1} T/2$. Ainsi, chaque solution détermine les conditions initiales de la solution suivante ($X(t^j = -T/2)$); les premières conditions initiales étant données par le cas particulier $\omega_{13} = 0$ (équation 4.3).

La solution numérique est approximative: 1) parce qu'elle assume une intensité sur l'impulsion Gaussienne où la formation du doublet est nulle (premier élément de l'itération), 2) parce que les segments rectangulaires ne synthétisent qu'imparfaitement l'impulsion de forme Gaussienne, 3) parce que l'impulsion excitatrice n'est pas nécessairement de forme Gaussienne, 4) parce que la constante de retour intersystème A_{23} est considérée négligeable dans la cinétique. L'examen de la convergence point par point, pour toutes les valeurs de t , démontre que l'erreur introduite dans le choix de t^0 ou dans le nombre d'éléments de l'itération est rapidement surpassé par la précision du μ -ordinateur. Une valeur de t^0 équivalente à 4σ (≈ -32 picosecondes avant l'origine) fut dans la totalité des cas nettement suffisante. Le nombre d'éléments dans l'itération doit être déterminé en fonction de la durée de l'impulsion et de la grandeur des constantes photophysiques du système. Lorsque la durée de l'impulsion excitatrice est courte comparée au taux de croissance de la population du doublet, la solution converge vers la solution d'une impulsion rectangulaire. Par contre, lorsque le taux de croissance est

court comparé à la durée de l'excitation, la croissance du doublet prend la forme de l'intégrale de convolution, i.e., fonction erreur ($\text{erf}(t)$).

L'approximation Gaussienne pour l'impulsion est très proche de la réalité [128,153-156] tandis que l'importance de la valeur de A_{23} sera discutée au prochain chapitre.

4.4 Application de la solution numérique

La solution numérique simule la concentration du doublet sous différentes valeurs de constantes photophysiques, de durée ou d'intensité d'impulsion. La simulation est utilisée pour déterminer les paramètres décrivant le mieux la croissance du doublet telle qu'observée expérimentalement. Cependant, certains réarrangements doivent être apportés à X_2 . En effet, selon l'équation (4.16), la concentration de X_2 est normalisée à la population totale des trois états. Par contre, les plaques photographiques mesurent la variation de la lumière transmise par l'échantillon suite à l'absorption de l'excitation. Ces deux mesures sont reliées par certains paramètres dont

- a) la concentration de l'état fondamental
- b) la section efficace d'absorption de l'état fondamental
- c) la section efficace du doublet transitoire
- d) le facteur γ du film
- e) le volume d'interaction des deux faisceaux dans la cellule
- f) la densité de photon de l'impulsion excitatrice dans la cellule

Plutôt que de tenter de maintenir tous ces paramètres constants, ce qui n'est pas toujours possible, il est préférable, comme il a été mentionné au chapitre 2, de normaliser la concentration du doublet à une valeur de référence; c'est à dire, lorsque la concentration du doublet est quasi stationnaire (> 100 psec). $X_2(t)/X_2(t^{q.s.})$ est alors directement proportionnel à $\Delta D_p(t)/\Delta D_p(t^{q.s.})$, et il n'est pas nécessaire de déterminer les paramètres a à f. Cependant, cette proportionnalité n'est valable que si $\Delta D_p(t)/\Delta D_p(t^{q.s.})$ obéit à la loi de Beer-Lambert. Un facteur γ non constant à l'intérieur d'une série, une section du continuum (pauvre recouvrement), ou une excitation non uniforme ("hot spot") auraient pour effet de dévier la relation entre l'intensité du pompage et la concentration du doublet formé. Une autre cause de non linéarité peut survenir de l'utilisation d'impulsions excitatrices de haute énergie focalisées sur de petites surfaces. Celles-ci peuvent produire une dépopulation de l'état fondamental ("bleaching") qui se traduit dans la cinétique comme une compression apparente de la croissance du doublet. Les impulsions de lumière verte possèdent en moyenne une énergie de 1 milli-Joule (2.7×10^{15} photon) et sont concentrées sur une surface de 1 mm^2 (ca.). Les densités optiques des solutions de complexe de chrome sont de 0.6 pour un parcours optique de 2 mm. Il y a donc en moyenne 2×10^{15} molécules qui sont excitées sur un total de 7.9×10^{16} molécules ($\epsilon = 50$). Ainsi, pour les complexes de chrome, la dépopulation de X_1 par l'excitation à 530 nm ($\sim 2.5\%$) affecte très peu les taux de conversion intersystème. La simulation par ordinateur démontre que la dépopulation de l'état fonda-

mental ne devient un facteur important que lorsque 50% ou plus de la population est transférée aux états excités. La figure 4.8 montre les croissances de doublet pour différentes intensités d'impulsion excitatrice.

La simulation par ordinateur permet de déterminer la durée réelle des impulsions. Par essai-erreur, les valeurs de A_{32} et de σ sont déterminées de façon à réduire la somme des carrés des résidus entre la courbe théorique et les valeurs expérimentales. Dans tous les cas, le meilleur ajustement est obtenu avec $A_{31} = A_{21} = 0$ et pour des largeurs temporelles de σ entre 6 et 12 picosecondes.

Si la durée réelle des impulsions n'est pas un problème, les fluctuations des durées des différentes impulsions servant à la construction de la cinétique, entraînent des fluctuations quelquefois importantes dans les courbes de croissance [157-158]. Ces fluctuations sont d'autant plus sévères que le temps de croissance du doublet est court comparé à la durée des impulsions. L'utilisation de plusieurs impulsions tend, d'un autre côté, à équilibrer statistiquement les fluctuations de durée. De plus, en choisissant l'impulsion au début du train et toujours à peu près au même endroit on minimise ces fluctuations.

4.5 Solution particulière

A l'intérieur des conditions expérimentales, le faible coefficient d'extinction moléculaires ($\epsilon^{530 \text{ nm}} < 100$) permet de considérer l'état fondamental des complexes de chrome comme un bassin infini de population. La cinétique est simplifiée

$$\dot{X}_1 = 0 \quad (\text{eq. 4.37})$$

$$\dot{X}_2 = -A_{21}X_2 + A_{32}X_3 \quad (\text{eq. 4.38})$$

$$\dot{X}_3 = -(A_{31} + A_{32})X_3 + \omega_{13}X_1 \quad (\text{eq. 4.39})$$

$$\omega_{13} = \sigma_a I(t) \quad (\text{eq. 4.40})$$

de sorte que pour une impulsion de forme gaussienne $I(t)$, les équations différentielles décrivant la population des états sont données par

$$X_2 = \sigma_a X_1 e^{-A_{21}t} \int_{-\infty}^t (e^{A_{21}t} A_{32} e^{-(A_{32} + A_{31})t} \int_{-\infty}^t e^{(A_{32} + A_{31})t} I(t) dt) dt \quad (\text{eq. 4.41})$$

et

$$X_3 = \sigma_a X_1 e^{-(A_{32} + A_{31})t} \int_{-\infty}^t e^{(A_{32} + A_{31})t} I(t) dt \quad (\text{éq. 4.42})$$

Ces équations sont intégrables [159] et ont pour solutions

$$X_2 = \frac{\sigma_a X_1}{2} \frac{A_{32}}{A_{21} - (A_{32} + A_{31})} \cdot \frac{\{ e^{(A_{32} + A_{31})^2 \sigma^2 / 2} e^{-(A_{32} + A_{31})t} [\text{erf}(t - (A_{32} + A_{31})\sigma^2) + 1] \}}{\sigma\sqrt{2}} - e^{A_{21}\sigma^2/2} e^{-A_{21}t} \frac{[\text{erf}(t - A_{21}\sigma^2) + 1]}{\sigma\sqrt{2}} \quad (\text{éq. 4.43})$$

et

$$X_3 = \frac{\sigma_a X_1}{2} e^{(A_{32} + A_{31})^2 \sigma^2 / 2} e^{-(A_{32} + A_{31})t} \frac{\text{erf}(t - (A_{32} + A_{31})\sigma^2) + 1}{\sigma\sqrt{2}} \quad (\text{éq. 4.44})$$

La solution pour X_2 est équivalente à la solution numérique dans le cas où la dépopulation de l'état fondamental est inférieure à 50%. Pour des dépopulations plus importantes, il faut employer la solution numérique. Voir figure 4.8.

Figure 4.8: Courbes simulées de la croissance du doublet
pour $A_{32} = 0.1 \text{ psec}^{-1}$, $A_{21} = A_{31} = 0$, $\sigma = 6.0 \text{ psec}$.
a) 99.7% de dépopulation de X_1 ,
b) 47% de dépopulation de X_1 ,
c) 6% de dépopulation de X_1 ,
d) solution particulière (courbe superposée
sur c).

L'évaluation par ordinateur des fonctions erreur (erf) a été effectuée à l'aide de l'approximation suivante [160].

$$\text{erf}(x) = 1 - \frac{1}{[1 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + a_4x^4]^4} \quad (\text{éq. 4.45})$$

pour $x \geq 0$ avec $a_1=0.278393$, $a_2=0.230389$, $a_3=0.000972$ et $a_4=0.078108$.

Cette approximation est exacte à ± 0.0005 .

Il est intéressant de noter que lorsque l'impulsion excitatrice est infiniment courte, l'équation (4.43) décrivant la croissance du doublet se résume à

$$X_2 = X_3^0 \frac{A_{32}}{A_{32} - A_{31}} (1 - e^{-(A_{32} + A_{31})t}) \quad (\text{éq. 4.46})$$

où X_3^0 est la population du quadruplet excité initialement formée et $(A_{32} + A_{31})^{-1}$ le temps de vie du quadruplet. La compétition de A_{31} réduit le temps de croissance et l'efficacité de la population du doublet. Le prochain chapitre examinera les temps de vie du quadruplet tels que déterminés par la croissance de l'absorption transitoire du doublet.

5. RESULTATS ET INTERPRETATION

5.1: Résultats

Dans ce chapitre, nous présentons les courbes de croissance (figure 5.2, 5.3 et 5.4) et les spectres de l'absorption transitoire (figure 5.5) des complexes de chrome dans différents solvants. Les figures représentées ont été choisies de façon à donner une idée générale du rapport signal sur bruit, de la largeur des bandes d'absorption et de leurs déplacements avec les solvants. Les tables 5.1, 5.2 et 5.3 résument les temps de croissance, la position des maxima et l'intensité des bandes pour les complexes dans les solvants étudiés. Il est à remarquer que les temps de croissance donnés sont corrigés pour la durée de l'impulsion par la méthode de simulation de la cinétique (voir section 4.4).

Pour l'interprétation des résultats, nous avons adopté la représentation conventionnelle des constantes photophysiques; k_2 et k_3 taux radiatif et non radiatif de relaxation du quadruplet, k_5 et k_6 taux radiatif et non radiatif de relaxation du doublet, k_4 et k_{-4}^1 taux de croisement et de retour intersystème et k_R^D et k_R^T taux de réaction du doublet et du quadruplet excité. Nous avons ajouté le suffixe R pour indiquer que la transition s'effectuait avant la relaxation vibrationnelle de l'état, et le suffixe rel lorsqu'il s'agit d'une relaxation vibrationnelle à l'intérieur du même état. La figure 5.1 montre les constantes photophysiques du système. Des résultats de luminescence à basse température sont aussi présentés à la section 5.4.

1- Aucune distinction n'est apportée entre k_{-4} et k_{bisc} [89]

Figure 5.1: Diagramme de Jablonski des états énergétiques et des constantes photophysiques utilisées.

Figure 5.2: Courbes de croissance normalisées de la population
du doublet pour le complexe $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]\text{K}$:

- a) dans le D_2O ;
- b) dans l'acétone;
- c) dans le DMF.

Figure 5.3: Courbes de croissance normalisées de la population
du doublet pour le complexe $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]\text{ClO}_4$:
a) dans le H_2O ;
b) dans l'acétonitrile.

Figure 5.4: Courbes de croissance normalisées de la population du doublet pour le complexe $\text{Cr}(\text{NCS})_6\text{K}_3$:

- a) dans le H_2O ;
- b) dans le DMF;
- c) dans l'acétonitrile;
- d) dans un mélange H_2O /glycérol (65% p/p)

Figure 5.5: Spectres d'absorption transitoire du doublet pour les complexes:

- a) $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]\text{K}$ dans le H_2O ;
- b) dans l'acétone;
- c) dans l'acétonitrile;
- d) $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]\text{ClO}_4$ dans l'acétonitrile;
- e) $\text{Cr}(\text{NCS})_6\text{K}_3$ dans l'acétonitrile.

Complexes	Solvants	λ_{max} , nm	
$\text{t-Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4^-$	CH_3CN	533	(525) [85]
	DMF	531	
	CH_3COCH_3	530	
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	530	
	D_2O	510	
	H_2O	510	
	$\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ ($x_{\text{H}_2\text{O}} = .84$)		(521) [64]
$\text{t-Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2^+$	CH_3CN	456, 558	
	H_2O	530	
	CH_3CN	516	
$\text{Cr}(\text{NCS})_6^{3-}$	DMF	520	
	H_2O	520	
	Glycérol/ H_2O (65% p/p)	516	
	Alcool (100 K)		(538) [82]
	EPA (77 K)		(542) [83]

Table 5.1: Position de la bande d'absorption transitoire des trois complexes dans différents solvants. Les parenthèses indiquent une valeur déterminée dans une étude indépendante.

Complexes	Solvants	τ , ps	
$t\text{-Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4^-$	CH_3CN	18	
	DMF	29	
	CH_3COCH_3	27	
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	8	
	D_2O	6	(11) [66]
	H_2O	6	(22) [66]
$t\text{-Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2^+$	CH_3CN	15	
	H_2O	9	(16) [66]
$\text{Cr}(\text{NCS})_6^{3-}$	CH_3CN	5	
	DMF	10	
	H_2O	11	(16) [66]
	Glycérol (65% p/p)	6	

Table 5.2: Temps de croissance de l'absorption transitoire des t -is complexes dans différents solvants. Les parenthèses indiquent une valeur déterminée dans une étude indépendante.

Complexes	Solvants	Intensité
$t\text{-Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4^-$	CH_3CN	0.32 (5)
	DMF	0.45 (5)
	CH_3COCH_3	0.46 (4)
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	0.40 (4)
	D_2O	0.32 (5)
	H_2O	0.32 (4)
$t\text{-Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2^+$	CH_3CN	0.72 (6)
	H_2O	0.28 (5)
$\text{Cr}(\text{NCS})_6^{3-}$	CH_3CN	0.60 (6)
	DMF	0.64 (5)
	H_2O	0.55 (5)

Table 5.3: Valeur moyenne en différence de densité de plaque maximum pour l'absorption transitoire. Le nombre entre parenthèse indique le nombre de points servant à la moyenne.

5.2 Interprétation selon les modèles actuels

Les résultats présentés à la table 5.2 montrent un taux ultra rapide de la croissance de la population du doublet. Cela implique que si l'équation 4.46 décrivant la population du doublet est valide, le temps de vie du quadruplet serait limité à quelques dizaines de picosecondes. Cette valeur est surprenante. Premièrement, parce que l'énergie d'activation de la réaction de photosubstitution ($>10\text{kcal/mole}$) [161] nécessite un temps de vie au quadruplet plus grand que 10^{-9} seconde ou une entropie très grande pour que le facteur de fréquence puisse prendre un ordre de grandeur acceptable [15,161]. Surprenante aussi, lorsqu'on la compare au temps de vie de fluorescence à basse température de 10^{-5} seconde pour les complexes de faible champ; Cr(urea)_6^{3+} , $\text{Cr(D}_2\text{O)}_6^{3+}$, $\text{Cr}^{3+}(\text{MgO})$ [7,36-38]. Cette valeur est considérée comme le temps naturel (indépendant de la température) de vie du quadruplet ($k_3^0 \approx k_2$). Lorsqu'extrapolé à la température de la pièce, le temps de vie du quadruplet est évalué à 20 $\mu\text{seconde}$ et correspond à un ordre de grandeur en accord avec l'approximation de Lewis-Kasha basé sur le spectre d'absorption [161]. Alors, comment interpréter une si grande différence de temps de vie du quadruplet entre les complexes de champ faible et de champ intermédiaire. Faire porter la diminution du temps de vie sur une réactivité accrue du quadruplet est fort peu probable, car advenant une compétition de k_R^T pour la désactivation du quadruplet, la réactivité du complexe pour le solvant devrait se refléter sur la croissance du doublet. De plus, les rendements quantiques sont rarement supérieurs à 0.3 [48] et

par conséquent ne peuvent expliquer qu'une légère diminution du temps de vie du quadruplet. Il faut donc que les facteurs responsables de la différence de temps de vie soient les taux de conversion intersystème (k_4 et k_{-4}) et la valeur relative de relaxation thermique (k_3). Selon les complexes, deux situations peuvent être envisagées: 1) la différence d'énergie entre les deux états (4T_2 et 2E) est petite ($dQ/B < 2.3$) et le retour intersystème est important. 2) La différence d'énergie est grande ($dQ/B > 2.3$) et le retour intersystème est négligeable ($\Delta E > KT$).

Pour les complexes du premier type, il faut que les taux de conversion intersystème k_4 et k_{-4} soient similaires, sinon le temps de vie du quadruplet sera déterminé uniquement par la valeur de k_4 . Ce qui n'est pas le cas; le temps de vie de fluorescence est dans la μ seconde [7,38] tandis que la conversion intersystème est très rapide ($< 10^{-9}$ sec) [162]. Si on assume $k_4 \approx k_{-4}$, la croissance du doublet et la disparition du quadruplet sont données par [162]

$$[^2E] = \frac{1}{2}[^4T_2]^0 e^{-\frac{1}{2}(k'_E + k'_T)t} (1 - e^{-2k_4 t}) \quad (\text{éq. 5.1})$$

$$[^4T_2] = \frac{1}{2}[^4T_2]^0 e^{-\frac{1}{2}(k'_E - k'_T)t} (e^{-2k_4 t} + 1) \quad (\text{éq. 5.2})$$

où $k'_E = k_5 + k_6 + k_R^E$ et $k'_T = k_2 + k_3 + k_R^T$. Pour fin de simplification l'approximation suivante fut utilisée

$$(\frac{1}{2}k_4)^2 - (\frac{1}{2}k'_E - \frac{1}{2}k'_T)^2 \approx (\frac{1}{2}k_4)^2 \quad (\text{éq. 5.3})$$

On remarque que pour le domaine de la picoseconde, le taux de croissance du doublet est deux fois plus lent que pour $k_4 \approx k_{-4}$ que le taux de décroissance du quadruplet. C'est le principe des vases communicants.

Cette situation se maintient en autant que les taux k_4 et k_{-4} sont supérieurs à k_T' (K_E' est connue pour être petite) et qu'il n'y a pas de conversion intersystème d'un état vibrationnel excité du quadruplet ("prompt intersystem crossing"). Dans le cas où k_T' est non négligeable par rapport à k_4 et k_{-4} , la simulation par ordinateur de la cinétique exacte ¹ indique que l'effet de la compétition de k_T' est de produire une décroissance de la population du doublet après que son maximum soit atteint (voir figure 5.6). Aucun phénomène de la sorte ne fut observé pour nos complexes.

D'un autre côté, s'il existe deux modes de conversion intersystème entre le quadruplet et le doublet, l'un rapide provenant d'un état vibrationnel du quadruplet k_4^R et l'autre plus lent provenant de l'état thermique k_4 , alors pour les complexes fluorescents, le temps de croissance de la fluorescence devrait être décalé par rapport à la croissance de la phosphorescence. Il serait intéressant d'étudier cette possibilité dans le domaine de la picoseconde. Forster et Castelli [162] ont examiné le taux de croissance de la phosphorescence des complexes de Cr(urea)_6^{3+} , mais leur instrumentation était limitée à la nanoseconde. Ils observèrent, cependant pour le doublet d'émission à basse température (5 K) du $\text{Cr(urea)}_6(\text{NO}_3)_3$, un taux de croissance de 40 μs pour la raie à $14,196 \text{ cm}^{-1}$ tandis

1- La simulation de la cinétique exacte est la solution du système cinétique représenté à la figure 4.7 avec $A_{23} \neq 0$ [163].

Figure 5.6: Courbes simulées de la croissance de la population du doublet pour une constante de retour intersystème non négligeable: avec $A_{21} = 0$ et $A_{32} = 1^{-1}$; Δ) $A_{31} = A_{23} = 0$; $\square$) $A_{31} = 0.1 A_{23}$; $\diamond$) $A_{31} = 0.5 A_{23}$. Le trait plein représente l'impulsion excitatrice de durée τ^{-1} la mi-hauteur.

que la raie à 14,217 cm^{-1} demeure avec une croissance ultra rapide (< 1 nano-seconde). Cela suggère que la réduction de k_4 avec la température permet de séparer les deux composantes de conversion intersystème. Cette hypothèse est supportée par une augmentation de l'intensité de la fluorescence par un facteur de 10 à 100 avec l'accroissement de la température. Des expériences préliminaires ont démontré qu'un système de détection plus sensible que celui utilisé sera nécessaire à la détermination des composantes.

La deuxième situation, lorsque $dQ/B > 2.3$ et que le retour intersystème est négligeable représente davantage les complexes étudiés. La différence d'énergie entre le doublet et le quadruplet a été estimée à 5,900 cm^{-1} pour le $\text{Cr}(\text{NCS})_6^{3-}$, 6,400 cm^{-1} pour le $\text{t-Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4^-$ et à 6,800 cm^{-1} pour le $\text{t-Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2^+$ [9,164]. Dans ce cas, si la conversion intersystème k_4 est beaucoup plus rapide que les autres processus de désactivation du quadruplet k'_T , l'efficacité de la conversion intersystème serait unitaire

$$^2E_\phi = \frac{k_4}{k'_T + k_4} \sim 1 \quad (\text{éq. 5.4})$$

et l'effet du solvant sur la croissance du doublet n'agirait uniquement que sur le taux de conversion intersystème. Ce qui n'est pas le cas, les efficacités de conversion intersystème de plusieurs complexes sont inférieures à l'unité [17-18,20-21]. Il faut donc pour ces complexes, une compétition entre k'_T et k_4 . L'effet de solvant peut alors agir indépendamment sur k'_T .

Figure 5.7: Courbes simulées de la croissance du doublet pour une compétition entre la relaxation thermique et le croisement intersystème: $A_{21} = A_{23} = 0$ et $A_{32} = \tau^{-1}$.
 Δ) $A_{31} = A_{32} = 0$; $\square$) $A_{31} = 0.1 A_{32}$; $\diamond$) $A_{31} = 0.5 A_{32}$
 Le trait plein représente l'impulsion excitatrice de durée τ^{-1} à la mi-hauteur.

ou sur k_4 . La simulation par ordinateur de la cinétique du doublet démontre que lorsque k_T concurrence k_4 , la croissance de la population du doublet est plus rapide (voir figure 5.7). Par contre, cette hypothèse est en contradiction, comme nous l'avons mentionné précédemment, avec le temps de vie du quadruplet basé sur: 1) l'équation de Lewis-Kasha, 2) l'énergie d'activation de la réaction provenant du quadruplet $(Cr(CN)_6)^{3-}$ dans le DMF [63], 3) la comparaison avec les complexes de faibles champs. De plus, une augmentation de la conversion thermique k_3 (principale composante de k_T) avec l'augmentation du dQ/B est contraire à ce que prévoit la loi de séparation d'énergie ("Energy Gap Law") [16]; i.e., la séparation entre les états réduit l'interaction vibrationnelle. Pour ces raisons, nous voyons le bien fondé de privilégier comme modèle d'analyse, une possibilité qui a déjà été avancée dans le passé, mais qui à notre connaissance, n'a jamais été examinée dans un contexte de taux de conversion intersystème. C'est l'hypothèse que l'état de Franck-Condon soit stabilisé pour une période suffisamment longue pour permettre la partition entre la conversion intersystème rapide k_4^R , la relaxation à l'état fondamental k_3^R et la relaxation thermique k_T^{rel} . Les valeurs de k_4^R , k_3^R et k_T^{rel} sont plus grandes/de plusieurs ordres de grandeurs que k_4 et k_T ; de sorte que le temps de vie du quadruplet est donné par $(k_T + k_4)^{-1}$, tandis que l'efficacité de la conversion intersystème est donnée en première analyse par

$$^2E_\phi = \frac{k_4^R}{k_4^R + k_3^R + k_T^{rel}} \quad (\text{eq. 5.5})$$

Le modèle permet d'expliquer, entre autre, la relative indépendance de la longueur d'onde d'excitation sur le rendement quantique de la photoréaction.

Dans la prochaine section, un mécanisme de population du doublet par un état vibrationnel stable (état de Franck-Condon) sera discuté. La conversion intersystème sera interprétée comme un processus non adiabatique où la transition non radiative s'effectue entre états électroniques fortement couplés aux états vibrationnels. Nos résultats seront interprétés dans cette optique.

5.3 Interprétation selon un modèle vibrationnel

Pour les complexes de Cr(III) de symétrie octaédrique, le problème réside dans la pureté des états électroniques. Les fonctions d'onde électroniques et vibrationnelles sont fortement couplées lors d'une transition. Cette situation n'est pas fortuite. Elle résulte d'une part de ce que les orbitales t_{2g} et e_g sont formées par le champs Coulombien des ligands de façon à offrir le minimum de répulsion et le maximum d'échange entre les fonctions électroniques des ligands et du métal central. Ainsi lors de la transition, la variation d'énergie potentielle n'est pas seulement fonction de l'interaction Coulombienne des électrons dans les deux états purs mais aussi de la variation de la même interaction avec la vibration des noyaux. La factorisation des fonctions vibrationnelles pour former le facteur de Franck-Condon ne représente plus la véritable situation. L'interaction entre les états dépend du type de vibration accessible aux deux états, de leurs fréquences et de leurs amplitudes. Ce sont les modes

accepteurs et promoteurs de vibration qui déterminent l'intensité de la transition. Si l'énergie potentielle est fonction du déplacement des noyaux, la réciproque pour l'énergie cinétique est aussi vraie. Lorsqu'il y a transition entre les orbitales t_{2g} et e_g , le changement de quantité de mouvement de l'électron doit être absorbé par un changement de quantité de mouvement des noyaux. La variation d'énergie potentielle doit être compensée par une vibration accrue des noyaux. Ceci est différent des molécules organiques rigides ne faisant intervenir que des transitions entre orbitales "p" ayant toutes la même quantité de mouvement. Pour ces molécules, le déplacement Stokes est peu important et le facteur de Franck-Condon n'est pas perturbé par la transition électronique, i.e. la transition électronique ne change pas l'énergie cinétique de la molécule.

Englman dans un excellent ouvrage, [165] définit l'Hamiltonien total d'un système où il y a couplage entre les fonctions vibrationnelles et électroniques comme

$$H_T = T_{el} + T_N + V(r, Q_a, Q_p) + V(Q_a, Q_p) \quad (\text{éq. 5.6})$$

T_{el} et T_N sont l'énergie cinétique de l'électron et de l'ion, tandis que les deux derniers termes représentent le potentiel électro-vibrationnel et vibrationnel. Q_a et Q_p représentent les modes accepteurs et promoteurs de la transition. Selon qu'on apporte la correction au facteur de Franck-Condon dans l'approximation adiabatique ou dans l'approximation de Born-

Oppenheimer, l'opérateur non-adiabatique $\Delta H(r, q)$ prend différentes valeurs

$$H_T = H_0 + \Delta H(r, q) \quad (\text{éq. 5.7})$$

Il semble toutefois que l'approche du couplage électron-vibron [165-166] puisse fournir les meilleures possibilités de calcul du taux d'occupation des différents états. Selon ce modèle, les états sont décrits comme une combinaison linéaire des états purs; $|e\rangle \equiv {}^4T_{2g}$ et $|e'\rangle \equiv {}^2E_g$, appelée vibron. Le $n^{\text{ième}}$ vibron est donné par la somme des quanta de vibration m permettant le couplage.

$$|n\rangle = \sum_m [\alpha_{nm} \chi_m(q_p) |e\rangle + \beta_{nm} \chi_m(q_a) |e'\rangle] \quad (\text{éq. 5.8})$$

Les coefficients de mixage α_{nm} et β_{nm} sont calculés numériquement par diagonalisation de la matrice de l'Hamiltonien

$$\begin{pmatrix} H^- & W \\ W & H^+ \end{pmatrix}$$

$$H^\pm = \hbar\omega \left[\frac{1}{2} p^2 + \frac{1}{2} (q^\pm - \frac{1}{2}S)^2 \right] \pm \frac{1}{2}\Delta E \quad (\text{éq. 5.9})$$

où p et q sont la quantité de mouvement et la position du vibron en terme de $(M\omega/\hbar)^{-\frac{1}{2}}$, w sont les éléments de couplage hors-diagonale (difficile à évaluer) et S le facteur de Huang-Rhys qui correspond au déplacement

normalisé (déplacement Stokes) entre les surfaces de potentiel. Les modes vibrationnels responsables de la distorsion du quadruplet sont ceux qui transforment selon une représentation irréductible contenue dans le produit direct (${}^4T_{2g} \times {}^4T_{2g}$). Pour les complexes de symétrie octaédrique les vibrations a_{1g} , e_g et t_{2g} sont les modes accessibles qui peuvent produire une distorsion du quadruplet et un couplage entre les états (voir figure 5.8 [22]). Les modes a_{1g} et e_g ("Symmetric Stretch" et "Twist") sont les seuls à pouvoir diagonaliser la matrice $\langle T | (\delta V / \delta Q_i)_0 | T \rangle$. Par contre, les deux modes e_g sont dans des directions différentes, et par conséquent réduisent le recouvrement entre les états (effet Ham). Ils seraient de moindre importance que le mode a_{1g} [11]. Lorsqu'un seul mode est responsable du couplage, le facteur de Huang-Rhys est directement proportionnel au déplacement Stokes

$$S = \frac{\omega (\Delta Q)^2}{2 \hbar} \quad (\text{éq. 5.10})$$

où ω est la fréquence du mode responsable du déplacement et ΔQ , le déplacement Stokes. De sorte que pour les molécules nécessitant une large distorsion pour la relaxation du quadruplet, le couplage entre les états est important. La difficulté rencontrée avec le modèle des vibrons est de déterminer la valeur des coefficients de mixage et l'importance des éléments hors-diagonale. Les taux de transition intersystème peuvent être déterminés en autant que les vibrons sont bien caractérisés. Par contre, si on veut obtenir une meilleure compréhension des transitions entre les états électro-vibrationnels et prédire leur comportement, il

Figure 5.8: Modes vibrationels des molécules de symétrie octaédrique.

POOR COPY
COPIE DE QUALITEE INFERIEURE

$2a_g$
Twist

$2c_g$
Wag

11_{lu}
Asymmetric stretch

$3t_{lu}$
Buckle

21_{2g}
Symmetric stretch

$0a_{1g}$
Breathing

faut avoir recours à une description plus détaillée du couplage entre les fonctions d'ondes électroniques et vibrationnelles. A cet effet, Hollebhone [167] a développé un modèle où la théorie du champ des ligands ("ligands Field Theory") est extensionnée à un groupe représentatif de plus haute symétrie (SU(9)). Les états électro-vibrationnels et l'opérateur non-adiabatique sont représentés dans ce nouveau groupe et le théorème de Wigner-Eckart transforme la représentation dans un sous-groupe permettant le découplage des "sets" des fonctions électroniques et vibrationnelles. L'orthonormalité entre les "sets" permet de dégager certaines règles de transition entre les états. Elle prévoient que la conversion intersystème sera accrue pour les modes vibrationnels antisymétriques t_{1u} et t_{2u} . En effet, pour qu'il y ait transition dipole électrique entre les états de même parité, il faut un couplage avec un mode vibrationnel de parité impaire (ungerade). Pour les complexes de symétrie octaédrique, il y a trois modes vibrationnels ungerade ($2 t_{1u}$ et $1 t_{1u}$) qui peuvent permettre aux transitions non radiatives d'être efficaces. Ils sont responsables de la transition d'absorption ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ [11] et des transitions d'émission ${}^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{2g}$ [28-29] et ${}^4A_{2g} \leftarrow {}^2E_g$ [30-32]. Nous croyons qu'elles gouvernent aussi, les transitions non radiatives ${}^2E_g \leftarrow {}^4T_{2g}$ et ${}^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{2g}$. En résumé, on peut dire que les facteurs qui influencent le taux de conversion intersystème sont: 1) l'interaction spin-orbite, 2) le nombre de modes accepteur et promoteur dans les deux états, 3) le degré de stéricité de la molécule, 4) la position de croisement des deux courbes de potentiel. Ce dernier facteur est

fonction de la différence d'énergie entre les deux états E_a et E_b du déplacement Stokes ΔQ . Le diagramme bidimensionnel des fonctions de potentiel des complexes de symétrie O_h est représenté à la figure 5.9.

Ainsi, pour le complexe $Cr(NCS)_6^{3-}$ excité au niveau de l'état Franck-Condon, la molécule possède plusieurs quanta de vibration antisymétrique et les états excités ne peuvent être définis comme purs états électroniques et purs états vibrationnels. Le couplage des fonctions d'ondes électroniques et vibrationnelles lève momentanément le caractère centrosymétrique de la molécule et une situation de non-croisement se forme à la rencontre des deux courbes de potentiel (voir figure 5.9). La formation d'un minimum à r_c offre un q_{min} et une vitesse (v) importante aux noyaux qui favorisent la partition entre le doublet et le quadruplet. Dans une vision adiabatique des transitions non-radiatives, cela veut dire que la transition intersystème ($^2E_g + ^4T_{2g}$) s'effectue d'un état vibrationnellement excité du quadruplet.

La possibilité d'un double mécanisme de population du doublet, l'un provenant d'un état vibrationnel excité du quadruplet et l'autre de son état thermique, peut être écartée. Un tel processus donnerait une double exponentielle pour la croissance du doublet et un déplacement du maximum d'absorption transitoire. Aucun de ces phénomènes ne fut observé. De plus, la relaxation du quadruplet du $Cr(NCS)_6^{3-}$ dans un solvant visqueux comme le mélange glycérol/ H_2O (65% P/P) n'introduit aucun retard à la croissance du doublet quelle que soit la région spectrale utilisée

Figure 5.9: Diagramme bidimensionnel des surfaces de potentiel des complexes de symétrie octaédrique. Figure insérée: région de croisement du doublet et du quadruplet.

du solvant pour le complexe complètement symétrique, sauf si l'invariance de la conversion intersystème vis-à-vis le solvant ne soit pas due à la symétrie du complexe, mais soit causée par l'absence d'hydrogène sur les ligands. D'autres études devront être effectuées sur des complexes de symétrie O_h , mais ayant des hydrogènes à offrir (Vg: $Cr(NH_3)_6^{3+}$, $Cr(H_2O)_6^{3+}$, etc.). Par contre, on s'attendrait à ce que la relaxation thermique de l'état $^4T_{2g}$ soit fonction de la viscosité du milieu et cela ne semble pas être le facteur déterminant. Le deuxième scénario fait porter l'effet du solvant sur une augmentation de k_3^R qui accroît le taux de croissance de la population du doublet. Le déplacement des courbes de potentiel des états excités avec la formation de ponts hydrogène [96-97] augmente le recouvrement vibrationnel entre le quasi continuum des états vibrationnels de l'état $^4A_{2g}$ et les états vibrationnels "thermiques" du quadruplet excité. Comme la transition k_3^R est parité interdite; elle nécessite un mode vibrationnel non symétrique pour le transfert. Pour le complexe de Reinecke, la formation de ponts hydrogène entre les amines et le solvant augmente le degré de distorsion subit par la molécule lors de ses vibrations. L'augmentation de la masse sur l'axe vibrationnel $H_3N-Cr-NH_3$ entraîne une plus grande amplitude aux vibrations équatoriales; la molécule accroît sa perte de centre d'inversion, et la conversion non radiative k_3^R est plus rapide. La solvation ne produit aucun déplacement des surfaces dans le cas du complexe $Cr(NCS)_6^{3-}$; tous les ligands étant équivalents. Par contre, les ligands éthylènediamine du $Cr(en)_2(NCS)_2^+$ sont sujets à la formation de ponts hydrogène et on observe un effet de solvant. En résumé, on peut dire que la solvation des complexes

nécessitant une distorsion importante serait inhiber par la rigidité de la molécule.

A l'opposé des complexes octaédriques où le solvant agit également sur tous les ligands, dans le cas des complexes de symétrie D_{4h} , l'interaction de la molécule avec l'environnement est fonction de la nature des ligands et du type de solvant. En effet, pour le $Cr(NCS)_6^{3-}$ le taux de population du doublet n'est pas affecté par le solvant. Par contre, pour les complexes $t-Cr(NH_3)_2(NCS)_4^-$ et $t-Cr(en)_2(NCS)_2^+$, on observe une augmentation du taux de population du doublet avec l'aptitude du solvant à former des ponts hydrogène par donation d'un H. Les solvants hydroxiliques déplacent également le maximum d'absorption transitoire vers le bleu pour les complexes de symétrie D_{4h} mais n'ont aucun effet sur le complexe complètement symétrique. Cet effet du solvant se fait aussi sentir sur l'absorption fondamentale où on observe un déplacement vers le bleu du maximum pour les complexes $t-Cr(NH_3)_2(NCS)_4^-$ [86;168] et $t-Cr(en)_2(NCS)_2^+$ (voir table 5.4) [169]. Une hypothèse mentionnée par Adamson [168] veut qu'il existe un équilibre entre les deux formes canoniques des ligands thiocyanates $N^- \equiv C - S$ et $N \equiv C - S^-$ et que l'une ou l'autre de ces formes soit privilégiée pour un type d'environnement. Comme les ions thiocyanates forment des liens de type π avec le Cr, la polarité du solvant déplace la charge des thiocyanates vers le métal central et augmente l'énergie de stabilisation du complexe. Il est proposé que cette augmentation d'énergie soit compensée par l'inversion de spin des orbitales d où une conversion intersystème plus rapide pour les solvants polaires.

Complexes	Solvants	λ maximum	$\epsilon, (M^{-1}cm)$
$t-Cr(en)_2(NCS)_2^+$	CH_3NO_2	492	93.2
	$(CH_3)_2CO$	492	92.6
	CH_3OH	492	92.6
	$(CH_3CO)_2O$	490	88.1
	CH_3CN	489	92.6
	DMF	488	82.3
	DMSO	487	83.0
	H_2O	486	85.6

Table 5.4: Valeurs de ϵ et de λ_{max} pour l'absorption du $^4T_{2g}$ du $t-Cr(en)_2(NCS)_2^+$, dans différents solvants. Les concentrations sont de l'ordre de $2.3 \times 10^{-3} M$ à $5.3 \times 10^{-3} M$.

Dans le but d'expliquer l'effet de solvant sur la croissance de la population du doublet du complexe de Reinecke, Orlandi et Siebrand [170] proposent un modèle où le taux de conversion intersystème est fonction de la distribution de Boltzmann des populations des états ${}^4B_{2g}$ et 4E_g .

$$k_{isc} = 2\pi h |\langle {}^4E_g | H_{so} | {}^4B_{2g} \rangle|^2 \exp(-\epsilon/KT) \rho_E \quad (\text{éq. 5.11})$$

où ρ_E est la densité des états. Comme l'état de plus haute énergie ${}^4B_{2g}$ est le seul responsable de la conversion intersystème, k_{isc} décroît exponentiellement avec la différence énergétique entre les deux états ($\epsilon = {}^4B_{2g} - {}^4E_g$). L'effet des solvants polaires serait de solvater les groupements thiocyanates et ainsi augmenter la séparation énergétique. Dans le cas du complexe $\text{Cr}(\text{NCS})_6^{3-}$, le modèle ne prédit, tel qu'observé, aucune influence du solvant sur k_{isc} . Par contre, pour le complexe $\text{t-Cr(en)}_2(\text{NCS})_2^+$ la position des états est inversé et l'état ${}^4B_{2g}$ se retrouve de plus basse énergie. Le modèle Orlandi-Siebrand ne prédit aucune influence du solvant sur le taux de conversion intersystème; mais pourtant, on observe un effet de solvant pour ce complexe.

Dans un modèle où la conversion intersystème précède la relaxation thermique du quadruplet, la dépendance du solvant sur la croissance du doublet peut s'interpréter selon trois scénarios: 1) les solvants hydroxiliques favorisent la relaxation thermique du quadruplet, 2) les solvants hydroxiliques favorisent la transition non radiative de relaxation thermique k_3^R , 3) les solvants hydroxiliques favorisent la transition non radiative de conversion intersystème k_4^R .

Dans le premier cas, il est plausible que la réorientation de la première sphère de solvatation avec la relaxation thermique soit facilitée pour les solvants formant des ponts hydrogène avec les ligands du complexe. Cela correspond assez bien avec l'hypothèse d'un état thermique ("thexi states") proposé par Adamson [171]. Ainsi, si le solvant agit sur k_T^{rel} uniquement, l'efficacité de la conversion intersystème devrait diminuer pour les solvants hydroxiliques. Par contre, l'effet contraire devrait s'observer si le solvant agit sur k_4^R uniquement. Endicott et coll. [64] observèrent une réduction de l'absorption transitoire avec la fraction molaire de H_2O dans un mélange eau-acétone. Forster [20] pour le même complexe, constate une invariance du rapport A/τ pour différentes proportions d'un mélange eau-acétone. Le ratio A/τ , S étant la surface sous l'émission et τ le temps d'émission, est supposé refléter le taux de conversion intersystème $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{T}_2$. Nos résultats à ce chapitre sont difficilement interprétables. La variation d'intensité des impulsions et la différence de densité de photon à l'excitation peut entraîner des variations dans la concentration de doublet formée. Cependant, on observe une augmentation de doublet produit chez R^- dans le DMF et l'acétone comparativement à H_2O et D_2O . L'augmentation est beaucoup plus grande dans le cas du complexe $\text{t-Cr(en)}_2(\text{NCS})_2^+$ (environ 2.5 fois supérieur dans l'acétonitrile que dans l'eau). Dans le cas du complexe $\text{Cr}(\text{NCS})_6^{3-}$, on observe une efficacité de conversion intersystème indépendante du solvant. L'hypothèse d'un effet de solvant sur la relaxation thermique à un état "thexi" ne semble pas en mesure d'expliquer l'indépendance

du solvant pour le complexe complètement symétrique, sauf si l'invariance de la conversion intersystème vis-à-vis le solvant ne soit pas due à la symétrie du complexe, mais soit causée par l'absence d'hydrogène sur les ligands. D'autres études devront être effectuées sur des complexes de symétrie O_h , mais ayant des hydrogènes à offrir (Vg: $Cr(NH_3)_6^{3+}$, $Cr(H_2O)_6^{3+}$, etc.). Par contre, on s'attendrait à ce que la relaxation thermique de l'état $^4T_{2g}$ soit fonction de la viscosité du milieu et cela ne semble pas être le facteur déterminant. Le deuxième scénario fait porter l'effet du solvant sur une augmentation de k_3^R qui accroît le taux de croissance de la population du doublet. Le déplacement des courbes de potentiel des états excités avec la formation de ponts hydrogène [96-97] augmente le recouvrement vibrationnel entre le quasi continuum des états vibrationnels de l'état $^4A_{2g}$ et les états vibrationnels "thermiques" du quadruplet excité. Comme la transition k_3^R est parité interdite; elle nécessite un mode vibrationnel non symétrique pour le transfert. Pour le complexe de Reinecke, la formation de ponts hydrogène entre les amines et le solvant augmente le degré de distorsion subit par la molécule lors de ses vibrations. L'augmentation de la masse sur l'axe vibrationnel $H_3N-Cr-NH_3$ entraîne une plus grande amplitude aux vibrations équatoriales; la molécule accroît sa perte de centre d'inversion, et la conversion non radiative k_3^R est plus rapide. La solvation ne produit aucun déplacement des surfaces dans le cas du complexe $Cr(NCS)_6^{3-}$; tous les ligands étant équivalents. Par contre, les ligands éthylènediamine du $Cr(en)_2(NCS)_2^+$ sont sujets à la formation de ponts hydrogène et on observe un effet de solvant. En résumé, on peut dire que la solvation des complexes

non totalement symétrique, déplace la bande d'absorption transitoire vers le bleu, augmente la relaxation vibrationnelle k_3^R et diminue ainsi l'efficacité de la conversion intersystème. Si par contre, les solvants hydroxiliques favorisent la transition non radiative de conversion intersystème k_4^R (troisième scénario), l'efficacité de la conversion intersystème devrait augmenter avec le caractère hydroxilique du solvant. Cependant, on observe qualitativement le contraire, i.e., une augmentation de l'absorption transitoire pour les complexes non hydroxiliques. L'effet est plus prononcé dans le cas du cation, ce qui laisse croire que le solvant affecte k_4^R et k_3^R dans des proportions différentes selon les complexes. D'autres expériences devront nécessairement être effectuées pour mesurer l'effet du solvant sur l'efficacité de la conversion intersystème. Il est possible par ailleurs que l'absence d'effet de solvant sur le complexe $\text{Cr}(\text{NCS})_6^{3-}$ soit due uniquement à l'inaptitude des groupements thiocyanates à former des ponts hydrogène.

5.4 Luminescence à basse température

Nous avons postuler un mécanisme de conversion intersystème rapide assistée des vibrations antisymétriques des ligands pour interpréter l'effet des solvants hydroxiliques sur les complexes de symétrie D_{4h} . La présence de composantes de vibration n'est pas apparente dans les spectres d'absorption transitoire; sinon, la grande largeur des bandes qui indiquerait que beaucoup de quanta de vibration participent à la transition d'absorption transitoire. Les spectres de luminescence présentés dans cette section tenteront de déterminer les modes responsables des transitions interdites pour raison de symétrie et de voir leurs

Figure 5.10: Spectres de luminescence à basse température (80 K)
du complexe $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]\text{K}$:

- a) amplification 1000 X;
- b) amplification 500 X;
- c) amplification 200 X.

la raie à 883.2 nm provient de la seconde harmonique
du laser He-Cd.

Figure 5.11: Spectres de luminescence à basse température (80 K)
du complexe $\text{trans-}[\text{Cr(en)}_2(\text{NCS})_2]\text{ClO}_4$;
a) amplification 1000 X;
b) amplification 500 X;
c) amplification 200 X.

importances en fonction des complexes. Les figures 5.10, 5.11 et 5.12 représentent les spectres de luminescence à basse température (80 K) des complexes $\text{Cr}(\text{NCS})_6\text{K}_3$, $\text{t-Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2\text{ClO}_4$ et $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4\text{K}$. L'instrumentation, décrite à la référence [172], utilise un laser He-Cd (441.6 nm) de 20 mWatt à l'excitation et une photodiode au silicone comme détecteur. On observe pour les trois complexes, une structure d'émission semblable. Ce qui indique que la transition spin interdit, symétrie interdite, prend naissance par le même mécanisme dans les trois cas. La transition dipolaire électrique ${}^4\text{A}_{2g} + {}^2\text{E}_g$ est interdite par la règle de sélection de Laporte. Cependant, l'opérateur magnétique et quadrupolaire commute avec l'opérateur paritaire [1,24]. La transition magnétique est donc permise entre les états de même parité. Cette transition donne naissance à la bande 0-0 (bande de plus basse énergie des spectres). Cette bande est plus intense pour les complexes octaédriques que pour les complexes de symétrie D_{4h} . Les bandes de plus grandes énergies proviennent d'un emprunt vibrationnel d'intensité qui permet à la transition dipolaire de prendre naissance (Herzberg-Teller ou Born-Oppenheimer). La question est de savoir à quel état sera couplé le doublet pour permettre la transition. Dans la région énergétique du doublet, l'état Franck-Condon correspond à la transition la plus probable d'absorption pour l'état fondamental; nous croyons donc, qu'il soit l'état le plus susceptible d'être couplé au doublet. Le déplacement Stokes et la stéricité de la molécule contribuent à réduire la relaxation vibrationnelle du quadruplet k_3^{rel} , et ainsi, permet le couplage entre l'état de Franck-Condon et le doublet.

C

Figure 5.12: Spectres de luminescence à basse température (80 K)

du complexe $\text{Cr}(\text{NCS})_6\text{K}_3$:

- a) amplification 1000 X;
- b) amplification 500 X;
- c) amplification 200 X;
- d) amplification 100 X.

Complexes	fréquences(cm^{-1})	séparations(cm^{-1})	Assignations
$\text{Cr}(\text{NCS})_6^{3-}$	12,887	0	0-0
	12,658	228	t_{2u}
	12,392	228 + 1 X (267)	t_{2u} et t_{1u}
	12,124	228 + 2 X (267)	t_{2u} et t_{1u}
	12,019	867	a_{1g}
	11,864	228 + 3 X (267)	t_{2u} et t_{1u}
$\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2^+$	13,661	0	0-0
	13,431	230	t_{2u}
	13,166	230 + 1 (265)	t_{2u} et t_{1u}
	12,951	230 + 2 (265)	t_{2u} et t_{1u}
	12,777	884	a_{1g}
	12,510	0	0-0
$\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4^-$	13,004	206	t_{2u}
	12,754	206 + 1 X (250)	t_{2u} et t_{1u}
	12,504	206 + 2 X (250)	t_{2u} et t_{1u}
	12,392	818	a_{1g}

Table 5.5: Positions spectrales et assignations des bandes de phosphorescence pour les trois complexes.

3 3

OF / DE

Ainsi la bande 0-0 de phosphorescence est l'origine véritable, contrairement à une fausse origine observée habituellement, d'une progression de bandes vibrationnelles avec alternance de quanta pair (faible intensité) et impair (forte intensité). La séparation énergétique entre les bandes est donnée à la table 5.5. Les modes normaux responsables de la transition ${}^4A_{2g} \leftarrow {}^2E_g$ sont probablement les mêmes que ceux responsables de l'absorption ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ et de la conversion intersystème ${}^2E_g \leftarrow {}^4T_{2g}$. Ils sont les modes de vibration qui déplacent les noyaux de telle sorte qu'il y ait communication entre les orbitales "t" et "e". les différents modes de vibration sont représentés à la figure 5.8. On remarque que les modes ungerade t_{1u} et t_{2u} en plus de lever le caractère centrosymétrique de la molécule, sont ceux qui offrent le maximum de recouvrement entre les orbitales "t" et "e". Il est donc normal de les assigner comme modes promoteurs des transitions défendues pour raison de symétrie. Pour le complexe de Reinecke, la séparation énergétique entre la bande 0-0 et le premier membre de la progression est de 206 cm^{-1} . Cette fréquence se retrouve également chez le spectre de phosphorescence du $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3-}$ à basse température [173-174]. Elle est habituellement assignée à un cisaillement ("bending") N-Cr et est de caractère t_{2u} . Normalement, la substitution de NH_3 par un ligand de plus grande masse devrait réduire la fréquence de vibration. Par contre, la substitution par un ligand ayant une plus grande énergie de stabilisation renforce le lien et donne une fréquence plus grande à la vibration. On observe des fréquences de 230 cm^{-1} et 228 cm^{-1} respectivement pour les complexes $\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS}_2)^+$ et $\text{Cr}(\text{NCS})_6^{3-}$. Malheureusement, les modes t_{2u}

sont inactifs en infrarouge et en Raman. La comparaison n'est donc pas facile à établir. Toutefois, une bande infrarouge de moyenne intensité à 227 cm^{-1} a été assignée au cisaillement N-Cr du complexe $\text{Cr(en)}_2(\text{NCS})_2^+$ [175]. Des bandes Raman et MCD ont aussi été observées aux fréquences 239 cm^{-1} et 220 cm^{-1} pour le $\text{Cr}(\text{NCS})_6^{3-}$ [176-177] et furent assignées aux modes a_{1g} et e_g . Si la différence entre la bande 0-0 et le premier terme de la progression donne le mode promoteur, la différence d'énergie entre les bandes vibrationnelles donne le mode accepteur. Ainsi, pour chacun des complexes, une progression de deux ou trois quanta est observée. Les fréquences de vibration sont de 265 cm^{-1} pour les complexes impliquant une vibration de SCN-Cr-NCS et de 250 cm^{-1} pour la vibration de $\text{H}_3\text{N-Cr-NH}_3$ du complexe de Reinecke. Ces vibrations sont assignées à un cisaillement N-Cr de caractère t_{1u} et t_{2u} . Ces fréquences correspondent assez bien avec les fréquences observées pour ces complexes dans l'infrarouge [178-179], les spectres de MCD [176,180] ou les spectres de luminescence d'autre complexe ayant des ligands similaires [176-177]. La présence d'une cinquième bande à 850 cm^{-1} de la bande 0-0 peut provenir d'une vibration dans un mode a_{1g} [178].

6. CONCLUSION

Les temps de croissance de l'absorption transitoire du doublet des complexes $\text{Cr}(\text{NCS})_6^{3-}$, $\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4^-$ et $\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2$ ont été déterminés dans différents solvants. Pour les complexes de symétrie D_{4h} , il fut observé une croissance plus rapide du doublet dans les solvants hydroxiliques. A l'intérieur des limites expérimentales la désactivation du doublet par retour intersystème ne semble pas être un processus majeur. Les principales limitations de la méthode utilisée proviennent des fluctuations dans la durée des impulsions. L'utilisation d'impulsions de durées plus grandes mais plus constantes en durée, combinée à la simulation cinétique permettrait peut être de réduire l'incertitude des mesures. Nous avons postulé un modèle vibrationnel où la conversion intersystème précède la relaxation thermique du quadruplet. L'examen des taux de croissance de la fluorescence et de la phosphorescence des complexes de faible champ pourront confirmer ou infirmer cette hypothèse.

Le modèle vibrationnel permet d'expliquer l'effet des solvants hydroxiliques sur le taux de croissance du doublet des complexes octaédriques et pseudo octaédriques. Il permet aussi d'expliquer la transition d'émission du doublet, sa structure vibrationnelle, sa dépendance de la symétrie et du solvant sur le temps d'émission. Cependant, sa principale conséquence est de donner une interprétation au temps de vie très court du quadruplet tel que déterminé par la méthode de la croissance de la

population du doublet. Le modèle permet au quadruplet d'avoir une vie suffisamment longue pour avoir une réactivité que plusieurs études semblent lui conférer. Le problème du temps de vie n'est cependant pas résolu. Il faudra trouver d'autres moyens de déterminer le temps de vie du quadruplet. Nos recherches d'une émission ou d'une absorption transitoire provenant du quadruplet se sont avérées infructueuses. Il semble que la relaxation vibrationnelle à l'état fondamental soit trop rapide pour permettre l'émission. Les techniques de lentilles thermiques [181], de réseau transitoire induit ("transient induced grating") [182] ou de fluorescence biphotonique [183] sont des alternatives prometteuses à la détermination du temps de vie du quadruplet.

7. BIBLIOGRAPHIE

1. C.J. BALLHAUSEN, "Introduction to Ligand Field Theory", Mc Graw-Hill, New York, 1962.
2. B.N. FIGGIS, "Introduction to Ligand Field", Wiley-Interscience, New York, 1966.
3. J.S. GRIFFITH, "The theory of Transition Metal Ions", Cambridge U.P., London, 1961.
4. A.D. LIEHR, J. Phys. Chem. 67 1314 (1963).
5. L.S. FORSTER, "Concept of Inorganic Photochemistry", chap. 1, A.W. Adamson et P.D. Fleischauer, Eds; London, Academic Press, 1975.
6. G.B. PORTER et H.L. SCHLAEFFER, Z. Physik. Chem. (Frankfort) 37, 109 (1963).
7. J.L. LAVER et P.W. SMITH, Aust. J. Chem. 78, 2122 (1971).
8. L.S. FORSTER. Transition Met. Chem. 5, 1 (1969).
9. J.R. PERUMAREDDI, Coördin. Chem. rev. 4, 73 (1969) et référence.
10. W.A. BAKER et M.G. PHILLIPS, Inorg. Chem. 5, 1042 (1966).
11. R.B. WILSON et E.I. SOLOMON, Inorg. Chem. 17, 1729 (1978).
12. G.W. ROBINSON et R.P. FRÖSCH, J. Chem. Phys. 37, 1962 (1962); *ibid*, 38, 1187 (1963).
13. C. ZENER, Proc. Royal Soc. A137, 696 (1939); *ibid*, A140, 660 (1933).
14. E. TELLER, J. Phys. Chem. 41, 109 (1937).
15. N.J. TURRO, "Modern Molecular Photochemistry", Benjamin-Cummings, New York, 1978.
16. A.D. KIRK et M.A. SCANDOLA, J. Phys. Chem. 86, 4141 (1982).
17. N. SABBATINI, M.A. SCANDOLA et V. BALZANI, J. Phys. Chem. 78, 541, (1974).
18. V. BALZANI, L. MOGGI, F. BOLETTA et M.F. MANFRIN, Adv. Chem. 150 160 (1976).
19. M.S. HENRY et M.Z. HOFFMAN, Adv. Chem. Ser. 168, 91 (1978).

20. Y.S. KANG, F. CASTELLI et L.S. FORSTER, J. Phys. Chem. 83, 2368 (1979).
21. C. CONTI, F. CASTELLI et L.S. FORSTER, J. Phys. Chem. 83, 2371 (1979).
22. G. HERZBERG et E. TELLER, Z. Physic. Chem. B21, 410 (1933).
23. H. SPONER et E. TELLER, Rev. Mod. Phys. 13, 75 (1941).
24. G. HERZBERG, "Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic molecules", chap. 2, Van Nostrand, Princeton, 1967.
25. G. ORLANDI et W. SIEBRAND, Chem. Phys. Lett. 15, 465 (1972).
26. M. BORN et R. OPPENHEIMER, Ann. Phys. 84, 457 (1972).
27. A.C. ALBRECHT, J. Chem. Phys. 38, 354 (1963).
28. L.J. ANDREWS, A. LEMPICKI et B.C. MC COLLUM, Chem. Phys. Lett. 74, 404 (1980).
29. P.T. KENYON, L. ANDREWS, B. MC COLLUM et A. LEMPICKI, IEEE J. QUANTUM Electron QUE-18, 1189 (1982).
30. C.D. FLINT, Coord. Chem. Rev. 14, 47 (1974).
31. C.D. FLINT, Chem. Phys. Lett. 11, 27 (1971).
32. J. KUPLA, J. HANUZA, E. LUKOVIK et B. JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA, J. Chem. Phys. 59, 1553 (1973).
33. N. MATAGA et T. KUBOTA, "Molecular Interactions and electronic Spectra", Marcel Dekker, New York, 1970.
34. A.D. LIEHR et C.J. BALLHAUSEN, Phys. Rev. 106, 1161 (1957).
35. H.L. SCHLAFFER, H. GAUSMANN et H. WITZKE, J. Chem. Phys. 46, 1423 (1967).
36. F. CASTELLI et L.S. FORSTER, Phys. Rev. B. 11, 920 (1975).
37. F.D. CAMASSEI et L.S. FORSTER, J. Chem. Phys. 50, 2603 (1969).
38. L.S. FORSTER, Adv. Chem. Ser. 150, 172 (1976).
39. N.A.P. KANE MAGUIRE, C.G. TONEY, B. SWIGER, R.I. WRIGHT et A.W. ADAMSON, Inorg. Chim. Acta 22, L11 (1977).
40. N.A.P. KANE MAGUIRE et C.H. LANGFORD, Chem. Commun. 895 (1971)

41. R. BALLARDINI, G.V. VARANI, H.F. WASGETIAN, L. MOGGI et V. BALZANI, J. Phys. Chem. 77, 2947 (1973)
42. N.A.P. KANE MAGUIRE, J.E. PHIFER et C.G. TONEY, Inorg. Chem. 15, 593 (1976).
43. S.N. CHEN et G.B. PORTER, Chem. Phys. Lett. 8, 41 (1971).
44. G.B. PORTER, S.N. CHEN, H.L. SCHLAFFER et H. GANSMANN, Theor. Chim. Acta 20, 81 (1971).
45. V. BALZANI, L. MOGGI, M.F. MANFRIN et F. BOLETTA, Coord. Chem. Rev. 15, 321 (1975).
46. D. SANDRINI, M.T. GANDOLFI, L. MOGGI et V. BALZANI, J. Am. Chem. Soc. 100, 1463 (1978)
47. M. MAESTRI, F. BOLETTA, L. MOGGI, V. BALZANI, M.S. HENRY et M.Z. HOFFMAN, J. Am. Chem. Soc. 100, 2694 (1978).
48. E. ZINATO, "Concept of Inorganic Photochemistry", chap. 4, A.W. Adamson et P.D. Fleischauer, Eds; London, Academic Press, 1975.
49. E.E. WEGNER et A.W. ADAMSON, J. Am. Chem. Soc. 88, 394 (1966).
50. E. ZINATO, R.D. LINDHOLM et A.W. ADAMSON, J. Am. Chem. Soc. 91, 1076 (1963).
51. W. TARGOS et L.S. FORSTER, J. Chem. Phys. 44, 4342 (1966).
52. A. PFEIL, J. Am. Chem. Soc. 93, 5395 (1971).
53. A.W. ADAMSON, J. Phys. Chem. 71, 798 (1967).
54. F. CASTELLI et L.S. FORSTER, J. Chem. Phys. 78, 2112 (1974).
55. F. CASTELLI et L.S. FORSTER, Chem. Phys. Lett. 30, 465 (1975).
56. K.K. CHATTERJEE et L.S. FORSTER, Spectrochim. Acta 20, 1603 (1964); *ibid*, 21, 213 (1965)
57. A.W. ADAMSON, Pure & Appl. Chem. 51, 313 (1979).
58. H.F. WASGETIAN et H.L. SCHLAFFER, Z. Phys. Chem. 57, 282 (1968); *ibid*, 62, 127 (1968).
59. M.F. MANFRIN, L. MOGGI et V. BALZANI, Inorg. Chem. 10, 207 (1971).

60. E. ZINATO et P. RICCIERI, *Inorg. Chem.* 12, 1451 (1973).
61. P. RICCIERI et H.L. SCHLAFFER, *Inorg. Chem.* 9, 727 (1970).
62. A.D. KIRK, *Coord. Chem. Rev.* 39, 225 (1981).
63. H.F. WASGETIAN, *J. Phys. Chem.* 76, 1947 (1972).
64. S.C. PYKE, M. OGASAWARA, L. KEVAN et J.F. ENDICOTT, *J. Phys. Chem.* 82, 302 (1978).
65. A.D. KIRK, P.E. HOGGARD, G.B. PORTER, M.G. ROCKLEY et M.W. WINDSOR, *Chem. Phys. Lett.* 37, 199 (1976).
66. S.C. PYKE et M.W. WINDSOR, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 6518 (1978).
67. F. CASTELLI et L.S. FORSTER, *J. Chem. Phys.* 81, 403 (1977).
68. D. NICOLLIN, P. BERTELS et J.A. KONINGSTEIN, *Can. J. Chem.* 58, 1334 (1980).
69. M. CUSUMANO et C.H. LANGFORD, *Inorg. Chem.* 17, 2222 (1978).
70. C. KUTAL et A.W. ADAMSON, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 5581 (1971).
71. J.K. BURDETT, *Inorg. Chem.* 15, 212 (1976).
72. S.J. STRICKLER et R.A. BERG, *J. Chem. Phys.* 37, 814, (1962).
73. G.N. LEWIS et M. KASHA, *J. Am. Chem. Soc.* 67, 994 (1967).
74. R. ENGLMAN et J. JORTNER, *Mol. Phys.* 18, 145 (1970).
75. G.B. PORTER, "Kinetics of Photophysical Processes", chap. 2, *Concept of Inorganic Photochemistry*, A.W. Adamson et P.D. Fleischauer, Eds.; John-Wiley & Sons, New York 1975. Voir aussi: B. HENRI et M. KASHA, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 19, (1968). J. JORTNER, S.A. RICE et R.M. HOCHSTRASSER, "Advances in Photochemistry", J.N. Pitt, Jr. G.S. Hammond et W.A. Noyes, eds.; vol. 7, Wiley-Interscience, New York, 1969.
76. S.N. CHEN et G.B. PORTER, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 2189 (1970).
77. J.T. YARDLEY et J.K. BEATTIE, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 8925 (1972).
78. F. CASTELLI et L.S. FORSTER, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 7223 (1973).
79. S.A. POLLACK, *IEEE J. Quantum Electron.* 4, 703 (1968).

80. S.A. POLLACK, J. Appl. Phys. 41, 5087 (1967).
81. P.N. EVERETT, J. Appl. Phys. 41, 3193 (1970); *ibid*, 42, 2106 (1971).
82. R.A. KRAUSE, L. TRABJERG et C.J. BALLHAUSEN, Chem. Phys. Lett. 3, 297 (1969).
83. T. OHNO et S. KATO, Bull. Chem. Soc. Japan 43, 8 (1970); *ibid*, 46, 1602 (1973).
84. S. BEHRENDT, C.H. LANGFORD, L.S. FRANKEL, J. Am. Chem. Soc. 91, 2336 (1969).
85. G.F.C. WONG et A.D. KIRK, Can. J. Chem. 54, 3794 (1976).
86. A.R. GUTIERREZ et A.W. ADAMSON, J. Phys. Chem. 82, 902 (1978).
87. D.J. ROBBINS et A.J. THOMSON, Mol. Phys. 25, 1103 (1973).
88. W. STREK et C.J. BALLHAUSEN, Mol. Phys. 36, 1321 (1978).
89. W. STREK, Mol. Phys. 38, 2005 (1979).
90. L.S. FORSTER, J.V. RUND, F. CASTELLI et P. ADAMS, J. Phys. Chem. 86, 235 (1982).
91. C.H. LANGFORD et L. TIPPING, Can. J. Chem. 50, 887 (1972).
92. J.I. ZINK, J. Am. Chem. Soc. 94, 8039 (1972).
93. J.I. ZINK, Mol. Photochem. 5, 151 (1973).
94. M. WRIGHTON, H.B. GRAY et G.S. HAMMOND, Mol. Photochem. 5, 165 (1973).
95. R. SHIRAM, M.Z. HOFFMAN et n. serpone, J. Am. Chem. Soc. 103, 997 (1981).
96. N.A.P. KANE MAGUIRE, W.S. CRIPPEN et P.K. MILLER, Inorg. Chem. 22, 696 (1983).
97. N.S. BAYLISS et R.G. McRAE, J. Phys. Chem. 58, 1002 (1955).
98. G.C. PIMENTEL, J. Am. Chem. Soc. 79, 3323 (1957).
99. D.J. BRADLEY, "Ultrashort Light Pulses", pp. 17-81, Topics in Applied Physics, S.L. Shapiro, Ed.; vol. 18, Springer-Verlag, New York, 1977.

100. R.C. PASTOR, H. KIMURA et B.H. SOFER, J. Appl. Phys. 42, 3844 (1971).
101. EASTMANN PRODUCTS FOR LASER SYSTEMS; Kodak Publication No. JJ-2.
102. M.M. MALLEY, "Picosecond Laser Techniques", pp. 125-148, Creation and Detection of the Excited State, W.R. Ware, Ed.; vol. 2, Marcel Dekker, New York, 1974.
103. J. KERR, Phil. Mag. 50, 337 (1875).
104. M.A. DUGAY, J.W. HANSEN, et S.L. SHAPIRO, IEEE J. Quantum Electron. QE-16, 725 (1970).
105. J.W. SHELTON et J.A. ARMSTRONG, IEEE J. Quantum Electron. QE-7, 696 (1967).
106. N. BLOEMBERGEN, Rev. Mod. Phys. 54, 685 (1982).
107. D.H. AUSTON, "Picosecond Nonlinear Optics", pp. 123-201, Topics in Applied Physics, S.L. Shapiro, Ed.; vol. 18, Springer-Verlag, New York, 1977.
108. C. FLYTZANIS, "Theory of Nonlinear Optical Susceptibilities", pp. 9-208, Quantum Electronics, H. Rabin, C.L. Tang, Eds.; vol. 1A, Academic Press, New York, 1975.
109. N. BLOEMBERGEN, "Nonlinear Optic", Benjamin, New York 1965.
110. D.A. KLEINMAN, "Optical Harmonic Generation in Non Linear Media", pp. 1229-1258, Laser Handbook, F.T. Arecchi, E.O. Schultz-Dubois, Eds.; vol. 2, North Holland Amsterdam, 1972.
111. J.A. GIORDMAINE, Phys. Rev. Lett., 8, 19 (1962).
112. P.D. MAKER, R.W. TERHUNE, M. MISENOFF et C.M. SAVAGE, Phys. Rev. Lett., 8, 21 (1962).
113. F. ZERNKIE, "Nonlinear Optical Devices", pp. 143-183, Quantum Electronics, C.L. Tang, Ed.; Methods of experimental Physics, vol. 15B, Academic Press New York, 1979.
114. R.C. MILLER, Phys. Lett. 26A, 177 (1968).
115. J. COMLY et E. GARMIRE, Appl. Phys. Lett. 12, 7 (1968).
116. W.H. GLENN, IEEE J. Quant. Electron. QE-5, ~~284~~ (1965).
117. R.R. ALFANO et S.L. SHAPIRO, Phys. Rev. Lett. 24, 584 (1970).
118. R.R. ALFANO et S.L. SHAPIRO, Chem. Phys. Lett. 8, 631 (1971).

119. A. PENZKOFER et W. KAISER, Opt. Quant. Elec., 9, 315 (1977).
120. M. Paillette, Ann. Phys. 4, 671 (1969).
121. D.K. SHARMA et R.W. YIP, Optics Commun. 30, 113 (1979).
122. A. PENZKOFER, A. LAUBEREAU et W. KAISER, Phys. Rev. Lett., 31, 863 (1973).
123. S. BELKE, R. GASE et K. VOGLER, Opt. Quant. Elec., 12, 9 (1980).
124. D.K. SHARMA, R.W. YIP, D.F. WILLIAM et L.L.T. BRADLEY, Chem. Phys. Lett. 41, 460 (1976).
125. R.R. ALFANO, L.L. HOPE et S.L. SHAPIRO, Phys. Rev. A. 6, 433 (1972).
126. M.R. TOPP, P.M. RENTZEPIS et R.P. JONES, Chem. Phys. Lett. 9, 1 (1971).
127. Kodak Professional Data Books: AF-13, "Kodak Black-and-White Film in Rolls", Eastman Kodak Co., 1967; F-5, "Kodak Professional Black-and-White Films", Eastman Kodak Co., 1971.
128. K. SALA, M. Eng. Thesis, Carleton University, 1973.
129. G. BRAUER, "Handbook of Preparative Inorganic Chemistry", vol. 2, Academic Press, New York, 1965.
130. G.G. SCHLESSINGER, "Inorganic Laboratory Preparations", Chemical Publishing, New York, 1962.
131. K.L. SALA, R. LE SAGE et R.W. YIP, Rev. Sci. Instr. 53, 1682 (1982).
132. K.L. SALA, R.W. YIP et R. LE SAGE, Appl. Spectr., sous-presse.
133. K.L. SALA, R. LE SAGE et R.W. YIP, Appl. Spectr., sous-presse.
134. E.O. BRIGHAM, "The Fast Fourier Transform", Prentice-Hall (1974).
135. J.W. HAYES, D.E. GLOVER, D.E. SMITH et M.W. OVERTON, Anal. Chem. 45, 277, (1973).
136. G. DOLAN et C.R. GOLDSCHMIDT, Chem. Phys. Lett. 39, 320 (1976).
137. D. MAGDE, S.T. GAFFNEY et B.F. CAMBELL, IEEE J. Quantum Elec. QE-17, 489 (1981).
138. P. HAMMOND, IEEE J. Quantum Elec. QE-15, 624 (1979); QE-16, 1157 (1980).
139. M.R. TOPP et G.C. ORNER, Opt. Commun. 13, 276 (1975).

140. M.R. TOPP, Opt. Commun. 14, 126 (1975).
141. M.A. DUGUAY et J.W. HANSEN, Appl. Phys. Lett. 15, 192 (1969).
142. G. MAYER et F. GIRES, C.R. Acad. Sci. (Paris) 258, 2039 (1964).
143. E.P. IPPEN et C.V. SHANK, Appl. Phys. Lett. 26, 92 (1975).
144. G. MOUROU et M.M. MALLEY, Opt. Commun. 13, 412 (1975).
145. LANDOLT-BORNSTEIN TABLES, "Optische Konstanten", vol. 2, no. 8, Springer-Verlag, Berlin, 1962.
146. W. WARES, "Creation and Detection of the Excited State", pp. 213-302, A.A. Lamola, Ed.; vol. 9, Marcel Dekker, New York, 1972.
147. H.J. NUSSBAUMER, "Fast Fourier Transform and Convolution Algorithms", chap. 2, Springer-Verlag, Berlin, 1981.
148. J.N. DEMAS et G.A. CROSBY, Anal. Chem. 42, 1010 (1970).
149. L. HUNDLEY, T. COBURN, E. GARWIN et L. STRYER, Rev. Sci. Instrum. 38, 488 (1967).
150. O.J. STEINGRABER et I.B. BERLMAN, Rev. Sci. Instrum. 34, 524 (1963).
151. M. HERCHER, Appl. Opt. 6, 947 (1967).
152. K.B. WILBERG, "Use of Computers", pp. 741-776, Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions, Techniques of Chemistry, vol. 6, E.S. Lewis, Ed.; John Wiley & Sons, New York, 1974.
153. D.H. AUSTON, Appl. Phys. Lett. 18, 249 (1971).
154. D.J. BRADLEY, B. LIDDY et W.E. SLEAT, Opt. Commun. 2, 267 (1971).
155. L. DAHLSTROM, Opt. Commun. 4, 214 (1971).
156. D. VON DER LINDE et A. LAUBEREAU, Opt. Commun. 3, 279 (1971).
157. E.W. VAN STRYLAND, Opt. Commun. 31, 93 (1979).
158. W. ZINTH, Appl. Phys. B-26, 213 (1981).
159. HANDBOOK OF MATHEMATICAL FUNCTIONS, Nat. Bur. of Standards, Appl. Math. Ser. 55, Washington, 1964.
160. A. RALSTON et H.S. WILF, "Mathematical Method for Digital Computers", pp. 95-109, Wiley, New York, 1960.

161. A.W. ADAMSON, J. Phys. Chem. 71, 798 (1967).
162. F. CASTELLI et L.S. FORSTER, J. Am. Chem. Soc. 97, 6306 (1975).
163. C.H. LANGFORD, R. LE SAGE, K.L. SALA et R.W. YIP, en préparation.
164. R.A.D. WENTWORTH et T.S. PIPER, Inorg. Chem. 4, 709 (1965).
165. R. ENGLMAN, "Non Radiative Decay of Ions and Molecules in Solids", North-Holland, Amsterdam, 1979.
166. R. BARNETT et R. ENGLMAN, J. Luminesc. 3, 55 (1970).
167. B.R. HOLLEBONE, C.H. LANFGORD et N. SERPONE, Coord. Chem. Rev. 39, 181 (1981).
168. A.W. ADAMSON; J. Inorg. Nucl. chem. 28 1955 (1966).
169. T.M. SCHEAR. Projet d'étude 450/1, B. Sc. Chem. / Concordia University, 1982.
170. G. ORLANDI et W. SIEBRAND, communication personnelle.
171. A.W. ADAMSON, Adv. Chem. Ser. 150, 128 (1976).
172. R. LE SAGE, thèse M. Sc. Phys., Université du Québec à Trois-Rivières, 1980.
173. C.D. FLINT, Chem. Phys. Lett. 11, 27 (1971).
174. C.D. FLINT, J. Mol. Spectr. 32, 514 (1969).
175. M.N. HUGUES et W.R. MC WHINNIE, J. Chem. Soc. (A), 592 (1967).
176. M.J. HARDING et B. BRIAT, Mol. Phys. 27, 1153 (1974).
177. C.D. FLINT et A.P. MATTHEWS, J. Chem. Soc. Faraday trans. 2 70, 1301 (1974).
178. M.A. BENNETT, R.J.H. CLARK et A.D.J. GOODWIN, Inorg. Chem. 6, 1625 (1967).
179. C.D. FLINT, A.P. MATTHEWS et P.J. O'GRADY, J. Chem. Soc. Faraday trans. 2 73, 649 (1977).
180. B.R. HOLLEBONE, Theor. chim. Acta 56, 45 (1980).
181. K. FUKU, M. UEDA et M. ITOH, J. Am. Chem. Soc. 103, 1091 (1983).
182. M.D. FAYER, Ann. Rev. Phys. Chem. 33 63 (1982).
183. M.R. TORP, Chem. Phys. Lett. 39, 423 (1976).

APPEL A

L'algorithme FFT utilise la transformation de Fourier discrète (évaluation par série): c'est ce qui permet son application sur un spectre digital. L'échantillonnage transforme le spectre original en une série de fonctions impulsions où l'espacement entre les lectures (impulsions) est déterminé par la fréquence d'échantillonnage. L'information contenue entre deux échantillons n'est pas conservée dans le spectre transformé. Alors, si l'échantillonnage est effectué à une fréquence en deçà d'une composante de haute fréquence du spectre: la fréquence sera perdue ou pire encore, elle sera lue à une fréquence qu'elle n'a pas réellement. On dit alors que le spectre est faussement représenté ("aliased spectra"). Il existe cependant pour toutes fonctions, une fréquence limite pour laquelle les contributions de plus hautes fréquences sont négligeables. Dans le cas des spectres produits par un phénomène naturel, les limitations dans la détection ou dans le phénomène lui-même réduisent la fréquence limite d'échantillonnage où le spectre sera pleinement caractérisé. Si pour une fréquence d'échantillonnage, il est possible à partir du spectre de transformation de Fourier, de reconstituer fidèlement le spectre original, l'opération d'échantillonnage n'a pas biaisé le spectre. Comme seconde conséquence de ce résultat; il devient alors possible d'approximer entre deux échantillonnages (détermination de la rate de calibration à une fraction d'indice) car les fréquences entre les deux points seront caractérisées dans le spectre de transformation. Pour les spectres d'absorption transitoire, l'information est contenue dans la partie gauche du spectre des coefficients de Fourier (voir figure 3.4) et le spectre possède une

bande limitée bien en deçà de la fréquence d'échantillonnage. La partie droite du spectre correspond aux bruits introduits par la granulation du film et peut être éliminer sans perte d'information. Ces fréquences sont d'ailleurs éliminées par la suite, par un filtre passe-bas. La seule information discartée du signal original (avant détection sur la plaque) est la modulation de basse fréquence provenant du continuum. Cette modulation est indépendante de l'échantillon et n'apporte aucune précision supplémentaire sur l'échantillon lui-même. Un autre problème de biaisage des spectres qui peut survenir est celui introduit par une modification des coefficients de Fourier de la droite utilisée pour éliminer les discontinuités aux extrémités des spectres. Il faut que la fréquence et la convolution à la fonction de fente n'affecte pas les coefficients de Fourier de la droite (ceux-ci sont de basses fréquences) de sorte que la droite soit pleinement restituée lors de l'opération de transformation inverse et qu'elle puisse être réadditionnée pour donner le spectre original filtré et lissé.

APPENDICE B

Cet appendice contient les programmes utilisés aux traitements des données et à la simulation par ordinateur de la cinétique de la croissance du doublet.

```

1: C  FILENAME: VZCREATE.FOR
2: C
3: C  *** PROGRAM NAME: CREATE.FOR ***
4: C  *** CREATE 1K DATA FILE "CONTROLS.DAT" ***
5: C  CREATED: APRIL 16, 1981.  AUTHOR: K. L. SALA
6: C  REVISION 2.2 : AUGUST 21, 1981.
7: C
8: C  VERSION 3, OR 'V3' .FOR', REPLACES 'CONTROLS.DAT'
9: C  DISK FILE WITH RWRAMSUB.MAC SUBROUTINE TO WRITE PARAMETERS
10: C  (PASSED FROM ONE CHAINED PROGRAM TO ANOTHER) IN ABSOLUTE
11: C  LOCATIONS IN RAM.
12: C  ORGANIZED IN 128 BYTES "REC".
13: C  THE PARAMETER BLOCK IS LOCATED AT 120H-3FFH.
14: C  AUG. 12, 1982.  R. W. YIP, NRCC, OTTAWA.
15: C
16: C  LINKAGE: /P:400,VZCREATE,RWRAMSUB,FORLIB/S
17: C .....
18: C .....
19: C  COMMENTS:
20: C
21: C  THE COMMAND PROGRAM "CREATE" MUST BE CALLED BEFORE
22: C  PROCEEDING WITH "MASTER.COM" (& THE CHAINED COMMAND SUB-
23: C  PROGRAMS).  THIS PROGRAM CREATES A 1 KBYTE DATA FILE
24: C  CALLED "CONTROLS.DAT" WHICH CONTAINS, IN REC=1, THE CONTROL
25: C  PARAMETERS 'INDEX', 'JUMP', & 'IEXIT' WHICH ARE USED BY
26: C  "MASTER.COM" TO CALL THE DESIRED SEQUENCE OF CHAINED SUB-
27: C  PROGRAMS.
28: C
29: C  "CREATE.COM" ASKS ONLY FOR THE SINGLE, 2-DIGIT
30: C  VARIABLE 'ENTRY/EXIT NUMBER' WHICH IT THEN READS AS TWO
31: C  SEPARATE, 1-DIGIT INTEGERS 'INDEX' & 'IEXIT', RESPECTIVELY.
32: C  THE PARAMETER INDEX RUNS FROM 1 TO 3 AND DETERMINES THE
33: C  POINT OF ENTRY AS FOLLOWS:
34: C      INDEX=1 ; BEGIN WITH RECCHAIN
35: C      INDEX=2 ; BEGIN WITH CFTCHAIN
36: C      INDEX=3 ; BEGIN WITH CDTCHAIN.
37: C  THE PARAMETER IEXIT RUNS FROM 2 TO 4 AND DETERMINES THE
38: C  POINT OF EXIT AS FOLLOWS:
39: C      IEXIT=2 ; QUIT AFTER RECCHAIN
40: C      IEXIT=3 ; QUIT AFTER CFTCHAIN
41: C      IEXIT=4 ; QUIT AFTER CDTCHAIN (I.E., NORMAL EXIT).
42: C  THE PARAMETER 'JUMP' IS ASSIGNED INTERNALLY BY THE PROGRAM
43: C  TO = 0 UNLESS INDEX IS > 1 IN WHICH CASE IT IS SET = 1.
44: C  'JUMP' IS USED TO ENSURE THAT "MASTER.COM" ASKS FOR THE
45: C  PROGRAM PARAMETERS WHENEVER THE ENTRY POINT IS AFTER RECCHAIN
46: C
47: C  NOTE: (1) SOME COMPUTATION IS PERFORMED ONLY WHEN IEXIT
48: C         IS > INDEX.
49: C        (2) THE USE OF AN INDEX > 1 IS POSSIBLE IF AND ONLY
50: C            IF ALL PRIOR STEPS HAVE PREVIOUSLY BEEN RUN AND
51: C            THE RESULT FILES ARE PRESENTLY LOGGED ON DISK 'B'.
52: C .....
53: C .....
54: C  EXTERNAL WR,RD
55: C
56: C  WRITE(1,1)
57: C  1 FORMAT(1H,'ENTRY/EXIT NUMBER = ')
58: C  READ(1,2),INDEX,IEXIT
59: C  2 FORMAT(11,11)
60: C  INDEX=INDEX-1

```

61: JUMP=0
62: IF (INDEX.GT.0) JUMP=1
63: IREC=1
64: NINT=3
65: CALL WR (IREC,NINT,INDEX,JUMP,1EXIT)
66: CALL FCHAIN('V3MASTERCOM',1)
67: STOP
68: END

1: C FILENAME: V3MASTER
2: C
3: C *** PROGRAM NAME: MASTER.FOR ***
4: C *** MASTER CONTROL PROGRAM ***
5: C CREATED: APRIL 16, 1981. AUTHOR: K. L. SALA
6: C REVISION 4.1 : SEPT. 1, 1981.
7: C
8: C VERSION 3 REPLACES 'CONTROLS.DAT' DISK FILE WITH RWRAMSUB.MAC
9: C RAM READ/WRITE ROUTINE.
10: C AUG. 12, 1982. R. W. YIP, NRCC, OTTAWA.
11: C
12: C LINKAGE: /F:400,V3MASTER,RWRAMSUB,FORLIB/S
13: C
14: C
15: C COMMENTS:
16: C
17: C "MASTER.COM" IS ESSENTIALLY A CONTROL PROGRAM WHICH,
18: C THROUGH THE USE OF THE CONTROL PARAMETERS 'INDEX', 'JUMP',
19: C & 'IEXIT' READ FROM "CONTROLS.DAT", CALLS IN SEQUENCE
20: C ANY OR ALL OF THE CHAINED SUB-PROGRAMS RECCHAIN, CFTCHAIN,
21: C & CDTCHAIN. THE OTHER MAIN PURPOSE OF MASTER.COM IS TO
22: C GET ALL VALUES OF THOSE VARIABLES NEEDED IN THE SUB-PROGRAMS
23: C AND TO WRITE THESE VALUES ONTO "CONTROLS.DAT". NOTE THAT
24: C ONLY MASTER.COM CAN WRITE OR ALTER PARAMETER VALUES ONTO
25: C "CONTROLS.DAT" - THE CHAINED SUB-PROGRAMS REGARD
26: C "CONTROLS.DAT" AS A R/O FILE. A THIRD FUNCTION OF MASTER.COM
27: C IS SIMPLY TO SET THE LPT INTO THE "CONDENSED" PRINT MODE
28: C AND THEN TO CANCEL THIS MODE UPON PROGRAM COMPLETION.
29: C
30: C DISK REQUIREMENTS: MASTER.COM MUST BE LOGGED ON
31: C DISK DRIVE "A" ALONG WITH RECCHAIN.COM, CFTCHAIN.COM, &
32: C CDTCHAIN.COM. ALL DATA FILES INCLUDING "CONTROLS.DAT"
33: C ARE TO BE LOGGED ON DISK DRIVE "B". THE KBYTE SIZE OF
34: C EACH DATA FILE IS GIVEN AS FOLLOWS:
35: C
36: C NDATA SIZE
37: C ===== =====
38: C < OR = 256 2 K
39: C 512 3 K
40: C 1024 5 K
41: C 2048 9 K
42: C CALLING 'N' THE NUMBER OF RAW DATA FILES (I.E., "NOSET"),
43: C THEN RECCHAIN AND CFTCHAIN EACH CREATE N FILES WHILE
44: C CDTCHAIN WILL CREATE (N-1) FILES. A COMPLETE RUN WILL
45: C THEREFORE REQUIRE 3*N-1 TIMES THE KBYTE SIZE PER FILE
46: C (PLUS, OF COURSE, THE 1 KBYTE FOR "CONTROLS.DAT"). FOR
47: C EXAMPLE, FOR NDATA=1024, A COMPLETE RUN REQUIRES 85 K OF
48: C AVAILABLE MEMORY ON DISK "B" FOR N=6.
49: C
50: C
51: C INTEGER SL,OW,FA,ST,BL
52: C
53: C EXTERNAL WR,RD
54: C
55: C DIMENSION ISTEM(3),ISTEP(1)
56: C DATA JJ1/27/,JJ2/69/,JJ3/70/,JJ4/14/,JJ5/20/,JJ6/15/,
57: C +JJ7/48/,JJ8/18/,JJ9/50/,BL//
58: C DATA LUN/6/,NDR/2/,SL//SL//,OW//OW//,FA//FA//,ST//ST//
59: C 1 FORMAT(/1H0,'DATA STEM NAME(DDMYNN) = '
60: C 2 FORMAT(3A2)


```

61:      3 FORMAT(1H+, 'NUMBER OF DATA SETS      = ')
62:      4 FORMAT(I2)
63:      7 FORMAT(1H+, 'SIZE OF DATA SETS:      M = ')
64:      8 FORMAT(1H+, 'FFT TRUNCATION NUMBER      = ')
65:      9 FORMAT(I4)
66:     10 FORMAT(1H0, 'DISK READ/WRITE ERROR'//)
67:     11 FORMAT(1H+, 'NUMBER OF STEPS/SAMPLE = ')
68:     12 FORMAT(1H+, 'GEARAGE (FAST OR SLOW) = ')
69:     13 FORMAT(1H+, 'CALIBRATION WAVELENGTH = ')
70:     14 FORMAT(1H+, 'WIDTH OF RECTAVER      = ')
71:     15 FORMAT(A2)
72:     16 FORMAT(I5)
73:     17 FORMAT(1H+, 'REFERENCE WAVELENGTH 1 = ')
74:     18 FORMAT(1H+, 'REFERENCE WAVELENGTH 2 = ')
75:     19 FORMAT(1H+, 'INTEGRAL LOWER LIMIT      = ')
76:     20 FORMAT(1H+, 'INTEGRAL UPPER LIMIT      = ')
77:     21 FORMAT(1H+, 3A1)
78:     22 FORMAT(1H+, 5A1)
79:     23 FORMAT(1H+, 29X, A1, A1, 20(1H*))
80:     24 FORMAT(1H , 29X, ' *      ', A1, 3A2, A1, ' *')
81:     25 FORMAT(1H , 29X, 20(1H*))//)
82:     26 FORMAT(1H+, 17X, 35(1H*), ' BEGIN MASTER CONTROL PROGRAM ',
83:      +35(1H*))
84:     27 FORMAT(1H0, 27X, 'DATA STEM NAME(DDMYNN) = ', 3A2)
85:     28 FORMAT(1H+, 77X, 'CALIBRATION WAVELENGTH = ', I5)
86:     29 FORMAT(1H , 27X, 'NUMBER OF DATA SETS      = ', I2)
87:     30 FORMAT(1H+, 77X, 'REFERENCE WAVELENGTH 1 = ', I5)
88:     32 FORMAT(1H+, 77X, 'REFERENCE WAVELENGTH 2 = ', I5)
89:     33 FORMAT(1H , 27X, 'SIZE OF DATA SETS:      M = ', I2)
90:     34 FORMAT(1H+, 77X, 'INTEGRAL LOWER LIMIT      = ', I5)
91:     35 FORMAT(1H , 27X, 'NUMBER OF STEPS/SAMPLE = ', A2)
92:     36 FORMAT(1H+, 77X, 'INTEGRAL UPPER LIMIT      = ', I5)
93:     37 FORMAT(1H , 27X, 'GEARAGE (FAST OR SLOW) = ', 2A2)
94:     38 FORMAT(1H+, 77X, 'FFT TRUNCATION NUMBER      = ', I5//)
95:     39 FORMAT(1H , 27X, 'WIDTH OF RECTAVER      = ', I2)
96:     40 FORMAT(1H0, 17X, 36(1H*), ' END MASTER CONTROL PROGRAM ',
97:      +36(1H*))//)
98: C
99: C      *** READ PARAMETERS INDEX, JUMP, & IEXIT FROM "CONTROLS.DAT"
100: C
101:      IREC=1
102:      NINT=3
103:      CALL RD(IREC, NINT, INDEX, JUMP, IEXIT)
104:      INDEX=INDEX+1
105:      JUMPUP=0
106:      CALL WR(IREC, NINT, INDEX, JUMP, IEXIT)
107:      IF (INDEX.EQ. IEXIT) GO TO 400
108:      IF (JUMP.EQ. 1) GO TO 100
109:      45 GO TO(100, 200, 300, 400), INDEX
110: C
111: C      *** GET ALL VARIABLE & PARAMETER VALUES THROUGH CONSOLE ***
112: C
113:      100 WRITE(1, 1)
114:      READ(1, 2) ISTEM
115:      WRITE(1, 3)
116:      READ(1, 4) NOSET
117:      WRITE(1, 7)
118:      READ(1, 4) M
119:      WRITE(1, 11)
120:      READ(1, 15) ISTEP

```

```
121:      WRITE(1,12)
122:      READ(1,15) JRY
123:      IF(JRY.EQ.FA) KRY=ST
124:      IF(JRY.EQ.SL) KRY=OW
125:      IGN=1
126:      IF(JRY.EQ.SL) IGN=-1
127:      DECODE(ISTEP,16) NOSTEP
128:      NOSTEP=IGN*NOSTEP
129:      WRITE(1,13)
130:      READ(1,16) ICALP
131:      WRITE(1,17)
132:      READ(1,16) IREF1
133:      WRITE(1,18)
134:      READ(1,16) IREF2
135:      WRITE(1,19)
136:      READ(1,16) LIMA
137:      WRITE(1,20)
138:      READ(1,16) LIMB
139:      WRITE(1,8)
140:      READ(1,9) NTRUNC
141:      WRITE(1,14)
142:      READ(1,4) NUM
143:      JRY=FA
144:      KRY=ST
145:      IF(NOSTEP.LT.0) JRY=SL
146:      IF(NOSTEP.LT.0) KRY=OW
147: C
148: C      *** WRITE ALL OF THE ABOVE INFO ONTO THE LPT ***
149: C
150: 60 WRITE(2,23) JJ1,JJ2
151:      WRITE(2,24) JJ4,ISTEM,JJ5
152:      WRITE(2,25)
153:      WRITE(2,22) JJ1,JJ3,JJ6,JJ1,JJ7
154:      WRITE(2,26)
155:      WRITE(2,27) ISTEM
156:      WRITE(2,28) ICALP
157:      WRITE(2,29) NOSET
158:      WRITE(2,30) IREF1
159:      WRITE(2,33) M
160:      WRITE(2,32) IREF2
161:      WRITE(2,35) ISTEP
162:      WRITE(2,34) LIMA
163:      WRITE(2,37) JRY,KRY
164:      WRITE(2,36) LIMB
165:      WRITE(2,39) NUM
166:      WRITE(2,38) NTRUNC
167: C
168: C      *** WRITE VARIABLES & PARAMETERS ONTO "CONTROLS.DAT" ***
169: C
170:      IREC=2
171:      NINT=3
172:      CALL WR(IREC,NINT,ISTEM,NOSET,M)
173:      IREC=3
174:      NINT=2
175:      CALL WR(IREC,NINT,ISTEP,NOSTEP)
176:      IREC=4
177:      NINT=3
178:      CALL WR(IREC,NINT,NTRUNC,NUM,ICALP)
179:      IREC=5
180:      NINT=4
```

```
181:      CALL WR(IREF,NINT,IREF1,IREF2,LIMA,LIMB)
182:      75 IF(JUMP.EQ.1) GO TO 45
183:      CALL FCHAIN('V3RECCHNCOM',1)
184:      200 CALL FCHAIN('V3CFTCHNCOM',1)
185:      300 CALL FCHAIN('V3CDTCHNCOM',1)
186:      400 WRITE(2,40)
187:      WRITE(2,21) JJ8,JJ1,JJ9
188:      STOP
189:      END
```

B6

```

1: C  FILENAME: V3RECCHN.FOR
2: C
3: C      *** PROGRAM NAME: RECCHAIN.FOR ***
4: C      *** FAST MICRODENSITOMETER DATA SAMPLING PROGRAM ***
5: C      CREATED: APRIL 16, 1981.  AUTHOR: K. L. SALA
6: C      REVISION 3.2 : JULY 6, 1982.
7: C
8: C      VERSION 3, 'V3' .FOR' REPLACES 'CONTROLS.DAT' DISK
9: C      FILE WITH 'RWRAMSUB.MAC'.
10: C      AUG. 12, 1982.  R. W. YIP, NRCC, OTTAWA.
11: C
12: C .....
13: C      LINKAGE: /P:400,V3RECCHN,RWRAMSUB,RECSUB,FORLIB/S
14: C
15: C .....
16: C      COMMENTS:
17: C
18: C      THE SOLE PURPOSE OF RECCHAIN.COM IS TO RUN THE
19: C      MICRODENSITOMETER (BY WAY OF THE ASSEMBLY SUBROUTINES TO
20: C      THE CY500) AND TO THEN WRITE EACH OF THE SPECTRAL DATA
21: C      SETS ONTO DISK DRIVE "B" WITH A PRESELECTED 'NAMERW'.
22: C
23: C      NOTE: A RESPONSE OF 'NO' TO THE PROMPT "SYSTEM READY : "
24: C      WILL CAUSE THE PROGRAM TO TERMINATE WITHOUT A
25: C      TRANSFER OF CONTROL BACK TO "MASTER.COM".  THUS, THE
26: C      REPLY 'NO' IS EQUIVALENT TO 'ABORT'.
27: C .....
28: C .....
29: C      INTEGER RW
30: C      EXTERNAL LOADJP, INITS, STSTEP, GETDAT, RD, WR
31: C      DIMENSION JAVE(100), RAVE(2048), COMM(15), NAMERW(6)
32: C      DIMENSION ISIZ1(1), ISIZ2(1), ISIZ3(1), IASC1(1), IASC2(1),
33: C      +IASC3(1), IADD(9), ISTEM(3)
34: C      DATA JUN/6/, NDR/2/, RW/'RW'/, N/'N'/, NADA/'', BL/'',
35: C      DATA IADD/1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 /
36: C      1 FORMAT(/,1H0,27X,16(1H*), ' BEGIN FAST MICRODENSITOMETER
37: C      +SAMPLING PROGRAM ',17(1H*))
38: C      2 FORMAT(1H,27X,'RUN  FILENAME',31X,'COMMENTS')
39: C      3 FORMAT(1H,27X,3(1H=),3X,10(1H=),4X,60(1H=)/)
40: C      4 FORMAT(1H+,27X,12,4X,4A2,'.',2A2,1X,15A4/)
41: C      5 FORMAT(1H+,27X,12,4X,4A2,'.',2A2,1X,60(1H-)/)
42: C      6 FORMAT(1H0,'DISK READ/WRITE ERROR'/)
43: C      7 FORMAT(1H, 'COMMENT: ')
44: C      8 FORMAT(15A4)
45: C      9 FORMAT(1H+, 'SYSTEM READY : ')
46: C      10 FORMAT(A1)
47: C      11 FORMAT(1H,27X,17(1H*), ' END FAST MICRODENSITOMETER
48: C      +SAMPLING PROGRAM ',18(1H*))
49: C      12 FORMAT(12)
50: C
51: C      *** READ PARAMETERS FROM "CONTROLS.DAT" & ASSIGN NAMERW ***
52: C
53: C      IREC=2
54: C      NINT=3
55: C      CALL RD(IREC,NINT,ISTEM,NOSET,M)
56: C      IREC=3
57: C      NINT=2
58: C      CALL RD(IREC,NINT,ISTEP,NOSTEP)
59: C      IREC=4
60: C      NINT=3

```

```

61:      CALL RD(IREC,NINT,NTRUNC,NUM,ICALP)
62:      WRITE(2,1)
63:      IRUN=0
64:      DO 26 I=1,3
65: 26  NAMERW(I)=ISTEM(I)
66:      NAMERW(4)=RW
67:      NAMERW(6)=NADA
68:      NOSAMP=2*2**M
69:      NOSM31=NOSAMP-31
70:      FSTEP=FLOAT(IABS(NOSTEP))
71:      FN2=FLOAT(NOSAMP)
72:      FTOT=FN2*FSTEP
73:      ISIZ1(1)=INT(FTOT/10000.)
74:      FTOT=FTOT-10000.*FLOAT(ISIZ1(1))
75:      ISIZ2(1)=INT(FTOT/100.)
76:      FTOT=FTOT-100.*FLOAT(ISIZ2(1))
77:      ISIZ3(1)=INT(FTOT+.5)
78:      ENCODE(IASC1,12) ISIZ1
79:      ENCODE(IASC2,12) ISIZ2
80:      ENCODE(IASC3,12) ISIZ3
81:  C
82:  C      *** PROMPT FOR 'COMMENT' & 'SYSTEM READY' ***
83:  C
84:      WRITE(2,2)
85:      WRITE(2,3)
86: 50  IRUN=IRUN+1
87:      NAMERW(5)=IADD(IRUN)
88:      WRITE(1,7)
89:      READ(1,8) COMM
90:      WRITE(1,9)
91:      READ(1,10) IRES
92:      IF(IRES.EQ.N) GO TO 1000
93:      IF(COMM(1).NE.BL) WRITE(2,4) IRUN,NAMERW,COMM
94:      IF(COMM(1).EQ.BL) WRITE(2,5) IRUN,NAMERW
95:  C
96:  C      *** RUN THE MICRODENSITOMETER AND SAVE DATA ON DISK ***
97:  C
98:      DO 60 I=1,NOSAMP
99: 60  RAVE(I)=0.0
100:      CALL LOADJP
101:      CALL INITS(IASC1(1),IASC2(1),IASC3(1))
102:      CALL STSTEP
103:      LSTEP=IABS(NOSTEP)
104:      DO 100 I=1,NOSAMP
105:      DO 80 K=1,LSTEP
106:      CALL GETDAT(JAVE(K))
107:      RAVE(I)=RAVE(I)+FLOAT(JAVE(K))
108: 80  CONTINUE
109: 100 CONTINUE
110:      A=1.093601/FSTEP
111:      B=2.607720
112:      DO 150 I=1,NOSAMP
113:      RAVE(I)=A*RAVE(I)+B
114: 150 CONTINUE
115:      CALL OPEN(LUN,NAMERW,NDR)
116:      WRITE(LUN,REC=1,ERR=202) NAMERW,NOSAMP,NOSTEP,ICALP,COMM
117:      K=8
118:      DO 200 I=1,NOSM31,32
119:      K=K+1
120:      J=I+31

```

```
121:      WRITE(LUN,REC=K,ERR=202) (RAVE(L),L=I,J)
122:  200  CONTINUE
123:      GO TO 204
124:  202  WRITE(1,6)
125:  204  ENDFILE LUN
126:      IF(IRUN.LT.NOSET) GO TO 50
127:      WRITE(2,11)
128:      CALL FCHAIN('V3MASTERCOM',1)
129:  1000  STOP
130:      END
```

B9

```

1: C  FILENAME: V3CFTCHN.FOR
2: C
3: C      *** PROGRAM NAME: CFTCHAIN.FOR ***
4: C      *** CHAINED FFT+CONVOLUTION+SHIFT PROGRAM ***
5: C      CREATED: APRIL 18, 1981.  AUTHOR: K. L. SALA
6: C      REVISION 5.0 : SEPT. 1, 1981.
7: C
8: C      VERSION 3, 'V3      .FOR'. REPLACES 'CONTROLS.DAT' DISK
9: C      FILE WITH 'RWRAMSUB.MAC'.
10: C
11: C      LINKAGE: /P:400,V3CFTCHN,RWRAMSUB,RHARM,RINV,HARM,FORLIB/S
12: C
13: C.....
14: C.....
15: C      COMMENTS:
16: C
17: C          CFTCHAIN.COM IS THE 'WORKHORSE' OF THE OVERALL
18: C          DATA PROCESSING ALGORITHM.  THE ESSENTIAL STRUCTURE OF
19: C          CFTCHAIN.COM CONSISTS OF 2 'LOOPS', EACH RUN N TIMES
20: C          WHERE N=NOSET IS THE NUMBER OF RAW DATA FILES.
21: C
22: C          LOOP 1 (LBL.30-LBL.200):
23: C          AFTER READING THE RAW DATA FILE AND DOING A "STRAIGHT LINE
24: C          CORRECTION" TO ELIMINATE 'LEAKAGE', FFT IS CALLED AND THE
25: C          RESULTING SPECTRAL COEFFICIENTS ARE MODIFIED (THE 'DO 110'
26: C          LOOP) TO CORRESPOND TO THE CONVOLUTION WITH THE STEP-
27: C          FUNCTION SLIT OF WIDTH 'NUM'.  AS WELL, A SIMPLE 'LOW-PASS'
28: C          FREQUENCY TRUNCATION IS DONE.  HOWEVER, BEFORE THE INVERSE
29: C          FFT MAY BE DONE, IT IS NECESSARY TO FIND THE LOCATION OF
30: C          THE CALIBRATION PEAK EXACTLY, I.E., TO A FRACTION OF AN
31: C          INDEX NUMBER.  THIS IS DONE (LBL.121-188) BY FIRST CALCULA-
32: C          TING THE FIRST DERIVATIVE VIA FFT OF THE CONVOLVED AND
33: C          TRUNCATED FT.  A MAXIMUM AND MINIMUM DERIVATIVE IS FOUND
34: C          AND THE FIRST 'ZERO-CROSSING' LOCATED BETWEEN THESE POINTS.
35: C          THE PEAK IS THEN "DEFINED" TO BE THE INDEX NO. IPC WHERE
36: C          THE DERIVATIVE IS NEGATIVE AND NEAREST TO ZERO.  THE EXACT
37: C          "POINT" WHERE THE DERIVATIVE IS =0 IS THEN FOUND BY FITTING
38: C          A FOURTH-ORDER POLYNOMIAL TO THE 4 DATA VALUES FROM
39: C          (IPC-1) TO (IPC+2).  FINALLY, THE ORIGINAL FT COEFFICIENTS
40: C          ARE PHASE-SHIFTED TO MOVE THE DATA SET BY THIS FRACTIONAL
41: C          INDEX CORRECTION (THE 'DO 186' LOOP), THE INVERSE FFT IS
42: C          CALCULATED, THE "STRAIGHT LINE CORRECTION" IS REMOVED,
43: C          AND THE DATA SAVED ON DISK AS A 'CT' FILE.
44: C
45: C          LOOP 2 (LBL.300-LBL.650):
46: C          THIS LOOP, SIMPLER AND SHORTER THAN LOOP 1, DOES AN
47: C          INTEGRAL INDEX SHIFT ON EACH FILE, PLACING EACH PEAK TO
48: C          THE LEFT AT THAT POINT WHERE THE MINIMUM PEAK OF ALL THE
49: C          N DATA FILES IS FOUND.  IN ADDITION, ALL THE DATA SETS ARE
50: C          "TRIMMED" TO A COMMON DATA LENGTH 'IDLEN' GIVEN BY
51: C          (NTOT2-NUM-MAX(SHIFT)).
52: C
53: C          THUS, AT THE COMPLETION OF CFTCHAIN.COM, ALL OF THE 'CT'
54: C          FILES HAVE THE SAME NUMBER OF NON-ZERO POINTS AND, MORE
55: C          IMPORTANTLY, ARE EXACTLY CONGRUENT WITH EACH OTHER.
56: C.....
57: C.....
58: C          INTEGER RW,CT,FT
59: C          DIMENSION A(2052),B(2052),C(400),S(256),INV(256),ISTEM(3),
60: C          +IADD(9),IPEAK(9),NAMERW(6),NAMECT(6),DELTA(9),AVG(9),MULTI(

```

```

61:      DIMENSION INAME(6),COMM(15),NAMEFT(6),ANOT(9),SLOPE(9)
62:      DATA IADD/'1 ','2 ','3 ','4 ','5 ','6 ','7 ','8 ','9 '/
63:      DATA LUN/6/,NDR/2/,IREK/0/,RW/'RW'/,CT/'CT'/,LO/'LO'/
64:      DATA WAVCAL/.0454/,FT/'FT'/,NADA/' '/
65:      1 FORMAT(/'1H0,27X,19(1H*),' BEGIN FFT/CONVOLUTION/SHIFT/TRIM
66:      +PROGRAM ',19(1H*)/)
67:      2 FORMAT(1H ,27X,'RUN',3X,'INPUT FILE',3X,'AVERAGE',4X,'ANOT',
68:      +'SLOPE',3X,'PEAK',3X,'DELTA',2X,'SHIFT',3X,'RESULT FILE')
69:      3 FORMAT(1H ,27X,3(1H=),3X,10(1H=),3X,7(1H=),3X,6(1H=),3X,
70:      +7(1H=),2X,4(1H=),2X,6(1H=),2X,5(1H=),3X,11(1H=))
71:      4 FORMAT(1H ,27X,I2,4X,4A2,'.',A2,1X,F8.3,1X,F8.2,2X,F8.5,2X,
72:      +I4,F8.5,2X,I3,6X,4A2,'.',A2)
73:      5 FORMAT(1H0,'DISK READ/WRITE ERROR'/)
74:      9 FORMAT(1H0,27X,20(1H*),' END FFT/CONVOLUTION/SHIFT/TRIM
75:      +PROGRAM ',20(1H*)/)
76:      10 FORMAT(1H0,27X,'FOR ALL OF THE ABOVE',I2,' "CT" DATA FILES :
77:      11 FORMAT(1H0,27X,'THE',I5,' CALIBRATION LINE IS LOCATED AT
78:      +CINDEX NO. =',I4,'.')
79:      12 FORMAT(1H ,27X,'THE NUMBER OF ORIGINAL DATA POINTS RETAINED
80:      +IS =',I4,'.')
81:      13 FORMAT(1H ,27X,'WAVELENGTH VARIES FROM',F7.1,' TO',F7.1,
82:      +' (A RANGE OF',F7.1,' ANGSTROMS).')
83:      14 FORMAT(1H ,27X,'NOTE!',I3,' OF THE CALIBRATION PEAKS HAVE
84:      +SUBSTRUCTURE.')
85:      15 FORMAT(1H ,27X,'NOTE! 1 OF THE CALIBRATION PEAKS HAS
86:      +SUBSTRUCTURE.')
87:      16 FORMAT(1H ,27X,'NOTE! ALL OF THE CALIBRATION PEAKS HAVE
88:      +SUBSTRUCTURE.')
89:      17 FORMAT(1H ,27X,'CHECK FOR POSSIBLE ERRORS IN ASSIGNMENTS
90:      +OF CALIBRATION PEAK POSITIONS.')
91: C
92: C      *** READ PARAMETERS FROM "CONTROLS.DAT" & ASSIGN FILENAMES *
93: C
94:      WRITE(2,1)
95:      IREC=2
96:      NINT=3
97:      CALL RD(IREC,NINT,ISTEM,NOSET,M)
98:      IREC=3
99:      NINT=2
100:      CALL RD(IREC,NINT,ISTEP,NOSTEP)
101:      IREC=4
102:      NINT=3
103:      CALL RD(IREC,NINT,NTRUNC,NUM,ICALP)
104:      NTOT2=2*2**M
105:      N2M31=NTOT2-31
106:      N2P4=NTOT2+4
107:      FN2=FLOAT(NTOT2)
108:      IRUN=0
109:      JTRUNC=2*NTRUNC+1
110:      KTRUNC=2*NTRUNC+3
111:      DO 22 I=1,3
112:      NAMERW(I)=ISTEM(I)
113:      NAMEFT(I)=ISTEM(I)
114:      22 NAMECT(I)=ISTEM(I)
115:      NAMERW(4)=RW
116:      NAMEFT(4)=FT
117:      NAMECT(4)=CT
118:      NAMERW(6)=NADA
119:      NAMEFT(6)=NADA
120:      NAMECT(6)=NADA

```



```

121: C
122: C   *** CALCULATE THE FOURIER COEFFICIENTS CORRESPONDING TO A
123: C   STEP-FUNCTION SLIT OF WIDTH = "NUM" ***
124: C
125:     CO=1.0
126:     SI=0.0
127:     THETA=0.0
128:     W=FLOAT(NUM)
129:     PID2N=3.14159265/FN2
130:     CC=COS((3.-W)*PID2N)
131:     SS=SIN((3.-W)*PID2N)
132:     C(1)=1.0
133:     C(2)=0.0
134:     DO 25 I=3,JTRUNC,2
135:       G=CO*CC-SI*SS
136:       SI=SI*CC+CO*SS
137:       CO=G
138:       THETA=THETA+PID2N
139:       RATSIN=(SIN(W*THETA)/SIN(THETA))/W
140:       C(I)=RATSIN*CO
141:       C(I+1)=RATSIN*SI
142:     25 CONTINUE
143: C
144: C   *** READ THE RAW DATA FROM DISK, DO THE FORWARD FT, AND
145: C   MODIFY THE COEFFICIENTS TO RESULT IN THE CONVOLUTION ***
146: C
147:   30 IRUN=IRUN+1
148:     NAMERW(5)=IADD(IRUN)
149:     NAMECT(5)=NAMERW(5)
150:   40 CALL OPEN(LUN,NAMERW,NDR)
151:     READ(LUN,REC=1,ERR=44) INAME,NOSAMP,JSTEP,KCALP,COMM
152:     K=8
153:     DO 42 I=1,N2M31,32
154:       K=K+1
155:       J=I+31
156:       READ(LUN,REC=K,ERR=44) (A(L),L=I,J)
157:     42 CONTINUE
158:     GO TO 46
159:   44 WRITE(1,5)
160:   46 ENDFILE LUN
161:     ANOT(IRUN)=A(1)
162:     SLOPE(IRUN)=(A(NTOT2)-ANOT(IRUN))/FLOAT(NTOT2-1)
163:     ALAST=A(NTOT2)
164:     DO 50 I=1,NTOT2
165:       50 A(I)=A(I)-ANOT(IRUN)-SLOPE(IRUN)*FLOAT(I-1)
166:   100 CALL RHARM(A,M,INV,S,IFERR)
167:     AVG(IRUN)=A(1)+(ANOT(IRUN)+ALAST)/2
168:     DO 110 I=1,JTRUNC,2
169:       RA=A(I)*C(I)-A(I+1)*C(I+1)
170:       A(I+1)=A(I)*C(I+1)+A(I+1)*C(I)
171:   110 A(I)=RA
172: C
173: C   *** DO A SIMPLE 'LOW PASS' FT TRUNCATION ***
174: C
175:     DO 120 I=KTRUNC,N2P4
176:       A(I)=0.0
177:   120 B(I)=0.0
178: C
179: C   *** THIS SECTION FINDS THE EXACT PEAK MAXIMUM, I.E., TO A
180: C   FRACTIONAL INDEX VALUE 'XNOT', VIA THE FT FIRST DERIVATIVE

```

```

181: C      AND A 4TH-ORDER POLYNOMIAL FIT ***
182: C
183: 121 B(1)=0.0
184:      B(2)=0.0
185:      DO 130 I=3,JTRUNC,2
186:      FK=FLOAT((I-1)/2)
187:      B(I)=FK*A(I+1)/10.
188:      B(I+1)=-1.*FK*A(I)/10.
189: 130 CONTINUE
190:      CALL RINV(B,M,INV,S,IFERR)
191:      DO 160 I=1,NTOT2
192: 160 B(I)=B(I)+SLOPE(IRUN)
193:      TOP=0.0
194:      BOT=0.0
195:      DO 170 I=32,N2M31
196:      IF(B(I).LT.TOP) GO TO 165
197:      TOP=B(I)
198:      IPR=I
199:      GO TO 170
200: 165 IF(B(I).GT.BOT) GO TO 170
201:      BOT=B(I)
202:      IPL=I
203: 170 CONTINUE
204:      ICROSS=0
205:      DO 180 I=IPL,IPR
206:      TEST=B(I)*B(I-1)
207:      IF(TEST.LT.0.0) ICROSS=ICROSS+1
208:      IF(TEST.EQ.0.0.AND.ABS(B(I)).GT.0.0) ICROSS=ICROSS+1
209:      IF(ICROSS.GE.1) GO TO 180
210:      IPC=I
211: 180 CONTINUE
212:      MULTI(IRUN)=(ICROSS+1)/2
213:      IF(B(IPC).GT.0.0) IPC=IPC-1
214:      IPEAK(IRUN)=IPC
215:      IF(ABS(B(IPC)).LT.0.00001) GO TO 183
216:      Q1=(-B(IPC-1)+3.*(B(IPC)-B(IPC+1))+B(IPC+2))/6.
217:      Q2=0.5*(B(IPC-1)+B(IPC+1))-B(IPC)
218:      Q3=(-2.*B(IPC-1)-3.*B(IPC)+6.*B(IPC+1)-B(IPC+2))/6.
219:      XNOT=-B(IPC)/(B(IPC+1)-B(IPC))
220:      DO 182 I=1,3
221:      Q5=Q1*(XNOT**3)+Q2*(XNOT**2)+Q3*XNOT+B(IPC)
222:      Q6=3.*Q1*(XNOT**2)+2.*Q2*XNOT+Q3
223:      XNOT=XNOT-(Q5/Q6)
224: 182 CONTINUE
225:      GO TO 184
226: 183 XNOT=0.0
227:      GO TO 188
228: 184 GO=1.0
229:      SI=0.0
230:      CC=COS(2.*PID2N*XNOT)
231:      SS=SIN(2.*PID2N*XNOT)
232:      DO 186 I=3,JTRUNC,2
233:      G=CO*CC-SI*SS
234:      SI=SI*CC+CO*SS
235:      CO=G
236:      RA=CO*A(I)+SI*A(I+1)
237:      A(I+1)=-SI*A(I)+CO*A(I+1)
238:      A(I)=RA
239: 186 CONTINUE
240: 188 DELTA(IRUN)=XNOT

```

```

241: C
242: C   *** NOW HAVE THE FT WITH THE "FRACTIONAL INDEX CORRECTION";
243: C   PERFORM INVERSE FT AND WRITE DATA ONTO DISK ***
244: C
245: 190 CALL RINV(A,M,INV,S,IFERR)
246: DO 191 I=1,NTOT2
247:   A(I)=A(I)+ANOT(IRUN)+SLOPE(IRUN)*FLOAT(I-1)
248: 191 CONTINUE
249: CALL OPEN(LUN,NAMECT,NDR)
250: WRITE(LUN,REC=1,ERR=194) INAME,NOSAMP,JSTEP,KCALP,COMM
251: WRITE(LUN,REC=2,ERR=194) NAMEFT,NAMERW,IREK,M,LO,NTRUNC
252: K=8
253: DO 192 I=1,N2M31,32
254:   K=K+1
255:   J=I+31
256:   WRITE(LUN,REC=K,ERR=194) (A(L),L=I,J)
257: 192 CONTINUE
258: GO TO 196
259: 194 WRITE(1,5)
260: 196 ENDFILE LUN
261: 200 IF(IRUN.LT.NOSET) GO TO 30
262: C
263: C   *** DETERMINE MINIMUM PEAK CINDEX, COMMON DATA LENGTH, AND
264: C   CALCULATE THE WAVELENGTH LIMITS ***
265: C
266:   WRITE(2,2)
267:   WRITE(2,3)
268:   IRUN=0
269:   IPMAX=0
270:   IPCOM=NTOT2
271:   DO 202 I=1,NOSET
272:     IF(IPEAK(I).LE.IPMAX) GO TO 201
273:     IPMAX=IPEAK(I)
274: 201 IF(IPEAK(I).GE.IPCOM) GO TO 202
275:     IPCOM=IPEAK(I)
276: 202 CONTINUE
277:   IDLEN=NTOT2-NUM-IPMAX+IPCOM
278:   IDLENP=IDLEN+1
279:   CALP=FLOAT(ICALP)
280:   FAC=1.0
281:   IF(NOSTEP.LT.0) FAC=4.0
282:   FSTEP=FLOAT(IABS(NOSTEP))
283:   PCOM=FLOAT(IPCOM)
284:   FLEN=FLOAT(IDLEN)
285:   WAVEB=CALP-((PCOM-1.)*FSTEP*WAVCAL/FAC)
286:   WAVEF=CALP+((FLEN-PCOM)*FSTEP*WAVCAL/FAC)
287:   DELWAV=WAVEF-WAVEB
288: C
289: C   *** PERFORM INTEGER SHIFT, TRIM DATA, AND REWRITE FILES ***
290: C
291: 300 IRUN=IRUN+1
292:   NAMECT(5)=IADD(IRUN)
293:   NAMERW(5)=IADD(IRUN)
294:   ISHIFT=IPEAK(IRUN)-IPCOM
295:   NAMEFT(5)=NAMECT(5)
296:   WRITE(2,4) IRUN,(NAMERW(I),I=1,5),AVG(IRUN),ANOT(IRUN),
297:   +SLOPE(IRUN),IPEAK(IRUN),DELTA(IRUN),ISHIFT,(NAMECT(I),I=1,5)
298:   CALL OPEN(LUN,NAMECT,NDR)
299:   WRITE(LUN,REC=3,ERR=370) NAMECT,NAMEFT,M,NUM,IPCOM,IDLEN,
300:   +WAVEB,WAVEF

```

B15

```

301:      K=8
302:      DO 360 I=1,N2M31,32
303:      K=K+1
304:      J=I+31
305:      READ(LUN,REC=K,ERR=370) (A(L),L=I,J)
306: 360 CONTINUE
307:      GO TO 380
308: 370 WRITE(1,5)
309: 380 DO 400 I=1,IDLEN
310:      J=I+ISHIFT
311: 400 A(I)=A(J)
312:      DO 500 I=IDLENP,NTOT2
313: 500 A(I)=0.0
314:      K=8
315:      DO 600 I=1,N2M31,32
316:      K=K+1
317:      J=I+31
318:      WRITE(LUN,REC=K,ERR=620) (A(L),L=I,J)
319: 600 CONTINUE
320:      GO TO 640
321: 620 WRITE(1,5)
322: 640 ENDFILE LUN
323: 650 IF(IRUN.LT.NOSET) GO TO 300
324:      WRITE(2,10) NOSET
325:      WRITE(2,11) ICALP,IPCOM
326:      WRITE(2,12) IDLEN
327:      WRITE(2,13) WAVEB,WAVEF,DELWAV
328:      IERROR=0
329:      DO 660 I=1,NOSET
330:      IF(MULTI(I).GT.1) IERROR=IERROR+1
331: 660 CONTINUE
332:      IF(IERROR.EQ.0) GO TO 670
333:      IF(IERROR.EQ.1) WRITE(2,15)
334:      IF(IERROR.GT.1.AND.IERROR.LT.NOSET) WRITE(2,14) IERROR
335:      IF(IERROR.EQ.NOSET) WRITE(2,16)
336:      WRITE(2,17)
337: 670 WRITE(2,9)
338:      CALL FCHAIN('V3MASTERCOM',1)
339:      STOP
340:      END

```

1: C FILENAME: V3CDTCHN.FOR
2: C
3: C *** PROGRAM NAME: CDTCHAIN.FOR ***
4: C *** CORRECTED DENSITY & TRANSIENT PROGRAM ***
5: C CREATED: APRIL 30, 1981. AUTHOR: K. L. SALA
6: C REVISION 4.1 : MARCH 17, 1982.
7: C
8: C VERSION 3, 'V3 .FOR', REPLACES 'CONTROLS.DAT' DISK
9: C FILE WITH 'RWRAMSUB.MAC' ROUTINE.
10: C
11: C LINKAGE: /P:400,V3CDTCHN,RWRAMSUB,FORLIB/S
12: C
13: C
14: C COMMENTS:
15: C
16: C CDTCHAIN.COM HAS AS ITS PRINCIPAL FUNCTION THE
17: C CALCULATION OF THE FINAL "TRANSIENT" DATA FILES FROM THE
18: C CONGRUENT 'CT' FILES PREVIOUSLY CALCULATED BY CFTCHAIN.COM.
19: C THE SEQUENCE OF OPERATIONS CARRIED OUT BY CDTCHAIN.COM IS
20: C AS FOLLOWS:
21: C AFTER READING "CONTROLS.DAT", THE DATA FILE 'CT.1' IS
22: C READ INTO THE ARRAY B(I) FOR USE AS THE "REFERENCE" ABSORPTIO
23: C DATA. FOLLOWING THIS, THE REFERENCE INDICIES IPREF1 &
24: C IPREF2 ARE CALCULATED CORRESPONDING TO THE TWO REFERENCE
25: C WAVELENGTHS SUPPLIED BY THE USER THROUGH MASTER.COM. IF
26: C EITHER OF THESE POINTS IS FOUND TO LIE OUTSIDE OF THE DATA
27: C RANGE, CDTCHAIN.COM WILL PROMPT THE USER (AS OFTEN AS
28: C NECESSARY) TO REDEFINE NEW REFERENCE WAVELENGTH(S) WHICH LIE
29: C WITHIN THE DATA RANGE. INDICES DEFINING "GAPS" OF 64 POINTS
30: C IN WIDTH CENTERED ABOUT IPREF1 & IPREF2 ARE ALSO CALCULATED.
31: C IF IT IS NOT POSSIBLE TO FIT THESE 64 POINTS WITHIN THE DATA
32: C RANGE, THE GAP(S) ARE SUITABLY REDUCED AND MESSAGE(S) NOTING
33: C THE SMALLER GAP WIDTH(S) ARE PRINTED AT THE CONCLUSION OF
34: C CDTCHAIN.COM. THE PARAMETERS SUM1 & SUM2 ARE THEN CALCULATED
35: C AS THE SUMS OF B(I) (AS 'CT' TRANSMISSION DATA) OVER GAP1 &
36: C GAP2 RESPECTIVELY AND THE ARRAY B(I) IS CONVERTED TO THE
37: C LOG VALUES ALOG10(B(I)).
38: C TO THIS POINT IN THE PROGRAM, ALL STEPS ARE "ONCE-
39: C THROUGH" CALCULATIONS. THE LOOP (LBL5.100-125) IS RUN
40: C (N0SET-1) TIMES AND FORMS THE TRANSIENT DATA FILES FROM
41: C THE 'CT.2', 'CT.3', FILES (READ IN AS A(I)) BY THE
42: C EQUATION:
43: C
$$A(I) = \text{ALOG10}(A(I)) - B(I) + \text{ALOG10}(\text{FACTOR})$$

44: C WHERE FACTOR=SLOPE*I+CEPT (SEE ABOVE LBL.110 FOR THE
45: C DEFINITION OF SLOPE & CEPT) IS THE LINEAR "BASELINE
46: C CORRECTION" - I.E., THE STRAIGHT LINE PASSING THROUGH THE
47: C 2 POINTS (IPREF1,FACT1) AND (IPREF2,FACT2). HERE FACTX =
48: C SUMX/ADDX (X=1,2) WITH ADDX THE SUM OF THE TRANSMISSION
49: C 'CT' DATA A(I) OVER GAPX. AN "INTEGRATION" IS DONE OVER
50: C THE PREDEFINED INTEGRAL LIMITS (LIMA,LIMB), THE 'DO 120'
51: C LOOP, TO ARRIVE AT A FINAL NUMBER DIRECTLY RELATED TO THE
52: C NET TRANSIENT ABSORPTION CORRESPONDING TO THAT DATA FILE.
53: C FINALLY, JUST BEFORE RETURNING CONTROL TO MASTER.COM,
54: C CDTCHAIN.COM PRINTS OUT THE VALUES OF A NUMBER OF THE
55: C ABOVE PARAMETERS AS WELL AS LISTING IGAP1 AND/OR IGAP2
56: C IF BOTH/EITHER VALUE(S) IS LESS THAN 64.
57: C
58: C
59: C DIMENSION A(2048),B(2048),INAME(6),JNAME(6),KNAME(6),ISTEM(3)
60: C +IADD(9),NAMECT(6),NAMEND(6),NAMERW(6),NAMEFT(6),COMM(15)

B17

```

61: DATA IADD/'1 ','2 ','3 ','4 ','5 ','6 ','7 ','8 ','9 ' /
62: DATA LUN/6/,NDR/2/,WAYCAL/.0454/,NAMEND(5)/'DT' /
63: DATA NAMECT(4)/'CT' /,NAMECT(6)/' ' /,NAMEND(4)/'CT' /
64: 1 FORMAT(/'1H0,27X,18(1H*)', ' BEGIN CORRECTED DENSITY &
65: +TRANSIENT PROGRAM ',17(1H*))
66: 2 FORMAT(1H0,35X,'RUN',3X,'FACTOR 1',3X,'FACTOR 2',5X,
67: +'SLOPE',6X,'INTEGRAL',3X,'RESULT FILE')
68: 3 FORMAT(1H ,35X,5(1H=),3X,8(1H=),3X,8(1H=),3X,10(1H=),3X,
69: +8(1H=),3X,12(1H=)/)
70: 4 FORMAT(1H+,35X,12,3X,F8.4,3X,F8.4,4X,1PE10.3,2X,OPF8.3,
71: +4X,4A2,'.',2A2/)
72: 5 FORMAT(1H0,'DISK READ/WRITE ERROR'//)
73: 6 FORMAT(1H ,27X,'NOTE! THE NO. OF POINTS USED TO CALCULATE
74: +CORRECTION FACTOR #1 =' ,I3)
75: 7 FORMAT(1H0,27X,'!! REFERENCE WAVELENGTH #1 LIES OUTSIDE OF
76: +THE DATA RANGE !!')
77: 8 FORMAT(1H ,27X,'NOTE! THE NO. OF POINTS USED TO CALCULATE
78: +CORRECTION FACTOR #2 =' ,I3)
79: 9 FORMAT(1H0,27X,'!! REFERENCE WAVELENGTH #2 LIES OUTSIDE OF
80: +THE DATA RANGE !!')
81: 10 FORMAT(1H0,27X,19(1H*)', ' END CORRECTED DENSITY & TRANSIENT
82: +PROGRAM ',18(1H*))
83: 11 FORMAT(1H ,27X,' "INTEGRAL" WAS CALCULATED
84: +USING',I4,' DATA POINTS.')
85: 12 FORMAT(I5)
86: 13 FORMAT(1H , 'REDEFINE: REFERENCE WAVELENGTH 1 = ')
87: 14 FORMAT(1H ,27X,'REDEFINED REFERENCE WAVELENGTH 1 =' ,I5)
88: 15 FORMAT(1H , '!! REFERENCE WAVELENGTH #1 LIES OUTSIDE OF
89: +THE DATA RANGE !!')
90: 16 FORMAT(1H , 'REDEFINE: REFERENCE WAVELENGTH 2 = ')
91: 17 FORMAT(1H ,27X,'REDEFINED REFERENCE WAVELENGTH 2 =' ,I5)
92: 18 FORMAT(1H , '!! REFERENCE WAVELENGTH #2 LIES OUTSIDE OF
93: +THE DATA RANGE !!')
94: 19 FORMAT(1H ,27X,'THE REFERENCE CINDICES ARE',I4,' AND',I4,' .')
95: 20 FORMAT(1H ,27X,'THE INTEGRAL CINDICES ARE',I4,' AND',I4,' .')
96: 21 FORMAT(1H ,27X,'NOTE! NO BASELINE CORRECTION HAS BEEN DONE FC
97: +THIS DATA.')
98: C
99: C *** READ PARAMETERS FROM "CONTROLS.DAT" & ASSIGN FILENAMES **
100: C
101: WRITE(2,1)
102: IREC=2
103: NINT=3
104: CALL RD(IREC,NINT,ISTEM,NOSET,M)
105: IREC=3
106: NINT=2
107: CALL RD(IREC,NINT,ISTEP,NOSTEP)
108: IREC=4
109: NINT=3
110: CALL RD(IREC,NINT,NTRUNC,NUM,ICALP)
111: IREC=5
112: NINT=4
113: CALL RD(IREC,NINT,IREF1,IREF2,LIMA,LIMB)
114: NTOT2=2*2**M
115: N2M31=NTOT2-31
116: DO 56 I=1,3
117: NAMECT(I)=ISTEM(I)
118: 56 NAMEND(I)=ISTEM(I)
119: C
120: C *** READ THE 'CT.1' FILE INTO B(I) ARRAY FOR USE AS

```

```

121: C      THE "REFERENCE" ABSORPTION DATA ***
122: C
123:      NAMECT(5)=IADD(1)
124:      60 CALL OPEN(LUN,NAMECT,NDR)
125:      READ(LUN,REC=1,ERR=63) INAME,NOSAMP,JSTEP,KCALP,COMM
126:      READ(LUN,REC=2,ERR=63) JNAME,INAME,IREK,M,LO,NTRUNC
127:      READ(LUN,REC=3,ERR=63) KNAME,JNAME,M,NUM,IPCOM,IDLEN,
128:      +WAVEB,WAVEF
129:      K=8
130:      DO 62 I=1,N2M31,32
131:      K=K+1
132:      J=I+31
133:      READ(LUN,REC=K,ERR=63) (B(L),L=I,J)
134:      62 CONTINUE
135:      GO TO 64
136:      63 WRITE(1,5)
137:      64 ENDFILE LUN
138: C
139: C      *** CALCULATE CINDICES FOR CORRECTIONS AT REFERENCE
140: C      WAVELENGTHS 1 & 2 ; PROMPT IF EITHER REFERENCE POINT
141: C      LIES OUTSIDE OF THE DATA RANGE ***
142: C
143:      PCOM=FLOAT(IPCOM)
144:      CALP=FLOAT(ICALP)
145:      REF1=FLOAT(IREF1)
146:      REF2=FLOAT(IREF2)
147:      FAC=1.0
148:      IF(NOSTEP.LT.0) FAC=4.0
149:      FSTEP=FLOAT(IABS(NOSTEP))
150:      IF(IREF1.EQ.IREF2) GO TO 69
151:      65 REF1=FLOAT(IREF1)
152:      PREF1=(REF1-CALP)*FAC/(WAVCAL*FSTEP)+PCOM
153:      IPREF1=INT(PREF1+.5)
154:      IF(IPREF1.LT.1.OR.IPREF1.GT.IDLEN) GO TO 1000
155:      IBEG1=IPREF1-31
156:      IFIN1=IPREF1+32
157:      IF(IBEG1.LT.1) IBEG1=1
158:      IF(IFIN1.GT.IDLEN) IFIN1=IDLEN
159:      66 REF2=FLOAT(IREF2)
160:      PREF2=(REF2-CALP)*FAC/(WAVCAL*FSTEP)+PCOM
161:      IPREF2=INT(PREF2+.5)
162:      IF(IPREF2.LT.1.OR.IPREF2.GT.IDLEN) GO TO 1005
163:      IBEG2=IPREF2-31
164:      IFIN2=IPREF2+32
165:      IF(IBEG2.LT.1) IBEG2=1
166:      IF(IFIN2.GT.IDLEN) IFIN2=IDLEN
167:      IGAP1=IFIN1-IBEG1+1
168:      IGAP2=IFIN2-IBEG2+1
169:      DEN=FLOAT(IPREF2-IPREF1)
170:      FREF1=FLOAT(IPREF1)
171:      FREF2=FLOAT(IPREF2)
172: C
173: C      *** CALCULATE 'SUM1' & 'SUM2' FOR THE B(I) ARRAY AND
174: C      THEN CONVERT B(I) INTO LOG(B(I)) ***
175: C
176:      SUM1=0.0
177:      DO 67 I=IBEG1,IFIN1
178:      67 SUM1=SUM1+B(I)
179:      SUM2=0.0
180:      DO 68 I=IBEG2,IFIN2

```

B19

```

181:      68 SUM2=SUM2+B(I)
182:      69 DO 70 I=1, IDLEN
183:      70 B(I)=ALOG10(B(I))
184:      WRITE(2,2)
185:      WRITE(2,3)
186: C
187: C      *** CALCULATE TRANSIENT FILES AS A DIFFERENCE IN
188: C      DENSITIES (LOG10) WITH A 2-POINT CORRECTION DERIVED
189: C      FROM THE BASELINE TRANSMISSION DATA OF EACH 'CT' FILE ***
190: C
191:      FLIMA=FLOAT(LIMA)
192:      FLIMB=FLOAT(LIMB)
193:      PLIMA=(FLIMA-CALP)*FAC/(WAVCAL*FSTEP)+PCOM
194:      PLIMB=(FLIMB-CALP)*FAC/(WAVCAL*FSTEP)+PCOM
195:      ILIMA=INT(PLIMA+.5)
196:      ILIMB=INT(PLIMB+.5)
197:      NUMERO=ILIMB-ILIMA+1
198:      IRUN=1
199:      100 IRUN=IRUN+1
200:      NAMECT(5)=IADD(IRUN)
201:      NAMEND(6)=IADD(IRUN)
202:      CALL OPEN(LUN,NAMECT,NDR)
203:      K=8
204:      DO 102 I=1,N2M31,32
205:      K=K+1
206:      J=I+31
207:      READ(LUN,REC=K,ERR=103) (A(L),L=I,J)
208:      102 CONTINUE
209:      GO TO 104
210:      103 WRITE(1,5)
211:      104 ENDFILE LUN
212:      IF(IREF1.NE.IREF2) GO TO 106
213:      IGAP1=0
214:      IGAP2=0
215:      FACT1=1.
216:      FACT2=1.
217:      DO 105 I=1, IDLEN
218:      105 A(I)=ALOG10(A(I))-B(I)
219:      GO TO 115
220:      106 ADD1=0.0
221:      DO 107 I=IBEG1,IFIN1
222:      107 ADD1=ADD1+A(I)
223:      FACT1=SUM1/ADD1
224:      ADD2=0.0
225:      DO 108 I=IBEG2,IFIN2
226:      108 ADD2=ADD2+A(I)
227:      FACT2=SUM2/ADD2
228:      SLOPE=(FACT2-FACT1)/DEN
229:      CEPT=(FACT1*FREF2-FACT2*FREF1)/DEN
230:      DO 110 I=1, IDLEN
231:      FACTOR=FLOAT(I)*SLOPE+CEPT
232:      110 A(I)=ALOG10(A(I))-B(I)+ALOG10(FACTOR)
233: C
234: C      *** DO "INTEGRATION" OVER FINAL DATA TO GET ABSORPTION
235: C      VALUES & THEN SAVE FINAL DATA RESULTS ON DISK ***
236: C
237:      115 TOTAL=0.0
238:      DO 120 I=ILIMA,ILIMB
239:      120 TOTAL=TOTAL+A(I)
240:      IBUN=IRUN-1

```



```

241:      WRITE(2,4) IBUN,FACT1,FACT2,SLOPE,TOTAL,NAMEVT
242:      CALL OPEN(LUN,NAMEND,NDR)
243:      WRITE(LUN,REC=1,ERR=123) INAME,NOSAMP,JSTEP,KCALF,COMM  B20
244:      WRITE(LUN,REC=2,ERR=123) JNAME,INAME,IREK,M,LO,NTRUNC
245:      WRITE(LUN,REC=3,ERR=123) KNAME,JNAME,M.NUM,IPCOM,IDLEN.
246:      +WAVEB,WAVEF
247:      WRITE(LUN,REC=4,ERR=123) NAMEND,KNAME,IREF1,IREF2,IGAP1,
248:      +IGAP2,IAD,FACT1,FACT2
249:      WRITE(LUN,REC=5,ERR=123) LIMA,LIMB,NUMERO,TOTAL
250:      K=8
251:      DO 122 I=1,N2M31,32
252:      K=K+1
253:      J=I+31
254:      WRITE(LUN,REC=K,ERR=123) (A(L),L=I,J)
255:      122 CONTINUE
256:      GO TO 124
257:      123 WRITE(1,5)
258:      124 ENDFILE LUN
259:      IF(IRUN.LT.NOSET) GO TO 100
260:      GO TO 1010
261:      1000 WRITE(1,15)
262:      WRITE(2,7)
263:      WRITE(1,13)
264:      READ(1,12) IREF1
265:      WRITE(2,14) IREF1
266:      GO TO 65
267:      1005 WRITE(1,18)
268:      WRITE(2,9)
269:      WRITE(1,16)
270:      READ(1,12) IREF2
271:      WRITE(2,17) IREF2
272:      GO TO 66
273:      1010 WRITE(2,11) NUMERO
274:      WRITE(2,19) IPREF1,IPREF2
275:      WRITE(2,20) ILIMA,ILIMB
276:      IF(IREF1.EQ.IREF2) WRITE(2,21)
277:      IF(IREF1.EQ.IREF2) GO TO 1015
278:      IF(IGAP1.LT.64) WRITE(2,6) IGAP1
279:      IF(IGAP2.LT.64) WRITE(2,8) IGAP2
280:      1015 WRITE(2,10)
281:      CALL FCHAIN('V3MASTERCOM',1)
282:      1020 STOP
283:      END

```

```

1: C      *** SUBROUTINE NAME: HARM.FOR ***
2: C
3: C      NOTE: THIS IS THE 'WORKING' VERSION OF HARM.FOR USED IN
4: C          ALL OF THE FFT ROUTINES. IT DIFFERS FROM THE
5: C          ORIGINAL IBM VERSION OF HARM BY 4 MINOR MODIFICATIONS
6: C          (MADE NOV.18,1980) AND THESE ARE PRINTED EMPHASIZED
7: C          IN THE FOLLOWING LISTING.
8: C      .....
9:      SUBROUTINE HARM(A,M,INV,S,IFSET, IFERR)
10:     DIMENSION A(1),M(3),INV(1),S(1)
11:     DIMENSION N(3),NP(3),W(2),W2(2),W3(2)
12:     EQUIVALENCE (N1,N(1)),(N2,N(2)),(N3,N(3))
13:     10 IF( IABS(IFSET) - 1) 900,900,12
14:     12 MTT=MAX0(M(1),M(2),M(3)) -2
15:     ROOT2 = SQRT(2.)
16:     IF (MTT-MT ) 14,14,13
17:     13 IFERR=1
18:     RETURN
19:     14 IFERR=0
20:     M1=M(1)
21:     M2=M(2)
22:     M3=M(3)
23:     N1=2**M1
24:     N2=2**M2
25:     N3=2**M3
26:     16 IF(IFSET) 18,18,20
27:     18 NX= N1*N2*N3
28:     FN = NX
29:     DO 19 I = 1,NX
30:     A(2*I-1) = A(2*I-1)/FN
31:     19 A(2*I) = -A(2*I)/FN
32:     20 NP(1)=N1*2
33:     NP(2)= NP(1)*N2
34:     NP(3)=NP(2)*N3
35:     DO 250 ID=1,3
36:     IL = NP(3)-NP(ID)
37:     IL1 = IL+1
38:     MI = M(ID)
39:     IF (MI)250,250,30
40:     30 IDIF=NP(ID)
41:     KBIT=NP(ID)
42:     MEV = 2*(MI/2)
43:     IF (MI - MEV )60,60,40
44: C
45: C      M IS ODD. DO L=1 CASE
46: C      40 KBIT=KBIT/2
47: C      KL=KBIT-2
48: C      DO 50 I=1,IL1,IDIF
49: C      KLAST=KL+I
50: C      DO 50 K=I,KLAST,2
51: C      KD=K+KBIT
52: C
53: C      DO ONE STEP WITH L=1,J=0
54: C      A(K)=A(K)+A(KD)
55: C      A(KD)=A(K)-A(KD)
56: C
57: C      T=A(KD)
58: C      A(KD)=A(K)-T
59: C      A(K)=A(K)+T
60: C      T=A(KD+1)

```

```

61:      A(KD+1)=A(K+1)-T
62:      50 A(K+1)=A(K+1)+T
63:      IF (MI - 1)250,250,52
64:      52 LFIRST =3
65:      C
66:      C      DEF - JLAST = 2**(L-2) -1
67:      JLAST=1
68:      GO TO 70
69:      C
70:      C      M IS EVEN
71:      60 LFIRST = 2
72:      JLAST=0
73:      70 DO 240 L=LFIRST,MI,2
74:      JJDIF=KBIT
75:      KBIT=KBIT/4
76:      KL=KBIT-2
77:      C
78:      C      DO FOR J=0
79:      DO 80 I=1,IL1,IDIF
80:      KLAST=I+KL
81:      DO 80 K=I,KLAST,2
82:      K1=K+KBIT
83:      K2=K1+KBIT
84:      K3=K2+KBIT
85:      C
86:      C      DO TWO STEPS WITH J=0
87:      C      A(K)=A(K)+A(K2)
88:      C      A(K2)=A(K)-A(K2)
89:      C      A(K1)=A(K1)+A(K3)
90:      C      A(K3)=A(K1)-A(K3)
91:      C
92:      C      A(K)=A(K)+A(K1)
93:      C      A(K1)=A(K)-A(K1)
94:      C      A(K2)=A(K2)+A(K3)*I
95:      C      A(K3)=A(K2)-A(K3)*I
96:      C
97:      T=A(K2)
98:      A(K2)=A(K)-T
99:      A(K)=A(K)+T
100:      T=A(K2+1)
101:      A(K2+1)=A(K+1)-T
102:      A(K+1)=A(K+1)+T
103:      C
104:      T=A(K3)
105:      A(K3)=A(K1)-T
106:      A(K1)=A(K1)+T
107:      T=A(K3+1)
108:      A(K3+1)=A(K1+1)-T
109:      A(K1+1)=A(K1+1)+T
110:      C
111:      T=A(K1)
112:      A(K1)=A(K)-T
113:      A(K)=A(K)+T
114:      T=A(K1+1)
115:      A(K1+1)=A(K+1)-T
116:      A(K+1)=A(K+1)+T
117:      C
118:      R=-A(K3+1)
119:      T = A(K3)
120:      A(K3)=A(K2)-R

```

```

121:      A(K2)=A(K2)+R
122:      A(K3+1)=A(K2+1)-T
123:      80 A(K2+1)=A(K2+1)+T
124:      IF (JLAST) 235,235,82
125:      82 JJ=JJDIF +1
126: C
127: C      DO FOR J=1
128:      ILAST= IL +JJ
129:      DO 85 I = JJ, ILAST, IDIF
130:      KLAST = KL+I
131:      DO 85 K=I, KLAST, 2
132:      K1 = K+KBIT
133:      K2 = K1+KBIT
134:      K3 = K2+KBIT
135: C
136: C      LETTING W=(1+I)/ROOT2, W3=(-1+I)/ROOT2, W2=I.
137: C      A(K)=A(K)+A(K2)*I
138: C      A(K2)=A(K)-A(K2)*I
139: C      A(K1)=A(K1)*W+A(K3)*W3
140: C      A(K3)=A(K1)*W-A(K3)*W3
141: C      A(K)=A(K)+A(K1)
142: C      A(K1)=A(K)-A(K1)
143: C      A(K2)=A(K2)+A(K3)*I
144: C      A(K3)=A(K2)-A(K3)*I
145: C
146:      R =-A(K2+1)
147:      T = A(K2)
148:      A(K2) = A(K)-R
149:      A(K) = A(K)+R
150:      A(K2+1)=A(K+1)-T
151:      A(K+1)=A(K+1)+T
152: C
153:      AWR=A(K1)-A(K1+1)
154:      AWI = A(K1+1)+A(K1)
155:      R=-A(K3)-A(K3+1)
156:      T=A(K3)-A(K3+1)
157:      A(K3)=(AWR-R)/ROOT2
158:      A(K3+1)=(AWI-T)/ROOT2
159:      A(K1)=(AWR+R)/ROOT2
160:      A(K1+1)=(AWI+T)/ROOT2
161:      T= A(K1)
162:      A(K1)=A(K)-T
163:      A(K)=A(K)+T
164:      T=A(K1+1)
165:      A(K1+1)=A(K+1)-T
166:      A(K+1)=A(K+1)+T
167:      R=-A(K3+1)
168:      T=A(K3)
169:      A(K3)=A(K2)-R
170:      A(K2)=A(K2)+R
171:      A(K3+1)=A(K2+1)-T
172:      85 A(K2+1)=A(K2+1)+T
173:      IF (JLAST-1) 235,235,90
174:      90 JJ= JJ + JJDIF
175: C
176: C      NOW DO THE REMAINING J'S
177:      DO 230 J=2, JLAST
178: C
179: C      FETCH W'S
180: C      DEF- W=W**INV(J), W2=W**2, W3=W**3

```

```

181:      96 I=INV(J+1)
182:      98 IC=NT-I
183:      W(1)=S(IC)
184:      W(2)=S(I)
185:      I2=2*I
186:      I2C=NT-I2
187:      IF(I2C) 120, 110, 100
188: C
189: C      2*I IS IN FIRST QUADRANT
190:      100 W2(1)=S(I2C)
191:      W2(2)=S(I2)
192:      GO TO 130
193:      110 W2(1)=0.
194:      W2(2)=1.
195:      GO TO 130
196: C
197: C      2*I IS IN SECOND QUADRANT
198:      120 I2CC = I2C+NT
199:      I2C=-I2C
200:      W2(1)=-S(I2C)
201:      W2(2)=S(I2CC)
202:      130 I3=I+I2
203:      I3C=NT-I3
204:      IF(I3C) 160, 150, 140
205: C
206: C      I3 IN FIRST QUADRANT
207:      140 W3(1)=S(I3C)
208:      W3(2)=S(I3)
209:      GO TO 200
210:      150 W3(1)=0.
211:      W3(2)=1.
212:      GO TO 200
213: C
214:      160 I3CC=I3C+NT
215:      IF(I3CC) 190, 180, 170
216: C
217: C      I3 IN SECOND QUADRANT
218:      170 I3C=-I3C
219:      W3(1)=-S(I3C)
220:      W3(2)=S(I3CC)
221:      GO TO 200
222:      180 W3(1)=-1.
223:      W3(2)=0.
224:      GO TO 200
225: C
226: C      3*I IN THIRD QUADRANT
227:      190 I3CCC=NT+I3CC
228:      I3CC = -I3CC
229:      W3(1)=-S(I3CCC)
230:      W3(2)=-S(I3CC)
231:      200 ILAST=IL+JJ
232:      DO 220 I=JJ, ILAST, IDIF
233:      KLAST=KL+I
234:      DO 220 K=I, KLAST, 2
235:      K1=K+KBIT
236:      K2=K1+KBIT
237:      K3=K2+KBIT
238: C
239: C      DO TWO STEPS WITH J NOT 0
240: C      A(K)=A(K)+A(K2)*W2

```

```

181: 96 I=INV(J+1)
182: 98 IC=NT-I
183: W(1)=S(IC)
184: W(2)=S(I)
185: I2=2*I
186: I2C=NT-I2
187: IF(I2C)120,110,100
188: C
189: C 2*I IS IN FIRST QUADRANT
190: 100 W2(1)=S(I2C)
191: W2(2)=S(I2)
192: GO TO 130
193: 110 W2(1)=0.
194: W2(2)=1.
195: GO TO 130
196: C
197: C 2*I IS IN SECOND QUADRANT
198: 120 I2CC = I2C+NT
199: I2C=-I2C
200: W2(1)=-S(I2C)
201: W2(2)=S(I2CC)
202: 130 I3=I+I2
203: I3C=NT-I3
204: IF(I3C)160,150,140
205: C
206: C I3 IN FIRST QUADRANT
207: 140 W3(1)=S(I3C)
208: W3(2)=S(I3)
209: GO TO 200
210: 150 W3(1)=0.
211: W3(2)=1.
212: GO TO 200
213: C
214: 160 I3CC=I3C+NT
215: IF(I3CC)190,180,170.
216: C
217: C I3 IN SECOND QUADRANT
218: 170 I3C=-I3C
219: W3(1)=-S(I3C)
220: W3(2)=S(I3CC)
221: GO TO 200
222: 180 W3(1)=-1.
223: W3(2)=0.
224: GO TO 200
225: C
226: C 3*I IN THIRD QUADRANT
227: 190 I3CCC=NT+I3CC
228: I3CC = -I3CC
229: W3(1)=-S(I3CCC)
230: W3(2)=-S(I3CC)
231: 200 ILAST=IL+JJ
232: DO 220 I=JJ, ILAST, IDIF
233: KLAST=KL+I
234: DO 220 K=I, KLAST, 2
235: K1=K+KBIT
236: K2=K1+KBIT
237: K3=K2+KBIT
238: C
239: C DO TWO STEPS WITH J NOT 0
240: C A(K)=A(K)+A(K2)*W2

```

```

241: C      A(K2)=A(K)-A(K2)*W2
242: C      A(K1)=A(K1)*W+A(K3)*W3
243: C      A(K3)=A(K1)*W-A(K3)*W3
244: C
245: C      A(K)=A(K)+A(K1)
246: C      A(K1)=A(K)-A(K1)
247: C      A(K2)=A(K2)+A(K3)*I
248: C      A(K3)=A(K2)-A(K3)*I
249: C
250:      R=A(K2)*W2(1)-A(K2+1)*W2(2)
251:      T=A(K2)*W2(2)+A(K2+1)*W2(1)
252:      A(K2)=A(K)-R
253:      A(K)=A(K)+R
254:      A(K2+1)=A(K+1)-T
255:      A(K+1)=A(K+1)+T
256: C
257:      R=A(K3)*W3(1)-A(K3+1)*W3(2)
258:      T=A(K3)*W3(2)+A(K3+1)*W3(1)
259:      AWR=A(K1)*W(1)-A(K1+1)*W(2)
260:      AWI=A(K1)*W(2)+A(K1+1)*W(1)
261:      A(K3)=AWR-R
262:      A(K3+1)=AWI-T
263:      A(K1)=AWR+R
264:      A(K1+1)=AWI+T
265:      T=A(K1)
266:      A(K1)=A(K)-T
267:      A(K)=A(K)+T
268:      T=A(K1+1)
269:      A(K1+1)=A(K+1)-T
270:      A(K+1)=A(K+1)+T
271:      R=-A(K3+1)
272:      T=A(K3)
273:      A(K3)=A(K2)-R
274:      A(K2)=A(K2)+R
275:      A(K3+1)=A(K2+1)-T
276: 220 A(K2+1)=A(K2+1)+T
277: C      END OF I AND K LOOPS
278: C
279: 230 JJ=JJDIF+JJ
280: C      END OF J-LOOP
281: C
282: 235 JLAST=4*JLAST+3
283: 240 CONTINUE
284: C      END OF L LOOP
285: C
286: 250 CONTINUE
287: C      END OF ID LOOP.
288: C
289: C      WE NOW HAVE THE COMPLEX FOURIER SUMS BUT THEIR ADDRESSES ARE
290: C      BIT-REVERSED. THE FOLLOWING ROUTINE PUTS THEM IN ORDER
291: C
292:      NTSPWR=MT*2
293: C
294: C
295:      M3MT=M3-MT
296: 350 IF (M3MT) 370,360,360
297: C
298: C      M3 GR. OR EQ. MT
299: 360 IGO3=1
300:      N3VNT=N3/NT

```

```
301:      MINN3=NT
302:      GO TO 380
303: C
304: C      M3 LESS THAN MT
305: 370 I603=2
306:      N3VNT=1
307:      NTVN3=NT/N3
308:      MINN3=N3
309: 380 JJD3=1
310: C
311:      IF (N3.GT.1) JJD3=2** (NTSPWR-M3)
312: C
313: C
314:      M2MT=M2-MT
315: 450 IF (M2MT) 470,460,460
316: C
317: C      M2 GR. OR EQ. MT
318: 460 I602=1
319:      N2VNT=N2/NT
320:      MINN2=NT
321:      GO TO 480
322: C
323: C      M2 LESS THAN MT
324: 470 I602 = 2
325:      N2VNT=1
326:      NTVN2=NT/N2
327:      MINN2=N2
328: 480 JJD2=1
329: C
330:      IF (N2.GT.1) JJD2=2** (NTSPWR-M2)
331: C
332: C
333:      M1MT=M1-MT
334: 550 IF (M1MT) 570,560,560
335: C
336: C      M1 GR. OR EQ. MT
337: 560 I601=1
338:      N1VNT=N1/NT
339:      MINN1=NT
340:      GO TO 580
341: C
342: C      M1 LESS THAN MT
343: 570 I601=2
344:      N1VNT=1
345:      NTVN1=NT/N1
346:      MINN1=N1
347: 580 JJD1=1
348: C
349:      IF (N1.GT.1) JJD1=2** (NTSPWR-M1)
350: C
351: C
352: 600 JJ3=1
353:      J=1
354:      DO 880 JPP3=1,N3VNT
355:      IPP3=INV(JJ3)
356:      DO 870 JP3=1,MINN3
357:      GO TO (610,620),I603
358: 610 IP3=INV(JP3)*N3VNT
359:      GO TO 630
360: 620 IP3=INV(JP3)/NTVN3
```



```

361: 630 I3=(IPP3+IP3)*N2
362: 700 JJ2=1
363: DO 870 JPP2=1,N2VNT
364:   IPP2=INV(JJ2)+I3
365: DO 860 JF2=1,MINN2
366:   GO TO (710,720),IG02
367: 710 IP2=INV(JF2)*N2VNT
368:   GO TO 730
369: 720 IP2=INV(JF2)/NTVN2
370: 730 I2=(IPP2+IP2)*N1
371: 800 JJ1=1
372: DO 860 JPP1=1,N1VNT
373:   IPP1=INV(JJ1)+I2
374: DO 850 JF1=1,MINN1
375:   GO TO (810,820),IG01
376: 810 IP1=INV(JF1)*N1VNT
377:   GO TO 830
378: 820 IP1=INV(JF1)/NTVN1
379: 830 I=2*(IPP1+IP1)+1
380:   IF (J-I) 840,850,850
381: 840 T=A(I)
382:   A(I)=A(J)
383:   A(J)=T
384:   T=A(I+1)
385:   A(I+1)=A(J+1)
386:   A(J+1)=T
387: 850 J=J+2
388: 860 JJ1=JJ1+JJD1
389: C   END OF JPP1 AND JP2
390: C
391: 870 JJ2=JJ2+JJD2
392: C   END OF JPP2 AND JP3 LOOPS
393: C
394: 880 JJ3 = JJ3+JJD3
395: C   END OF JPP3 LOOP
396: C
397: 890 IF (IFSET) 891,895,895
398: 891 DO 892 I = 1,NX
399: 892 A(2*I) = -A(2*I)
400: 895 RETURN
401: C
402: C   THE FOLLOWING PROGRAM COMPUTES THE SIN AND INV TABLES.
403: C
404: 900 MT=MAX0(M(1),M(2),M(3))-2
405:   MT = MAX0(2,MT)
406: 904 IF (MT-18) 906,906,13
407: 906 IFERR=0
408:   NT=2**MT
409:   NTV2=NT/2
410: C
411: C   SET UP SIN TABLE
412: C   THETA=PIE/2**(L+1) FOR L=1
413: 910 THETA=.7853981634
414: C
415: C   JSTEP=2**(MT-L) FOR L=1
416:   JSTEP=NT
417: C
418: C   JDIF=2**(MT-L) FOR L=1
419:   JDIF=NTV2
420:   S(JDIF)=SIN(THETA)

```

```
421:      DO 950 L=2,MT
422:      THETA=THETA/2.
423:      JSTEP2=JSTEP
424:      JSTEP=JDIF
425:      JDIF=JSTEP/2
426:      S(JDIF)=SIN(THETA)
427:      JC1=NT-JDIF
428:      S(JC1)=COS(THETA)
429:      JLAST=NT-JSTEP2
430:      IF(JLAST - JSTEP) 950,920,920
431: 920 DO 940 J=JSTEP,JLAST,JSTEP
432:      JC=NT-J
433:      JD=J+JDIF
434: 940 S(JD)=S(J)*S(JC1)+S(JDIF)*S(JC)
435: 950 CONTINUE
436: C
437: C      SET UP INV(J) TABLE
438: C
439: 960 MTLEXP=NTV2
440: C
441: C      MTLEXP=2**(MT-L). FOR L=1
442:      LM1EXP=1
443: C
444: C      LM1EXP=2**(L-1). FOR L=1
445:      INV(1)=0
446:      DO 980 L=1,MT
447:      INV(LM1EXP+1) = MTLEXP
448:      DO 970 J=2,LM1EXP
449:      JJ=J+LM1EXP
450: 970 INV(JJ)=INV(J)+MTLEXP
451:      MTLEXP=MTLEXP/2
452: 980 LM1EXP=LM1EXP*2
453: 982 IF(IFSET)12,895,12
454:      END
```

```

1: C      *** SUBROUTINE NAME: RHARM.FOR ***
2: C
3:      SUBROUTINE RHARM(A,M,INV,S,IFERR)
4:      DIMENSION A(1),L(3),INV(1),S(1)
5:      IFSET=1
6:      L(1)=M
7:      L(2)=0
8:      L(3)=0
9:      NTOT=2**M
10:     NTOT2 = 2*NTOT
11:     FN = NTOT
12:     DO 3 I = 2,NTOT2,2
13:       3 A(I) = -A(I)
14:     DO 6 I = 1,NTOT2
15:       6 A(I) = A(I)/FN
16: C
17:     CALL HARM(A,L,INV,S,IFSET,IFERR)
18: C
19: C
20: C     MOVE LAST HALF OF A(J)'S DOWN ONE SLOT AND ADD A(N) AT BOTTOM
21: C     GIVE ARRAY FOR A1PRIME AND A2PRIME CALCULATION
22: C
23:     21 DO 52 I=1,NTOT,2
24:       J0=NTOT2+2-I
25:       A(J0)=A(J0-2)
26:     52 A(J0+1)=A(J0-1)
27:       A(NTOT2+3)=A(1)
28:       A(NTOT2+4)=A(2)
29: C
30: C     CALCULATE A1PRIMES AND STORE IN FIRST N SLOTS
31: C     CALCULATE A2PRIMES AND STORE IN SECOND N SLOTS IN REVERSE OR
32:     KO=NTOT+1
33:     DO 104 I=1,KO,2
34:       K1=NTOT2-I+4
35:       AP1RE=.5*(A(I)+A(K1))
36:       AP2RE=-.5*(A(I+1)+A(K1+1))
37:       AP1IM=.5*(-A(I+1)+A(K1+1))
38:       AP2IM=-.5*(A(I)-A(K1))
39:       A(I)=AP1RE
40:       A(I+1)=AP1IM
41:       A(K1)=AP2RE
42:     104 A(K1+1)=AP2IM
43:     NTO = NTOT/2
44:     110 NT=NTO+1
45:     DEL=3.1415927/FLOAT(NTOT)
46:     SS=SIN(DEL)
47:     SC=COS(DEL)
48:     SI=0.0
49:     CO=1.0
50: C
51: C     COMPUTE C(J)'S FOR J=0 THRU J=N
52:     114 DO 116 I=1,NT
53:       K6=NTOT2-2*I+5
54:       AP2RE=A(K6)*CO+A(K6+1)*SI
55:       AP2IM=-A(K6)*SI+A(K6+1)*CO
56:       CIRE=.5*(A(2*I-1)+AP2RE)
57:       CIIM=.5*(A(2*I)+AP2IM)
58:       CNIRE=.5*(A(2*I-1)-AP2RE)
59:       CNIIM=.5*(A(2*I)-AP2IM)
60:       A(2*I-1)=CIRE

```

```
61:      A(2*I)=CIIM
62:      A(K6)=CNIRE
63:      A(K6+1)=-CNIIM
64:      SIS=SI
65:      SI=SI*SC+CO*SS
66: 116 CO=CO*SC-SIS*SS
67: C
68: C      SHIFT C(J)S FOR J=N/2+1 TO J=N UP ONE SLOT
69:      DO 117 I=1,NTOT,2
70:      K8=NTOT+4+I
71:      A(K8-2)=A(K8)
72: 117 A(K8-1)=A(K8+1)
73:      DO 500 I=3,NTOT2,2
74:      A(I) = 2. * A(I)
75: 500 A(I + 1) = -2. * A(I + 1)
76:      RETURN
77:      END
```

```

1: C   *** SUBROUTINE NAME: RINV.FOR ***
2: C
3:     SUBROUTINE RINV(A,M,INV,S,IFERR)
4:     DIMENSION A(1),L(3),INV(1),S(1)
5:     IFSET=-1
6:     L(1)=M
7:     L(2)=0
8:     L(3)=0
9:     NTOT=2**M
10:    NTOT2=2*NTOT
11:    FN=NTOT
12: C
13:    DO 500 I=3,NTOT2,2
14:    A(I)=.5*A(I)
15: 500 A(I+1)=-.5*A(I+1)
16: C
17: C   SHIFT ARRAY FOR J=N/2 + 1 TO J=N DOWN ONE SLOT
18: C
19:    DO 117 I=1,NTOT,2
20:    KB=NTOT2+2-I
21:    A(KB)=A(KB-2)
22: 117 A(KB+1)=A(KB-1)
23: C
24: C
25:    NTO=NTOT/2
26:    NT=NTO+1
27:    DEL=3.1415927/FLOAT(NTOT)
28:    SS=SIN(DEL)
29:    SC=COS(DEL)
30:    SI=0.0
31:    CO=1.0
32: C
33: C   REVERT FROM C(J)'S BACK TO THE A-PRIMES
34: C
35:    DO 116 I=1,NT
36:    KB=NTOT2-2*I+5
37:    CIRE=A(2*I-1)+A(KB)
38:    CIIM=A(2*I)-A(KB+1)
39:    CNIRE=A(2*I-1)-A(KB)
40:    CNIIM=A(2*I)+A(KB+1)
41:    A(2*I-1)=CIRE
42:    A(2*I)=CIIM
43:    A(KB)=CNIRE*CO-CNIIM*SI
44:    A(KB+1)=CNIRE*SI+CNIIM*CO
45:    SIS=SI
46:    SI=SI*SC+CO*SS
47: 116 CO=CO*SC-SIS*SS
48: C
49: C   REVERT ARRAY TO GIVE THE A1-PRIMES IN THE FIRST N SLOTS
50: C   AND THE A2-PRIMES IN REVERSED ORDER IN THE SECOND N SLOTS
51: C
52:    KO=NTOT+1
53:    DO 104 I=1,KO,2
54:    K1=NTOT2-I+4
55:    AP1RE=A(I)-A(K1+1)
56:    AP2RE=-(A(I+1)+A(K1))
57:    AP1IM=A(I)+A(K1+1)
58:    AP2IM=A(I+1)-A(K1)
59:    A(I)=AP1RE
60:    A(I+1)=AP2RE

```

```
61:      A(K1)=AP1IM
62: 104  A(K1+1)=AP2IM
63: C
64: C      MOVE LAST HALF OF A(J)'S UP ONE SLOT AND ERASE THE
65: C      FOUR "SPILL-OVER" VALUES IN THE SLOTS AFTER J=N
66: C
67: 21  DO 52 I=3,NTOT,2
68:      JO=NTOT+I+1
69:      A(JO-1)=A(JO+1)
70: 52  A(JO)=A(JO+2)
71:      A(NTOT2+1)=0.0
72:      A(NTOT2+2)=0.0
73:      A(NTOT2+3)=0.0
74:      A(NTOT2+4)=0.0
75: C
76: C
77:      CALL HARM(A,L,INV,S,IFSET,IFERR)
78: C
79: C
80:      DO 6 I=1,NTOT2
81: 6  A(I)=A(I)*FN
82:      DO 3 I=2,NTOT2,2
83: 3  A(I)=-A(I)
84:      CONTINUE
85: C
86: C
87:      RETURN
88:      END
```

```

1: C      PROGRAM NAME: KINETIC
2: C      AUTHOR: RENE LE SAGE
3: C      REVISION:1.01   MAY/26/82
4: C
5: C
6: C*****
7: C*****
8: C#
9: C#
10: C#      This program is used to calculated the "B" concentration
11: C#      of a 3 level system after excitation by a laser pulse.
12: C#
13: C#      SCHEME:
14: C#
15: C#          A----->A#      (M13)
16: C#          A#----->A      (A31)
17: C#          A#----->B      (A32)
18: C#          B----->A      (A21)
19: C#
20: C#
21: C#      The exact solution for a square pulse is known and take
22: C#      the form:
23: C#
24: C#           $B(t) = C1 \exp[-\alpha_1(t)] + C2 \exp[-\alpha_2(t)] + Bss$ 
25: C#
26: C#      Where C1 and C2 defined the initial condition and Bss is the
27: C#      the B concentration in the steady state condition (pulse of
28: C#      an infinite width). alpha1 and alpha2 control the solution
29: C#      inside the pulse.
30: C#
31: C#      The solution for a gaussian pulse is generate by iteration
32: C#      of square pulse solution, where the intensity or amplitude
33: C#      for the square pulse are given by the normal distribution
34: C#      curve. The variables (parameter inside of the square pulse
35: C#      solution) are calculated for "t" at the end of each ite-
36: C#      rative pulse, so they give initial condition for the next
37: C#      solution.
38: C#
39: C#
40: C*****
41: C*****
42: C      REAL NUM1
43: C      DIMENSION A(950),ALPHA1(950),ALPHA2(950),INAME(6),
44: C      ?D(950),NUM1(950),DEN1(950),C1(950),C2(950),DX(60),DY(60)
45: C      DATA YE/'YE'/,LUN/6/,NDR/2/
46: C      FORMAT FOR R/W
47: C      5 FORMAT(1H,'RATE CONSTANT FOR DOUBLET DECAY IN 1/PS:')
48: C      6 FORMAT(F12.9)
49: C      7 FORMAT(1H,'RATE CONSTANT FOR QUARTET DECAY IN 1/PS:')
50: C      9 FORMAT(1H,'RATE CONSTANT FOR ISC IN 1/PS:')
51: C      12 FORMAT(F12.11)
52: C      13 FORMAT(1H,'HALF WIDTH OF THE EXCITATION PULSE IN PS:')
53: C      14 FORMAT(F6.2)
54: C      15 FORMAT(1H,'TIME INTERVAL FOR KINETIC IN PS:')
55: C      16 FORMAT(F6.1,3X,F7.4)
56: C      17 FORMAT(I4)
57: C      19 FORMAT(A2)
58: C      20 FORMAT(I4,6(F10.6,1X))
59: C      21 FORMAT(1H,'CHOOSE PULSE SHAPE (GAUSSIAN=1, RECT=2):')
60: C      22 FORMAT(I2)

```

```

61: 23 FORMAT(1H,'WRITE ON DISC, YES OR NO:')
62: 24 FORMAT(1H,'FILENAME=')
63: 25 FORMAT(1H,'R/W ERROR')
64: 26 FORMAT(6A2)
65: 27 FORMAT(1H,'# OF PAIRS:')
66: 28 FORMAT(1H,'T=')
67: 29 FORMAT(1H,'D(T)=')
68: 30 FORMAT(1H,'19X,F6.4,2X,F6.4)
69: 31 FORMAT(1H,'POWER DENSITY PONDERATE BY 10**19:')
70: 32 FORMAT(1H,'REPEAT, YES OR NO:')
71: 33 FORMAT(1H,'SUM OF THE SQUARE OF RESIDUAL=',F8.4)
72: 34 FORMAT(1H,' "B" CONCENTRATION FOR NORMALISATION:',F6.4)
73: 35 FORMAT(1H,'NORMALISATION, YES OR NO:')
74: C   READ DATA
75:     WRITE(1,27)
76:     READ(1,17)IPAIR
77:     IF(IPAIR.EQ. 0)GO TO 150
78:     DO 100 I1=1,IPAIR
79:     WRITE(1,28)
80:     READ(1,14)DX(I1)
81:     WRITE(1,29)
82:     READ(1,14)DY(I1)
83: 100 CONTINUE
84: C   READ CONSTANT
85: 150 WRITE(1,5)
86:     READ(1,6)A21
87:     WRITE(1,7)
88:     READ(1,6)A31
89:     WRITE(1,9)
90:     READ(1,6)A32
91:     WRITE(1,21)
92:     READ(1,22)IOP
93:     WRITE(1,13)
94:     READ(1,14)S16
95:     WRITE(1,31)
96:     READ(1,14)PNOT
97: C   DIMENTIONLESS CONSTANT
98:     A21=A21*S16
99:     A31=A31*S16
100:    A32=A32*S16
101:    PNOT=PNOT/S16
102: C   DETERMINATION OF T
103:     WRITE(1,15)
104:     READ(1,14)T
105:     IT=IFIX(T)
106: C   NORMALISATION
107:     WRITE(1,35)
108:     READ(1,19)ANS3
109: C   DETERMINATION OF THE CONSTANT
110: 200 CONTINUE
111: C   CROSS SECTION PONDERATE BY A FACTOR OF E+19
112:     XSEC=3.8
113: C   CLEAR DO LOOP
114:     DO 250 J=1,IT
115:     A(J)=0.0
116: 250 CONTINUE
117: C   MAIN DO LOOP
118:     DO 1000 I=1,IT
119:     J=I-32
120:     T=FLOAT(J)

```



```

121:      HT=1.0/(S16)
122:      T3=T/S16
123:      T2=T/(S16)-HT/2.0
124: C      THE POWER DENSITY FOR THE FRACTIONAL PULSE
125: C      FOR A GAUSSIAN
126:      IF(IOP .EQ. 1)GO TO 400
127: C      FOR A SQUARE PULSE
128:      IF(IOP .EQ. 2) GO TO 401
129: C      DIMENTIONLESS VARIABLE
130: 400 E1=-(T2**2.0)/2.0
131:      PT=PMOT*EXP(E1)/SQRT(2.0*3.14)
132:      GO TO 499
133: 401 PT=PMOT
134:      IF(T3 .GT. 0.5 .OR. T3 .LT. -0.5)PT=0.0
135:      GO TO 499
136: 499 CONTINUE
137: C      COMPUTATION OF THE PRE-EXPONENTIAL FACTOR
138:      NUM1(I)=XSEC*PT*A32
139:      DEN1(I)=A21+XSEC*PT+A31+A32+A32*XSEC*PT
140: C      COMPUTATION OF THE ROOTS
141:      BB=XSEC*PT+A31+A32+A21
142:      B=XSEC*PT+A31+A32-A21
143:      B2=B**2.0
144:      AC=4.0*A32*XSEC*PT
145:      SQ=SQRT(B2-AC)
146:      ALPHA1(I)=(BB+SQ)/2.0
147:      ALPHA2(I)=(BB-SQ)/2.0
148: C      COMPUTATION OF EXPONENTIAL FACTOR
149:      EXP1=-ALPHA1(I)*HT
150:      EXPT1=EXP(EXP1)
151:      EXP2=-ALPHA2(I)*HT
152:      EXPT2=EXP(EXP2)
153:      C1(I)=ALPHA2(I)*(NUM1(I)/DEN1(I))/(ALPHA1(I)-ALPHA2(I))
154:      C2(I)=-ALPHA1(I)*(NUM1(I)/DEN1(I))/(ALPHA1(I)-ALPHA2(I))
155:      IF(I .LE. 1)GO TO 502
156:      EXP1P=-ALPHA1(I-1)*HT
157:      EXPT1P=EXP(EXP1P)
158:      EXP2P=-ALPHA2(I-1)*HT
159:      EXPT2P=EXP(EXP2P)
160:      A2=ALPHA1(I-1)-ALPHA2(I-1)
161:      A3=ALPHA1(I)-ALPHA2(I)
162:      A4=ALPHA1(I-1)-ALPHA2(I)
163:      A5=ALPHA2(I-1)-ALPHA2(I)
164:      A6=ALPHA1(I)-ALPHA1(I-1)
165:      A7=ALPHA1(I)-ALPHA2(I-1)
166: C      COMPUTATION OF DOUBLET CONCENTRATION
167: C      CREATE BY THE PULSE:
168:      C1(I)=C1(I-1)*EXPT1P*A4/A3+C2(I-1)*EXPT2P*A5/A3-ALPHA2(I)*
169:      ?(NUM1(I-1)/DEN1(I-1)-NUM1(I)/DEN1(I))/A3
170:      C2(I)=C1(I-1)*EXPT1P*A6/A3+C2(I-1)*A7*EXPT2P/A3
171:      ?+ALPHA1(I)*(NUM1(I-1)/DEN1(I-1)-NUM1(I)/DEN1(I))/A3
172: 502 D(I)=C1(I)*EXPT1+C2(I)*EXPT2+NUM1(I)/DEN1(I)
173: 501 CONTINUE
174: 1000 CONTINUE
175:      IF(ANS3 .NE. YES)D(IT)=1.0
176:      DO 1002 LJ=1,IT
177:      A(LJ)=D(LJ)/D(IT)
178: 1002 CONTINUE
179: C      WRITE ON CRT DOUBLET CONCENTRAT
180:      SQRES=0.0

```

```
181:      I=0
182:      IF(IPAIR .EQ. 0)GO TO 2003
183:      DO 2000 II=1,IPAIR
184:      IF(DX(II) .EQ. 0.0)DX(II)=0.1
185:      XT=DX(II)+0.5*DX(II)/ABS(DX(II))
186:      IF(JT .EQ. IFIX(XT))GO TO 1999
187:      JT=IFIX(XT)
188: 2001 I=I+1
189:      IF(I .GT. IT)GO TO 2002
190:      J=I-32
191:      T=FLOAT(J)
192: 1999 WRITE(1,16)T,A(I)
193:      IF(J .NE. JT)GO TO 2001
194:      RES=A(I)-DY(II)
195:      WRITE(1,30)DY(II),RES
196:      SQRES=SQRES+RES*2.0
197: 2000 CONTINUE
198: 2002 CONTINUE
199:      WRITE(1,33)SQRES
200:      WRITE(1,32)
201:      READ(1,19)ANS2
202:      IF(ANS2 .EQ. YE)GO TO 150
203: 2003 WRITE(1,34)D(IT)
204:      WRITE(1,23)
205:      READ(1,19)ANS1
206:      IF(ANS1 .NE. YE)GO TO 2500
207:      WRITE(1,24)
208:      READ(1,26)INAME
209:      CALL OPEN (LUN,INAME,NDR)
210:      K=1
211:      IP=IT/32
212:      IT=IP*32
213:      DO 2500 JJ=1,IT,32
214:      J=JJ+31
215:      WRITE(LUN,REC=K,ERR=3500) (A(L),L=JJ,J)
216:      K=K+1
217: 2500 CONTINUE
218:      GO TO 4000
219: 3500 WRITE(1,25)
220: 4000 CONTINUE
221:      END
```

```

1: C
2: C
3: C
4: C
5: C
6: C
7: C
8: C
9: C   PROGRAM NAME: SIMUL.FOR
10: C
11: C   *****
12: C   * THE PROGRAM SIMULATED THE GROWTH OF THE DOUBLET CONCENTRATION*
13: C   * WHEN EXCITED BY A PICOSECOND PULSE. THE KINETIC SCHEME ASSUMED*
14: C   * AND DEPLETION OF THE GROUND STATE AND A GAUSSIAN SHAPE TO THE *
15: C   * EXCITATION PULSE.                                           *
16: C   *****
17: C
18:   DIMENSION INAME(6),DX(192),DY(192),A(192),B(192),C(192)
19:   DATA YE/'YE'/
20: C   DETERMINATION OF THE CONSTANT
21:   A1=0.278393
22:   A2=0.230389
23:   A3=0.000972
24:   A4=0.078108
25: C   FORMAT FOR R/W
26:   1 FORMAT(1H,'PULSE WIDTH IN PS (F4.2):')
27:   2 FORMAT(F7.5)
28:   3 FORMAT(1H,'RATE CONSTANT FOR ISC IN 1/PS (F7.5):')
29:   4 FORMAT(F7.5)
30:   5 FORMAT(1H,'RATE CONSTANT FOR QUARTET DECAY IN 1/PS (F7.5):')
31:   6 FORMAT(F7.5)
32:   7 FORMAT(1H,'RATE CONSTANT FOR DOUBLET DECAY IN 1/PS (F7.5):')
33:   8 FORMAT(F7.5)
34:   10 FORMAT(1H,30X,'SIMULATION')
35:   12 FORMAT(F6.1,4X,B(1X,F7.5))
36:   14 FORMAT(1H,73(1H))
37:   15 FORMAT(1H,'PULSE WIDTH IN PS:',F4.2)
38:   16 FORMAT(1H,'RATE CONSTANT FOR ISC IN 1/PS:',F7.5)
39:   17 FORMAT(1H,'RATE CONSTANT FOR QUARTET DECAY IN 1/PS:',F7.5)
40:   18 FORMAT(1H,'RATE CONSTANT FOR DOUBLET DECAY IN 1/PS:',F7.5)
41:   19 FORMAT(1H+,'/')
42:   21 FORMAT(1H,'VALUE FOR TRANSIENT ABS. AT T=INFINITY, (F7.5):')
43:   22 FORMAT(1H,'STORE ON DISC, YES OR NO? =')
44:   23 FORMAT(A2)
45:   26 FORMAT(1H,'DATA FILENAME =')
46:   27 FORMAT(6A2)
47:   28 FORMAT(1H,'MAXIMUM TRANSIENT ABSORPTION:',F7.5)
48:   30 FORMAT(1H+,19X,F6.4,2X,F6.4)
49:   31 FORMAT(1H,'# OF PAIRS:')
50:   32 FORMAT(I4)
51:   33 FORMAT(1H,'T=')
52:   34 FORMAT(1H,'D(T)=')
53:   35 FORMAT(F6.1,2X,F7.5)
54:   36 FORMAT(1H,'REPEAT, 'YES' OR NO:')
55:   37 FORMAT(1H,'S16=',F5.2,2X,'A31=',F7.5,2X,'A21=',F7.5,2X,'A32=',
56:   'F7.5,2X,'S0RES=',F7.5)
57:   38 FORMAT(F8.4)
58: C   READ DATA
59:   WRITE(1,31)
60:   READ(1,32)1PAIR

```

```

61:      DO 100 II=1,IPAIR
62:        WRITE(1,33)
63:        READ(1,38)DX(II)
64:        WRITE(1,34)
65:        READ(1,38)DY(II)
66:      100 CONTINUE
67:      101 CONTINUE
68: C      READ PULSE WIDTH
69:      WRITE(1,1)
70:      READ(1,2)SIG
71: C      READ RATE CONSTANT IN 1/PS
72:      WRITE(1,3)
73:      READ(1,4)RK4
74:      WRITE(1,5)
75:      READ(1,6)RK1
76:      WRITE(1,7)
77:      READ(1,8)RK2
78:      WRITE(1,21)
79:      READ(1,8)ABS1
80:      PEXP=ABS1*A32/(2.0*(A21-A31-A32))
81: C      COMPUTE CONSTANT
82:      CT1=RK4+RK1
83:      CT1SQ=CT1**2.0
84:      CT2SQ=RK2**2.0
85:      SIGSQ=SIG**2.0
86: C      COMPUTE EXPONENTIAL FACTOR
87:      EXP1=EXP(SIGSQ*CT1SQ/2.0)
88:      EXP2=EXP(CT2SQ*SIGSQ/2.0)
89: C      TIME DEPENDANT CALCULATION
90:      DO 9 I=1,192
91:        T=FLOAT(I)-32.
92:        R1=1.0
93:        R2=1.0
94: C      COMPUTE TIME DEPENDANT EXPONENTIAL FACTOR
95:        EXPT1=EXP(-CT1*T)
96:        EXPT2=EXP(-RK2*T)
97: C      COMPUTE ARGUMENT OF ERF
98:        ARG1=(T-CT1*SIGSQ)/(SIG*SQRT(2.0))
99:        ARG2=(T-RK2*SIGSQ)/(SIG*SQRT(2.0))
100:      IF(ARG1 .LT. 0.0)R1=-R1
101:      IF(ARG2 .LT. 0.0)R2=-R2
102:      ARG1=ABS(ARG1)
103:      ARG2=ABS(ARG2)
104: C      COMPUTE ERF
105:      A(I)=R1*(1.0-1.0/(1.0+A1*ARG1+A2*ARG1**2.0+A3*ARG1**3.0+A4
106:      *ARG1**4.0)**4.0)
107:      B(I)=R2*(1.0-1.0/(1.0+A1*ARG2+A2*ARG2**2.0+A3*ARG2**3.0+A4
108:      *ARG2**4.0)**4.0)
109:      C(I)=PEXP*(EXP1*EXPT1*(A(I)+1.0)-EXP2*EXPT2*(B(I)+1.0))
110:      9 CONTINUE
111: C      CHECK WITH EXPERIMENTAL RESULT
112:      SRES=0.0
113:      I=0
114:      DO 2000 II=1,IPAIR
115:        IF(DX(II) .EQ. 0.0)DX(II)=0.1
116:        XT=DX(II)+0.5*DX(II)/ABS(DX(II))
117:        IF (JT .EQ. IFIX(XT))GO TO 1999
118:        JT=IFIX(XT)
119:      2000 I=I+1
120:      IF(I .GT. 192)GO TO 2002

```

```

121:      J=I-32
122:      T=FLOAT(J)
123: 1999 WRITE(1,35)T,C(I)
124:      IF(J .NE. J1760) GO TO 2001
125:      RES=C(I)-DY(I1)
126:      WRITE(1,30)DY(I1),RES
127:      SQRES=SQRES+RES**2.
128: 2000 CONTINUE
129: 2002 CONTINUE
130:      WRITE(1,37)SIG,RK1,RK2,RK4,SQRES
131:      WRITE(2,37)SIG,RK1,RK2,RK4,SQRES
132:      WRITE(1,36)
133:      READ(1,23)ANS
134:      IF(ANS .EQ. YE) GO TO 101
135: C      WRITE ON CRT DOUBLET CONCENTRATION COMPUTATION
136:      WRITE(1,10)
137:      WRITE(1,19)
138:      DO 11 J=1,192,8
139:      RJ=FLOAT(J)
140:      DJ=RJ-32.
141:      WRITE(1,12)RJ,C(J),C(J+1),C(J+2),C(J+3),C(J+4),C(J+5),C(J+6)
142:      2,C(J+7)
143: 11 CONTINUE
144:      WRITE(2,10)
145:      WRITE(2,19)
146:      WRITE(2,14)
147:      WRITE(2,15)SIG
148:      WRITE(2,16)RK4
149:      WRITE(2,17)RK1
150:      WRITE(2,18)RK2
151:      WRITE(2,28)ABS1
152:      WRITE(2,14)
153:      WRITE(2,19)
154:      DO 13 J=1,192,8
155:      RJ=FLOAT(J)
156:      DJ=RJ-32.
157:      WRITE(2,12)DJ,C(J),C(J+1),C(J+2),C(J+3),C(J+4),C(J+5),C(J+6),
158:      2C(J+7)
159: 13 CONTINUE
160:      WRITE(2,14)
161: C      WRITE DATA ON DISC
162:      K=1
163:      LUN=6
164:      WRITE(1,22)
165:      READ(1,23)ANS
166:      IF(ANS .NE. YE) GO TO 24
167:      WRITE(1,26)
168:      READ(1,27)INAME
169:      CALL OPEN(LUN,INAME,2)
170:      DO 25 I=1,192,32
171:      J=I-31
172:      WRITE(LUN,REC=K,ERR=24) (C(L),L=I,J)
173:      K=K+1
174: 25 CONTINUE
175: 24 CONTINUE
176:      END

```

```

61: DO 100 I1=1, IPAIR
62: WRITE(1,33)
63: READ(1,38)DX(I1)
64: WRITE(1,34)
65: READ(1,38)DY(I1)
66: 100 CONTINUE
67: 101 CONTINUE
68: C READ PULSE WIDTH
69: WRITE(1,1)
70: READ(1,2)SIG
71: C READ RATE CONSTANT IN 1/PS
72: WRITE(1,3)
73: READ(1,4)RK4
74: WRITE(1,5)
75: READ(1,6)RK1
76: WRITE(1,7)
77: READ(1,8)RK2
78: WRITE(1,21)
79: READ(1,8)ABS1
80: PEXP=ABS1*A32/(2.0*(A21-A31-A32))
81: C COMPUTE CONSTANT
82: CT1=RK4+RK1
83: CT1SQ=CT1**2.0
84: CT2SQ=RK2**2.0
85: SIGSQ=SIG**2.0
86: C COMPUTE EXPONENTIAL FACTOR
87: EXP1=EXP(SIGSQ*CT1SQ/2.0)
88: EXP2=EXP(CT2SQ*SIGSQ/2.0)
89: C TIME DEPENDANT CALCULATION
90: DO 9 I=1,192
91: T=FLOAT(I)-32.
92: R1=.0
93: R2=.0
94: C COMPUTE TIME DEPENDANT EXPONENTIAL FACTOR
95: EXPT1=EXP(-CT1*T)
96: EXPT2=EXP(-RK2*T)
97: C COMPUTE ARGUMENT OF ERF
98: ARG1=(T-CT1*SIGSQ)/(SIG*SQRT(2.0))
99: ARG2=(T-RK2*SIGSQ)/(SIG*SQRT(2.0))
100: IF(ARG1 .LT. 0.0)R1=-R1
101: IF(ARG2 .LT. 0.0)R2=-R2
102: ARG1=ABS(ARG1)
103: ARG2=ABS(ARG2)
104: C COMPUTE ERF
105: A(I)=R1*(1.0-1.0/(1.0+A1*ARG1+A2*ARG1**2.0+A3*ARG1**3.0+A4
106: *ARG1**4.0)**4.0)
107: B(I)=R2*(1.0-1.0/(1.0+A1*ARG2+A2*ARG2**2.0+A3*ARG2**3.0+A4
108: *ARG2**4.0)**4.0)
109: C(I)=PEXP*(EXP1*EXPT1*(A(I)+1.0)-EXP2*EXPT2*(B(I)+1.0))
110: 9 CONTINUE
111: C CHECK WITH EXPERIMENTAL RESULT
112: SCORES=0.0
113: I=0
114: DO 2000 I1=1, IPAIR
115: IF(DX(I1) .EQ. 0.0)DX(I1)=0.1
116: XT=DX(I1)+0.5*DX(I1)/ABS(DX(I1))
117: IF (JT .EQ. IFIX(XT))GO TO 1999
118: JT=IFIX(XT)
119: 2001 I=I+1
120: IF(I .GT. 192)GO TO 2002

```

END

1	2	H	0	9	-	1	8	4
---	---	---	---	---	---	---	---	---

FIN