N° d'ordre

50376
1967
35

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

pour obtenir le grade de Docteur Ès-Sciences Physiques

par

Yves LEROY

★

1re THÈSE : Sur l'absorption des liquides polaires de l'infra-rouge lointain aux fréquences hertziennes.

Application à l'étude de la corrélation moléculaire.

2me THÈSE : Propositions données par la Faculté.

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE
Section de SCIENCES
LILLE

Soutenues le 7 Novembre 1967, devant la COMMISSION D'EXAMEN

MM. R. GABILLARD,	Professeur à la Faculté des Sciences de Lille,	**Président**
E. CONSTANT,	Professeur à la Faculté des Sciences de Lille,	**Examinateur**
L. GALATRY,	Professeur à la Faculté des Sciences de Besançon,	»
A. HADNI,	Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy,	»
A. LEBRUN,	Professeur à la Faculté des Sciences de Lille,	»
R. LIEBAERT,	Professeur à la Faculté des Sciences de Lille,	»

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES :

MM. PRUVOST, LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. ARNOULT, BEGHIN, CAU, CHAPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DE HEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, GERMAIN, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, LELONG, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, WIEMANN, ZAMANSKY, KAMPE DE FERIET.

DOYEN :

M. TILLIEU, Professeur de Physique

ASSESSEURS :

MM. DURCHON	Professeur de ZOOLOGIE
HEUDEL	Professeur de CHIMIE MINERALE

PROFESSEURS :

MM BACCHUS	ASTRONOMIE, CALCUL NUMERIQUE
BECART	PHYSIQUE
BERKER	MECANIQUE DES FLUIDES
BLOCH	PSYCHOPHYSIOLOGIE
BONNEMAN BEMIA	CHIMIE ET PHYSICO-CHIMIE INDUST.

MM.	BONTE	GEOLOGIE APPLIQUEE
	BOUGHON	MATHEMATIQUES
	BOUISSET	PHYSIOLOGIE ANIMALE
	BOURIQUET	BOTANIQUE
	CELET	GEOLOGIE
	CORSIN	PALEOBOTANIQUE
	DECUYPER	MATHEMATIQUES
	DEDEKER	PROFESSEUR ASSOCIE DE MATHEMATIQUES
	DEFRETIN	BIOLOGIE MARINE
	DEHORS	PHYSIQUE INDUSTRIELLE
	DELATTRE	GEOLOGIE
	DELEAU	GEOLOGIE
	DELHAYE	CHIMIE MINERALE
	DESCOMBES	CALCUL DIFFERENTIEL & INTEGRAL
	FOURET	PHYSIQUE
	GABILLARD	RADIOELECTRICITE & ELECTRONIQUE
	GLACET	CHIMIE
	GONTIER	MECANIQUE DES FLUIDES
	HEIM DE BALZAC	ZOOLOGIE
	HOCQUETTE	BOTANIQUE GENERALE & APPLIQUEE
	LEBEGUE	BOTANIQUE
Mme	LEBEGUE	PHYSIQUE
MM.	LEBRUN	RADIOELECTRICITE & ELECTRONIQUE
Mlle	LENOBLE	PHYSIQUE
MM.	LIEBAERT	RADIOELECTRICITE
	LINDER	BOTANIQUE
	LUCQUIN	CHIMIE MINERALE
	MARION	CHIMIE
Mlle	MARQUET	MATHEMATIQUES
MM.	MARTINOT-LAGARDE	MECANIQUE DES FLUIDES
	MENESSIER	GEOLOGIE
	MONTARIOL	CHIMIE MINERALE APPLIQUEE
	MONTREUIL	CHIMIE BIOLOGIQUE
	MORIAMEZ	PHISIQUE
	PARREAU	MATHEMATIQUES

.../...

MM.	PEREZ	PHYSIQUE EXPERIMENTALE
	PHAM MAU QUAN	MECANIQUE RATIONNELLE & EXP.
	POUZET	CALCUL NUMERIQUE
	PROUVOST	GEOLOGIE
	SAVARD	CHIMI GENERALE
	SCHALLER	ZOOLOGIE
	SCHILTZ	PHYSIQUE
Mme	SCHWARTZ	ANALYSE SUPERIEURE
MM.	TRIDOT	CHIMIE
	VIVIER	BIOLOGIE ANIMALE
	WATERLOT	GEOLOGIE ET MINIRALOGIE
	WERTHEIMER	PHYSIQUE

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	ATTEIA	MATHEMATIQUES
	BEAUFILS	CHIMIE GENERALE
	BELLET	PHYSIQUE
	BLANCHARD	CHIMIE ORGANIQUE
	BOILLET	PHYSIQUE
	BUI TRONG LIEU	MATHEMATIQUES
	CHASTRETTE	CHIMIE GENERALE AMIENS
	CHERRUAULT	MATHEMATIQUES
	COMBET	MATHEMATIQUES
	CONSTANT	RADIOELECTRICITE ET ELECTRONIQUE
	DERCOURT	GEOLOGIE ET MINERALOGIE
	DEVRAINNE	CHIMIE MINERALE
Mme	DRAN	CHIMIE APPLIQUEE
MM.	GOURMAND	CHIMIE PHYSIQUE
	GUILLAUME	BOTANIQUE
	HENRY	PHYSIQUE AMIENS
	HERZ	CALCUL NUMERIQUE
	HUARD DE LA MARRE	CALCUL NUMERIQUE

MM.	JOLY	ZOOLOGIE AMIENS
	LACOSTE	BOTANIQUE
	LAMBERT	PHYSIQUE SAINT QUENTIN
	MAES	PHYSIQUE
	METTETAL	ZOOLOGIE AMIENS
	MOUVIER	CHIMIE SAINT QUENTIN
	NGUYEN PHONG CHAU	MATHEMATIQUES SAINT QUENTIN
	PANET	ELECTROMECANIQUE
	PARSY	MATHEMATIQUES AMIENS
	RAUZY	MATHEMATIQUES
	SAADA	PHYSIQUE
	SEGARD	CHIMIE BIOLOGIQUE
	TUDO	CHIMIE AMIENS
	VAILLANT	MATHEMATIQUES
	WAZART	BOTANIQUE AMIENS
	VIDAL	PHYSIQUE INDUSTRIELLE

SECRETAIRE GENERAL, ATTACHE PRINCIPAL :

M. LEGROS

-:-:-:-:-:-:-

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Radioélectricité et d'Electronique de la FACULTE DES SCIENCES de LILLE, dans le Groupe de Spectrométrie des Liquides.

Monsieur le Professeur GABILLARD a bien voulu m'accueillir dans son Laboratoire. Je tiens à lui exprimer ma gratitude pour les conseils qu'il m'a donnés.

Monsieur le Professeur CONSTANT m'a proposé le sujet de cette thèse et a dirigé l'ensemble de ce travail. Il m'a beaucoup guidé et conseillé, c'est grace à son activité et à ses directives qu'il m'a permis de mener cette étude à son terme. Je l'en remercie très vivement.

Monsieur le Professeur LIEBAERT m'a constamment encouragé ; il a suivi mon travail avec intérêt et sympathie. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Je prie également Monsieur le Professeur LEBRUN d'accepter l'expression de ma gratitude pour l'aide amicale qu'il m'a apportée durant toute cette étude.

Au cours d'échanges fructueux avec Monsieur le Professeur GALATRY et ses Collaborateurs Messieurs ROBERT et LE MEN, j'ai pu préciser certains aspects des phénomènes étudiés. Monsieur le Professeur GALATRY me fait l'honneur de faire partie du jury de ma thèse. Je lui en suis très reconnaissant.

Monsieur le Professeur HADNI m'a fait l'honneur de juger mon travail et de bien vouloir faire partie du jury de ma thèse. Je le remercie vivement.

Une partie de ce travail a été effectué dans le cadre des Recherches Coopératives Sous Programme, Groupe "Interactions Moléculaires" du C.N.R.S.. Je remercie Mademoiselle JOSIEN, Professeur, qui dirige ce Groupe.

Je témoigne également ma gratitude à mes collègues de l'Equipe de Spectrométrie des Liquides et en particulier à L. RACZY, J.L. BAROIS, P. DESPLANQUES, R. FAUQUEMBERGUE et R. HURTREZ.

Je ne saurais oublier Monsieur POIROT ainsi que Messieurs JENNEQUIN et MICHON de l'atelier de mécanique du Laboratoire à qui j'exprime toute ma sympathie.

S O M M A I R E

Introduction

Chapitre I Techniques et appareillages.

Chapitre II Rappel des théories de l'absorption dipolaire hertzienne et ultrahertzienne.

Chapitre III Résultats expérimentaux.
Premiers essais d'interprétation.

Chapitre IV Interprétation d'ensemble de nos résultats expérimentaux.

Conclusion

Appendice

Bibliographie

Table des matières

INTRODUCTION

L'étude de l'absorption présentée par les liquides polaires a déjà fait l'objet de travaux multiples. Si de nombreux résultats expérimentaux ont déjà été obtenus, leur interprétation se révèle généralement difficile. Néanmoins, toutes les possibilités de cette méthode ne semblent pas encore avoir été exploitées.

En effet, d'une part, les liquides le plus souvent étudiés ne présentent pas une structure suffisamment simple. Dans la plupart des cas, il s'agit de molécules non rigides, ou associées par liaison H. Dans ces conditions, leurs propriétés spectrales dépendent de plusieurs mécanismes dont il est difficile de tenir compte dans l'élaboration d'une théorie quantitative.

D'autre part, la plupart des résultats expérimentaux sont relatifs aux fréquences hertziennes qui ne couvrent qu'une gamme restreinte du spectre de rayonnement électromagnétique où se manifestent les processus moléculaires. Ainsi, les données qui ont trait aux fréquences ultrahertziennes et à l'infrarouge lointain sont encore assez rares.

Enfin, les données basées sur les considérations développées par DEBYE et FROHLICH, ne sont pas toujours satisfaisantes, principalement à cause du caractère schématique de la représentation de la structure du milieu.

Ces considérations nous ont guidé dans notre travail. D'une part, nous opérons sur des liquides constitués de molécules simples rigides, non susceptibles de s'associer par liaison H. D'autre part, la détermination du paramètre d'absorption et de dispersion est systématiquement effectuée dans une bande de fréquence extrêmement étendue couvrant le domaine hertzien, ultra-hertzien et l'infrarouge lointain. Enfin, les données expérimentales

sont interprétées dans un contexte théorique récent. En effet, nous avons procédé à partir des travaux de KUBO, qui font appel au concept de fonctions de corrélation.

Dans une première partie, nous décrivons les techniques expérimentales utilisées, qui permettent de déterminer les paramètres spectraux entre 1 MHz et 20.000 GHz (Nombres d'ondes inférieurs à 700 cm^{-1}). Nous décrivons particulièrement les techniques interférométriques en guides surdimentionnés qui permettent d'explorer les gammes de fréquences ultrahertziennes et l'infrarouge lointain.

Dans une seconde partie, nous rappelons les différentes théories de la relaxation, introduisons le concept de fonction de corrélation et montrons que le calcul théorique du spectre nécessite la détermination de la fonction d'autocorrélation du moment dipolaire $\phi(t)$.

La troisième partie, est consacrée à l'exposé des résultats expérimentaux. Les molécules étudiées en phase liquide, sont planes ou de type toupie symétrique, à l'état pur ou en solution dans des liquides non polaires. Une première analyse de ces données permet de mettre en évidence l'existence de deux phénomènes nouveaux qui, à notre connaissance, n'avaient pas encore été étudiés systématiquement. Nous définissons alors des paramètres expérimentaux qui permettent de caractériser ces phénomènes.

Enfin, dans une quatrième partie, nous passons à l'interprétation des résultats.

Nous montrons, tout d'abord que, partant de la définition de la fonction d'autocorrélation du moment dipolaire $\phi(t)$ telle que l'ont conçue KUBO, GLARUM et COLE, il est possible de prévoir les résultats obtenus expérimentalement aux fréquences très élevées (temps très courts).

Nous envisageons ensuite l'élaboration d'une expression générale de $\Phi(t)$ valable dans tout le domaine de fréquences et de temps . Un calcul quantique est possible où l'on considère les niveaux d'énergie de rotation de la molécule permis en phase gazeuse. Ce calcul consiste à évaluer l'influence des perturbations causées par les interactions moléculaires qui apparaissent en phase condensée. Néanmoins, une interprétation quantitative à partir de cette théorie est assez difficile, c'est pourquoi nous nous proposons d'effectuer un calcul statistique classique. On considère alors que la distribution des vitesses de rotation des molécules en phase condensée est aléatoire, et régie par une loi gaussienne. Ce traitement nécessite l'introduction de la fonction de corrélation de la vitesse angulaire des molécules et permet une première interprétation qualitative de l'ensemble de nos données expérimentales.

L'introduction d'hypothèses simplificatrices conduit à une interprétation quantitative dans les cas limites où ce que nous appelons "effet inertiel" et "absorption excédentaire" sont respectivement prépondérants. Nous procédons également à un rapide examen des cas intermédiaires.

En conclusion, nous comparons notre interprétation à celle que d'autres auteurs ont tout récemment proposée.

CHAPITRE I

TECHNIQUES ET APPAREILLAGES

CHAPITRE I.

TECHNIQUES ET APPAREILLAGES

INTRODUCTION.

Nous nous proposons de montrer comment nous avons déterminé les coefficients d'absorption et de dispersion des liquides polaires du continu à l'infrarouge.

Les données expérimentales aux fréquences hertziennes et celles, plus rares, des fréquences plus élevées, permettent d'admettre que les paramètres caractérisant la polarisation des diélectriques varient généralement d'une façon continue sur l'ensemble du spectre. Tous nos résultats confirment cette hypothèse. Nous pouvons par conséquent opérer à des fréquences discrètes régulièrement réparties. Remarquons que les exigences liées aux questions de résolution spectrale sont ici moins importantes qu'en spectroscopie optique et infrarouge.

Les techniques classiques de mesure existant au laboratoire au début de ce travail permettaient de couvrir la gamme hertzienne jusqu'à 70 GHz. (31) (99) (124) (108). Pour effectuer des mesures aux fréquences plus élevées, nous avons construit une série d'interféromètres de MICHELSON en propagation "quasi libre" (guides surdimentionnés). De 70 Gigahertz à 300 Gigahertz (1 mm), l'énergie provient de sources monochromatiques. Au-delà, et jusque 1200 Gigahertz (250 microns), c'est une lampe spectrale présentant un massif d'émission continu qui est utilisée. Dans le dernier cas, on peut extraire l'information en utilisant la méthode de la transformée de FOURIER, mais les caractéristiques des substances testées permettent une méthode d'utilisation beaucoup plus simple. Enfin, deux spectromètres commerciaux nous permettent de compléter le spectre jusqu'à l'infrarouge (λ = 15 microns).

Définissons maintenant les paramètres et notations usuelles utilisées.

Les liquides étudiés sont soumis à un champ électromagnétique de faible amplitude constitué par une ou un ensemble de composantes monochromatiques caractérisées par :

- La fréquence f
- La pulsation $\omega = 2 \pi f$
- La longueur d'onde $\lambda = \frac{c}{f}$ (c : vitesse de la lumière)
- Le nombre d'onde $\sigma = \frac{1}{\lambda}$

Les propriétés électriques des liquides, pour une fréquence donnée, sont caractérisées soit par la permittivité complexe $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$ soit par l'indice complexe $n^* = \sqrt{\varepsilon^*} = n - jk$ où n est l'indice de réfraction et k l'indice d'extinction.

Le coefficient d'atténuation en puissance α est relié aux grandeurs précédemment définies*

$$\alpha = \frac{\varepsilon'' \omega}{n c} \qquad (I.1.)$$

I.1. TECHNIQUES CLASSIQUES AUX RADIOFREQUENCES ET EN GAMME HERTZIENNE (de 1 MHz à 35 Gigahertz).

I.1.1. Capacimètre basse fréquence (1 MHz)

L'appareil a été réalisé par R. LIEBAERT (108). Il comporte un oscillateur très stable dont la fréquence est pratiquement indépendante de la conductance du résonateur fonctionnant à capacité constante à 1 MHz. Un condensateur coaxial précis et fidèle permet de compenser les variations de capacité de la cellule de mesure. La constance de la fréquence émise est contrôlée par comparaison à un étalon à 200 kHz. La précision sur ε' est de $\pm 10^{-4}$, pour une cellule de mesure de capacité active 16 pF.

---

* Les relations permettant de relier α, n^* et ε^* sont classiques et par exemple données en (99).

Signalons qu'un autre dipole-mètre a été construit récemment au laboratoire (9). Il fonctionne également à la fréquence 1 MHz et permet de déterminer la différence entre les permittivités de deux liquides, avec une précision relative de 10^{-6}.

I.1.2. Utilisation de mesureurs de T.O.S. en bandes L, W, S, C, X (500 MHz à 9,5 GHz)

Nous disposons actuellement au laboratoire de deux ensembles de mesure de T.O.S., l'un en structure coaxiale (de 500 MHz à 5 Gigahertz), l'autre en guide standard rectangulaire, bande X (9,5 GHz).

Ces techniques sont courantes. Elles ont été développées depuis 1955 par les équipes de recherche diélectriques, et en particulier celles de A. LEBRUN (98) (99), et E. CONSTANT (31). On détermine ici la permittivité ε^* en mesurant l'admittance d'entrée Y d'une cellule de mesure terminée par un piston de court-circuit dont la position est réglable et repérable.

Pour certaines épaisseurs h_1 de liquide, une faible modification de profondeur Δh entraîne une variation importante du coefficient de réflexion, et donne la précision optimale. L'erreur commise ainsi est très faible. On peut montrer qu'il en est ainsi pour des hauteurs voisines de :

$$h_1 = m \frac{\lambda}{4\,n} \qquad \text{(I.2.)}$$

où m est un nombre impair et n l'indice de réfraction du liquide.

On montre (31) qu'un réglage préliminaire de la position de la sonde est nécessaire. Cette sonde doit être amenée à la distance $m'\lambda/4$ (m' impair) de la fenêtre d'entrée de la cellule. Dans ces conditions, la relation :

$$k = \frac{2n}{N\pi} \operatorname{Arg\,th}\, 1/nS \qquad \text{(I.3.)}$$

est satisfaite avec une bonne approximation (S est le T.O.S. et N la hauteur de cellule exprimée en quarts de longueur d'onde).

Pour des modes de propagation guidés, les indices n et k sont des indices "fictifs". Ils ne dépendent pas uniquement du liquide mais également de la géométrie du guide. Pour obtenir les indices réels, on doit tenir compte des termes correctifs déterminés à partir des dimensions du guide, ou, lorsque celles-ci ne sont pas mesurables avec une précision suffisante, en opérant sur un diélectrique connu.

I.1.3. Utilisation de réflectomètres bandes K et Q (24 et 35 GHz)

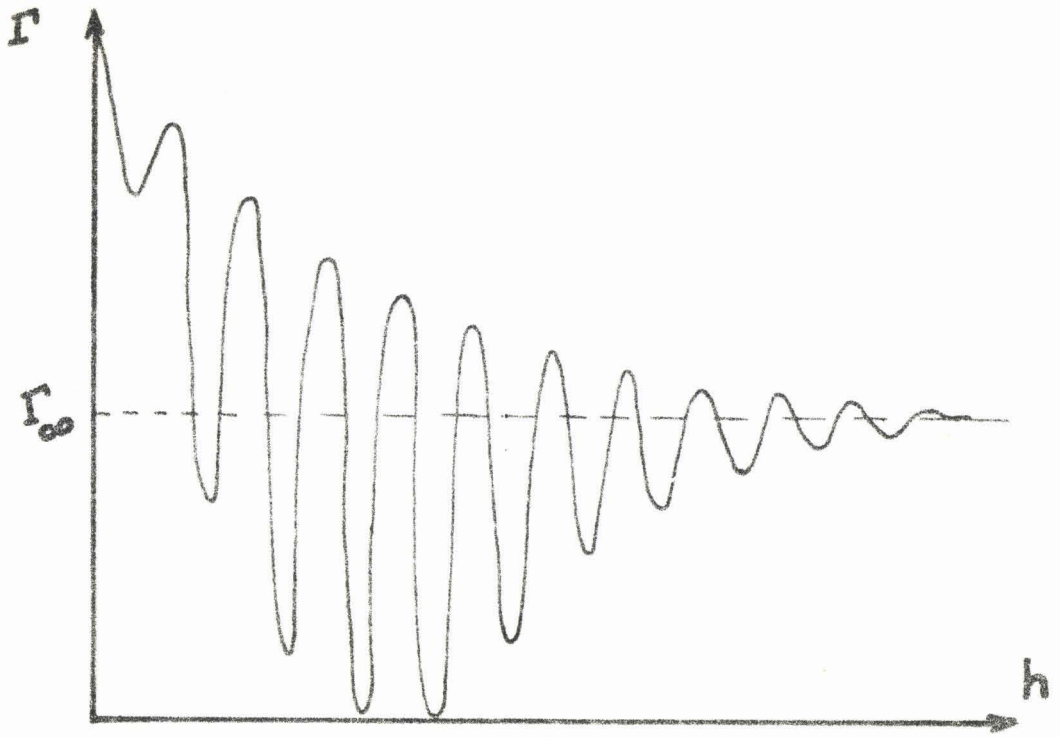
Les composants de ces deux ensembles sont réalisés en guide standard rectangulaire.

Un coupleur directif (99) est associé à la cellule de mesure. Le signal détecté est relié par une loi simple au module du coefficient de réflexion présenté par le plan d'entrée de la cellule.

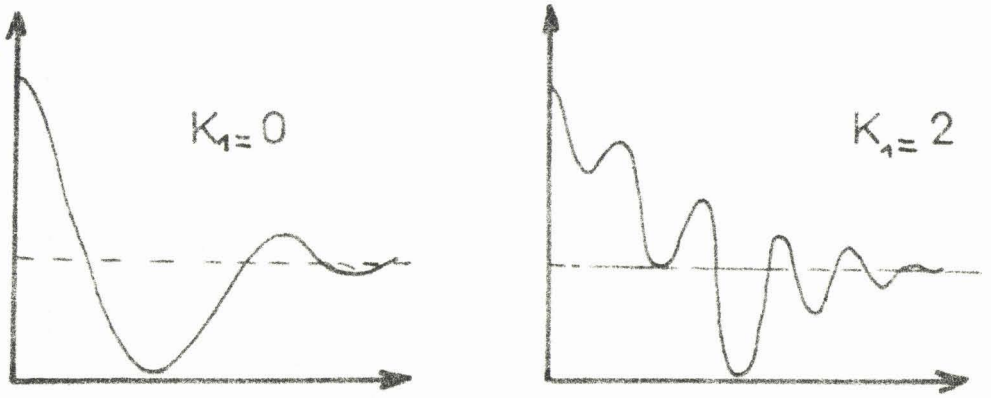
Nous donnons (figure I.1) un enregistrement du signal Γ que l'on détecte lorsque la position h du piston, qui termine la cellule remplie de liquide, varie linéairement.

On choisit généralement d'enregistrer le signal obtenu, souvent pour des épaisseurs de liquide assez importantes. En opérant ainsi, la phase du coefficient de réflexion varie peu, et on élimine pratiquement l'influence des coefficients de réflexion parasites.

L'indice de réfraction n se déduit de la distance entre les extrêmes de cette courbe, et l'indice d'extinction k de la loi de variation de l'enveloppe (99). Par conséquent, comme la permittivité du liquide étudié est responsable du nombre de franges observables et de leur amortissement, on peut atteindre directement l'ordre de grandeur de k sans aucun calcul, uniquement par examen de l'enregistrement. Pour exploiter ces informations, nous avons tracé deux abaques qui permettent d'obtenir rapidement une valeur approchée de l'indice d'extinction K.



Type d'enregistrement



Définition du paramétre K_1

BUS LILLE

Figure I 1.

Etude au réflectométre.

Celui de la figure I.2 donne k fonction de n, pour un nombre K_1 de minima enregistrés avant que le signal ne s'annule. Des diagrammes types, illustrant cette méthode, sont donnés figure I.1.

Sur l'abaque de la figure I.3. les coordonnées sont également n et k, mais le paramètre K_2 correspond au nombre de franges enregistrées avant que l'ondulation relative du signal détecté ne soit plus que de 2 %. On doit évidemment tenir compte de la loi de détection qui est ici quadratique.

La technique du réflectomètre est très commode car elle ne nécessite aucun réglage initial. De plus, elle convient parfaitement pour les substances suffisamment opaques, telles que celles que nous avons étudiées. Dans le cas de pertes plus faibles, elle reste souvent suffisamment précise. On analyse l'enregistrement correspondant aux faibles épaisseurs de substance, mais les erreurs commises sur ε'' sont alors plus importantes.

I.2. TECHNIQUES INTERFEROMETRIQUES EN GUIDES SURDIMENSIONNES EN GAMMES MILLIMETRIQUE, SUBMILLIMETRIQUE ET EN INFRAROUGE LOINTAIN (de 70 à 2.000 GHz : 4 mm > λ > 150 microns).

Ces appareils possèdent des caractéristiques communes multiples. Ils opèrent dans une gamme de fréquences étendue. Nous exposons les arguments qui nous ont guidés dans le choix d'un mode de propagation donné, puis nous énonçons le principe de fonctionnement, donnons la description technologique et développons les calculs qui conduisent à la détermination des paramètres spectraux.

I.2.1. Choix d'un mode de propagation.

Au laboratoire, dès 1961, deux ensembles fonctionnent à 70 GHz et 150 GHz. Le premier, qui comporte un T hybride et une impédance étalon, a été réalisé en guide standard par L. RACZY (124). Le second, dû à R. de WAVRECHIN (145) est un interféromètre fonctionnant en propagation libre. Les réglages initiaux en sont très délicats. Or, nous désirons opérer à des fré-

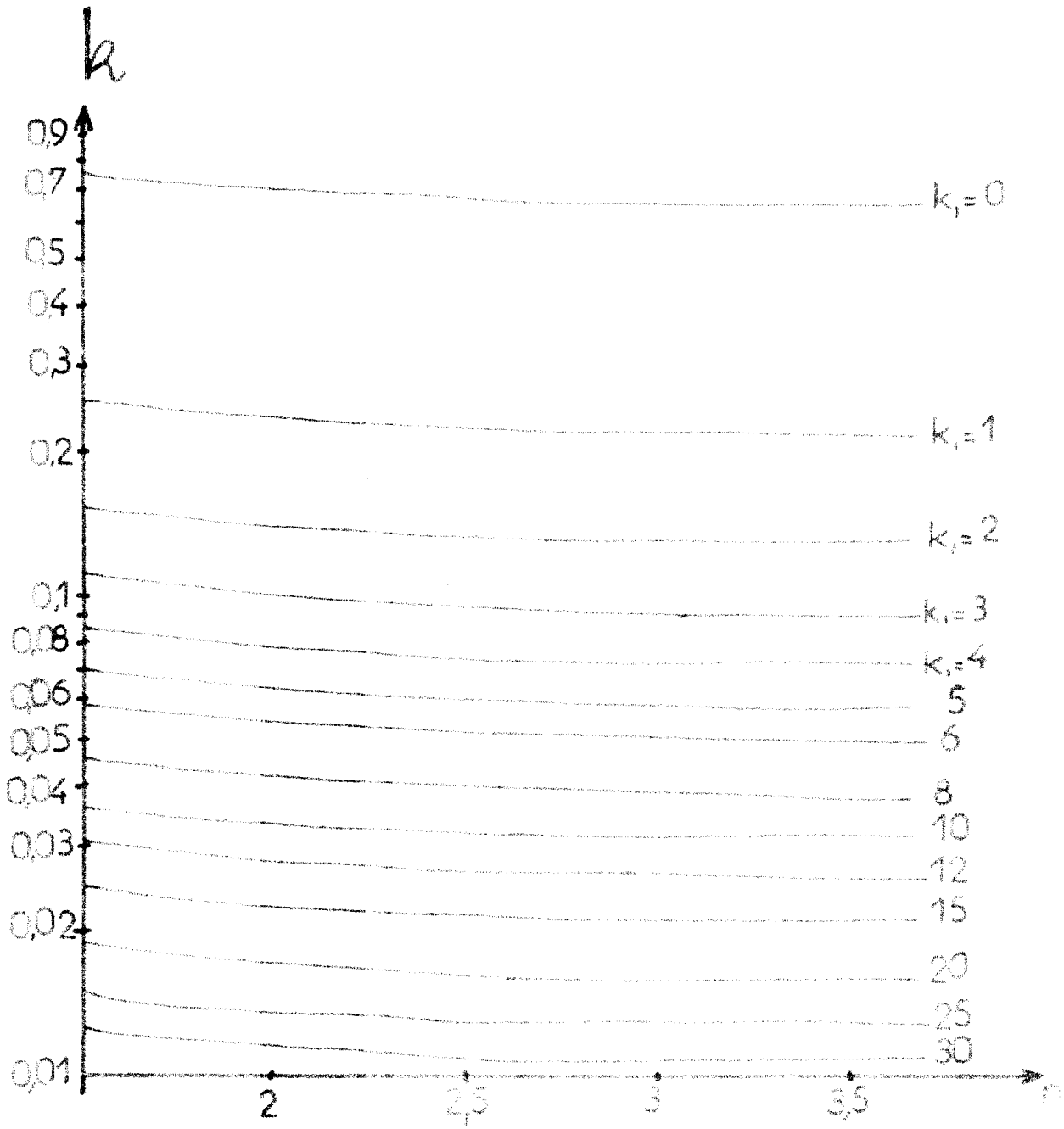


Figure Ia

- Réflectomètre -
- Méthode d'exploitation rapide des enregistrements
- Diagramme **k** fonction de n pour diverses valeurs de K_1 -

K_1 : nombre de minima avant l'annulation du signal détecté -

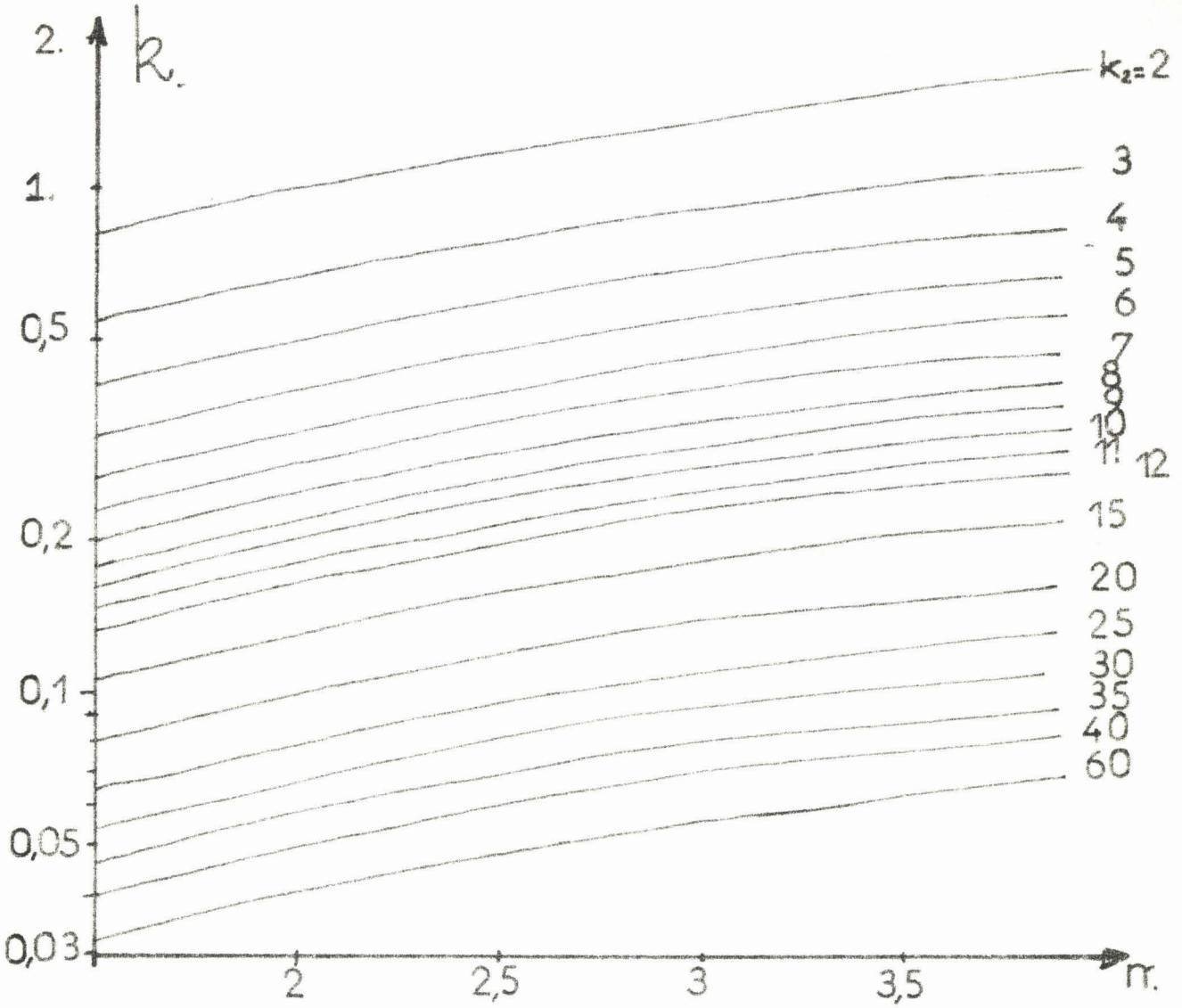


Figure I_3.

- Réflectomètre -
- Methode d'exploitation rapide des enregistrements.
- Diagramme donnant k en fonction de n pour diverses valeurs de K_2
- K_2 : nombre de franges avant que l'ondulation relative du signal détecté soit de 0,02 (loi de détection quadratique.)

BUS LILLE

quences encore supérieures et éviter de longs réglages en choisissant des appareils robustes et simples.

Aux fréquences ultrahertziennes, l'utilisation d'éléments en guides standards rectangulaires présente de sérieux inconvénients (8). De grandes difficultés de réalisation mécanique surgissent, dues aux tolérances d'usinage (2 à 3 microns à 300 GHz) : en effet, les moindres obstacles à la propagation se traduisent par des coefficients de réflexion parasites qui faussent les mesures. En outre, les lignes de transmissions standards présentent des pertes importantes (14 dB/m à 300 GHz pour un guide standard en argent) alors que les sources sont généralement moins puissantes qu'aux fréquences hertziennes.

Pour pallier à ces inconvénients, nous avons étudié la réalisation aux fréquences égale et supérieures à 70 GHz, d'une série d'appareils fonctionnant en propagation libre ou quasi libre. Pour éviter l'influence des parasites extérieurs, nous utilisons la technique dite de "guides surdimensionnés" (8), le module de base consistant en un guide circulaire (diamètre 25 mm) ; il en résulte une réalisation mécanique extrêmement simple des dispositifs et cellules et l'interchangeabilité d'un grand nombre d'éléments entre les divers bancs ; en particulier, c'est la même cellule, remplie de liquide, qui sert à effectuer les mesures à toutes les fréquences. Un autre avantage réside dans la possibilité de ménager des ouvertures dans le blindage sans pour cela perturber la propagation. Nous avons ainsi pu placer facilement divers éléments (lames atténuatrices, lame séparatrice, modulateur permettant une détection synchrone) sur le parcours du faisceau. Il en eût été tout autre si nous avions utilisé un mode de propagation guidé. En effet, dans ce dernier cas, les fentes ménagées dans les parois du guide auraient provoqué des coefficients de réflexion parasites importants qui auraient faussé les mesures.

Nous avons ainsi réalisé cinq dispositifs fonctionnant respectivement aux fréquences 70, 100, 140, 300 GHz et dans la gamme 330-2000 GHz, soit entre 900 et 150 microns.

I.2.2. Principe de fonctionnement.

Ces appareils sont des interféromètres de type MICHELSON (107), dont le schéma général est donné figure I.4.

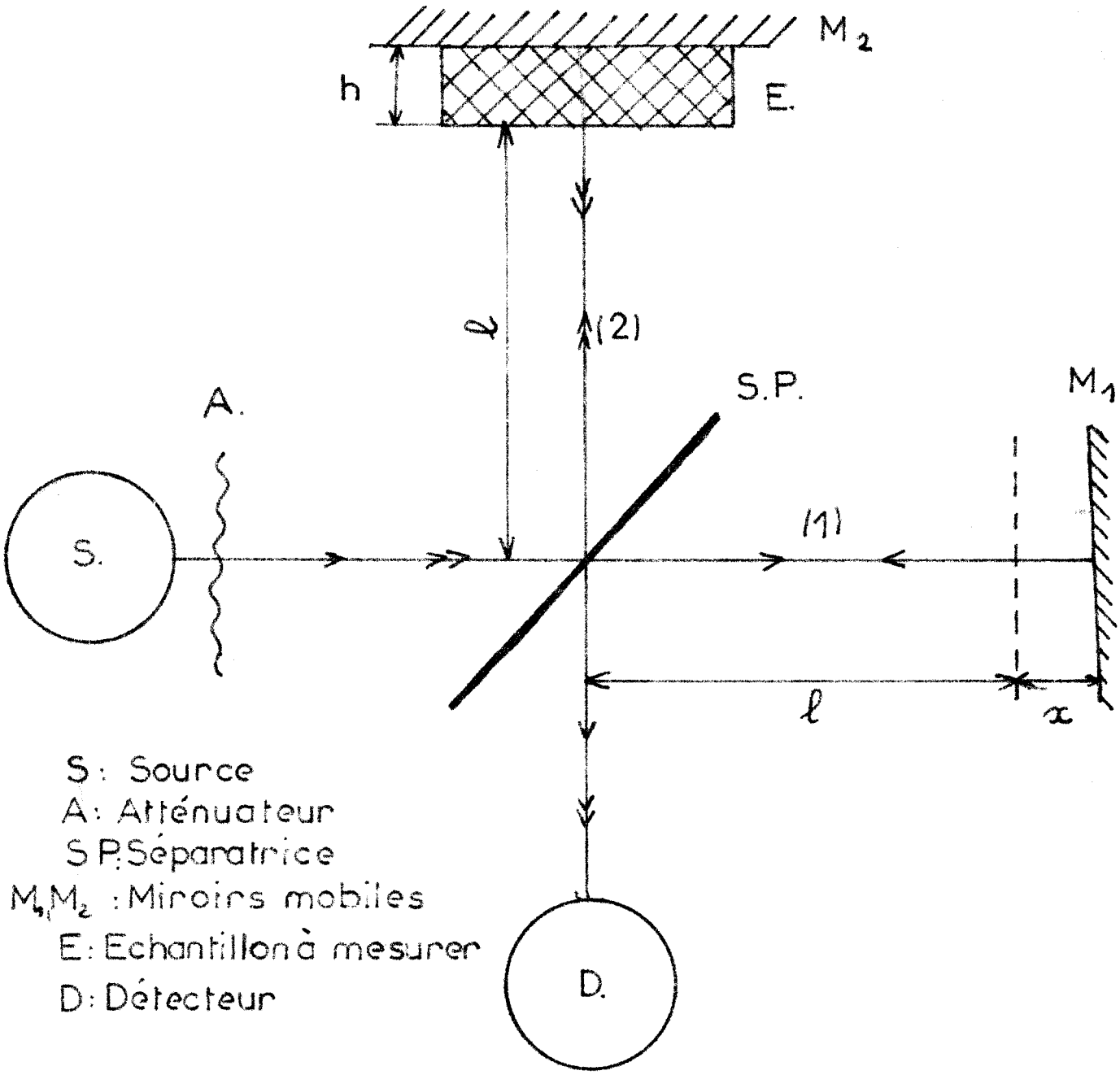


Figure I 4 Interferometre de Michelson
Schéma de principe

L'onde émise par la source S est divisée en deux faisceaux (1) et (2) par la séparatrice SP. Ces deux faisceaux sont réfléchis par les deux miroirs M_1 et M_2 avant d'interférer et d'impressionner le détecteur D.

Le trajet du faisceau (1) a lieu intégralement dans l'air ; le faisceau (2) traverse l'échantillon E que l'on désire étudier.

L'opérateur peut régler à volonté les longueurs h et x., (se referer à la figure I4). C'est à partir de l'interprétation de l'enregistrement du signal détecté en fonction de l'une et l'autre de ces grandeurs, courbe dénommée interférogramme, que l'on obtient la permittivité du liquide.

I.2.3. Description technologique.

Examinons successivement les sources, détecteurs et séparatrices.

I.2.3.1. Les sources.

Certaines sont des tubes classiques :

- à 70 GHz, Klystron Philips YK 1010
- à 140 GHz, un Klystron du même type associé à une diode multiplicatrice,
- vers 300 GHz, un carcinotron CSF COE 10 qui peut osciller entre 295 et 330 GHz.

La source qui fonctionne à 100 GHz, depuis 1965, est moins classique, c'est une diode varactor polarisée en zone d'avalanche (36). Des travaux, actuellement en cours au laboratoire, sont consacrés à la réalisation de sources millimétriques à l'état solide. Celles-ci sont suffisamment stables et monochromatiques pour être employées comme sources de mesure.

En ce qui concerne l'infra-rouge lointain, dans les conditions optimales, il eût fallu disposer de plusieurs sources monochromatiques. Cependant, il est

assez difficile de produire de l'énergie dans cette gamme spectrale, et un article bibliographique tel que celui de PALIK (114) rappelle le nombre restreint de sources intéressantes actuellement développées. Néanmoins, quelques progrès notables ont été enregistrés tout récemment. Quelques carcinotrons, qui oscillent sur 700, 500 et 300 microns (37) sont commercialisés depuis très peu de temps, mais leurs prix sont prohibitifs. De même, des masers à cyanure de méthyle (330 microns) et à eau (120 microns) (55) (91) sont réalisés en laboratoire mais ils sont coûteux et d'un usage délicat.

Après de nombreux essais, certains ayant été effectués avec un four porté à 1.000°C, qui s'est avéré d'un emploi peu commode, nous avons préféré utiliser une lampe à vapeur de mercure haute pression (Philips HPK 125) (69) (115) malgré les inconvénients liés à son spectre d'émission extrêmement large et pratiquement continu.

La lampe est placée au foyer d'un miroir sphérique, ou à l'entrée d'un condenseur conique. Un filtre de polythène noir élimine le rayonnement U.V., visible et infrarouge moyen. Des blocs de téflon de diverses épaisseurs, que l'on introduit sur le trajet du faisceau, permettent l'obtention de massifs d'émission dont la longueur d'onde moyenne peut varier entre 900 et 150 microns.

I.2.3.2. Les séparatrices.

Plusieurs solutions sont possibles. YEOU (37) en gamme millimétrique et GENZEL (58) en infrarouge lointain, utilisent des grilles métalliques. GERSCHEL et BROT (59) ont réalisé (λ = 2 mm) une lame d'air limitée par deux blocs de téflon. CULSHAW (38) GEBBIE (56) emploient une lame diélectrique sans ou avec semi-argenture.

Nous avons choisi la lame diélectrique qui conduit à une réalisation et une étude particulièrement simples.

Lorsque le diélectrique est peu absorbant, le coefficient de réflexion en puissance R de la séparatrice, sous une incidence de 45°, est donné par

l'expression (I.4)*

$$R = \frac{1}{1 + \frac{(1 - r^2)^2}{4\, r^2 \sin^2 \beta'\, d'}} \qquad (I.4)$$

avec :

$$d' = \frac{d}{\cos \alpha} \qquad (I.5)$$

$$\sin \alpha = \frac{0,707}{n} \qquad (I.6)$$

$$\beta' = \frac{2 \pi\, n}{\lambda} \qquad (I.7)$$

d est l'épaisseur de la lame et n son indice

r est le coefficient de réflexion en tension du dioptre d'entrée.

Lorsque le champ électrique est situé dans le plan d'incidence, on a :

$$r = \frac{\sqrt{n^2 - 0,5} - 0,707\ n^2}{\sqrt{n^2 - 0,5} + 0,707\ n^2} \qquad (I.8)$$

---

* Le calcul qui conduit à l'expression (I.4) est classique. Pour en retrouver les données initiales, on peut par exemple se référer à l'ouvrage de G. ROUAULT (130).

Lorsqu'il lui est perpendiculaire :

$$r = \frac{0,707 - \sqrt{n^2 - 0,5}}{0,707 + \sqrt{n^2 - 0,5}} \qquad (I.9)$$

On montre que l'énergie que reçoit le détecteur est proportionnelle au produit R (1 - R). Pour opérer dans les conditions optimales il faut que R ≠≠ 0,50. A partir des expressions (I.4) à (I.9) il est facile de calculer la séparatrice adéquate, c'est-à-dire de prévoir l'épaisseur et l'indice de réfraction le plus convenable pour une fréquence considérée.

Dans le cas d'un spectre de radiation polychromatique, tel que celui qui est fourni par la lampe au mercure, J.L. BAROIS (3), a montré que la séparatrice joue dans une certaine mesure un rôle de filtre et, que pour travailler à des longueurs d'onde très courtes (de 100 à 200 microns par exemple), on a intérêt à employer une lame de mylar ou de mica de quelques microns d'épaisseur.

I.2.3.3. Les détecteurs.

Nous utilisons la détection par cristal (1N 53) à la fréquence 70 GHz. Pour toutes les autres fréquences, nous avons opté pour une cellule de GOLAY (62). Son principal inconvénient est lié à une constante de temps importante (quelques secondes). Néanmoins, ce détecteur synchrone à large bande est suffisamment sensible , (puissance minimale détectée 10^{-10} Watt pour une bande passante de 1 Hz) et relativement robuste ; les détecteurs plus sensibles sont les bolomètres (42) extrêmement fragiles, les montages à InSb (5) qui nécessitent l'emploi d'appareillages cryogéniques, et les récepteurs superhétérodynes(110) qui ne se conçoivent que couplés à des générateurs d'onde cohérente.

Ajoutons qu'un certain nombre de transitions coniques ont dû être réalisées, qui permettent le raccordement des dispositifs interférométriques aux sources monochromatiques et aux détecteurs accordables. L'angle au sommet des cônes a été choisi de façon à minimiser les réflexions parasites.

Enfin, en ce qui concerne l'interféromètre infrarouge lointain, les dimensions des trajets optiques ont été réduites au maximum afin d'éviter que les bandes d'absorption de la vapeur d'eau ne restreignent encore le peu d'énergie disponible (dans le cas optimal, celle-ci est voisine de 10^{-6} watt).

I.2.4. Méthodes de calculs pour la détermination de n^* ou ε^*

On conçoit que les modes opératoires ainsi que les processus de dépouillement sont différents selon que l'on dispose d'une onde monochromatique ou d'un massif d'émission polychromatique, c'est pourquoi nous traitons séparément ces deux cas. Pour l'onde monochromatique, les méthodes sont voisines de celles qui ont cours aux fréquences hertziennes. Pour le faisceau polychromatique, elles s'apparentent davantage aux méthodes de l'optique.

I.2.4.1. L'onde incidente est monochromatique (70, 100, 140 et 300 GHz)

Pour une position donnée du miroir M_1 (figure I.4), l'interférogramme qui correspond aux variations du signal avec l'épaisseur h du liquide est constitué par un système de franges dont l'amplitude diminue (fig. I.5). Pour une épaisseur suffisante le niveau de sortie Γ est constant et non nul (fig. I.5) ; on dit alors qu'on se trouve à "profondeur infinie".

Appelons r le coefficient de réflexion en tension, correspondant au dioptre air-liquide ; α et α' les coefficients d'atténuation en puissance et en tension de la substance. Le coefficient de réflexion du miroir M_1 est égal à 1. Considérons les valeurs de h telles que les ondes qui effectuent des aller-retour multiples au sein du liquide peuvent être négligées.

Lorsque le signal détecté Γ est maximal ($h = h_1$)

$$\Gamma_{max} = \left[1 + r + (1 - r^2) \exp(-2 \alpha' h_1)\right]^2 \qquad (I.10)$$

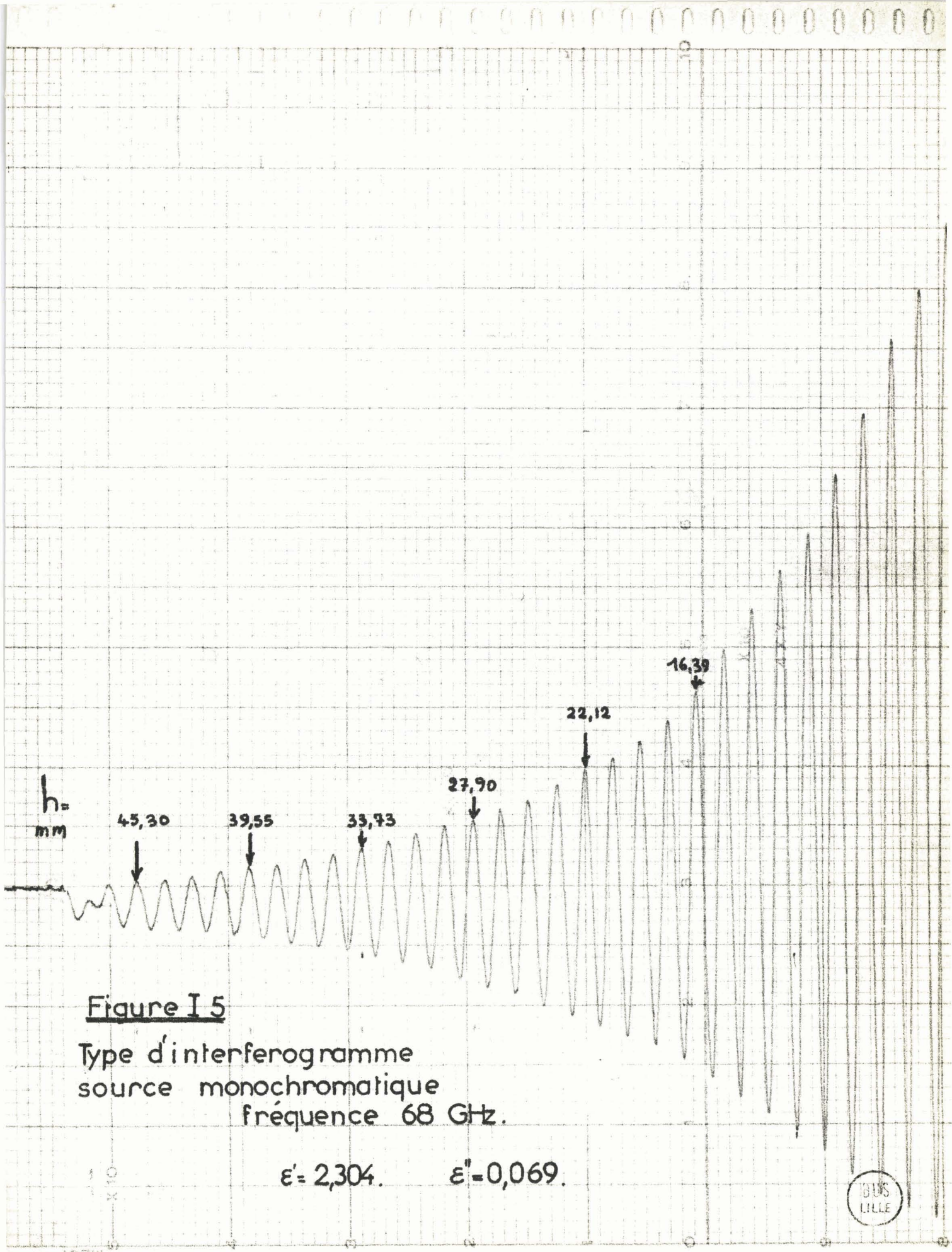


Figure I 5

Type d'interferogramme
source monochromatique
fréquence 68 GHz.

$\varepsilon' = 2{,}304.$ $\varepsilon'' = 0{,}069.$

BUS LILLE

Pour un minimum $h = h_2$ on a :

$$\Gamma_{min} = \left[1 + r - (1 - r^2) \exp (-2 \alpha' h_2) \right]^2 \qquad (I.11)$$

En considérant les deux enveloppes de l'interférogramme, et les couples de points de ces enveloppes qui sont relatifs aux mêmes valeurs de h, on voit immédiatement que :

$$y = \Gamma_{max} - \Gamma_{min} = Cte \times \exp (-2 \alpha' h)$$

$$= Cte \times \exp (-\alpha h) \qquad (I.12)$$

La droite d'expression $Log (\Gamma_{max} - \Gamma_{min}) = f(h)$ a pour pente $-\alpha$.

On en déduit facilement ε'' et ε' puisque :

$$\alpha = \frac{\varepsilon'' \omega}{n C}$$

n étant obtenu à partir de l'intervalle entre les franges.

Ajoutons que, pour obtenir à tout instant une énergie détectée maximale, on règle initialement la position de M_1 tel que, à "profondeur infinie", Γ^∞ soit maximal.

Une autre méthode consiste à supprimer le miroir M_1 (fig. I.4) : le faisceau (1) se perd alors à l'infini et n'interfère plus : on réalise ainsi un réflectomètre.

Nous avons vérifié que les deux modes opératoires conduisent bien aux mêmes résultats, à la précision des mesures près.

La précision est convenable pour des liquides dont les pertes sont moyennes (α compris entre 0,5 et 30 neper cm - 1) : ε' et ε'' sont connus avec une précision supérieure à 0,02.

I.2.4.2. L'onde incidente est polychromatique (de 900 à 150 microns)

Lorsqu'on opère avec une source possédant un spectre continu, deux méthodes sont généralement utilisées : la première consiste à mettre en oeuvre un monochromateur (71), la seconde fait appel au procédé de la transformée de FOURIER (28) (29) (20). Notre dispositif peut fonctionner selon le même procédé (3) mais également selon un processus différent. En effet, nous étudions des phénomènes dont les paramètres évoluent lentement avec la fréquence et il n'est pas indispensable de faire la mesure de ε^* pour une fréquence rigoureusement discrète. Il suffit d'utiliser une bande de fréquence de largeur relative voisine de 0,1. Il en résulte une plus grande simplicité dans l'appareillage et dans le mode de calcul. Il faut bien entendre (et ce sera le cas) que la valeur exacte de la fréquence n'intervient pas dans le calcul de α et de n.

I.2.4.2.1. Détermination du massif d'émission.

Avant d'envisager la mesure proprement dite, il faut connaître la fréquence moyenne de travail. Appelons B (σ) la brillance de la source. Pour une séparatrice donnée et un mode de filtrage bien déterminé, (réalisé grâce aux blocs de téflon intercalés sur le faisceau total) l'interférogramme relevé à vide a pour expression :

$$P(x) = 2\int_0^{\infty} B(\sigma)\, d\sigma + 2\int_0^{\infty} B(\sigma) \cos 4\pi\sigma (x - h)\, d\sigma \qquad (I.13)$$

$$= K + I(x)$$

I (x) est appelé fonction interférogramme. D'après le théorème des intégrales de FOURIER, B (σ) peut être connu puisque :

$$B(\sigma) = \sqrt{\left(\int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \cos 4\pi\sigma\, x dx\right)^2 + \left(\int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \sin 4\pi\sigma\, x dx\right)^2}$$

$$= \sqrt{P_0^2 + n_0^2} \qquad (I.14)$$

J.L. BAROIS (3) a déterminé B (σ) numériquement. On obtient ainsi plusieurs massifs d'émission centrés, par exemple, sur des fréquences voisines de 450, 580, 630, 710, 940 GHz, ce qui correspond à des longueurs d'onde comprises entre 750 et 200 microns.

I.2.4.2.2. Mesure de $\varepsilon^{\star}$

La substance inconnue est en place ; l'expression du signal détecté s'écrit alors :

$$P(x) = \int_0^\infty B(\sigma) \left(1 + \exp(-2\alpha_\sigma h)\right) d\sigma + 2\int_0^\infty B(\sigma) \exp(-\alpha_\sigma h) \cos 4\pi\sigma (x - n_\sigma h)\, d\sigma \qquad (I.15)$$

Ici, deux cas sont à considérer :

1/ n et α varient très peu (moins de 1 % pour n, moins de 5 % pour α) dans la gamme spectrale considérée.

2/ Les modifications de α et n sont importantes.

Lorsque α et n sont sensiblement constants, l'expression (I.15) s'écrit :

$$P(x) = \left(1 + \exp(-2\alpha h)\right) \int_0^\infty B(\sigma)\, d\sigma + 2\exp(-\alpha h) \int_0^\infty B(\sigma) \cdot \cos 4\pi\sigma (x - n h)\, d\sigma \qquad (I.16)$$

où I(x) est le second terme de P(x).

On en déduit immédiatement un moyen de mesurer n, puisque P (x) est maximal chaque fois que x - nh = 0 : si l'on détermine les couples de valeurs Δ x et Δ h permettant de passer d'un maximum absolu de P (x) au suivant, on

connaît n puisque :

$$n = \frac{\Delta x}{\Delta h} \qquad (I.17)$$

en outre,

$$P(\infty) = \left[1 + \exp(-\alpha h)\right] \int_0^\infty B(\sigma)\, d\sigma \qquad (I.18)$$

$$P(nh) - P(\infty) = 2 \exp(-\alpha h) \int_0^\infty B(\sigma)\, d\sigma \qquad (I.19)$$

Les expressions (I.18) et (I.19) permettent de déterminer α. Nous renvoyons à la figure I.6 qui représente les interférogrammes obtenus lorsque x varie.

En effet, pour une épaisseur de liquide donnée :

1/ Lorsque les trajets optiques (1) et (2) sont égaux, le signal détecté maximal correspond à la longueur du segment $O_1 B_1$ (ou $O_2 B_2$)

2/ Lorsque les trajets optiques sont très différents, le signal varie peu avec x (segments $O_1 A_1$ ou $O_2 A_2$).

Les expressions (I.18) et (I.19) montrent que :

$$\frac{A_2 B_2}{A_1 B_1} = \exp(-\alpha \cdot \Delta h) \qquad (I.20)$$

$$\frac{O_2' A_2}{O_1' A_1} = \exp(-2\alpha \cdot \Delta h) \qquad (I.21)$$

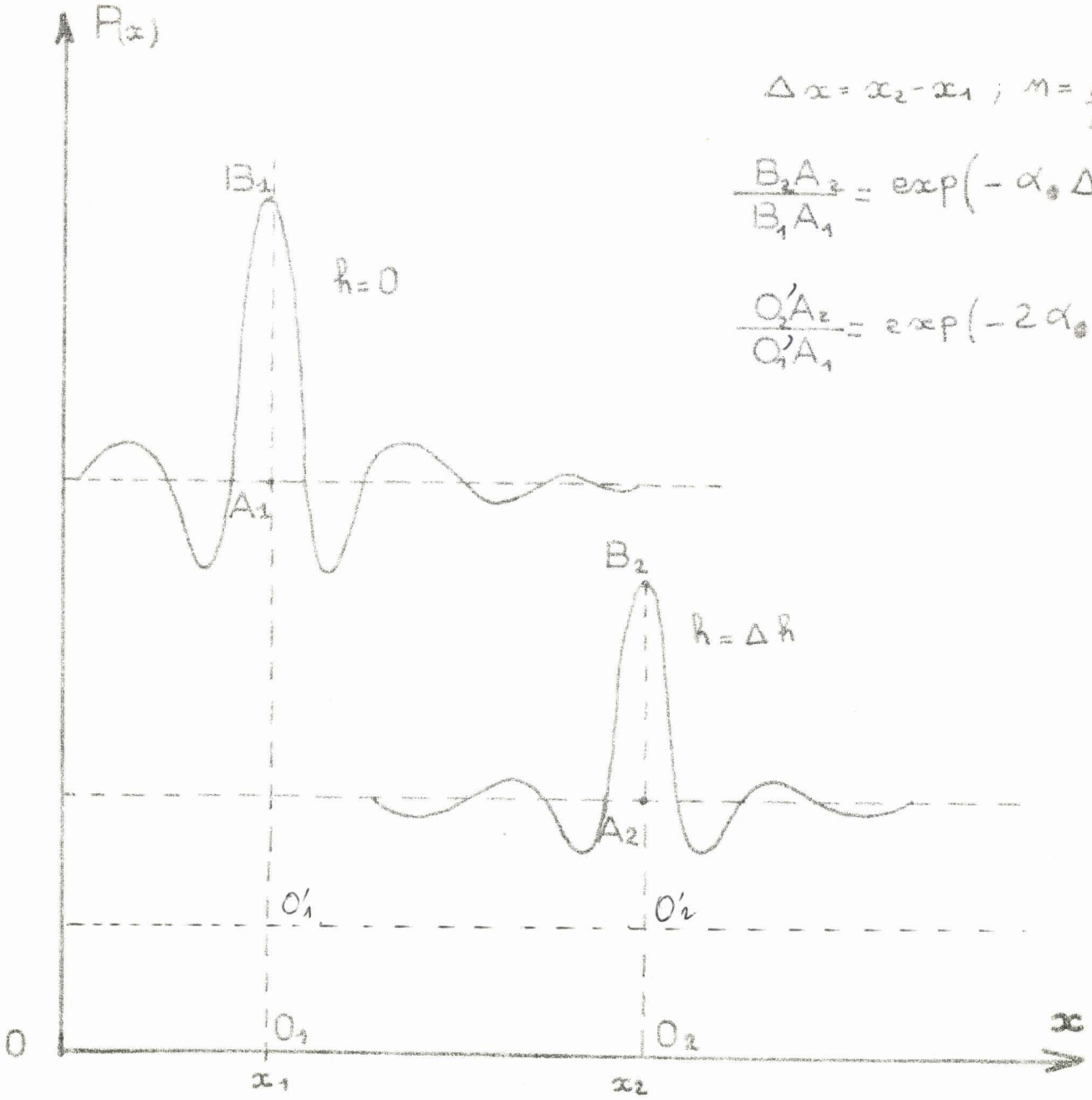


Figure I 6 Interféromètre infrarouge lointain (Source polychromatique)

- Mode de dépouillement des interferogrammes lorsque α et n sont sensiblement constants pour le massif d'émission donné.

Il en résulte deux déterminations de α . La précision relative de ces mesures est de 0,001 sur n et de 0,01 sur α.

On dispose ainsi d'une méthode extrêmement pratique et rapide qui permet en outre de contrôler a postériori si les approximations $n_\sigma \neq$ Cte et $\alpha_\sigma \neq$ Cte sont valables. En effet, l'expression générale (I.15) indique que, pour un mode d'émission donné :

- si α varie, les expressions (I.20) et (I.21) ne sont plus vérifiées,

- si n varie, chaque interférogramme n'est plus symétrique par rapport à l'axe vertical correspondant à P (x) maximal.

Ces deux remarques permettent de préciser les conditions d'application de la méthode très simple qui vient d'être exposée.

Il est nécessaire de signaler ici que cette méthode nous est extrêmement précieuse, surtout pour la mesure de n.

En effet, le nombre de travaux consacrés à la détermination d'indices de réfraction de liquides en infrarouge lointain est encore extrêmement réduit. En outre, les techniques permettant la détermination d'indices de réfraction de liquides, qui utilisent une source analogue à la nôtre, et que l'on rencontre en infrarouge moyen, nécessitent une mise en oeuvre plus compliquée (méthodes des spectres cannelés, de la réfraction limite (141) (142) et de la transformée de FOURIER).

Enfin, cet appareil nous a permis de mettre en évidence des effets particulièrement intéressants, qui seront décrits au chapitre III.

Lorsque α et n varient dans la gamme de fréquence considérée, deux procédés peuvent être envisagés, mais contrairement au cas précédent, ils nécessitent l'emploi d'un ordinateur. On peut effectivement opérer comme l'a fait par exemple E. BELL (4), calculer la fonction d'appareil d'après l'étude

d'une raie d'émission très fine, choisir une fonction d'apodisation convenable, et calculer n et α en faisant la transformée de FOURIER en sinus et en cosinus de l'interférogramme. On peut ainsi, lorsque seul l'indice n varie considérablement, utiliser ce calcul qui conduit à la détermination d'un indice moyen $\bar{n}$ et à son gradient en fréquence $\Delta n\ (\sigma)$ dans la gamme d'émission correspondante. J.L. BAROIS (3) a récemment développé ces études et a mis au point les programmes afin de pouvoir rendre courante l'utilisation de ces techniques. Ici aussi, la précision est suffisante puisqu'elle est de 0,05 sur α et de 0,01 sur $\bar{n}$ et $\Delta\ n\ (\sigma)$.

I.3. APPAREILS COMMERCIAUX UTILISES EN INFRAROUGE LOINTAIN ET EN INFRAROUGE

Pour terminer l'énumération des appareils utilisés, nous devons mentionner quelques ensembles commerciaux se situant dans la partie du spectre correspondant aux fréquences élevées.

I.3.1. Spectromètre CAMECA (620 - 45 microns)

Pour l'infrarouge lointain, nous avons employé un spectromètre CAMECA de LECOMTE ET HADNI (71) qui permet la détermination du paramètre d'absorption dans la gamme des longueurs d'onde 620 - 45 microns. Cet instrument nous a permis de vérifier le bon fonctionnement de l'interféromètre précédemment décrit pour la mesure de α et d'obtenir de nombreux spectres originaux.

Cellules de mesure : Nous avons réalisé divers types de cellules.

Les cellules d'épaisseur fixe permettent d'opérer sous vide, de décrire rapidement l'ensemble du spectre pour en obtenir une première ébauche, de s'assurer de la persistance du caractère continu du spectre. Par ailleurs, en nous plaçant dans des conditions optimales, du point de vue de la résolution, nous avons pu relever la forme de quelques raies de vibration.

Les cellules de hauteur variable (figure I.7) exigent de travailler sous pression atmosphérique. Après avoir choisi un certain nombre de fréquences

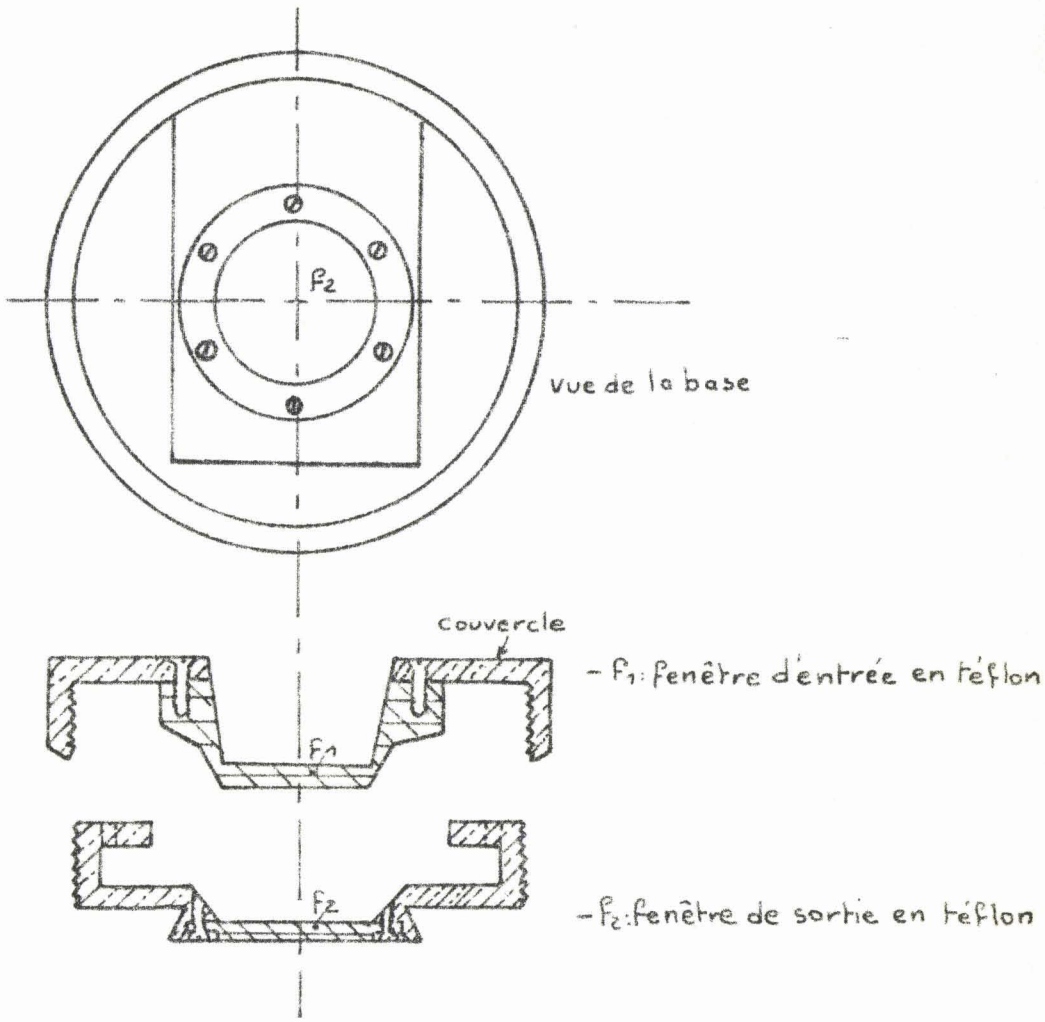


Figure I-7 Cellule de hauteur variable pour spectromètre CAMECA. (échelle 1)

BUS LILLE

de manipulation, pour lesquelles l'absorption due à la vapeur d'eau est moindre, nous mesurons α avec une précision voisine de 1 % lorsque celui-ci n'excède par 40 neper cm^{-1}.

Avec les cellules de hauteur variable thermostatées, nous avons pu opérer à des températures variant de 5°C à 70°C.

I.3.2. Spectromètre Perkin Elmer type 21.

Nous avons également disposé d'un spectromètre Perkin Elmer type 21 (*) à double faisceau qui, équipé d'un prisme de CaF_2, couvre la gamme allant de 40 microns à 15 microns. Ici aussi on peut opérer sommairement à fréquence variable, épaisseur fixe, puis d'une façon plus précise en choisissant une série de fréquences convenables, et en utilisant des cellules de hauteurs adéquates.

I.3.3. Réfractomètre O.P.L.

Ce réfractomètre de précision nous a permis de déterminer l'indice de réfraction aux fréquences optiques. L'incertitude absolue est de 10^{-4}.

Les techniques, que nous venons d'évoquer, et certaines de leurs caractéristiques essentielles sont rappelées succinctement sur la figure I.8.

(*) Nous remercions vivement Monsieur le Professeur DELHAYE, Professeur de Chimie de la Faculté des Sciences de LILLE, qui a bien voulu mettre cet appareil à notre disposition.

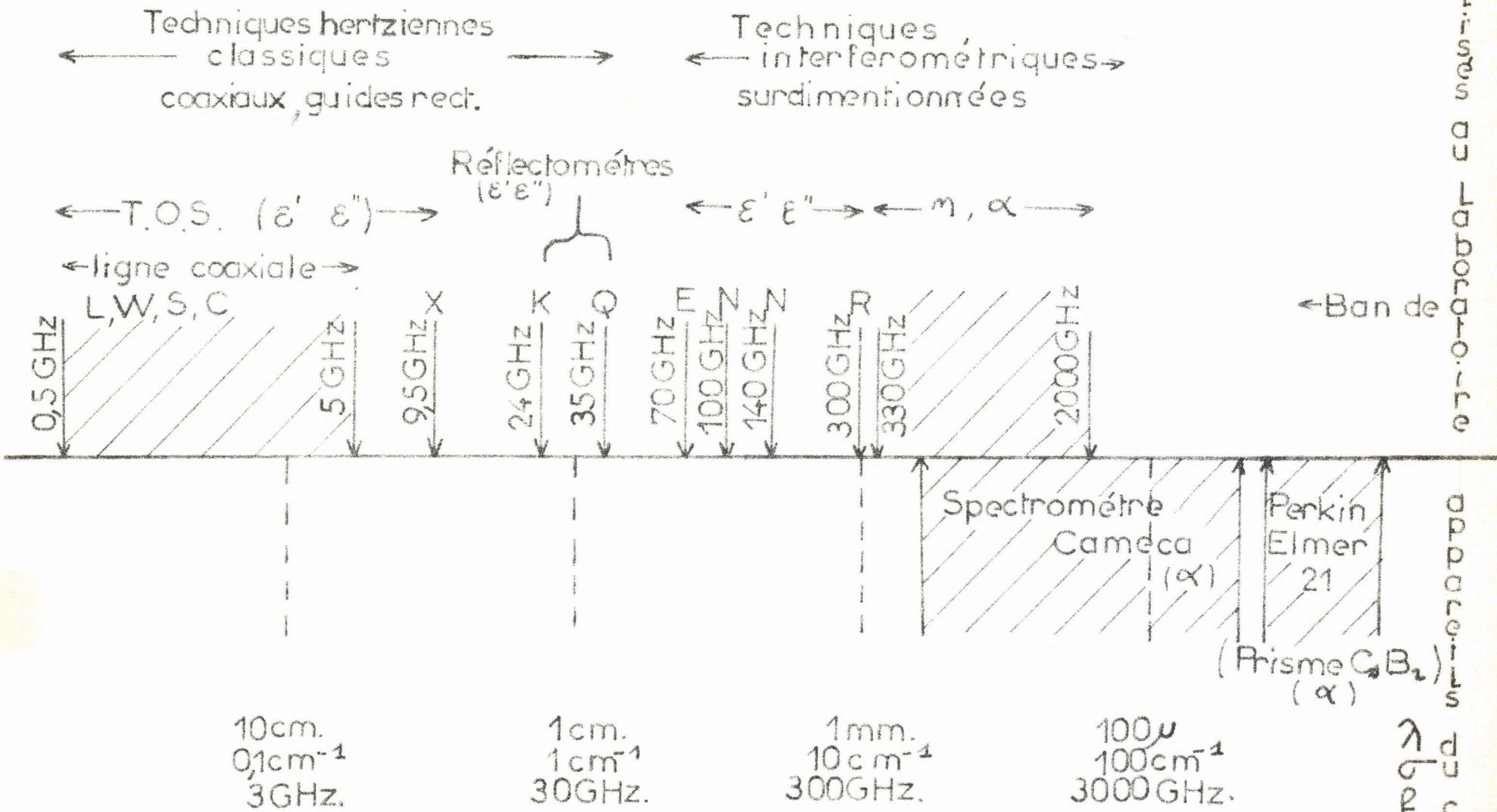


Figure I-8 Tableau récapitulatif des techniques utilisées

- ne figurent pas l'oscillateur 1MHz (ε') et le réfractomètre (n_D domaine du visible)

BIS LILLE

C O N C L U S I O N

Il y a moins de trois ans, l'appareillage existant au Laboratoire permettait l'étude du spectre hertzien des liquides du continu jusque 150 GHz (2 mm). Actuellement, la gamme des fréquences s'étend jusque l'infrarouge, couvrant ainsi les bandes correspondant aux ondes millimétriques, submillimétriques et à l'infrarouge lointain. Pour ces fréquences, peu de résultats sont actuellement acquis. Nous disposons d'un champ d'expérience extrêmement large et pouvons espérer réaliser une étude fondamentale intéressante et originale. En effet, si certains laboratoires sont spécialisés soit dans les techniques hertziennes, soit en infrarouge lointain, il n'en existe aucun, à notre connaissance, qui puisse explorer simultanément ces deux parties du spectre.

Ces développements ont nécessité des investissements importants que l'on peut considérer cependant comme rentables puisque, au-delà de l'étude qui va être présentée ici, d'autres travaux sur les liquides semblent devoir être prometteurs. De plus, cet appareillage est facilement reconvertible à d'autres études. Des essais, effectués à l'aide de nos interféromètres sur des solides, se sont montrés satisfaisants. Enfin, l'étude de gaz comprimés, que nous comptons entreprendre très prochainement, ne semble pas nécessiter de modifications importantes des dispositifs réalisés.

CHAPITRE II

RAPPEL DES THEORIES

DE L' ABSORPTION DIPOLAIRE

HERTZIENNE ET ULTRA - HERTZIENNE

INTRODUCTION

L'étude des intéractions entre onde électromagnétique et substances polaires (processus d'absorption et de dispersion) a été entreprise depuis de nombreuses années. Nous nous proposons de rappeler succinctement les principales théories émises à ce sujet.

Il s'agit essentiellement des travaux fondés sur le concept de viscosité, sur la notion de collisions intermoléculaires ou sur un modèle avec barrière de potentiel. Bien que les hypothèses initiales soient différentes, les traitements conduisent à des conclusions identiques et font apparaître la notion du temps de relaxation et de distribution des temps de relaxation, c'est pourquoi on les englobe habituellement sous le terme de théories de la relaxation.

Nous introduisons également le concept de fonction de corrélation, et montrons comment on peut utiliser cette notion, non seulement dans le domaine hertzien, mais encore en spectroscopie (I.R., RAMAN, R.M.N).

II.1. THEORIES DE LA RELAXATION.

Nous ne donnons pas ici un traitement complet, mais seulement les hypothèses de départ et les principaux résultats.

II.1.1. Théorie fondée sur le concept de viscosité (45).

a/ Considérons tout d'abord le cas statique où les moments permanents $\vec{\mu}$ sont soumis à un champ électrique constant $\vec{E}$. La loi de Boltzmann permet de déterminer le nombre des molécules dont l'axe est situé dans un angle solide élémentaire $d\Omega$. Par intégration, il est facile de calculer le moment moyen $\bar{\mu}$. On trouve que :

$$\bar{\mu} = \mu L(x) \text{ avec } x = \frac{\mu E}{kT} \qquad (II.1.)$$

où L est la fonction de Langevin, assimilable au premier terme $\frac{x}{3}$ de son développement en série lorsque E est faible. Lorsqu'on tient compte des moments induits, on trouve que le moment $\bar{\mu}$ dans la direction du champ a pour expression :

$$\bar{\mu} = (p_\infty + \frac{\mu^2}{3kT}) E = p E \qquad (II.2)$$

où p est la polarisabilité et p_∞ la polarisabilité par distorsion.

On introduit alors la polarisation molaire

$$P_o = \frac{4\pi N p}{3\varepsilon_o} \qquad (II.3.)$$

où N est le nombre d'Avogadro et

ε_o la permittivité statique définie par :

$$\vec{D}_o = \varepsilon_o \vec{E}_o \qquad (II.4)$$

Par conséquent,

$$P_o = P_\infty + \frac{4\pi N}{3\varepsilon_o} \cdot \frac{u^2}{3kT} \qquad (II.5.)$$

où P_∞ est la somme des polarisations atomique et électronique.

b/ Si l'on s'intéresse maintenant au comportement de la substance soumise à un champ électrique rapidement variable (comportement dynamique), l'équation du mouvement de la molécule peut s'écrire :

$$\xi \dot{\theta} + u \cdot E \cdot \sin \theta = 0 \qquad (II.6.)$$

où θ est l'angle qui repère les directions du champ et du moment dipolaire, et ξ la constante de friction. DEBYE admet pour ξ la valeur calculée par STOKES dans le cas d'une sphère baignant dans un fluide continu de viscosité η, et dont le rayon a est égal à celui de la molécule. On a alors :

$$\xi = 8 \pi \eta a^3 \qquad (II.7.)$$

Dans le cas d'un champ électrique sinusoïdal :

$$E = Eo \cos \omega t \qquad (II.8.)$$

$$D = \varepsilon_o \varepsilon^* E$$

où D est le vecteur excitation du champ électrique,
ε_o la permittivité absolue du vide,
ε^* la permittivité relative complexe.

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j \varepsilon'' \qquad (II.9.)$$

On obtient :

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty}{1 + j \omega \tau_1} \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{\omega^2 \tau_1}{n c (1 + \omega^2 \tau_1^2)} \qquad (II.10.)$$

où ε_o et ε_∞ sont les permittivités en continu et aux fréquences infinies.

L'expression du temps de relaxation τ_1 est alors :

$$\tau 1 = \frac{4 \pi \eta a^3}{kT} \qquad (II.11)$$

Pour un champ électrique de pulsation ω, la polarisation s'écrit alors :

$$P(\omega) = P_\infty + \frac{4\pi}{3\varepsilon o} \cdot \frac{N \mu^2}{3 kT} \cdot \frac{1}{1 + j \omega \tau_1} \qquad (II.12)$$

Si l'on considère que c'est non pas le champ appliqué E, mais un champ interne qui conditionne directement l'orientation, il faut introduire un terme correctif.

L'expression (II.10) que l'on appelle souvent expression "de type DEBYE" est assez bien vérifiée aux fréquences hertziennes, mais la relation (II.11) est très souvent mise en défaut. On peut certainement mettre en doute le concept de viscosité qui est erroné à l'échelle moléculaire . De plus, on peut ajouter que l'influence des forces d'inertie ne figure pas dans l'expression (II.6.).

II.1.2. Théories basées sur la notion de chocs intermoléculaires d'après VAN VLECK et WEISSKOPF (140)

D'après cette théorie, les collisions intermoléculaires sont responsables de la réorientation des dipoles. On est amené à considérer l'existence de chocs de types différents.

Lors d'un choc "fort", les paramètres qui expriment la dynamique de la molécule (orientation, vitesse) avant et après la collision ne présentent aucune corrélation.

Le choc est "faible" lorsqu'il n'intervient que très faiblement sur l'orientation de la molécule. Le nombre de molécules qui ont tourné d'un angle θ est nul $[f(\theta) = 0]$ excepté pour les valeurs faibles de θ. Toutefois, un grand nombre de chocs faibles peut freiner notablement les mouvements moléculaires et on peut concevoir que la résultante des effets de ces chocs faibles est assimilable aux forces de friction que DEBYE introduit dans sa théorie.

Les chocs sont appelés "arbitraires" lorsque certains sont forts, d'autres faibles.

Signalons qu'il existe d'autres façons de définir la nature des chocs intermoléculaires (7)

II.1.2.1. Démonstration directe d'une expression du type (II.10) dans l'hypothèse des chocs "forts".

Chacune des collisions est supposée forte et adiabatique; la durée de l'impact est très inférieure à la période du champ appliqué. De plus, on suppose qu'après le choc, l'orientation des moments dipolaires dans le champ est régie par une distribution de BOLTZMANN. Entre deux chocs, l'orientation de la molécule est supposée constante (effet attribué à l'inertie de la molécule).

On calcule la polarisation macroscopique de la substance, à un instant donné, c'est-à-dire la résultante des polarisations élémentaires, en considérant, pour chaque molécule, l'influence de la dernière collision qui a précédé l'instant t.

On pose que pour les instants $t' = t - \Delta t$, le nombre de collisions varie comme $\exp(-a, \Delta t)$ $1/a$ a la dimension d'un temps et représente l'intervalle moyen entre deux chocs forts. Lorsqu'on pose $\tau 1 = 1/a$, on retrouve l'expression (II.10.).

II.1.2.2. Cas particulier d'un processus Lorentzien modifié.

La théorie de LORENTZ, de l'élargissement des raies de résonance, peut, dans certaines conditions, conduire aux mêmes expressions.

Rappelons que ce calcul considère un oscillateur harmonique vibrant à la fréquence fo soumis à des chocs forts, adiabatiques. En supposant qu'après l'impact, la phase de l'oscillateur est arbitraire, on établit les expressions classiques qui peuvent souvent décrire les raies, observées par exemple en infrarouge, mais non pas les spectres d'absorption dipolaire hertzienne.

Au lieu de supposer qu'initialement à l'instant du choc les phases sont distribuées aléatoirement, on peut admettre qu'il se produit un équilibre thermodynamique avec le champ électrique. La solution de l'équation différentielle définissant le mouvement de l'oscillateur conduit à une expression du coefficient d'absorption qui est la suivante :

$$\alpha = A.\ f^2 \left[\frac{1/2\ \pi\tau_1}{(f - f_o)^2 + \left(\frac{1}{2\pi\tau_1}\right)^2} + \frac{1/2\ \pi\ \tau_1}{(f + f_o)^2 + \left(\frac{1}{2\pi\ \tau_1}\right)^2} \right] \qquad (II.13)$$

où f est la fréquence du champ électrique,

τ_1 l'intervalle de temps moyen entre deux collisions.

On voit que dans cette relation (II.13), si l'on fait tendre fo vers zéro, on obtient une expression identique à celle donnée par la théorie de DEBYE (II.10). C'est pourquoi, l'absorption de relaxation dipolaire est parfois qualifiée d'"absorption non résonante" puisqu'elle peut être assimilée à une raie de résonance de fréquence zéro.

Lorsque la fréquence des ondes électromagnétiques est très élevée, la condition d'adiabaticité ne peut plus être satisfaite : en effet, dans ces conditions, plusieurs périodes du champ électrique peuvent s'écouler pendant la durée du choc. L'hypothèse d'une répartition de type BOLTZMAN, aussitôt après le choc, doit alors certainement être remplacée par celle d'une distribution aléatoire, et l'expression correspondante de α qu'a obtenu LORENTZ, qui conduit

à une valeur nulle de l'absorption aux très hautes fréquences, doit certainement être préférée à l'expression (II.13).

II.1.2.3. Cas des chocs arbitraires.

Les deux calculs précédents possèdent un caractère restrictif, car l'hypothèse des chocs forts n'est généralement admise qu'en phase gazeuse. Dans le cas des liquides, on peut préférer un traitement différent qui suppose l'existence de chocs mettant en jeu des quantités de mouvements beaucoup plus largement variables.

On peut imaginer que le passage de la molécule d'une position à une autre se produit lorsque le choc permet le franchissement d'une barrière de potentiel (87).

Si l'on appelle $f(\theta)$ la probabilité de transition d'un dipole d'un angle solide élémentaire $d\Omega$ à un autre angle $d\Omega'$ ($d\Omega$ et $d\Omega'$ faisant entre eux un angle θ) on peut définir les quantités :

$$\gamma = \iint f(\theta)\, d\Omega \qquad \text{(II.14)}$$

$$\delta = \iint f(\theta) \cos\theta \, d\Omega \qquad \text{(II.15)}$$

Lorsqu'on évalue la population dipolaire des différents puits de potentiel, on peut calculer la polarisation dynamique. On obtient alors une expression du type (II.12), à condition de poser :

$$\tau_1 = \frac{1}{\gamma + \delta} \qquad \text{(II.16)}$$

Remarquons que lorsque tous les chocs sont forts, c'est-à-dire lorsque $f(\theta)$ ne dépend pas de θ on a $\delta = 0$. Par contre, lorsque toutes les collisions sont faibles, $\theta \neq 0$ et $\delta \neq \gamma$.

II.1.3. Théorie comportant essentiellement un modèle avec puits de potentiel (Frohlich) (54).

En absence de champ électrique extérieur, la molécule peut occuper deux sites A et B identiques, que sépare une barrière de potentiel de hauteur U. Chaque molécule oscille à l'intérieur du puits et l'on appelle τ_0 la période de cette libration. Les molécules sont soumises à des chocs et l'énergie échangée est de l'ordre de kT : certaines molécules peuvent par conséquent transiter de A à B et inversment. Il en résulte que les probabilités de transition de A vers B et de B vers A sont identiques et proportionnelles à exp (-U/kT). Ainsi, les populations de A et B sont égales.

Lorsqu'on applique un champ électrique extérieur, la profondeur des puits de potentiels A et B diffère alors d'une quantité ΔU (figure III.1). L'équilibre thermique s'établit alors par l'intermédiaire de chocs selon un processus de Boltzmann ; il s'ensuit que les populations des sites A et B ne sont plus identiques.

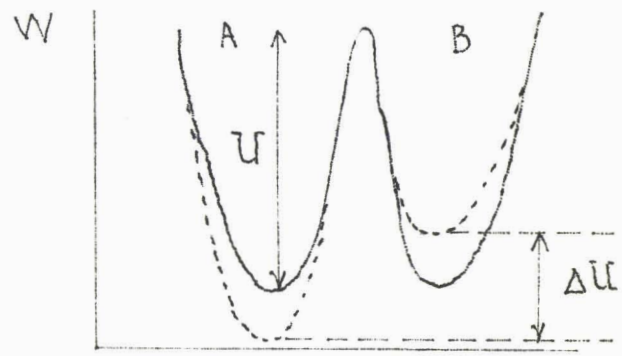


fig. III.1.

La polarisation du milieu peut alors être calculée à partir de cette différence de population, et on trouve qu'elle varie comme

$$1 - \exp(-2pt) \qquad \text{(II.17)}$$

où p est la probabilité de transition de A à B. Cette expression peut donc être identifiée à celle qui est prise comme hypothèse de base dans la théorie de DEBYE, lorsqu'on remplace ici τ_1 par 1/2 p.

$$\text{D'autre part, comme } p = \frac{1}{\tau_0} \exp(-U/kT) \qquad \text{(II.18)}$$

$$\tau_1 = \frac{\tau_0}{2} \exp(U/kT) \qquad \text{(II.19)}$$

II.1.4. Distribution des temps de relaxation.

Les théories, que nous venons de signaler, relatives aux profils spectraux "non résonants" conduisent à la définition du temps de relaxation τ_1. Toutefois, certaines bandes d'absorption d'orientation dipolaire, observées en gamme hertzienne, ne peuvent être décrites que par la superposition de plusieurs mécanismes de relaxation, caractérisés par des temps de relaxation différents. On est ainsi amené à définir une fonction de distribution des temps de relaxation $f(\tau_1)$. Il en est souvent ainsi lorsqu'ont lieu des associations intermoléculaires (liaison H par exemple), lorsque la molécule polaire n'est pas rigide (77) (103) ou en présence de certains solvants non polaires (129).

Dès lors à l'expression :

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + j\,\omega\tau_1} \qquad \text{(II.19)}$$

il faut substituer :

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \int \frac{f(\tau_1)}{1 + j\,\omega\tau_1}\, d\tau_1 \qquad \text{(II.20)}$$

De nombreuses expressions de $f(\tau_1)$ ont été proposées (144) (150) (89) (27) (43) (54) (61) (109). Parmi celles-ci, nous ne citerons que celles que l'on emploie le plus souvent.

Cole (27) a proposé une expression empirique :

$$f(\tau_1) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\sin \beta'\pi}{\mathrm{Ch}\,(1-\beta')\,y - \cos \beta'\pi} \qquad \text{(II.21)}$$

avec $y = \log \frac{\tau}{\tau_1}$ et $\beta = \text{cte}$ d'où

$$\frac{\varepsilon^{*} - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_{\alpha} - \varepsilon_{\infty}} = \frac{1}{1 - (j\ \omega\tau_1)^{1-\beta'}} \qquad \text{(II.22)}$$

FROHLICH (54) a proposé un modèle différent en envisageant une distribution des énergies d'activation.

$$U = U_0 + v \qquad \text{avec} \qquad 0 \leq v \leq v_0$$

et $$f(\tau_1) = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \times \frac{KT}{v_0} \times \frac{1}{\tau 1} \quad \text{pour} \quad \tau'_1 \leq \tau_1 \leq \tau''_1 \ .$$

$$f(\tau_1) = 0 \qquad \text{pour} \qquad \tau_1 < \tau'_1 \quad \text{et} \quad \tau_1 > \tau''_1 \qquad \text{(II.23)}$$

On définit ainsi les deux temps de relaxation extrêmes :

$$\tau'_1 = \frac{\tau_0}{2} \cdot \exp \frac{U - v_0/2}{kT} \qquad \text{(II.24)}$$

$$\tau''_1 = \frac{\tau_0}{2} \cdot \exp \frac{U + v_0/2}{kT}$$

II. 2. FONCTION DE CORRELATION ET DE RELAXATION.

II.2.1. Définition.

La fonction de corrélation permet de décrire le comportement d'un ensemble de molécules ou de particules qui participent à un processus de transport. Son intérêt est double. Tout d'abord, on peut traiter le problème sans faire intervenir de champ appliqué ; ensuite, si le système est linéaire, elle peut être reliée directement au profil spectral expérimental, c'est-à-dire à l'admittance du système

$$\chi = \chi' - j\chi'' \qquad \text{(II.25)}$$

par application du théorème de "dissipation-fluctuation".

Dans ce cas, la perturbation produite par les interactions du système avec les forces extérieures peut s'écrire :

$$H(t) = -\vec{A} \cdot \vec{F}(t) \qquad \text{(II.26)}$$

où $\vec{A}$ est un vecteur ou un tenseur caractéristique du système et $\vec{F}$ la force appliquée. La relation quantitative entre l'admittance du système et les caractéristiques du mouvement BROWNIEN à l'équilibre thermique est donné par le "théorème de fluctuation-dissipation" ; KUBO (93) a montré que :

$$\chi^* = \Phi(o) - j\omega \int_o^\infty \phi(t).\exp(-j\omega t)\, dt \qquad \text{(II.27)}$$

avec :

$$\Phi(t) = \langle A(o) \cdot G(t) \rangle. \qquad \text{(II.28)}$$

où G est la grandeur physique observée et $\phi(t)$ la fonction de corrélation du système. Par conséquent, il est facile de passer directement du profil spectral caractérisé par sa densité spectrale $I(\omega)$ à $\phi(t)$. En effet :

$$I(\omega) = \frac{\chi''}{\pi\omega} \qquad \text{(II.29)}$$

Il est alors commode d'introduire une nouvelle quantité, le temps de corrélation τ_1 qui peut être défini par l'aire située sous la courbe Φ (t).

$$\tau_1 = \int_o^\infty \Phi \quad (t)\, dt \qquad (II.30)$$

Le concept de corrélation est actuellement utilisé dans de nombreuses branches de la spectroscopie, et nous en précisons les notions essentielles.

II.2.2. Sur l'utilisation en spectroscopie de la notion de fonction de corrélation.

Considérons le cas des vibrations moléculaires décelées par les études en infrarouge. Ces mouvements correspondent à une modulation de la polarisabilité de la molécule.

La fonction de corrélation s'écrit alors (65) :

$$\Phi\ (t) = \langle \vec{U}(o) \,.\, \vec{U}\ (t) \rangle \qquad (II.31)$$

avec : $$\vec{U} = \frac{\vec{m}}{\sqrt{\langle m^2 \rangle}} \qquad (II.32)$$

où $\vec{m}$ est le moment de transition pour un mode de vibration donné.

La détermination de Φ (t) obtenue à partir de la transformée de FOURIER des raies de vibration, conduit ainsi à une meilleure connaissance des mouvements moléculaires au sein du liquide (65).

En spectrographie RAMAN, l'Hamiltonien qui caractérise le processus excitation-réponse est le produit de deux tenseurs, le profil d'absorption est donné par la transformée de FOURIER du moment moyen du tenseur de polarisabilité de la molécule, et l'expression de la fonction de corrélation (66) devient :

$$\Phi\ (t) = \langle P\ (\vec{U}(o) \,.\, \vec{U}\ (t)\ ) \rangle \qquad (II.33)$$

où P est le polynôme de Légendre du second ordre,

$$P(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1) \qquad (II.34)$$

et $U(\vec{t})$ est un vecteur unité pris sur l'axe de la molécule à l'instant t.

On obtient aussi une expression de type (II.33) lorsque l'intéraction a lieu entre une radiation électromagnétique et un dipole ou un quadripole nucléaire.

En diffusion neutronique (132) (133), on introduit également des fonctions de corrélation relatives à un ensemble d'atomes pris isolément ou à un ensemble de paires d'atomes. La variable considérée est ici la fluctuation de densité du système.

Ces quelques exemples relatifs à des disciplines spectroscopiques très diverses montrent l'intérêt que le concept de corrélation a suscité.

II.2.3. Cas de l'absorption dipolaire des liquides.

KIRKWOOD (90), GLARUM (60), FATUZZO et MASON (49) (50), ont introduit la mécanique statistique dans l'étude de la relaxation des substances polaires.

KUBO a défini la fonction de corrélation suivante :

$$\Phi_1(t) = \frac{\langle \vec{M}(o) \cdot \vec{M}(t) \rangle}{\langle \vec{M}(o) \cdot \vec{M}(o) \rangle} \qquad (II.35)$$

où $\vec{M}$ est le vecteur résultant de l'ensemble des moments dipolaires qui coexistent dans un échantillon. Par conséquent, $\Phi_1(t)$ est une fonction de corrélation macroscopique qui exprime la dynamique de la polarisation du matériau. L'expression qui relie l'admittance du système, c'est-à-dire la permittivité complexe, à $\Phi_1(t)$ devient :

$$\frac{\varepsilon^{*} - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_{o} - \varepsilon_{\infty}} = \int_{o}^{\infty} - \exp(-j\omega t)\, \dot{\Phi}_{1}(t)\, dt \qquad (II.36)$$

Il est cependant préférable d'introduire une grandeur microscopique caractéristique du mouvement de la molécule au sein de la substance : la fonction d'autocorrélation du moment dipolaire définie par l'expression :

$$\Phi(t) = \frac{\langle \vec{\mu}(o) \cdot \vec{\mu}(t) \rangle}{\langle \vec{\mu}(o) \cdot \vec{\mu}(o) \rangle} \cdot \qquad (II.37)$$

COLE (26) a réussi à relier $\Phi(t)$ à ε^{*} : en partant des travaux de KUBO, il en déduit la formule importante suivante :

$$\frac{\varepsilon^{*} - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_{o} - \varepsilon_{\infty}} = \frac{1}{1 + \frac{3\varepsilon_{o}}{2\varepsilon_{o} + \varepsilon_{\infty}} \left(\frac{1}{\int_{o}^{\infty} - \exp(-j\omega t) \cdot \dot{\Phi}(t)\, dt} - 1 \right)} \qquad (II.38)$$

Cette dernière expression semble différer notablement de (II.36) mais lorsqu'on considère des produits ou des solutions peu polaires pour lesquels :

$$\frac{3\varepsilon_{o}}{2\varepsilon_{o} + \varepsilon_{\infty}} \neq\neq 1 \qquad (II.39)$$

on retrouve l'expression (II.36) avec $\Phi(t) = \Phi_{1}(t)$.

On voit qu'une expression particulièrement simple relie $\Phi(t)$ à ε^{*}, et justifie l'emploi de la fonction de corrélation.

Pour évaluer expérimentalement $\Phi(t)$ on peut utiliser une des expressions suivantes déduites de (II.36) et (II.38)

$$\Phi(t) = \frac{2}{\pi} \int_{o}^{\infty} \cos \omega t\, \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon_{o} - \varepsilon_{\infty}}\, \frac{d\omega}{\omega} \qquad (II.40)$$

$$\text{ou} \quad \Phi(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \sin \omega t \; \frac{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} \; \frac{d\omega}{\omega} \qquad \text{(II.41)}$$

Mais, jusqu'à présent, on préférait prendre pour $\Phi(t)$ une expression analytique qui dépendait d'un paramètre que l'on extrayait des résultats expérimentaux.

En ce qui concerne l'absorption dipolaire, d'après l'expression (II.37), on voit que $\Phi(o) = 1$ et pour des instants t ultérieurs $\Phi(t)$ décroît (la corrélation entre la position initiale de la molécule et la position de cette molécule à l'instant t diminue si t augmente). Dès lors, la forme théorique la plus simple est :

$$\Phi(t) = \exp(-t/\tau_1) \qquad \text{(II.40)}$$

Il est intéressant de remarquer que, dans le cas de substances peu polaires, si l'on porte cette expression (II.40) dans la relation (II.38), on retrouve les expressions classiques de DEBYE (II.10).

Au cours de ce travail, nous utiliserons systématiquement la relation (II.38) sous sa forme simplifiée valable dans le cas de substances peu polaires. On voit ainsi, et ceci est une constatation fondamentale, que le spectre d'absorption d'une substance polaire ne dépend que de la fonction d'autocorrélation du moment dipolaire $\Phi(t)$.

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

PREMIERS ESSAIS D'INTERPRETATION

INTRODUCTION.

Nous justifions ici le choix des liquides qui ont retenu notre attention. Nous précisons les conditions expérimentales et les précautions qui ont dû être prises pour obtenir des résultats reproductibles et cohérents. Nous donnons les principaux résultats expérimentaux acquis et signalons les premières remarques qualitatives relatives aux spectres obtenus.

III.1. MOLECULES UTILISEES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES.

C'est un souci de simplification qui nous a guidé dans le choix des molécules constituant les liquides que nous avons étudiés. Signalons :

a/ qu'il s'agit essentiellement d'éviter les molécules polaires non rigides susceptibles, de par l'existence d'isomères de rotation, de donner lieu à des configurations moléculaires multiples et de conduire à des distributions de temps de relaxation (77).

b/ qu'il est préférable de rejeter les molécules capables de s'associer par liaison H , telles que les alcools, acides carboxyliques, amines, etc ... très étudiés par ailleurs (98) (108) (103) (13) (31) (40) (51) (52) (126) (124) (112) (113). En effet, les spectres de ces substances sont complexes : on observe la superposition de plusieurs domaines.

c/ qu'il est souhaitable de ne pas travailler sur des molécules possédant des atomes lourds : des mesures préliminaires effectuées, par exemple, sur des composés iodés, nous ont montré que ces substances présentent des raies de vibration localisées en infrarouge lointain. Ces raies, lorsqu'elles sont intenses, peuvent masquer les phénomènes que nous recherchons et qui sont liés aux mécanismes d'absorption dipolaire.

En définitive, nous avons choisi des molécules rigides et simples, soit du type toupie symétrique (chloroforme, bromoforme, chlorure de tertiobutyle,

bromure de tertiobutyle, trichloroéthane), soit présentant une structure plane (chlorobenzène, bromobenzène)*.

Ces substances polaires sont étudiées à l'état pur ou en solution dans des liquides non polaires de structure simple (tétrachlorure de carbone, sulfure de carbone, hexane, cyclohexane, tétradécane,). Nous avons également tracé les spectres de ces corps non polaires tant en gamme hertzienne qu'en infrarouge lointain.

Tous ces produits présentent généralement des degrés de pureté suffisants (Eastman, Prolabo pur, pour analyse). Cependant, lorsque celà s'est avéré nécessaire, nous avons procédé à leur distillation ; la teneur en eau est vérifiée à l'aide d'un appareil du type KARL FISCHER. Des essais systématiques ont d'ailleurs montré que l'eau résiduelle (au maximum quelques centaines de P.P.M. pour les substances polaires), ne joue pas un rôle fondamental dans la gamme spectrale que couvrent nos observations.

La plupart de ces résultats sont obtenus à des températures proches de l'ambiante (20 ou 25° C). Toutefois, dans certains cas nous opérons en variant la température de 5° C à 70° C.

La liste des liquides étudiés est donnée tableau III.I (x est la concentration molaire dans le cas de solutions).

Il convient de rappeler que quelques parties de ces spectres étaient déjà connues. Citons les travaux de POLEY (119) de SMYTH (96) (73) (76) et de de WAVRECHIN (145) en gamme hertzienne, de HADNI (69) (70) (22), CHANTRY et GEBBIE (23) (24) PLYLER (117) (118) en infrarouge lointain. Néanmoins, chacune

---

* L'étude des molécules diatomiques polaires, telles que les hydracides, présente un intérêt certain, c'est pourquoi, en dépit de quelques difficultés expérimentales, nous comptons l'entreprendre dans un proche avenir.

TABLEAU III.1

LISTE DES LIQUIDES ETUDIES

SUBSTANCE	PUR	En solution dans				
		CCl_4	CS_2	Cyclo-hexane	Hexane	Hexa-décane
Chloroforme	25°	X = 0,2 20°	X = 0,2 20°	X = 0,2 20°	X = 0,2 20°	X = 0,2 20°
Bromoforme	10°-25°-70°	X = 0,2 20°	X = 0,2 20°	X = 0,2 20°	X = 0,2 20°	X = 0,2 20°
Trichloroéthane	5°-20°-60°	X = 0,22 25°			X = 0,14 25°	
Chlorure de Tertiobutyle	25°				X = 0,1 25°	
Bromure de tertiobutyle	25°					
Chlorobenzène	25°					
Bromobenzène	25°					
CCl_4	20°					
CS_2	20°					
Hexane	20°					
Cyclohexane	20°					
Benzène	20°					
Hexadécane	20°					

de ces études ne concernait qu'une partie étroite du spectre du rayonnement électromagnétique. C'est pourquoi nous avons étudié systématiquement l'ensemble des propriétés spectrales de ces substances en gamme hertzienne, ultrahertzienne et infrarouge lointain. Signalons que nos résultats sont en concordance avec ceux des auteurs précités .

Nous ne rapporterons pas ici l'ensemble de nos données expérimentales qui ont déjà été publiées (32) (104) (33) (105) (106) (80) (81) (35) (30) (102) et nous nous limiterons à la description de leurs principales caractéristiques.

Nous donnons cependant figure III.1 quelques-uns de nos spectres d'absorption les plus caractéristiques. Les autres résultats seront présentés en temps utile dans la suite de cet exposé.

III.2. ANALYSE QUALITATIVE SOMMAIRE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

III.2.1. Première confrontation entre théorie et expérience. "Effet inertiel" , "absorption excédentaire".

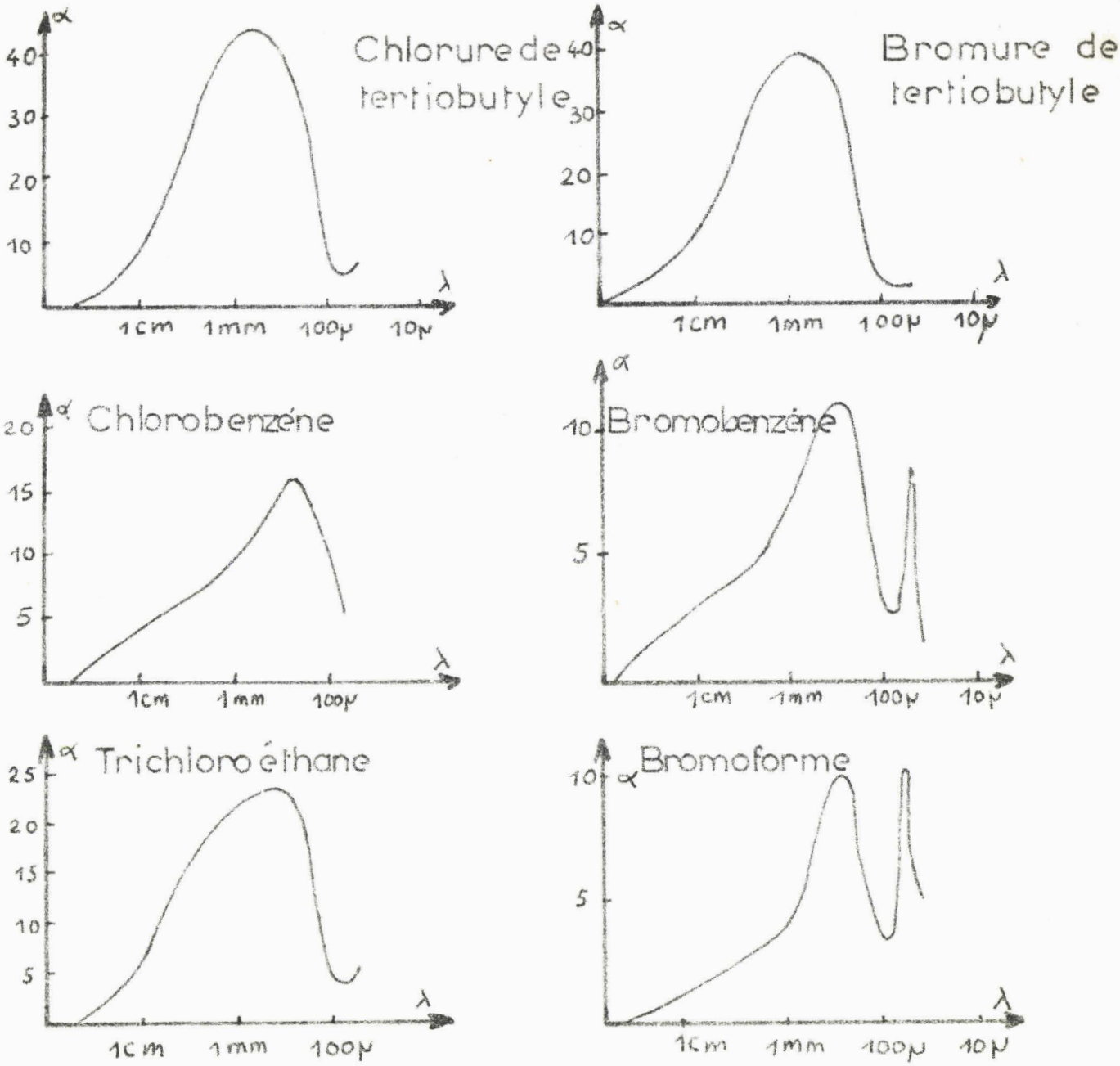
Rappelons tout d'abord les expressions prévues par les théories de la relaxation exposées chapitre II.

$$\varepsilon' - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau_1^2} \qquad \text{(III.1.)}$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_o - \varepsilon_\infty)\,\omega\tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} \qquad \text{(III.2)}$$

$$\phi(t) = \exp(-t/\tau_1) \qquad \text{(III.3)}$$

D'après ces relations, le diagramme ε'' fonction de ε' (COLE et COLE) est un demi cercle centré sur l'axe de ε', qui coupe celui-ci aux points d'abcisses ε_o et $\varepsilon_{\infty 1}$. Pour la fréquence $f_1 = \frac{1}{2\pi\,\tau_1} = \frac{C}{\lambda_1}$, (fréquence



Frequences	σ	λ
30 GHz	1 Cm^{-1}	1 Cm.
300 GHz	10 Cm^{-1}	1 mm.
3000 GHz	100 Cm^{-1}	100 μ

Figure III 1

Spectres d'absorptions experimentaux

T = 25°C

α : en neper Cm^{-1}

BUS LILLE

critique), ε'' passe par un maximum.

Par ailleurs, le coefficient d'atténuation α (rappelons que $\alpha = \frac{\varepsilon'' \omega}{nc}$) croît avec la fréquence en gamme hertzienne, puis tend vers une valeur finie constante α_{MT} aux fréquences plus élevées (figure III.2). On montre facilement que :

$$\alpha_{MT} = \frac{2\pi f_1 (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty 1})}{c\sqrt{\varepsilon_{\infty 1}}} \qquad \text{(III.4.)}$$

Pour la fréquence critique f_1 qui se situe en gamme hertzienne α est légèrement inférieur à $\alpha_{MT}/2$.

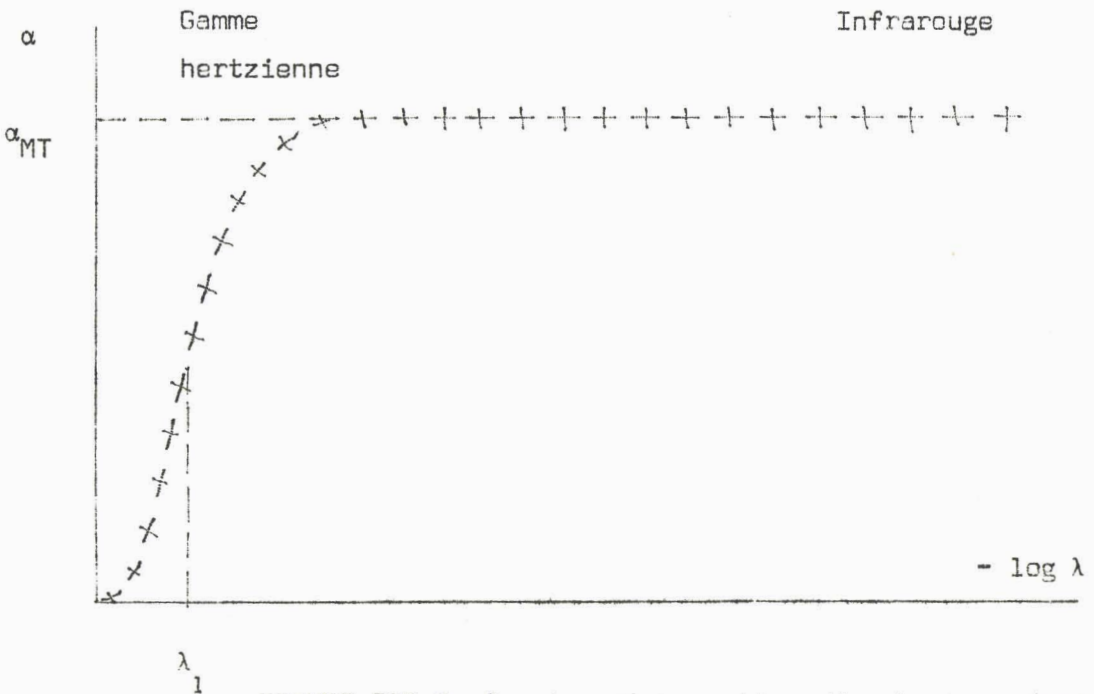


FIGURE III.2. Spectre d'absorption d'après la théorie de la relaxation.

Nous donnons figures (III.3.) (III.4.) et (III.5.) quelques résultats caractéristiques (il s'agit de ceux obtenus sur le bromoforme, le chloroforme et sur une solution de trichloroéthane dans l'hexane), présentés sous la forme de spectres d'absorption, diagrammes de COLE et COLE, et fonction de corrélation $\Phi(t)$. Sur ces graphiques, nous faisons en outre figurer les courbes théoriques prévues par les expressions (III.1) (III.2) et (III.3).

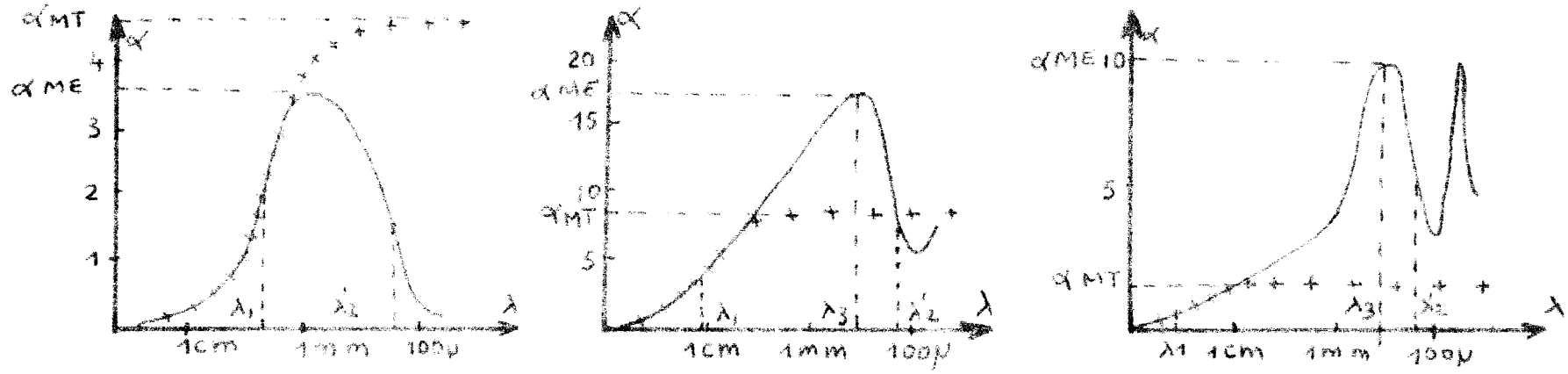


Figure III 3

Spectres d'absorption caractéristiques de liquides polaires

α en neper cm^{-1} $T = 25°C$

——— Résultats expérimentaux

+ + + + Théorie de la relaxation relations (III 1) et (III 2).

BIBLIOTECA LILLE

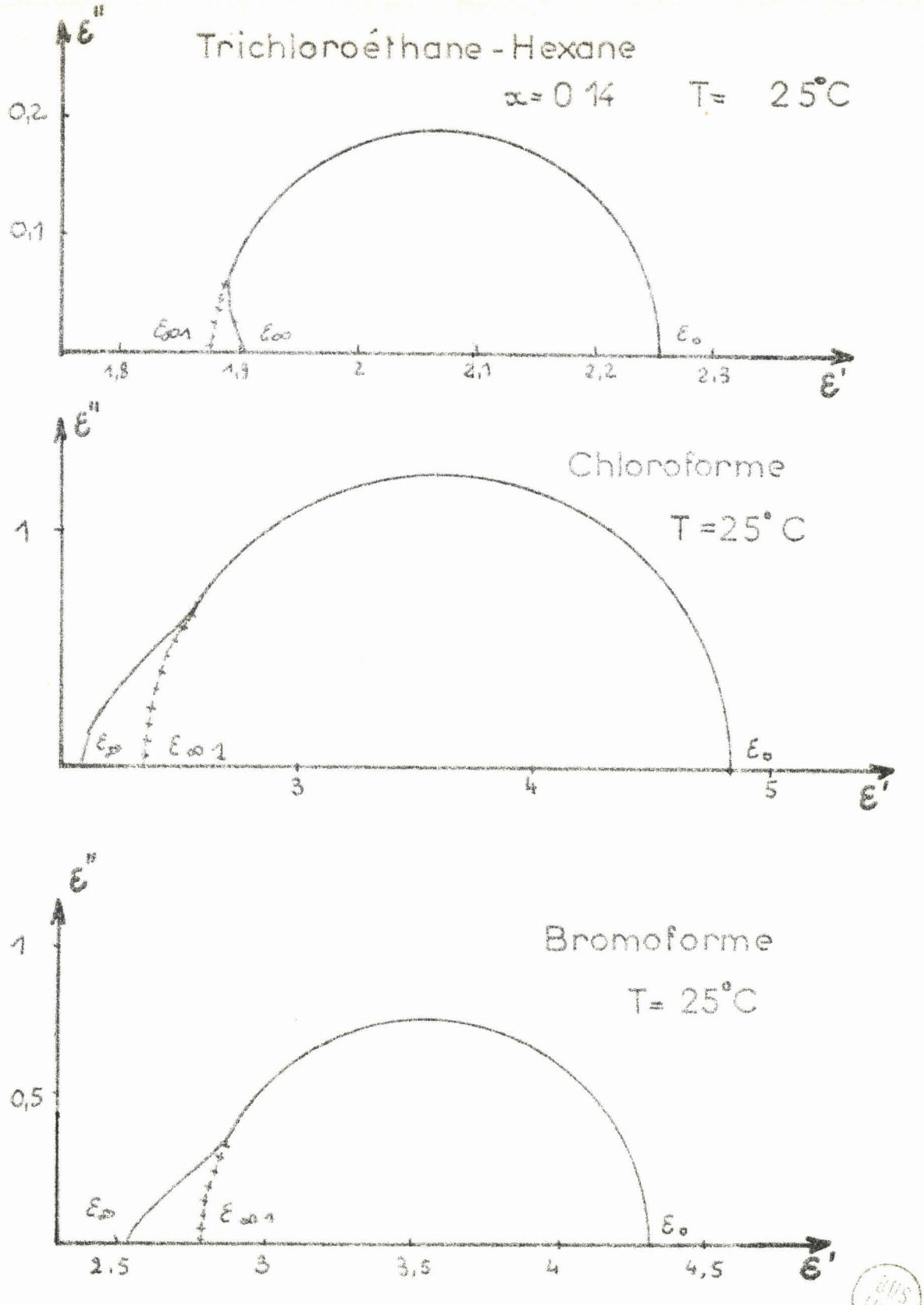


Figure III4 - Diagrammes de Cole-Cole.-

—— Résultats expérimentaux

++++ Théorie de la relaxation (III1, III2)

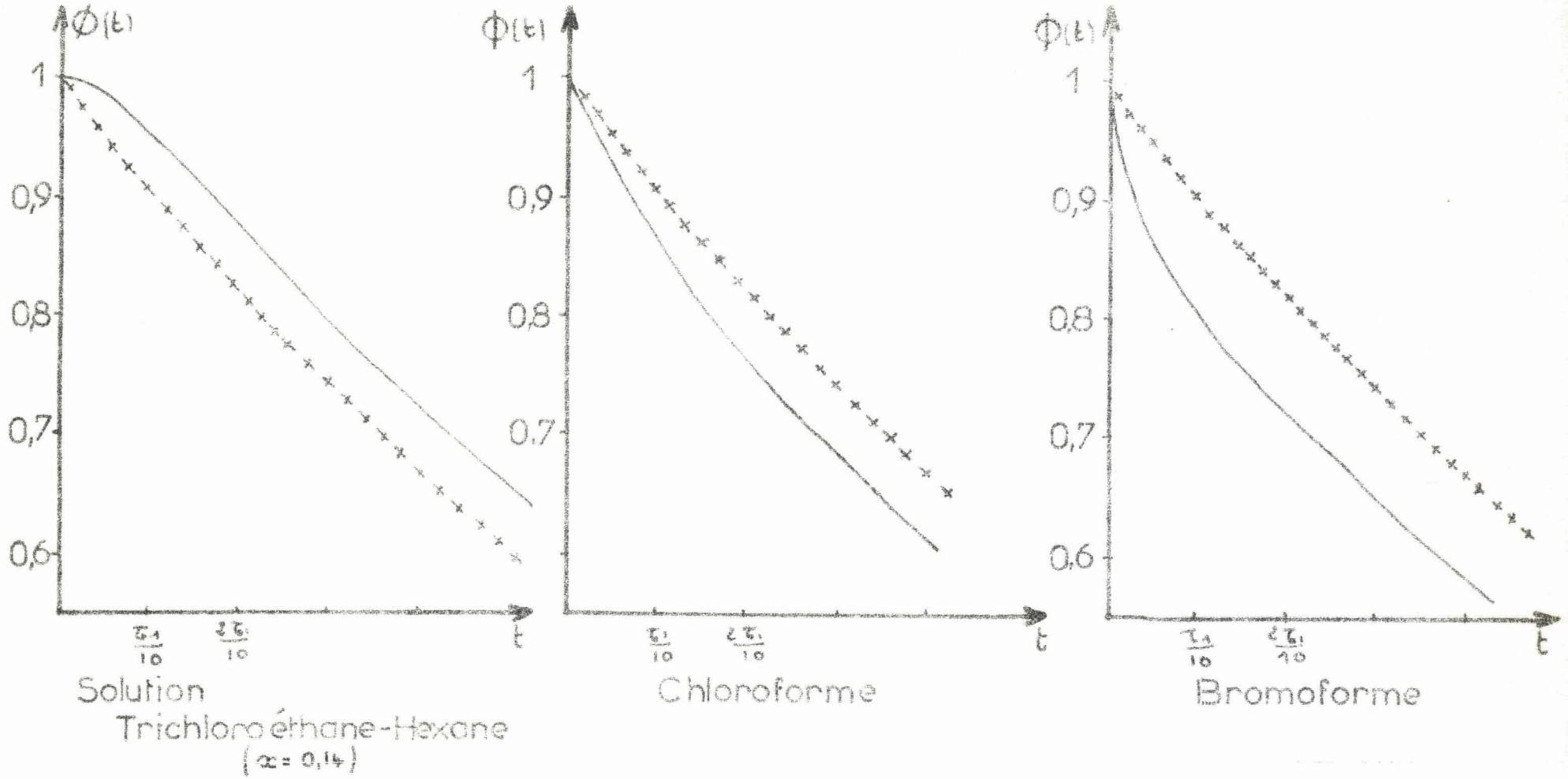


Figure III 5

Fonctions de corrélation du moment dipolaire

——— : Résultats experimentaux (III 6).

+ + + : Theorie de la relaxation (III 3).

L'examen de ces graphiques montre que, dans le domaine hertzien, (ondes centimétriques et millimétriques) l'accord entre résultats expérimentaux et théorie de la relaxation est quantitatif.

Par conséquent, pour les liquides simples étudiés, la théorie de la relaxation semble vérifiée dans ce domaine de fréquences.

Il en va tout autrement en gamme submillimétrique et en infrarouge lointain, où les expressions théoriques (III.1) (III.2) et (III.3) ne sont plus vérifiées expérimentalement. On constate, en effet, l'existence de deux phénomènes importants : la transparence aux fréquences infinies et, pour certains produits, une absorption supplémentaire en ondes submillimétriques.

III.2.1.1. Transparence aux fréquences infinies ("effet inertiel")

Les courbes α fonction de la longueur d'onde, (figure III.1) montrent que tous les liquides polaires deviennent brutalement transparents en infrarouge lointain. Ce résultat est contraire à la théorie de la relaxation. Les formules (III.1) (III.2) et (III.4) indiquent, en effet, que α tend vers une limite finie constante α_{MT}. En admettant l'hypothèse d'une distribution des temps de relaxation, (relation II 20) les résultats expérimentaux seraient encore inexpliqués. La disparition de l'opacité est néanmoins prévisible : on sait que la plupart des liquides polaires (Chloroforme, bromoforme, eau, etc ...) sont susceptibles de transmettre les ondes visibles. Ce travail montre, et c'est l'une de ses originalités, que d'une part, cette transparence intervient pour tous les liquides étudiés et que, d'autre part, cette diminution d'opacité, qui est relativement brutale, se produit toujours en infrarouge lointain sensiblement entre les longeurs d'onde : 300 microns et 50 microns.

Nous appellerons "effet inertiel" l'effet responsable de cette brusque décroissance de l'opacité ; et justifierons par la suite l'introduction de ce néologisme.

Pour caractériser les spectres d'absorption, il nous semble commode d'introduire, outre la longueur d'onde λ_1 définie au paragraphe III.2.1, une longueur d'onde λ'_2 définie à partir du spectre expérimental.

Si α_{ME} est la valeur maximale du coefficient d'atténuation obtenu expérimentalement, λ'_2 est la longueur d'onde située en infrarouge lointain, pour laquelle α égale $\alpha_{ME}/2$. On peut alors relier à λ'_2 une fréquence $f'_2 = \frac{C}{\lambda'_2}$ et une constante de temps $\tau'_2 = \frac{1}{2\pi f'_2}$

Le spectre d'absorption (α fonction de $-\log\lambda$) (figure III.I et III.3) se présente donc sous la forme d'un massif dont la largeur à mi-hauteur peut sensiblement se caractériser par les longueurs d'onde λ_1 et λ'_2.

REMARQUES.

Le retour à la transparence des liquides polaires que nos mesures ont révélé appelle les deux remarques suivantes :

Les mesures sur des substances qui, contrairement à celles que nous avons choisies, sont constituées de molécules associées par liaison H, montrent l'existence de raies d'absorption très larges qui masquent complètement l'effet que nous venons de décrire. Ceci est très net dans le cas du méthanol (59) de l'acide acétique (51) et de l'eau (22) (21).

Nos premières mesures ont été effectuées pour les longueurs d'ondes supérieures à 40 microns. Tout récemment, nous avons étudié la transmission de quelques liquides entre 35 et 15 microns. Nous avons ainsi constaté que même aux fréquences proches de l'infrarouge, ces substances deviennent alors de plus en plus transparentes. Il faut pour celà que les raies produites par des mécanismes autres que ceux que nous invoquons ne soient pas trop larges ou ne se recouvrent pas.

III.2.1.2. Existence d'un domaine d' "absorption supplémentaire" en onde submillimétrique.

L'examen des résultats expérimentaux permet de formuler les remarques suivantes :

III.2.1.2.1. Le coefficient α_{ME} expérimental est différent de α_{MT} que prévoit la théorie de la relaxation (relation III.4)

On constate que α_{ME} n'est jamais celui que fournit la théorie de la relaxation (figure III.3). Dans le cas où α_{ME} mesuré excède la valeur α_{MT} prévue par l'expression III.4, il existe une absorption excédentaire submillimétrique. En retranchant des spectres expérimentaux les contributions théoriques déduites de l'expression (III.2), on peut déterminer les profils caractérisant l'absorption excédentaire. Nous appelons respectivement λ_3 et λ'_3 les longueurs d'onde pour lesquelles les contributions excédentaires de α et ε'' présentent des intensités maximales.

III.2.1.2.2. Aux fréquences très élevées, ε' atteint une valeur ε_∞ qui diffère de $\varepsilon_{\infty 1}$ que prévoit la théorie de la relaxation.

Ce résultat est confirmé par les mesures de ε' : la valeur de ε', extrapolée à partir des mesures aux fréquences les plus élevées (50 à 100 microns), que nous appelons ε_∞ ($\varepsilon_\infty \neq n_D^2$), diffère sensiblement de la valeur $\varepsilon_{\infty 1}$ que l'on obtient en complétant vers les hautes fréquences le demi-cercle que la théorie de DEBYE prévoit pour le diagramme de COLE et COLE. Lorsqu'on observe une absorption excédentaire, $\varepsilon_{\infty 1}$ est supérieur à ε_∞ ; En l'absence d'absorption supplémentaire, $\varepsilon_{\infty 1}$ peut être inférieur à ε_∞ . Ces caractéristiques sont illustrées par la figure III.4. Il est ici commode de définir la grandeur algébrique

$$B' = \frac{\varepsilon_{\infty 1} - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty 1}} \qquad \text{(III. 5)}$$

Cette grandeur permet d'évaluer l'importance relative de l'absorption excédentaire.

III.2.1.2.3. La fonction d'autocorrélation du moment dipolaire calculée à partir des résultats expérimentaux diffère de celle prévue par la théorie de la relaxation.

Nous avons déjà signalé que Φ (t) peut s'obtenir expérimentalement, à partir de l'expression :

$$\phi(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \cos \omega t \cdot \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}} \frac{d\omega}{\omega} \qquad \text{(III.6)}$$

lorsque ε_0, ε_{∞} et $\varepsilon''(\omega)$ sont connus.

Quelques résultats obtenus par ce procédé sont présentés figure III.5. On constate que ces courbes ne sont pas assimilables, au moins pour les temps courts, à l'exponentielle prévue par l'expression (III.3) (ni d'ailleurs à une somme d'exponentielles à laquelle conduit l'hypothèse d'une distribution des temps de relaxation).

En effet, nos courbes expérimentales présentent toujours un palier pour les temps très courts ($t < \tau'_2$). En normalisant la fonction ($\Phi(o) = 1$), on constate par ailleurs que ces courbes expérimentales sont situées au-dessous de l'exponentielle (relation III.3) lorsque l'absorption excédentaire est importante, et au-dessus , lorsqu'il n'y a pas d'absorption excédentaire, c'est-à-dire quand l'effet inertiel est particulièrement marqué.

Ajoutons que, dans tous les cas, pour les temps longs ($t > \tau_1$), la variation de $\Phi(t)$ est exponentielle.

REMARQUE : Raies de vibration.

Aux courtes longueurs d'onde (λ inférieur à 100 microns), nous avons constaté l'existence de raies relativement étroites, ou plus généralement de l'aile basse fréquence de ces raies (figure III.1). Par exemple, pour les molécules du type toupie symétrique, les raies de vibrations ν_6 correspondent aux nombres d'onde 154 cm - 1 pour le bromoforme (74) et 260 cm - 1 pour le chloroforme (2) (149) qui ont d'ailleurs déjà été observées en spectrographie RAMAN (125) (148). On sait, en effet, que les règles de sélection en infrarouge et en RAMAN, autorisent les transitions correspondant aux six fréquences fondamentales des molécules toupies symétriques. Il est évident que notre étude et nos remarques ne sont pas relatives à la contribution de ces raies.

En résumé, on constate qu'aux longueurs d'onde inférieures à 2 mm, c'est-à-dire en gamme submillimétrique et en infrarouge lointain, les prévisions des théories de la relaxation sont apparemment fausses. Ces constatations nous ont conduits à définir de nouveaux paramètres d'origine expérimentale :

- la longueur d'onde λ'_2 pour laquelle se produit la brutale diminution d'absorption en infrarouge lointain,

- le coefficient d'absorption maximal α_{ME} qui diffère généralement de la valeur prévue α_{MT} ,

- la permittivité réelle aux fréquences très élevées ε_∞, qui est supérieure ou inférieure à la valeur $\varepsilon_{\infty 1}$ prévue par la théorie de la relaxation,

- le paramètre algébrique B' défini comme étant le pourcentage de dispersion non décrit par les théories de la relaxation,

- les longueurs d'onde λ_3 et λ'_3 pour lesquelles les contributions excédentaires de α et de ε'' sont maximales.

En examinant les sens de variation de ces paramètres, nous pouvons effectuer plusieurs constatations importantes.

III.2.2. Corrélation entre les diverses grandeurs spectrales.

L'examen de nos résultats expérimentaux et des figures présentées dans ce chapitre, nous incite à penser que les propriétés spectrales des liquides polaires peuvent entrer dans une classification dont les cas extrêmes sont ceux d'un effet inertiel et d'une absorption excédentaire respectivement prépondérants.

III.2.2.1. "Effet inertiel" prépondérant.

Il est caractérisé par :

- un maximum de coefficient d'absorption α_{ME} inférieur à la valeur théorique α_{MT} et par conséquent, par une absence totale d'absorption excédentaire.
- un rapport λ'_2/λ_1 relativement important de l'ordre de 0,1.
- un paramètre $\varepsilon_{\infty 1}$ inférieur à ε_∞ ; il en résulte que B' est négatif et que ε' tend vers ε_∞ par valeur inférieure.
- une fonction de corrélation $\phi(t)$, normalisée à 1 pour t = o, présentant un palier très net pour les temps très courts et de valeur toujours supérieure à $\exp(-t/\tau_1)$.

III.2.2.2. "Absorption excédentaire" prépondérante.

Les caractéristiques spectrales sont ici inverses de celles que nous avons signalées dans le cas précédent :

. le maximum α_{ME} est supérieur à la valeur α_{MT} prévue par la relation (III.4)

. λ'_2/λ_1 est ici beaucoup plus faible que dans les conditions précédentes, et de l'ordre de 0,01,

. $\varepsilon_{\infty 1}$ est plus grand que ε_∞, et par conséquent B' est positif,

. aux temps moyens et courts, Φ (t) est inférieur à exp $(-t/\tau_1)$ tandis que le palier à l'origine est assez peu marqué.

Ces caractéristiques apparaîssent nettement sur les spectres présentés figures III.3, III.4, III.5. En effet, d'une part, la solution de trichloroéthane dans l'hexane est l'un des cas où l'effet inertiel est le plus marqué ; d'autre part, c'est pour le bromoforme que l'absorption excédentaire est la plus importante.

Nous faisons également figurer le chloroforme dans nos résultats car il s'agit d'un cas intermédiaire où les deux effets que nous avons mis en évidence se tempèrent.

Enfin, pour ces mêmes substances, le tableau III.2 permet de montrer l'évolution des paramètres caractéristiques qui viennent d'être définis.

SUBSTANCES POLAIRES (Température 25°C)	λ'_2/λ_1	α_{ME}/α_{MT}	$\varepsilon_\infty - \varepsilon_{\infty 1}$	B'	λ'_2/λ_3	λ'_2/λ'_3
Trichloroéthane/Hexane (concentration molaire 0,14)	0,090	0,74	- 0,3	- 0,075		
Chloroforme	0,008	2,06	0,214	0,086	0,52	0,11
Bromoforme	0,002	6,65	0,215	0,12	0,50	0,23

Tableau III.2

Ajoutons que les rapports λ'_2/λ_3 et λ'_2/λ'_3, qui ne peuvent être définis que lorsqu'il existe une absorption excédentaire, varient peu quelle que soit la substance considérée : λ'_2/λ_3 est voisin de 0,5 et λ'_2/λ'_3 lui est inférieur.

CONCLUSION.

Nos résultats montrent que les expressions déduites des théories de la relaxation ne sont absolument plus valables dès que l'on s'intéresse aux longueurs d'onde inférieures à quelques millimètres. Qualitativement, on peut admettre que les liquides polaires peuvent être classifiés dans un certain ordre, dont les cas limites correspondent, d'une part, à un "effet inertiel" prépondérant et, d'autre part, à une "absorption excédentaire" importante. Nous nous proposons maintenant d'interpréter ces deux effets.

C H A P I T R E I V

INTERPRETATION D'ENSEMBLE DE NOS RESULTATS EXPERIMENTAUX

INTRODUCTION.

Nous avons montré au chapitre III, les insuffisances des théories de la relaxation. Pour interprêter nos résultats, nous proposons de nouvelles hypothèses et théories permettant de rendre compte dans leur totalité des profils spectraux des liquides polaires. Nous avons vu que les anciennes théories s'avèrent particulièrement erronées aux courtes longueurs d'onde ($\lambda < 2$ mm), c'est-à-dire pour les "temps courts". C'est pourquoi, nous établissons d'abord des expressions asymptotiques des grandeurs spectrales valables dans cette partie du spectre.

Nous essayons ensuite d'élaborer une théorie générale, qui permette en tout premier lieu, d'établir l'expression de la fonction d'autocorrélation du moment dipolaire. Un traitement quantique est possible, en admettant que les fonctions propres de l'opérateur hamiltonien de la molécule isolée en phase liquide sont très fortement altérées par la présence du potentiel d'interaction entre la molécule et son entourage. Une interprétation quantitative à partir de la théorie quantique est cependant difficile, c'est pourquoi nous proposons aussi un calcul statistique classique. Ce calcul tient compte de la distribution aléatoire (supposée gaussienne) des vitesses de rotation des molécules en phase condensée. Ce traitement inspiré des travaux de KUBO ([3] [4] [5]) permet l'interprétation qualitative de la plupart des résultats expérimentaux. On peut mettre en évidence les deux cas limites correspondant, d'une part, à un "effet inertiel" et, d'autre part, à une "absorption excédentaire" prédominante.

Dans ces deux cas limites il est possible d'effectuer des hypothèses simplificatrices et d'élaborer alors une théorie quantitative permettant la description exacte des phénomènes observés. Par ailleurs, nous proposons et vérifions expérimentalement une théorie simplifiée pour les cas intermédiaires

IV.1. COMPORTEMENT ASYMPTOTIQUE DES SUBSTANCES POLAIRES AUX TEMPS TRES COURTS (INFRAROUGE ET DOMAINE DU VISIBLE).

Nous nous proposons d'établir des expressions approchées de Φ (t), ε^* et α aux fréquences très élevées (λ < 50 microns), c'est-à-dire dans la gamme où les prévisions des théories de la relaxation sont particulièrement mises en défaut.

IV.1.1. Expression de la fonction d'autocorrélation du moment dipolaire Φ (t).

Nous avons vu précédemment que :

$$\phi(t) = \frac{< \vec{\mu}(o) . \vec{\mu}(t) >}{\mu^2 (o)} \qquad (IV.1)$$

La procédure classique (généralement dénommée "méthode des moments"), que nous adoptons ici, consiste à chercher un développement asymptotique de la fonction. On peut ainsi obtenir de façon commode une expression approchée de ϕ (t) aux fréquences très élevées. On a :

$$\phi(t) = \phi(o) + t . \dot{\phi} (o) + \frac{t^2}{2} \ddot{\phi} (o) + \ldots \qquad (IV. 2)$$

Pour utiliser cette expression (IV. 2), il faut, si possible, calculer les différentes dérivées de $\phi(t)$ définie par (IV.1). Pour t = 0

$$\phi(o) = \frac{< \vec{\mu}(o) . \vec{\mu}(o) >}{\mu^2(o)} = 1 \qquad (IV. 3)$$

D'autre part :

$$\dot{\phi}(o) = \frac{< \vec{\mu}(o) . \dot{\vec{\mu}}(o) >}{\mu^2(o)} \qquad (IV. 4)$$

et comme il n'existe en moyenne aucune corrélation entre la position et la vitesse de la molécule au même instant, $\dot{\phi}(o) = 0$

Ce résultat met en défaut les théories de la relaxation. En effet, pour :

$$\phi(t) = \exp(-t/\tau_1) : \qquad \text{(IV. 5)}$$

on a :

$$\dot{\phi}(o) = \frac{-1}{\tau_1} \neq 0 \qquad \text{(IV. 6)}$$

Par ailleurs :

$$\dot{\phi}(t) = -\frac{\langle \dot{\vec{\mu}}(t) \cdot \dot{\vec{\mu}}(o) \rangle}{\mu(o)^2} \qquad \text{(IV. 7)}$$

et :

$$\ddot{\phi}(o) = -\frac{\langle \dot{\mu}(o)^2 \rangle}{\langle \mu(o)^2 \rangle} \qquad \text{(IV. 8)}$$

d'où : $\ddot{\phi}(o) < 0$ (IV. 9)

Dans le cas de molécules linéaires, $\vec{\omega}$, qui représente le vecteur rotation du moment dipolaire, est perpendiculaire à l'axe de la molécule. On a alors :

$$\ddot{\phi}(o) = -\frac{\langle \dot{\vec{\mu}}(o) \cdot \dot{\vec{\mu}}(o) \rangle}{\mu(o)^2} = -\langle \vec{\omega}(o) \cdot \vec{\omega}(o) \rangle \qquad \text{(IV. 10)}$$

Si l'on appelle I le moment d'inertie de la molécule par rapport à l'axe portant $\vec{\omega}$, on peut calculer classiquement $\langle \omega^2 \rangle$ dans le cas de molécules linéaires, et, puisque ω correspond à deux degrés de liberté, on a

$$\ddot{\phi}(o) = -\frac{2kT}{I} = -\langle \omega^2 \rangle \qquad \text{(IV. 11)}$$

Remarquons une nouvelle contradiction par rapport aux théories de la relaxation puisque une forme exponentielle de $\phi(t)$ implique :

$$\ddot{\phi}(o) = \frac{1}{\tau_1^{\,2}} \qquad (IV.12)$$

grandeur essentiellement positive

De proche en proche, on peut tenter de calculer les dérivées successives de $\phi(t)$.

En particulier :

$$\dddot{\phi}(o) = \frac{< \dot{\vec{u}}(o) \,.\, \ddot{\vec{u}}(o) >}{<\vec{u}(o) \,.\, \ddot{\vec{u}}(o) >} \qquad (IV.13)$$

est sans doute différent de zéro, car il est probable que la vitesse et l'accélération de la molécule présentent une corrélation.

Pour les temps très courts, la détermination des trois premiers termes de $\phi(t)$ doit suffire; on trouve ainsi :

$$\phi(t) \neq\neq 1 - \frac{kT}{I}\, t^2 + \ldots \qquad (IV.14)$$

expression semblable à celle établie par GORDON (65), mais par un calcul plus long. Remarquons que les théories de la relaxation prévoient :

$$\phi(t) \neq\neq 1 - \frac{t}{\tau_1} + \ldots \qquad (IV.15)$$

La nouvelle formule (IV.14) de $\phi(t)$ prévoit aux temps très courts une corrélation du moment dipolaire beaucoup plus importante que l'expression (IV.15). Ce fait est en accord avec nos résultats expérimentaux.

Les courbes expérimentales (courbes III. 5) montrent que la fonction de corrélation déterminée à partir des données expérimentales présente un palier pour les temps très courts, qui correspondent aux fréquences élevées.

IV.1.2. Expressions de ε^* et de α aux temps courts

A partir de l'expression approchée de $\phi(t)$ aux fréquences élevées, il est possible de calculer les valeurs spectrales limites de ε^* et α dans les mêmes conditions.

D'après l'expression (II. 38) de COLE

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty} = -\int_o^\infty \exp(-j\omega t)\ \dot{\phi}(t)\ dt \qquad (IV.16)$$

On a

$$\alpha \neq\neq \frac{\varepsilon o - \varepsilon_\infty}{nc}\left(-\dot{\phi}(o) + \frac{\dddot{\phi}(o)}{\omega^2} + \ldots\right) \qquad (IV.17)$$

par conséquent, aux fréquences très élevées, α varie comme f^{-2} ; et à la limite tend vers zéro. Par ailleurs :

$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty} = \frac{\ddot{\phi}(o)}{\omega^2} + \frac{\ddddot{\phi}(o)}{\omega^4} + \ldots \qquad (IV.18)$$

$$\neq\neq -\frac{2kT}{I\omega^2} < 0$$

A partir des relations IV.17 et IV.18 les constatations importantes suivantes peuvent être formulées :

1/ le coefficient d'absorption α de toute substance polaire doit tendre vers zéro pour $\omega \to \infty$

2/ la permittivité réelle ε' d'une substance polaire atteint ε_∞ par valeur inférieure.

Ces conclusions théoriques qualitatives sont tout à fait conformes à nos résultats expérimentaux. En ce qui concerne l'absence d'opacité aux fréquences élevées, il suffit d'examiner les figures (III.1 et III.3). La variation de ε' aux fréquences très élevées telle qu'elle est ici prévue théoriquement est particulièrement bien observée expérimentalement pour certaines substances, telles que les solutions de trichloroéthane et de chlorure de tertiobutyle dans l'hexane (figure IV.1).

Remarque relative à l'émission induite.

En ce qui concerne la spectrométrie des substances polaires, l'influence exacte de l'émission induite a été considérée et la formule rigoureuse de ε'' établie, compte tenu de cet effet, (79) (95). Ainsi, à l'expression de ε'' proposée par GLARUM (60), il faut substituer la formule suivante :

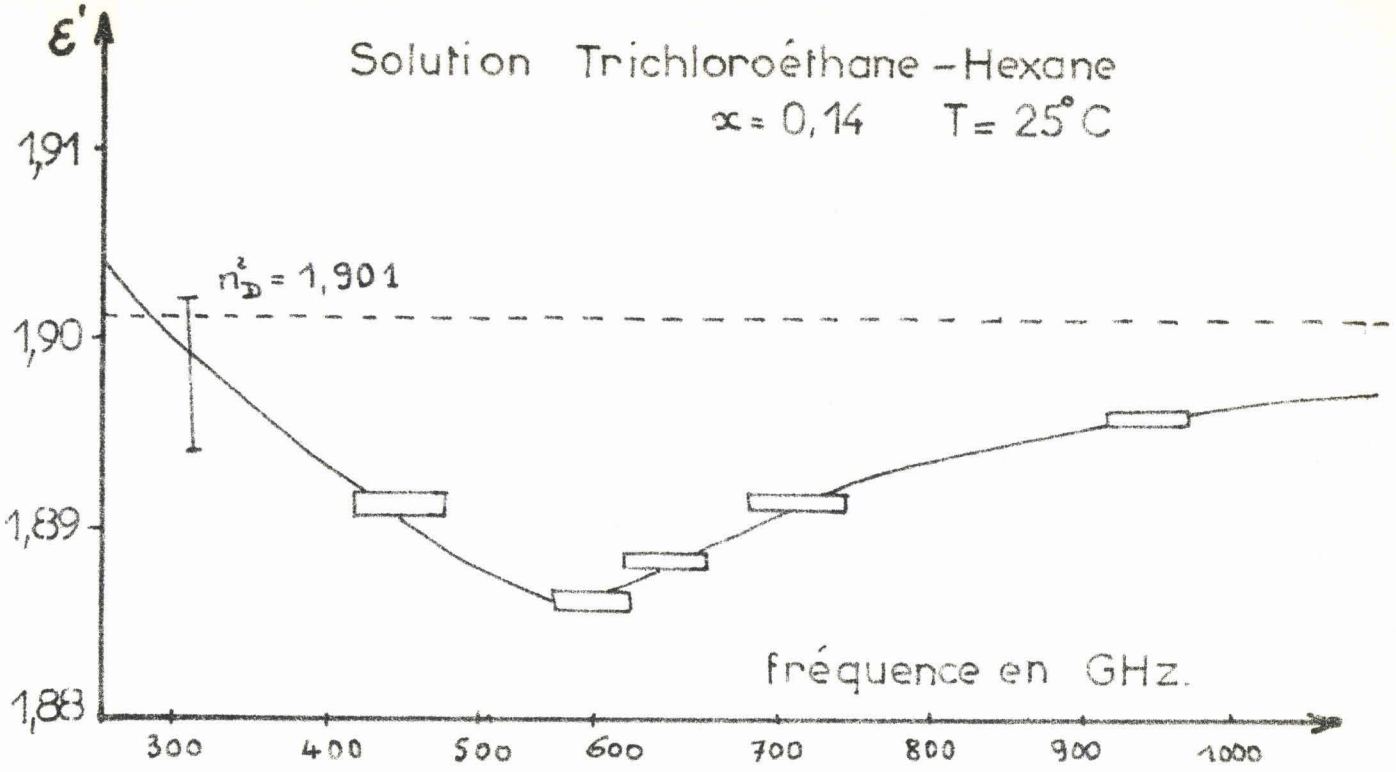
$$\varepsilon'' = (\varepsilon_o - \varepsilon_\infty) \frac{\text{th} \dfrac{\hbar\omega}{2kT}}{\dfrac{\hbar}{2kT}} \int_o^\infty \phi(t) \cos \omega t \, dt \qquad \text{(IV.19)}$$

L'expression (IV.19) diffère de celle établie par GLARUM et COLE (IV.16) du fait de l'apparition du terme :

$$\frac{2kT}{\hbar} \text{ th } \frac{\hbar\omega}{2kT} \qquad \text{(IV.20)}$$

Si $\hbar\omega$ devient supérieur à $2kT$ c'est-à-dire si l'on opère soit à des températures cryogéniques (79) soit à la température ambiante pour les longueurs d'onde inférieures à 50 microns, la tangente hyperbolique ne peut être confondue avec son argument. Le fait de négliger le terme correctif (IV.20) a déjà conduit à des interprétations erronées telles que celle signalée par GOFDON (64).

Remarquons en outre que l'expression (IV.19) prévoit aux fréquences élevées une décroissance de l'absorption qui tend finalement vers zéro.



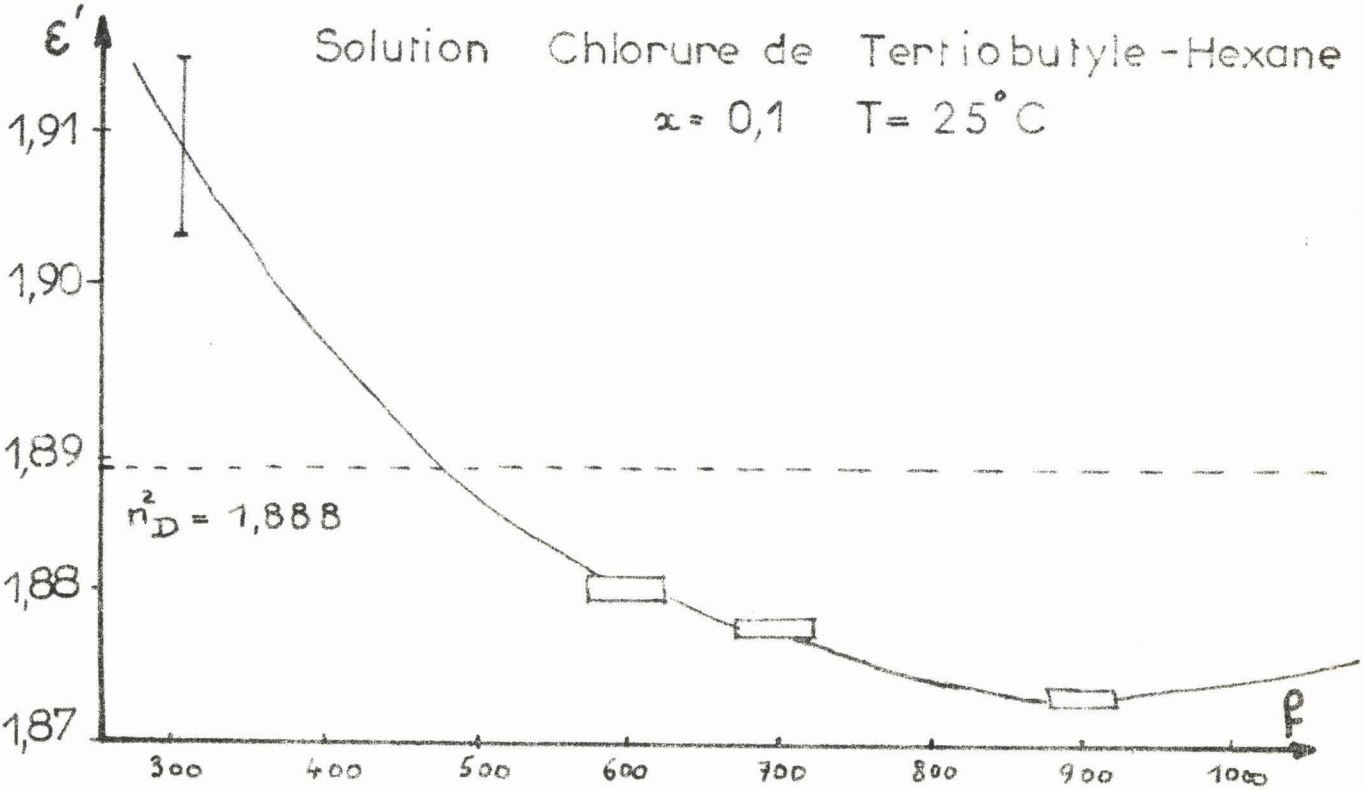


Figure IV 1

Variation de ε' aux fréquences élevées (infra-rouge lointain)

BUS LILLE

On pourrait par conséquent, penser que l'expression (IV.19) est susceptible de décrire convenablement le retour à la transparence des liquides polaires, que nous avons mis en évidence expérimentalement au chapitre III. L'expression (IV.19) prévoit pour toutes les substances polaires, une décroissance de α située dans l'infrarouge à la température ambiante, (fig. IV.2). En particulier si l'on appelle α_{1T} l'absorption maximale prévue par les théories de la relaxation, on doit constater que :

$$\alpha = \frac{\alpha_{1T}}{2} \qquad (IV.21)$$

pour des longueurs d'onde voisines de 15 microns.

Nos résultats expérimentaux (fig. III.1 et III.3) montrent que la réalité est toute autre. D'une part, la partie haute fréquence du domaine d'absorption s'observe en I.R. lointain (λ'_2 est toujours compris entre 100 et 400 microns). D'autre part, λ'_2 varie totalement lorsqu'on modifie la nature de la molécule polaire ainsi que le solvant non polaire où elle est éventuellement dissoute (34) (80). Nos mesures concernent essentiellement les longueurs d'onde supérieures à 50 microns et il n'y a pratiquement pas lieu de tenir compte du terme correctif (IV.20).

Il n'en est plus de même lorsqu'on opère à des fréquences plus élevées, lorsqu'on procède à partir de la définition statistique de $\phi(t)$, il est possible de prévoir à ces fréquences une absorption qui varie proportionnellement à $1/\omega^2$ (relation IV.17). L'introduction du terme correctif dû à la contribution exacte de l'émission induite conduit alors à une variation de α en $1/\omega^3$. Remarquons que cette loi de décroissance permet de rendre compte, mieux que la loi en $1/\omega^2$, des valeurs expérimentales de l'absorption de H_2O (39) et de D_2O (138) observées dans le spectre visible.

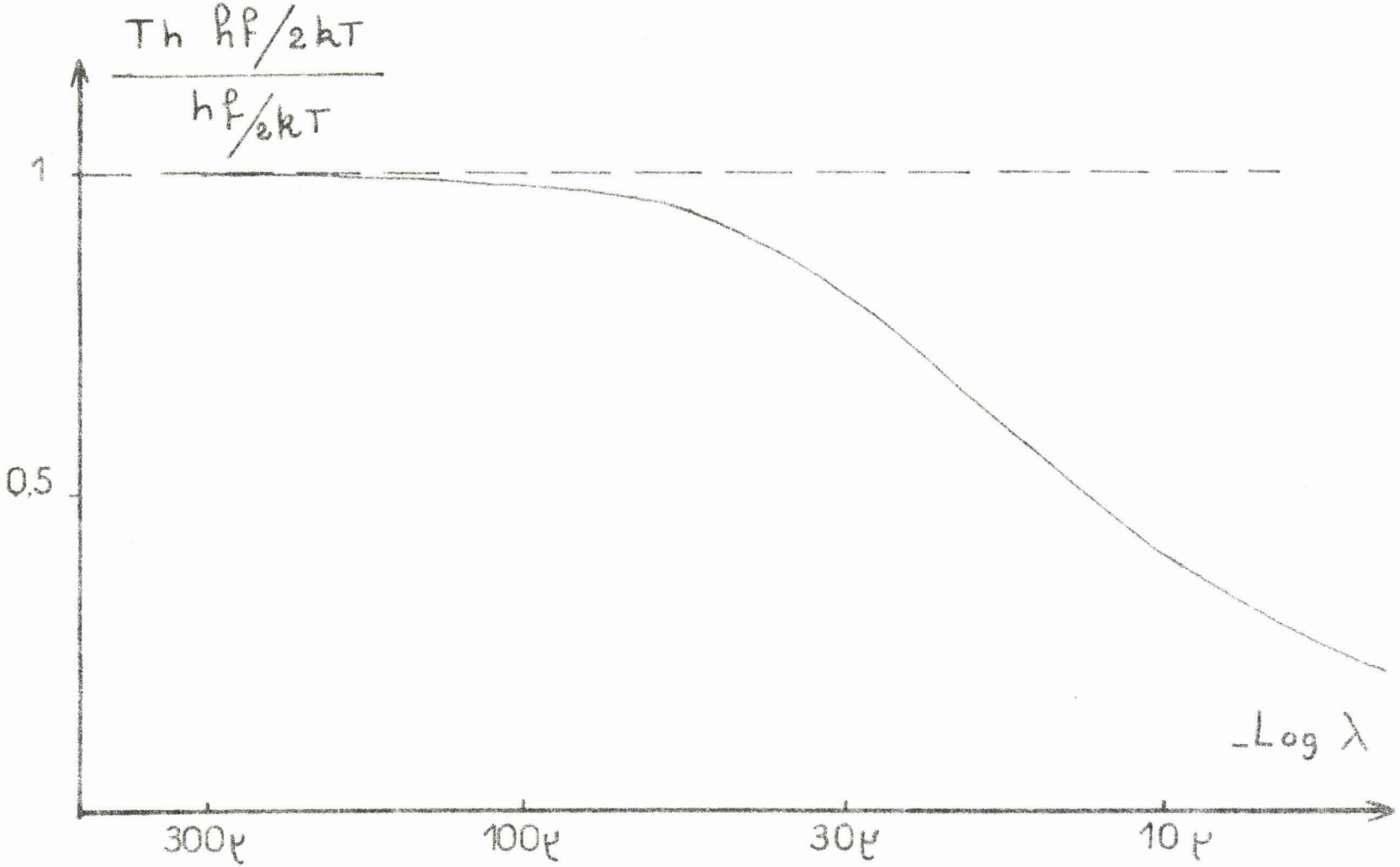


Figure IV 2 Variation du terme correctif, dû à la contribution exacte de l'émission induite en fonction du logarithme de la longueur d'onde. (d'après [79])

En conclusion, nous avons montré que les théories de la relaxation ne sont plus valables aux temps courts . Les nouvelles expressions obtenues font apparaître pour ces temps une corrélation importante du moment dipolaire, ce qui se traduit, aux fréquences élevées, par des valeurs de ε' inférieures à ε_∞ et par une absorption pratiquement nulle.

IV.2. THEORIE GENERALE ET VERIFICATION EXPERIMENTALE QUALITATIVE.

Nous avons montré au chapitre II que la fonction d'autocorrélation du moment dipolaire permet de calculer immédiatement le profil spectral théorique; il suffit pour cela d'appliquer le "théorème de dissipation-fluctuation", c'est-à-dire l'expression (IV.16).

Par conséquent, il faut déterminer ϕ (t). Nous proposons deux méthodes de calcul. L'une fait appel à un formalisme quantique, l'autre utilise un traitement statistique classique.

IV.2.1. Calcul quantique.

Avant d'exposer les grandes lignes de ce raisonnement, il convient de rappeler succinctement la théorie de l'absorption dipolaire en phase gazeuse. Nous ne considérons ici que le cas des molécules du type toupie symétrique.

IV.2.1.1. Rappel concernant l'absorption dipolaire de molécules toupies symétriques en phase gazeuse (139).

La molécule isolée est susceptible de donner lieu à divers processus de rotation libre, que l'on peut considérer comme provenant de la superposition d'une rotation de la molécule autour de son axe de symétrie et d'une précession autour du moment angulaire total. Les fonctions d'onde, solutions de l'équation de Schrodinger correspondante, sont caractérisées par les trois nombres quantiques J, K, M, attachés respectivement aux valeurs observables du moment angulaire total $\vec{P}$ et de ses projections sur l'axe de symétrie de la molécule et sur un axe de quantification oz lié à l'espace, défini par la direction du champ électrique ou magnétique extérieur lorsque celui-ci existe, (fig.IV.3).

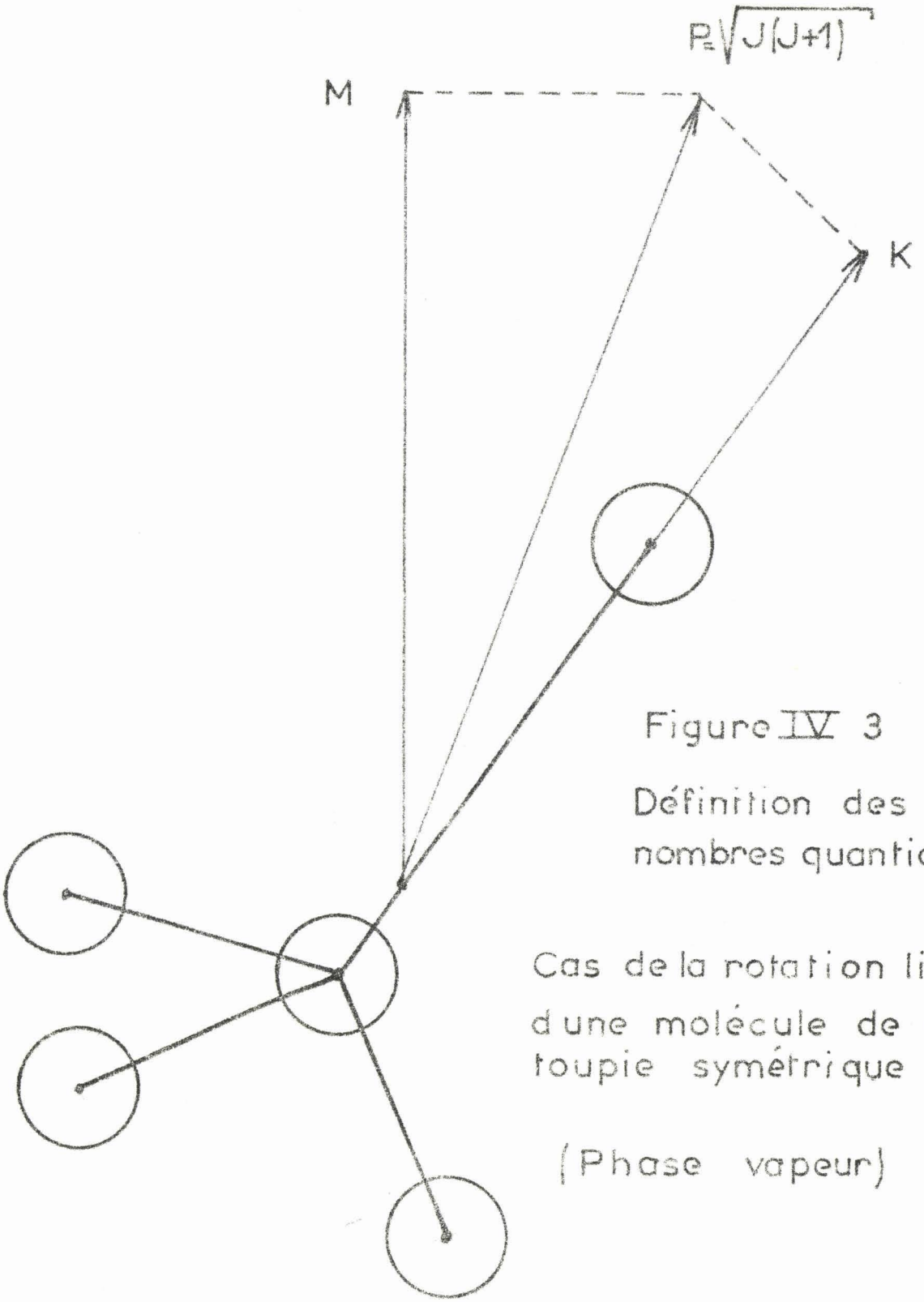


Figure IV 3

Définition des nombres quantiques J, K, M

Cas de la rotation libre d'une molécule de type toupie symétrique

(Phase vapeur)

BUS LILLE

Pour une telle molécule, les règles de sélection sont bien connues :

$$\left.\begin{array}{l}\Delta J = \pm 1 \\ \Delta M = 0, \pm 1 \\ \Delta K = 0\end{array}\right\} \quad \text{Si } K = 0$$

$$\left.\begin{array}{l}\Delta J = 0, \pm 1 \\ \Delta M = 0, \pm 1 \\ \Delta K = 0,\end{array}\right\} \quad \text{Si } K \neq 0$$

Ces règles de sélection permettent de prévoir qu'à l'état gazeux, où les intéractions moléculaires se réduisent à des chocs pratiquement instantanés, le spectre d'absorption se compose de raies correspondant aux transitions $\Delta J = \pm 1$; $\Delta K = 0$; $\Delta M = 0, \pm 1$ qui constituent ce qu'on appelle le "spectre résonant", et dont l'enveloppe présente un maximum généralement situé en gamme ultrahertzienne ou en Infrarouge lointain.

En outre, ces molécules possèdent une composante $\vec{\mu}'$ du moment dipolaire parallèle au moment angulaire total. Cette composante $\vec{\mu}'$ est généralement stationnaire, mais lorsque la molécule participe à une collision, elle peut se réorienter sans modification du nombre quantique (6).

Un tel processus, qui correspond aux transitions

$$\Delta J = 0 \qquad \Delta M = 0, \pm 1 \qquad \text{pour } K \neq 0$$

donne lieu, même aux basses pressions, à un spectre d'absorption continu "non résonant" de type DEBYE, situé aux fréquences hertziennes.

IV.2.1.2. Cas de la phase liquide.

A l'état liquide, les fonctions propres de l'opérateur hamiltonien monomoléculaire sont très fortement altérées par la présence du potentiel d'intéraction entre la molécule et son entourage. La connaissance des fonctions

d'onde ainsi perturbées nécessiterait une étude approfondie de ce potentiel ainsi que la résolution de l'équation de SCHRODINGER correspondante. Néanmoins, il semble plausible, par analogie avec les travaux effectués sur les molécules diatomiques polaires en solution liquide (10), d'admettre qu'une fraction au moins de ce potentiel possède une dépendance linéaire en cos δ, où δ est l'angle entre un champ schématisant l'action de l'entourage à l'endroit de la molécule et l'axe de symétrie de cette même molécule. Cet effet est alors analogue à un effet STARK pour lequel la résolution de l'équation de SCHRODINGER pour une toupie symétrique a déjà été étudiée en détail dans le cas statique (136). Si l'on choisit pour axe de quantification oz la direction du champ électrique, les nouvelles fonctions d'onde dépendent alors des trois nombres j, K, M, où seuls K et M conservent la signification qu'ils ont pour la molécule non perturbée et où j est un indice repérant seulement le groupe de fonctions d'onde non perturbées d'où la fonction à laquelle on s'intéresse est issue. De plus, cette perturbation lève la dégénérescence sur les nombres quantiques K et M.

On peut alors décrire l'état de la molécule dissoute par une fonction d'onde repérée par les trois nombres j, K, M, soit ψ_{jKM}.

En ce qui concerne l'expression de la fonction de corrélation du moment dipolaire, l'expression classique :

$$\phi(t) = \langle \vec{\mu}(o) \cdot \vec{\mu}(t) \rangle \qquad \text{(IV.22)}$$

devient dans le formalisme quantique* :

$$\phi(t) = \text{trace} (\rho \cdot \vec{\mu}(t) \cdot \vec{\mu}(o)) \qquad \text{(IV.23)}$$

soit :

$$\phi(t) = \sum_{\alpha\beta} \rho\alpha \; \vec{\mu}_{\alpha\beta}(t) \cdot \vec{\mu}_{\beta\alpha}(o) \qquad \text{(IV.24)}$$

---

* Nous tenons ici à remercier Monsieur le Professeur GALATRY à qui est due l'analyse quantique dont nous ne donnons ici que quelques résultats.

avec :

$$\vec{\mu}(t) = U^{-1}(t) \cdot \mu \cdot U(t) \qquad \text{(IV.25)}$$

où ρ est l'opérateur densité représentant l'état statistique d'ensemble des molécules actives,

$\vec{\mu}(t)$ l'opérateur moment dipolaire

$\vec{U}(t)$ l'opérateur d'évolution de l'état quantique de la molécule entre les instants o et t.

Par conséquent :

$$\Phi(t) = \sum_{\substack{jKM \\ j'M'}} \rho_{jKM} \int \psi^*_{jKM} \cdot \vec{\mu}(t) \cdot \psi_{j'KM'} \, d\tau \int \psi^*_{j'KM'} \cdot \vec{\mu} \cdot \psi_{jKM} \cdot d\tau \qquad \text{(IV.26)}$$

Dans cette expression, on a choisi la matrice densité diagonale dans les fonctions propres de l'Hamiltonien perturbé o. On a écrit cette expression dans l'hypothèse vraisemblable où, en première approximation, le potentiel de couplage entre la molécule et son entourage est invariant par rotation autour de l'axe de symétrie. Ceci implique que la règle de sélection $\Delta K = 0$ subsiste.

Si l'on écrit :

$$\int \psi^*_{jKM} \cdot \mu(t) \cdot \psi_{j'KM'} \, d\tau = \left[jKM \,|\, \mu(t) \,|\, j'KM' \right] \qquad \text{(IV.27)}$$

Il s'ensuit que :

$$\Phi(t) = \sum_{\substack{jKM \\ (M = M, M\pm1)}} \rho_{jKM} \left[jKM \,|\, \vec{\mu}(t) \,|\, j+1, K, M' \right] \cdot \left[j+1, K, M' \,|\, \vec{\mu} \,|\, jKM \right]$$

$$+ \sum_{\substack{jKM \\ (M' = M\pm1)}} \rho_{jKM} \left[jKM \,|\, \vec{\mu}(t) \,|\, jKM' \right] \cdot \left[jKM' \,|\, \vec{\mu} \,|\, jKM \right] . \qquad \text{(IV.28)}$$

En écrivant $\phi(t)$ sous la forme d'une somme de deux termes, on sépare les éléments de matrice relatifs aux transitions résonantes entre niveaux de rotation perturbés (première ligne), de ceux correspondant aux transitions "non résonantes" par rapport à la rotation, et "résonantes" entre sous niveaux rotationnels perturbés, (deuxième ligne).

Précisons la signification des quantités :

$$\left[jKM \left| \vec{\mu}(t) \right| j'KM' \right] = \int \left[U(t)\, \Psi_{jKM} \right]^{*} \vec{\mu}(t) \left[U(t)\, \Psi_{j'KM'} \right] d\tau. \qquad \text{(IV.29)}$$

qui apparaissent dans l'équation (IV.28). Pour cela, (la règle de sélection sur K subsiste) on identifie :

$$\left[jKM \left| \vec{\mu}(t) \right| j'KM' \right] \grave{a} \quad \exp.\left[-j\hbar^{-1} \left(E_{j'KM'} - E_{jKM} \right) t \right] \times \left(jKM \left| \vec{\mu} \right| j'KM' \right)'.$$

où le vecteur $(jKM / \vec{\mu} / j'KM')'$ a été obtenu à partir du vecteur $(jKM / \vec{\mu} / j'KM')$ par rotation d'un angle $\theta(t)$ dans le système d'axes choisi précédemment (système d'axes déterminé par la direction du champ orientateur à l'instant $t = 0$). Cet angle $\theta(t)$ dépend du caractère plus ou moins adiabatique de l'évolution de l'état de la molécule par rapport à la direction du champ et de l'influence plus ou moins prononcée des effets de frottement du milieu sur l'orientation de la molécule polaire.

On a ainsi en posant :

$$\hbar^{-1} \left(E_{j'KM'} - E_{jKM} \right) = \omega_{j'KM',\, jKM}. \qquad \text{(IV.30)}$$

$$\Phi(t) = \sum_{\substack{j'=j\pm 1 \\ M'=M,M\pm 1}} \rho_{jKM} \left| \left(jKM \left| \mu \right| j'KM' \right) \right|^{2} \cdot \exp.\left(-j\omega_{j'KM',\, jKM}\, t \right) \cdot \cos\Theta(t). \qquad \text{(IV.31)}$$

En toute rigueur, dans cette expression, cos θ dépend des états entre lesquels ont lieu les transitions et, en particulier, de la fréquence de ces transitions.

On peut substituer au terme cos θ (t) la quantité < cos θ(t)> qui fait apparaître les diverses possibilités d'évolution du moment dipolaire moyen entre les instants o et t. Nous reviendrons plus tard sur ce calcul, par ailleurs déjà effectué par STEELE (137) et COLE (26).

IV.2.1.3. Remarque sur le calcul quantique précédent et sur ses conséquences.

En se rappelant que $\phi(t)$ et ε'' sont liés, l'expression (IV.31) obtenue pour $\phi(t)$ montre que le spectre d'absorption qui en découle sera constitué par un très grand nombre de raies dont la largeur sera déterminée :

. d'une part, par la constante de temps de la fonction cosθ

. d'autre part, par la variation avec le temps du potentiel intermoléculaire.

Remarquons que l'absorption observée peut être provoquée par des transitions entre des niveaux présentant des j différents, c'est-à-dire par un changement brusque du vecteur moment angulaire de la molécule. Ce changement qui est donc lié à une transition quantique portant sur le nombre j s'accompagne d'une variation notable de l'énergie de la molécule qui absorbe ainsi de l'énergie à partir du champ électromagnétique incident. Il est à rapprocher des transitions de type résonant pouvant se produire dans le spectre de la même molécule à l'état gazeux.

En effet, si l'on considère maintenant les données expérimentales, on sait qu'en phase vapeur, les raies de rotation s'élargissent lorsqu'on augmente la pression (1) (120) et il est vraisemblable que ce même processus persiste en phase liquide ; à la limite, le recouvrement de ces raies doit être tel que l'ensemble du spectre de rotation se présente comme une large bande d'absorption. DATTA et BARROW (41) ont apporté un support à cette hypothèse car dans le cas d'hydracides en solution, l'enveloppe des raies de rotation que l'on observait en phase vapeur se superpose pratiquement au spectre expé-

rimental. Pour notre part, nous avons effectué le même tracé en considérant l'absorption supplémentaire du chloroforme (30) (120) (fig.IV.4). Si les courbes expérimentale et théorique se situent à des fréquences voisines, on constate un glissement du spectre expérimental vers des fréquences plus élevées. D'un point de vue qualitatif, ceci peut paraître normal car la perturbation apportée par les molécules voisines, qui est considérable, devrait être plus importante pour les niveaux d'énergie les plus faibles.

Un grand nombre d'études effectuées en infrarouge par les équipes des Professeurs JOSIEN, LASCOMBE, BULANIN et ORLAVA, etc ... tendent à la même conclusion : les branches P et R de vibration-rotation à l'état gazeux persistent en phase liquide dans le cas d'hydracides (146) (17) (83) (84) (85) (16), de l'eau (88) (11) (53) (68) (131), de H_2S (86), de NH_3 (19) (35), de CH_4 (97), de NO et CO (15), d'halogenures de méthyle (72) (82), de l'acide thiocyanique (100).

IV.2.2. Traitement statistique classique.

Nous nous proposons d'établir l'expression générale de $\phi(t)$ dans le cas d'une molécule linéaire. Nous sommes ainsi amenés à mettre en évidence le parallélisme que présentent les traitements classique et quantique. Puis, après avoir formulé l'expression générale de $\varepsilon^{\times}$ nous passons à une première exploitation qualitative des résultats expérimentaux.

IV.2.2.1. Obtention d'une expression générale de la fonction de corrélation $\phi(t)$. Fonction de corrélation de la vitesse angulaire. Définition du paramètre C.

Plusieurs méthodes de calcul sont possibles et nous reviendrons ultérieurement sur ce point. Nous montrons, tout d'abord, comment on peut calculer $\phi(t)$ pour des molécules de forme très simple. Nous précisons, par ailleurs, que l'expression obtenue varie peu avec la forme des molécules tant que celles-ci

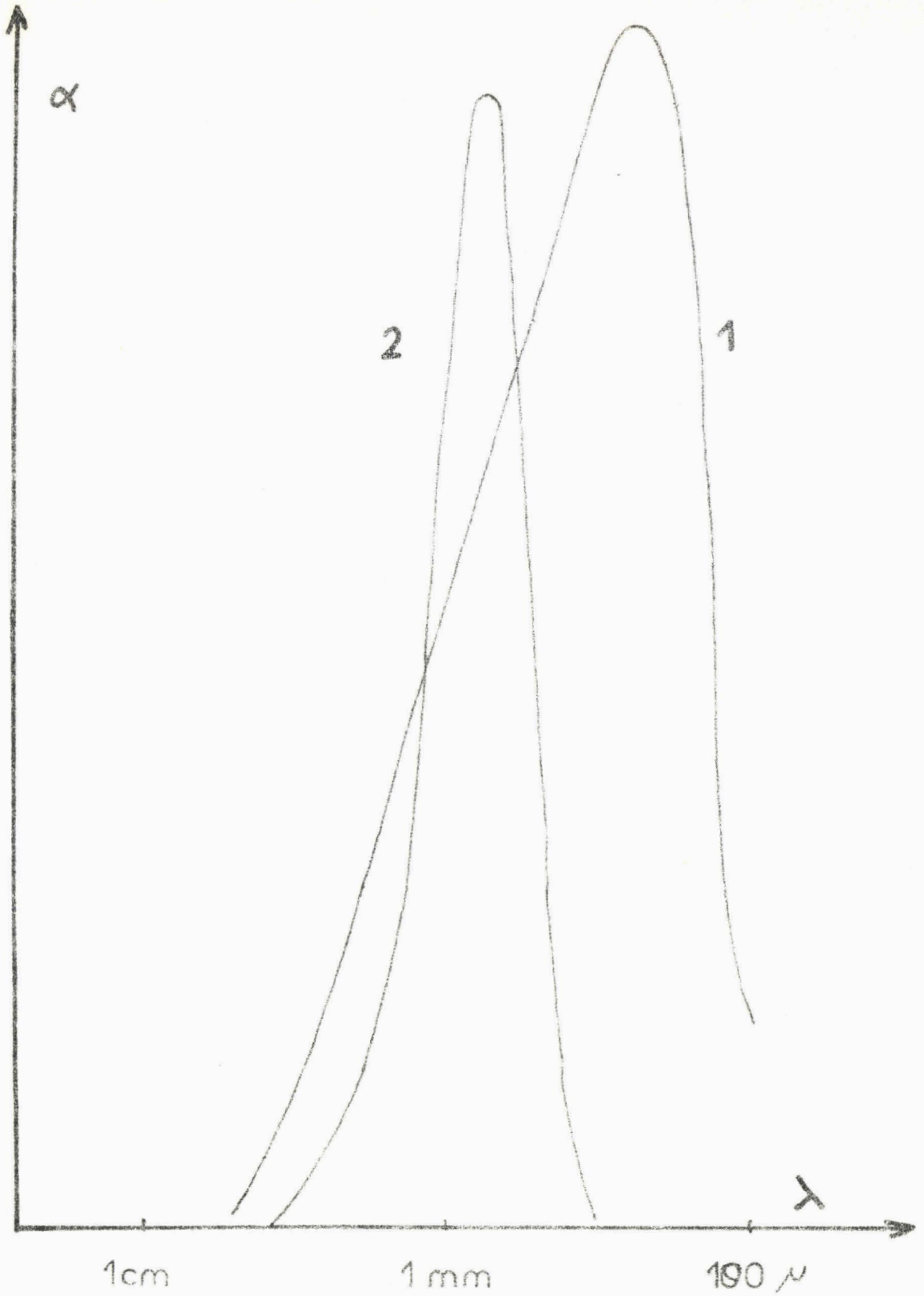


Figure IV 4. Profil d absorption excedentaire (courbe 1) et enveloppe des raies de rotation en phase vapeur (C 2)

Cas du chloroforme.

sont rigides et non associées. Signalons enfin que le traitement donné ici est fondé uniquement sur des considérations statistiques, et en particulier ne fait intervenir ni le concept de viscosité ni la notion de coefficient de friction.

Pour caractériser le mouvement d'une molécule simple selon ses deux degrés de liberté rotationnels, on peut définir deux angles θ (t) et β(t). θ(t) est l'angle entre l'axe instantané de rotation et l'axe initial de la molécule ; β(t) est l'angle que décrit la molécule autour de son axe instantané de rotation.

La fonction d'autocorrélation du moment dipolaire :

$$\phi(t) = \frac{< \vec{\mu}(o) \cdot \vec{\mu}(t)}{\mu^2} \qquad \text{(IV.1)}$$

peut alors s'écrire (135) :

$$\phi(t) = < \cos \beta (t) + \left\{ 1 - \cos (\beta (t)) \right\} \cos^2 \theta (t) > \qquad \text{(IV.32)}$$

Remarquons que si l'on appelle $\omega(t)$ la vitesse de rotation instantanée de la molécule, β(t) peut s'écrire :

$$\int_o^t \omega(t')\, dt'$$

Dans le cas de molécules linéaires, qui nous intéressent ici, $\theta = \frac{\pi}{2}$ et

$$\phi(t) = \mathrm{Re} < \exp j \int_o^t \omega(t')\, dt' > \qquad \text{(IV.33)}$$

$\omega(t)$ est une fonction aléatoire du temps dont les modifications sont fréquentes et indépendantes puisqu'elles sont dues aux collisions intermoléculaires. Dans ces conditions, $\omega(t)$ peut s'écrire :

$$\omega(t) = \sum_{i=1}^{N} \omega_i (t) \qquad \text{(IV.34)}$$

où N est le nombre de chocs qui interviennent entre o et t.

$$\langle \exp j\int_o^t \omega(t')\,dt' \rangle = \prod_{i=1}^{N} \langle \exp j\int_o^t \omega_i(t')\,dt' \rangle$$

$$= \exp \sum_{i=1}^{N} K_i(t) \qquad \text{(IV.35)}$$

où $K_i(t)$ est la fonction cumulante de la composante $\omega_i(t)$.

De façon plus explicite, on peut alors écrire (94) =

$$K(t) = \sum_{i=1}^{N} \Big(j\bar{\omega}_i - \int_o^t dt_1 \int_o^{t_1} dt_2 \langle \omega_i(t_1).\omega_i(t_2)\rangle_c\, dt_1\, dt_2 + j^3 \int_o^t dt_1 \int_o^{t_1} dt_2 \int_o^{t_2} dt_3 \langle \omega_i(t_1).\omega_i(t_2).\omega_i(t_3)\rangle_c \dots \Big) \qquad \text{(IV.36)}$$

où le symbole c indique que la quantité

$$\langle \omega(t_1) \cdot \omega(t_2) \cdot \dots \cdot \omega(t_\upsilon) \rangle_c$$

est la moyenne cumulante définie par :

$$\langle \omega(t_1) \rangle_c = \langle \omega(t_1) \rangle$$

$$\langle \omega(t_1) \cdot \omega(t_2) \rangle_c = \langle \omega(t_1) \cdot \omega(t_2) \rangle - \langle \omega(t_1) \rangle . \langle \omega(t_2) \rangle$$

$$\langle \omega(t_1) \cdot \omega(t_2) \cdot \omega(t_3) \rangle_c =$$

$$\langle \omega(t_1) \cdot \omega(t_2) \cdot \omega(t_3) \rangle - \langle \omega(t_1) \rangle \langle \omega(t_2) \cdot \omega(t_3) \rangle$$

$$- \langle \omega(t_2) \rangle . \langle \omega(t_3) \cdot \omega(t_1) \rangle - \langle \omega(t_3) \rangle - \langle \omega(t_1) \cdot \omega(t_2) \rangle$$

$$+ 2 \langle \omega(t_1) \rangle \langle \omega(t_2) \rangle \langle \omega(t_3) \rangle \qquad \text{(IV.37)}$$

etc ...

Ces moyennes possèdent l'importante propriété suivante : si l'un des termes de la moyenne n'est pas corrélé avec les autres, la moyenne cumulante est nulle.

Si N est grand, et les ω_i petits et peu différents les uns des autres, d'après le théorème de la tendance à la normale, la distribution des ω (t) est gaussienne.

On peut écrire alors :

$$K(t) = j\bar{\omega}t - \int_o^t dt_1 \int_o^t dt_2 < \omega(t_1) \cdot \omega(t_2) > + O(N \delta^3) \quad (IV.38)$$

Dans cette expression δ^2 représente la valeur maximale de $< \omega_i^2 >$. A la limite lorsque N tend vers l'infini, δ tend vers zéro, $N\delta^2$ vers une valeur finie et les moyennes d'ordre supérieur à 2 vers zéro. Il en résulte que :

$$\phi(t) \neq\neq < \exp K_2 (t) > = \exp - \int_o^t dt_1 \int_o^{t_1} dt_2 < \omega(t_1) \cdot \omega (t_2) >$$

$$= \exp - \int_o^t (t - t') < \omega(t') \cdot \omega (o) > dt' \quad (IV.39)$$

en appelant K_2 (t) le second terme de K (t) (relation IV.36)

En effet, le terme en $j\bar{\omega}t$ (expression (IV.38)) disparaît, car étant donné la symétrie du mouvement, ω est une variable aléatoire centrée sur zéro.

On peut maintenant définir le temps de corrélation τ_2 de la vitesse de la façon suivante (135) =

$$< \omega^2 > \tau_2 = \int_o^\infty < \omega (o) \cdot \omega (t) > dt \quad (IV.40)$$

et poser :

$$\frac{< \vec{\omega} (o) \cdot \vec{\omega}(t) >}{\omega^2(o)} = \Psi(t) \quad (IV.41)$$

$\Psi(t)$ est la fonction de corrélation de la vitesse angulaire. On peut encore écrire :

$$\tau_2 = \int_0^t \Psi(t')\ dt' \qquad \text{(IV.42)}$$

Si $t >> \tau_2$, on peut admettre que la borne supérieure de l'intégrale (IV.39) est infinie et on voit immédiatement que :

$$K_2(t) \neq\!\!\!\neq -< \omega^2\ \tau_2\ t >. \qquad \text{(IV.43)}$$

Dans cette relation, $< \omega^2 > \tau_2$ possède la dimension d'une fréquence. Nous appellerons τ_1 la période correspondant à cette fréquence d'où :

$$K_2(t) \neq\!\!\!\neq - \frac{t}{\tau_1} \qquad \text{(IV.44)}$$

On peut calculer également les termes successifs $K_3(t), \ldots,$ $Kn(t)$ de $K(t)$, on montre (94) que :

$$K_3(t) \neq\!\!\!\neq - t \sqrt{\frac{\tau_2}{\tau_1^{\,3}}} = K_2 \sqrt{\frac{\tau_2}{\tau_1}} \qquad \text{(IV.45)}$$

$$Kn(t) \neq\!\!\!\neq - t \frac{\tau_2^{\,n}}{\sqrt{(\tau_1\ \tau_2)^{n+1}}} = K_n - 1 \sqrt{\frac{\tau_2}{\tau_1}} \qquad \text{(IV.46)}$$

On voit que pour $\tau_2 / \tau_1 \ll 1$ seul le terme $K_2(t)$ sera important. Nous avons montré précédemment que si $\omega(t)$ était distribué selon une loi de GAUSS, les termes d'ordre supérieur à deux pouvaient être négligés. Il semble donc qu'il en soit ainsi lorsque $\frac{\tau_2}{\tau_1} << 1$.

Avec les notations et définitions que nous venons d'expliciter, la fonction de corrélation du moment dipolaire peut encore s'écrire :

$$\phi(t) = \exp\ \left[- < \omega^2 > \int_0^t (t - t')\ \Psi(t')\ dt' \right] \qquad \text{(IV.47)}$$

Etant donné l'utilisation constante de cette relation dans ce travail, il est utile de rappeler qu'elle est valable :

. Si $\tau_2/\tau_1 \ll 1$

. Ou, ce qui revient pratiquement au même, si ω est une variable aléatoire gaussienne centrée sur zéro.

Remarquons que ce traitement a été établi dans le cas de molécules linéaires; nous verrons ultérieurement que les expressions qui en découlent ne doivent probablement pas dépendre beaucoup de la structure des molécules.

Si nous comparons maintenant les expressions (IV.11) et (IV.40), on voit que :

$$\langle \omega^2(o) \rangle = \frac{\dot{I}}{2kT} = \tau_1 \tau_2 \qquad \text{(IV.48)}$$

Dans ces conditions on obtient :

$$\phi(t) = \exp \left\{ - \frac{1}{\tau_1 \tau_2} \left(t \int_o^t \Psi(t')\, dt' - \int_o^t t' \Psi(t')\, dt' \right) \right\} \qquad \text{(IV.49)}$$

Cette expression peut s'écrire pour les temps $t \gg \tau_2$ (temps longs)

$$\phi(t) \neq \exp \left\{ - \frac{1}{\tau_1 \tau_2} \left(t \int_o^\infty \Psi(t')\, dt' - \int_o^\infty t' \Psi(t')\, dt' \right) \right\} \qquad \text{(IV.50)}$$

soit d'après (IV.42) :

$$\phi(t) \neq \exp - \left(\frac{t}{\tau_1} \right) \times \exp C \qquad \text{(IV.50)}$$

avec :

$$C = \frac{1}{\tau_1 \tau_2} \int_o^\infty t \Psi(t)\, dt \qquad \text{(IV.51)}$$

L'expression (IV.50) montre que la variation de $\phi(t)$ pour $t >> \tau_2$ est exponentielle. On sait que, s'il en est ainsi, le spectre d'absorption est du type DEBYE, tout au moins pour les pulsations inférieures à $1/\tau_2$. Pour $\phi(t) = \exp(-t/\tau_1)$, on obtient un spectre d'amplitude $(\varepsilon_o - \varepsilon_\infty)$; par conséquent pour un $\phi(t)$ défini par l'expression (IV.50), l'amplitude du spectre est $(\varepsilon_o - \varepsilon_\infty)$ exp C. Rappelons que $(\varepsilon_o - \varepsilon_\infty)$ représente la dispersion totale de la substance dans le domaine hertzien, ultrahertzien et infrarouge lointain. Cette dispersion totale peut se calculer facilement à partir des expressions de KRAMERS KRONIG, en effet on a :

$$\varepsilon_o - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon''(\omega) \frac{d\omega}{\omega} \qquad \text{(IV.52)}$$

Cette quantité $(\varepsilon_o - \varepsilon_\infty)$ peut également se déterminer expérimentalement car elle est peu différente en pratique de $(\varepsilon_o - n_D^2)$, n_D étant l'indice de réfraction dans le domaine des ondes visibles.

Remarquons par ailleurs que le paramètre τ_1 ,défini précédemment par les relations (IV.43) et (IV.44), a maintenant une signification plus précise. C'est le temps de relaxation du domaine basse fréquence que l'on observe expérimentalement. τ_1 est donc relié simplement au temps de corrélation de la vitesse angulaire et au moment d'inertie de la molécule (relation IV.48).

En résumé, si l'on ne considère que le domaine des temps relativement longs, c'est-à-dire les fréquences hertziennes, nous devons observer, si l'expression (IV.49) est valable, un domaine DEBYE d'amplitude :

$$(\varepsilon_o - \varepsilon_{\infty 1}) = (\varepsilon_o - \varepsilon_\infty) \exp C. \qquad \text{(IV.53)}$$

C'est ce que l'on constate expérimentalement. En particulier, figure III.4, on remarque que le rapport entre l'amplitude du domaine DEBYE et la dispersion totale, qui d'après l'expression (IV.53) vaut (exp C), est toujours proche de 1 par valeur supérieure ou inférieure.

On peut en déduire que C est une grandeur algébrique très inférieure à 1, et l'expression (IV.53) peut s'écrire :

$$\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty 1}}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} \approx 1 + C \qquad \text{(IV.54)}$$

Une relation simple relie cette nouvelle grandeur C au paramètre expérimental B' défini au chapitre III, puisque :

$$B' = \frac{\varepsilon_{\infty 1} - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} \approx 1 - \exp C \approx - C \qquad \text{(IV.55)}$$

Après cette dernière remarque, qui sera exploitée ultérieurement, il convient de calculer, dans le cas général, l'expression (IV.47) de $\phi(t)$ et dans ce but, d'expliciter $\Psi(t)$.

IV.2.2.2. Choix de l'expression de $\Psi(t)$.

L'expression la plus simple pour $\Psi(t)$ est établie en faisant apparaître un amortissement (143) (modèle du "phonon amorti")

$$\Psi(t) = \exp(-t/\tau_2) \qquad \text{(IV.56)}$$

Cette expression est valable dans le cas où le processus régissant le mouvement moléculaire est gaussien et de MARKOFF (95). On peut également envisager la superposition d'un certain nombre de modes caractérisés chacun par une fréquence ω (133).

$$\Psi(t) = \int_0^\infty \rho(\omega) \cos \omega t \, d\omega \qquad \text{(IV.57)}$$

où $\rho(\omega)$ est la distribution en fréquence normalisée.

Une formule plus générale est obtenue en faisant la synthèse de ces

deux expressions. On obtient alors la relation générale suivante :

$$\Psi(t) = \int_0^\infty \rho(\omega) \cos \omega t \cdot \exp\left(-t/\tau(\omega)\right) dt \qquad \text{(IV.58)}$$

avec :

$$\int_0^\infty \rho(\omega)\, d\omega = 1 \qquad \text{(IV.59)}$$

Une formule du type (IV.58) a déjà été utilisée par SCHOFFIELD (132) (133) dans l'étude de la diffusion des neutrons (translation).

On peut alors écrire d'après (IV.42) :

$$\tau_2 = \int_0^\infty d\omega \int_0^\infty \rho(\omega) \cos \omega t' \exp\left(-t'/\tau(\omega)\right) dt' \qquad \text{(IV.60)}$$

$$= \int_0^\infty \frac{\rho(\omega)\ \tau(\omega)}{1 + \omega^2\ \tau^2\ (\omega)}\, d\omega \qquad \text{(IV.61)}$$

D'après (IV.51)

$$C = \frac{1}{\tau_1\ \tau_2} \int_0^\infty \rho(\omega)\, d\omega \int_0^\infty t' \cos \omega t' \cdot \exp\left(-t/\tau(\omega)\right) dt'$$

$$= \frac{1}{\tau_1\ \tau_2} \int_0^\infty \frac{\rho(\omega)\ \tau^2(\omega)\ \left\{1 - \omega^2\tau^2(\omega)\right\}}{\left\{1 + \omega^2\ \tau^2(\omega)\right\}^2}\, d\omega \qquad \text{(IV.62)}$$

Remarquons que C peut être positif ou négatif. Son signe dépend de la fonction $\tau(\omega)$: si C est positif, on peut dire qu'en moyenne $\omega\tau' \ll 1$, et inversement. Si C est une grandeur algébrique, il en est de même de B' (relation IV.55). Cette propriété de B' a effectivement été mise en évidence expérimentalement au chapitre III.

Revenons maintenant aux expressions (IV.47) (IV.51) et (IV.58). Pour toute valeur de t :

$$\log \phi\ (t) = -\frac{t}{\tau_1} + C + K\ (t) \qquad \text{(IV.63)}$$

en posant :

$$K(t) = + \frac{1}{\tau_1 \tau_2} \int_0^\infty \rho(\omega) \frac{\tau^2 \exp(-t/\tau)}{(1 + \omega^2 \tau^2)^2} (2\omega\tau \sin \omega t - (1 - \omega^2\tau^2)\cos \omega t) d\omega \qquad (IV.64)$$

Nous avons déjà signalé que C est généralement petit. Les relations (IV.62) et (IV.64) révèlent que K et C sont sensiblement du même ordre de grandeur (appendice I) et on voit ainsi que si $C \ll 1$,

$$\phi(t) \neq \{1 + K(t)\} \exp(-t/\tau_1 + C) = \exp C . \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + K(t) \exp\left(C - \frac{t}{\tau_1}\right)$$

$$= \left\{1 + \mathrm{Re} \int_0^\infty \rho'(\omega) \exp(-j\omega t) \exp\left(\frac{-t}{\tau(\omega)}\right) d\omega\right\} \exp\left(\frac{-t}{\tau_1} + C\right).$$

$$= \mathrm{Re} \int_0^\infty \rho'(\omega) \exp(-j\omega t) . F(\omega, t)\, d\omega \qquad (IV.65)$$

où $\rho'(\omega)$ est une fonction complexe qui dépend de $\rho(\omega)$, ω , $\tau(\omega)$, et $F(\omega,t)$ une fonction réelle de ω et t.

Si l'on compare cette expression (IV.65) classique à la relation (IV.31) issue du traitement quantique, on remarque que les structures générales de ces formules sont analogues.

IV.2.2.3. Confrontation qualitative de ces données aux résultats expérimentaux.

IV.2.2.3.1. Allure générale du profil spectral.

A partir de l'expression générale de ϕ (t) donnée par les relations (IV.47) et (IV.58), on peut calculer, par application de (II.38), la forme exacte du profil spectral. Toutefois, le calcul analytique de l'expression exacte est difficile, et nous préférons raisonner sur l'expression approchée valable aux temps moyens et longs déduite de la formule simplifiée (IV.65) de

$\phi(t)$. Il est facile de montrer alors que ε'' est la somme des deux termes :

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_I + \varepsilon''_{II} \qquad \text{(IV.66)}$$

avec

$$\varepsilon''_I = \frac{\omega\tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} \cdot (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \cdot \exp C \qquad \text{(IV.67)}^{\star}$$

et

$$\varepsilon''_{II} = R \cdot \exp C \cdot (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \qquad \text{(IV.68)}$$

$$R = \omega \int_0^\infty \cos \omega t \cdot \exp(-t/\tau_1) \cdot K(t)\, dt.$$

$$= \frac{\omega}{2\tau_1\tau_2} \int_0^\infty \rho(u) \frac{\tau^2 \tau'}{(1+u^2\tau^2)^2} \left\{ (u^2\tau^2 - 1)\left[\frac{1}{1+(u+\omega)^2\tau'^2} + \frac{1}{1+(u-\omega)^2\tau'^2}\right] \right.$$

$$\left. + 2u\tau\left[\frac{(u+\omega)\tau'}{1+(u+\omega)^2\tau'^2} + \frac{(u-\omega)\tau'}{1+(u-\omega)^2\tau'^2}\right]\right\} du$$

avec $\tau = \tau(u)$ et $\tau' = \dfrac{\tau_1 \tau}{\tau + \tau_1}$ (IV.69)

Le terme ε''_I peut être considéré comme relatif à un domaine DEBYE dont le temps de relaxation est τ_1 et dont l'amplitude est $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \exp C$.

A partir de la relation (IV.69), il est facile de montrer que le terme prépondérant est $\dfrac{1}{1 + (u-\omega)^2\tau^2}$ qui est maximal pour $\omega = \upsilon$:

ε''_{II} résulte donc de la superposition d'une infinité de raies décrites par les équations classiques de l'absorption résonante. Ce terme permet de rendre compte qualitativement de l'absorption excédentaire observée expérimentalement au chapitre III.

Si l'on examine ce qui se passe aux temps courts ($t \ll \tau_2$), c'est-à-dire aux fréquences élevées, on peut se faire une idée assez précise du spectre

---

* $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ est la dispersion totale de la substance calculable à partir de IV.52

en calculant les dérivées de $\phi(t)$ à l'origine (voir le paragraphe IV.1). Pour effectuer ce calcul, il faut évidemment utiliser l'expression rigoureuse de ϕ (t). On obtient, en supposant :

$$\tau(\omega) = cte == \tau o \qquad (IV.70)$$

$$\dot{\phi}(o) = 0 \qquad (IV.71)$$

$$\ddot{\phi}(o) = -\frac{1}{\tau_1 \tau_2} \qquad (IV.72)$$

$$\dddot{\phi}(o) = \frac{1}{\tau_1 \tau_2 \tau_o} \qquad (IV.73)$$

Ces trois expressions (IV.71) (IV.72) (IV.73), sont en accord avec les expressions générales établies lors de l'étude du comportement asymptotique des substances polaires aux temps très courts (relations IV.4) (IV.8) et (IV.13).

Nous savons qu'alors elles signifient respectivement :

- que la substance sera transparente aux fréquences infinies
- que ε' tend vers $\varepsilon_{\infty 1}$ par valeur inférieure
- que ε'' tend vers zéro selon une loi en $1/\omega^3$.

On constate à l'issue de ces remarques que, d'un point de vue qualitatif, l'expression (IV.65) de $\phi(t)$ conduit à des conclusions en accord avec les données expérimentales.

IV.2.2.3.2. Expressions théorique et expérimentale de la fonction de corrélation.

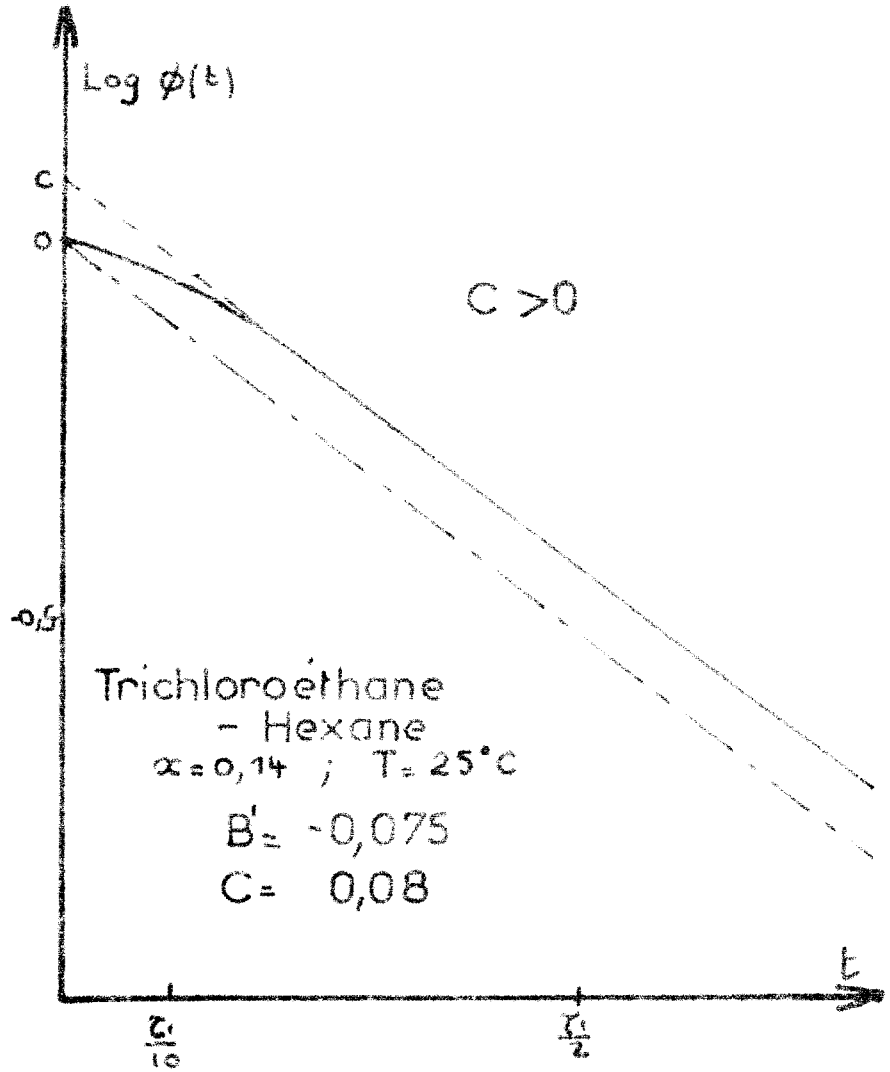
Rappelons que pour les temps relativement longs ($t >> \tau_2$) nous avons montré que :

$$\phi(t) \neq\neq \exp\left(\frac{-t}{\tau_1} + C\right) \qquad (IV.50)$$

et signalé que C est positif ou négatif selon l'ordre de grandeur moyen de $\omega\tau$ (relation IV.62). C'est ce que nous constatons expérimentalement. Les courbes Log. $\phi(t)$ fonction de t, déduites des résultats expérimentaux (figure IV.4) sont bien en accord avec ces prévisions.

Pour les temps moyens et longs, ce sont des droites de pente $-1/\tau_1$; et les caractéristiques qu'elles présentent aux temps courts permettent une détermination de C. On vérifie effectivement l'égalité des quantités C et -B' (figure IV.5).

Le paramètre C peut par conséquent caractériser convenablement la nature d'un liquide du point de vue spectral. Nous avons vu que lorsque C est positif, (B' négatif) "l'effet inertiel" est prépondérant, tandis que "l'absorption excédentaire" submillimétrique est très importante dans le cas contraire.



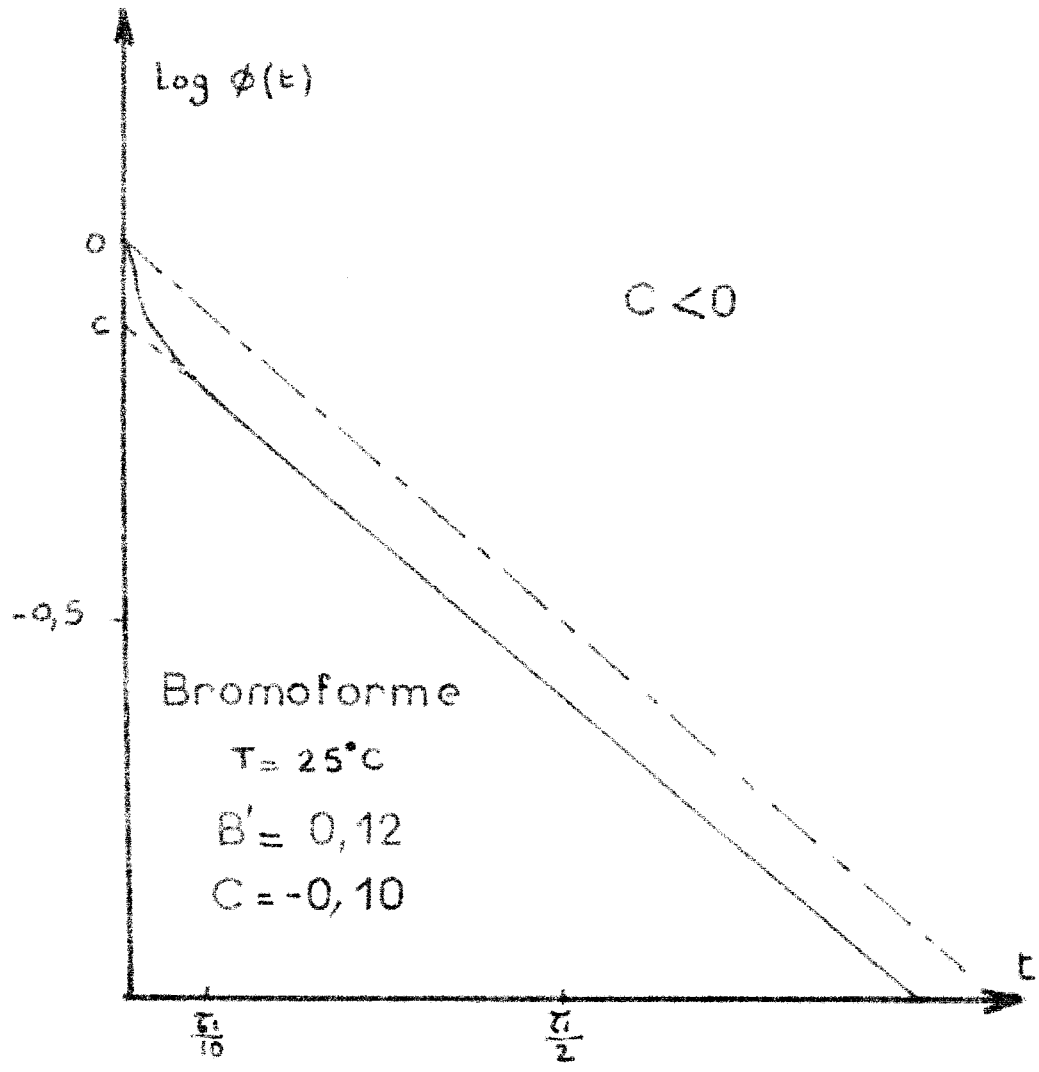


Figure IV 5

Representation de Log Ø(t)

{ Courbe experimentale ——
id. extrapolée pour t≠0 - - -
exp $(-\frac{t}{\tau_1})$ — · — · —

IV.3 THEORIE APPROCHEE ET VERIFICATION EXPERIMENTALE QUANTITATIVE.

Pour permettre une comparaison plus quantitative entre expérience et théorie, il nous faut effectuer des hypothèses simplificatrices. Dans ce but, nous envisageons les cas limites correspondant respectivement à un "effet inertiel" et à une "absorption excédentaire" importante, ainsi que le cas intermédiaire dans l'hypothèse très simplifiée d'une fonction de distribution de fréquence de la forme :

$$\rho(\omega) \;==\; \delta(\omega - \omega_0)$$

Au cours de ces tentatives d'interprétation, nous admettrons que $\tau\{\omega\}$ est indépendant de ω et égal à τ_0.

IV.3.1. Hypothèse d'un "effet inertiel" important; justification physique de cet effet.

IV.3.1.1. Théorie.

Lorsque l' "effet inertiel" est important, C est positif et nous admettons en conséquence (relation IV.62) que :

$$\omega\tau_0 \;<<\; 1 \qquad \text{(IV.74)}$$

L'hypothèse simplificatrice (IV.74) permet de calculer l'expression $\phi(t)$ et du profil spectral.

IV.3.1.1.1. Calcul de $\phi(t)$. Mise en évidence d'un "effet inertiel".

Les expressions (IV.48) et (IV.62) deviennent alors :

$$\tau_2 = \tau_0 \qquad ((IV.75)$$

$$C = \frac{\tau 2}{\tau_1} > 0 \qquad (IV.76)$$

Ces relations permettant de calculer alors l'expression de $\phi(t)$

$$\phi(t) = \exp \frac{-t + \tau 2 \left\{1 - \exp\left(-t/\tau 2\right)\right\}}{\tau_1} \qquad (IV.77)$$

Ces deux expressions sont importantes. Elles nous permettent de procéder à une vérification quantitative de la théorie à partir de nos résultats expérimentaux.

Remarquons, tout d'abord, que lorsque le moment d'inertie de la molécule tend vers zéro, il en est de même (relation IV.48) du temps de corrélation de la vitesse angulaire τ_2. On obtient alors pour $\phi(t)$:

$$\phi(t) = \exp\left(-t/\tau_1\right) \qquad (IV.5)$$

et la théorie classique de la relaxation est alors valable.

On peut donc attribuer à un "effet inertiel" la non validité des théories de la relaxation et les différences constatées entre les données expérimentales (chapitre III) et les données théoriques (chapitre IV).

Signalons que la relation (IV.77) a déjà été obtenue par des procédés différents.

On peut,par exemple, prolonger le raisonnement du chapitre II, (paragraphe II.1.2.3.) et considérer la molécule soumise à des collisions arbitraires. Lorsqu'on envisage le passage d'un dipole d'un angle solide élémentaire $d\Omega$ à un autre angle solide $d\Omega'$, ceux-ci faisant entre eux un angle α ,

on obtient :

$$d\ \phi/dt \ = \ - Ko\ \phi \qquad \text{(IV.78)}$$

avec :

$$Ko = \frac{1}{\tau'_2} \int (1 - \cos \alpha\ )\ k\ (\alpha)\ d\Omega\ (\alpha) \qquad \text{(IV.79)}$$

où τ'_2 est l'intervalle de temps moyen entre deux chocs. Il en résulte l'expression :

$$\phi(t) \ = A\ .\ \exp \left\{ \ - y(t) \right\} \qquad \text{(IV.80)}$$

avec :

$$y\ (t) \ = \int_o^t ko \quad dt \qquad \text{(IV.81)}$$

Si l'on admet, en suivant un traitement analogue à celui de COLE (26), que K (α) n'a une valeur non nulle que pour α petits,

$$ko \neq \frac{\alpha^2}{2\tau'_2} \qquad k\ (\alpha) \quad d\Omega \quad (\alpha) \qquad \text{(IV.82)}$$

où :

$$y(t) = \ < \frac{\alpha^2}{2\tau'_2} \ > \qquad \text{(IV.83)}$$

Le calcul de y (t) s'effectue à partir de l'équation d'EULER :

$$I\ddot{\alpha} = \ - \quad \xi\ \dot{\alpha} \ + L\ (t) \qquad \text{(IV.84)}$$

où L(t) est un moment fluctuant aléatoire centré. On obtient par une résolution classique :

$$y(t) = \frac{2\ k\ T}{\xi} \quad \left\{ \ t - \frac{I}{\xi} \left\{ 1 - \exp\ (- \frac{\xi\ t}{I}\ ) \right\} \right\} \qquad \text{(IV.85)}$$

qui conduit à des expressions identiques à (IV.77) et (IV.48).

Ce procédé de calcul nous semble cependant moins rigoureux, car il fait intervenir le coefficient de frottement ξ (dû à la viscosité) difficile à définir d'un point de vue microscopique.

Par ailleurs, signalons un calcul différent dû à STEELE (137) qui conduit à une expression identique de ϕ (t). Le traitement de cet auteur est intéressant car il est effectué sur des molécules sphériques. En toute rigueur celui que nous proposons est relatif à des molécules linéaires. Les deux calculs donnent des résultats identiques. Par conséquent, il semble que ϕ (t) ne dépend pas sensiblement du moment d'inertie de la molécule par rapport à l'axe qui supporte son moment dipolaire.

Pour exploiter les résultats que nous venons d'établir, il faut passer de la fonction d'autocorrélation à l'expression théorique du profil spectral.

IV.3.1.1.2. Etude du spectre théorique.

Connaissant l'expression de $\phi(t)$ (IV.77), il est possible de déterminer les expressions de la permittivité complexe.

Dans le cas d'une substance moyennement ou peu polaire $\left(\frac{3\varepsilon_o}{2\varepsilon_o + \varepsilon_\infty}\right) \not\approx 1$ la fonction de corrélation macroscopique peut être confondue avec la fonction d'autocorrélation du moment dipolaire (26). On a

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty \not\approx (\varepsilon_o - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \exp(-j\omega t)\, \dot{\phi}(t)\, dt \qquad \text{(IV.86)}$$

Le calcul de cette expression est commode si $\frac{\tau_2}{\tau_1} \ll 1$. La fonction d'autocorrélation du moment dipolaire peut s'écrire :

$$\phi(t) = \exp(-t/\tau_1).\ \exp(\tau_2/\tau_1)\ \exp\left\{ -\frac{\tau_2}{\tau_1} \exp(-t/\tau_2) \right\} \qquad \text{(IV.87)}$$

Nous poserons :

$$z = \exp\left\{ -\frac{\tau_2}{\tau_1} \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right\} \qquad \text{(IV.88)}$$

En remarquant que :

$$(\phi \sin \omega t)_0^{\infty} = 0 = \int_0^{\infty} \dot{\phi} \sin \omega t \, dt + \int_0^{\infty} \phi \, \omega \cos \omega t \, dt \qquad \text{(IV.89)}$$

En combinant les expressions (IV.86) (IV.87) (IV.88) et (IV.89), on peut montrer que :

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty} = \omega . \exp\left(\frac{\tau_2}{\tau_1}\right) \int_0^{\infty} z \, . \cos \omega t \, . \exp(-t/\tau_1) \, dt \qquad \text{(IV.90)}$$

Par un processus analogue, on trouve :

$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty} = \omega \, . \exp\left(\frac{\tau_2}{\tau_1}\right) \int_0^{\infty} z \sin \omega t . \exp(-t/\tau_1) \, dt \qquad \text{(IV.91)}$$

On peut alors expliciter les relations (IV.90) et (IV.91), en ne considérant que les premiers termes du développement en série de z. Cette approximation se justifie car elle correspond au cas où

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} \ll 1$$

condition qui est toujours satisfaite pour les produits étudiés. Les expressions de la permittivité, après calculs, sont alors :

$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty} = \frac{1 - \omega^2 \tau_1 \tau_2}{(1 + \omega^2 \tau_1^2)(1 + \omega^2 \tau_2^2)} \qquad \text{(IV.92)}$$

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty} = \frac{\omega(\tau_1 + \tau_2)}{(1 + \omega^2 \tau_1^2)(1 + \omega^2 \tau_2^2)} \qquad \text{(IV.93)}$$

Ces deux relations permettent de calculer le coefficient d'absorption

$$\left(\alpha = \frac{\varepsilon''(\omega) \, . \, \omega}{n(\omega) \, . \, C}\right)$$

dont la formule complète compte tenu de (IV.93) est :

$$\alpha = \frac{1}{n(\omega) \cdot C} \cdot \frac{\omega^2 (\tau_1 + \tau_2)}{(1 + \omega^2 \tau_1^2) (1 + \omega^2 \tau_2^2)} \qquad \text{(IV.94)}$$

La relation (IV.94) montre que le spectre théorique est constitué par une bande d'absorption dont la largeur à mi-hauteur est sensiblement caractérisée par les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 , tel que $\lambda_1 = \frac{1}{2 \pi \tau_1}$ et $\lambda_2 = \frac{1}{2 \pi \tau_2}$. (figure IV.6).

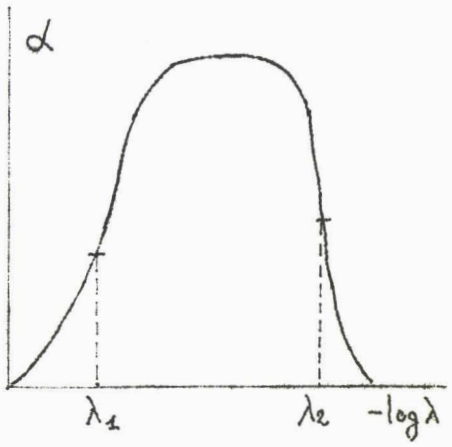


Figure IV.6

Spectre d'absorption théorique d'après la relation (IV.94).

Le retour à la transparence se produit par conséquent pour les longueurs d'onde λ inférieures à λ_2 .

En particulier, si le moment d'inertie tend vers zéro, il en est de même pour λ_2 et la substance reste opaque.

On peut donc attribuer à un "effet inertiel" le retour à la transparence des substances polaires.

IV.3.1.1.3. Remarques.

IV.3.1.1.3.1. Distribution des temps de relaxation.

Les expressions (IV.92) (IV.93) (IV.94) du profil spectral sont établies pour une valeur discrète τ_1 du temps de relaxation. Néanmoins, ces relations sont facilement généralisables pour une distribution des temps de relaxation que l'on peut caractériser par la fonction de distribution $f(\tau_1)$.

Par application de l'expression (II.20) on a alors :

$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \int_0^\infty \frac{f(\tau_1) (1 - \omega^2 I/2 kT)}{(1 + \omega^2 \tau_1^2).(1 + \omega^2 I^2 /4 K^2 T^2 \tau_1^2)} d\tau_1 \qquad \text{(IV.95)}$$

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty} = \int_o^\infty \frac{f(\tau_1)\,\omega\,(\tau_1 + \dot{I}/2\,KT\,\tau_1)}{(1+\omega^2\,\tau_1^2).(1+\omega^2\,I^2/4\,K^2\,T^2\,\tau_1^2)}\,d\tau_1 \qquad \text{(IV.96)}$$

Nous avons calculé les profils spectraux théoriques relatifs à des molécules rigides pour une distribution envisagée par FROHLICH (54) :

$$f(\tau_1) = \frac{kT}{Vo}\,\frac{1}{\tau_1} \qquad \text{pour } \tau'_1 < \tau_1 < \tau_1'' \qquad \text{(IV.97)}$$

$$f(\tau_1) = 0 \qquad \text{pour } \tau_1 > \tau''_1 \text{ et } \tau_1 < \tau'_1$$

On trouve en particulier :

$$\varepsilon'' = (\varepsilon o - \varepsilon_\infty)\,\frac{kT}{Vo}\,.\,\frac{1}{1+\omega^2\,d}\left\{\text{Arctg}\,\omega\tau''_1 - \text{Arctg}\,\omega\tau'_1 + \text{Arctg}\,\frac{\tau_1'}{\omega\,d} - \text{Arctg}\,\frac{\tau''_1}{\omega d}\right\} \qquad \text{(IV.98)}$$

$$\text{avec } d = \frac{I}{2\,k\,T} \qquad \text{(IV.99)}$$

Les distributions proposées par FROHLICH (54) et par COLE (27) conduisent à des diagrammes analogues aux fréquences hertziennes. Il serait intéressant de connaître s'il en est de même pour des périodes beaucoup plus courtes.

IV.3.1.1.3.2. Limite d'application de la théorie de l' "effet inertiel".

Rappelons tout d'abord, que les expressions (IV.92) (IV.93) (IV.94) sont obtenues si $\omega\tau \ll 1$. S'il en est ainsi, on remarque que le retour à la transparence a lieu pour les longueurs d'onde voisines de λ_2 , tel que, d'après (IV.48),

$$\lambda_1\,\lambda_2 = \frac{2\pi^2\,c^2\,I}{kT} \qquad \text{(IV.100)}$$

Néanmoins, il faut remarquer que la validité de ce dernier résultat est limitée au cas où l'absorption est due à l'orientation de molécules polaires au sein du liquide ; celà signifie, en particulier, que l'expression (IV.100) n'est plus valable dans le cas de processus d'absorption relatifs aux liquides associés par liaison H. On sait, en effet, que dans ce cas, le phénomène de relaxation n'est pas lié à la dynamique d'une molécule, mais aux caractéristiques des liaisons H.

Ainsi, par exemple, pour l'heptanol à la température ambiante, f_1 vaut 100 MHz (98). Si la relation (IV.96) s'applique, elle prévoit que $\lambda_2 \# 1$ micron, ce qui signifie que la substance demeure opaque jusque dans le domaine des ondes visibles, ce qui est contraire à l'expérience. Si l'on veut appliquer cette relation, il serait préférable de choisir pour valeur de λ_1 celle qui est relative au "troisième domaine" qui est spécifique de la molécule et non de la durée de vie des associations par liaison H (108) (103) (124).

IV.3.1.1.3.3. Rappels sur des essais antérieurs tenant compte d'un facteur d'inertie.

Il convient de signaler quelques tentatives antérieures qui avaient conduit à des expressions présentant des analogies avec les relations (IV.92) (IV.93) et (IV.94).

Pour écrire l'équation du mouvement de la molécule, DEBYE néglige le terme $I\ddot{\theta}$. Plusieurs auteurs en tiennent compte.

Ainsi, la constante diélectrique a été à nouveau calculée par le Professeur ROCARD (128). Après quelques simplifications, HERTZFELD (75) a obtenu les résultats suivants :

$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon_0}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1 + \omega^2 \tau_1 \tau_2}{(1 + \omega^2 \tau_1^2)(1 + \omega^2 \tau_2^2)} \qquad \text{(IV.101)}$$

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{\omega (\tau_1 + \tau_2)}{(1 + \omega^2 \tau_1^2)(1 + \omega^2 \tau_2^2)} \qquad \text{(IV.102)}$$

avec $\tau_1 \tau_2 = \dfrac{I}{2\ kT}$

qui nous semblent incorrects car les expressions de "KRAMERS - KRONIG" ne permettent pas de passer de (IV.101) à (IV.102).

POWLES (121) a proposé un calcul dérivé également de celui de DEBYE et a trouvé :

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty} = \frac{\omega \left\{ 1 + (1 - \alpha)\ \tau_2 \right\}}{(1 - \omega^2\ \tau_1\ \tau_2) + \omega^2 \left(\tau_1 + (1 - \alpha)\ \tau_2 \right)^2} \qquad \text{(IV 103)}$$

$$\text{avec } \tau_1\ \tau_2 = \frac{I}{2KT} \quad \text{et } 0 < \alpha < 1 \qquad \text{(IV.104)}$$

où α est un facteur correctif qui tient compte de l'influence du terme d'inertie sur la variance $< \theta^2 >$. Ces deux traitements invoquent la notion de viscosité à propos d'un mécanisme qui se produit à l'échelle moléculaire, ce qui est critiquable.

Un raisonnement différent amène SCHRAMA (134) à considérer l'analogie formelle qui existe entre le temps de relaxation d'une substance polaire et la constante de temps d'un circuit électrique constitué par une résistance et un condensateur. Aux fréquences élevées, l'influence des selfs réparties des composants du circuit RC ne peut plus être négligée ; l'admittance du circuit s'écrit alors à une constante près :

$$y = \frac{1}{1 - \omega^2\ \tau_1\ \tau_2 + j\ \omega\ \tau_1} \qquad \text{(IV.105)}$$

$$\text{avec } \tau_1 = R_1\ C_1 \qquad \tau_2 = R_1 / L_1 \qquad \text{(IV.106)}$$

La transposition de ces expressions aux cas des corps polaires se traduit par un effet comparable à l' "effet inertiel". Toutefois, on peut reprocher à SCHRAMA le caractère analogique de son raisonnement.

IV.3.1.2. Vérification expérimentale.

Après avoir développé une théorie phénoménologique assez générale de l'absorption dipolaire, nous nous sommes attachés à l'examen du cas particulier relatif à un "effet inertiel" important. Nous procédons à la vérification expérimentale de cette théorie à partir de nos résultats.

IV.3.1.2.1. Vérification expérimentale de l'expression théorique de ϕ (t).

Nous avons déterminé ϕ (t) à partir des résultats expérimentaux. Cette résolution s'effectue en traitant numériquement les valeurs expérimentales de ε'' (ω) (47) (48), par l'intermédiaire des expressions (III.6) et (IV.52). Les données ainsi obtenues sont comparées à celles calculées à partir des expressions théoriques (IV.77). Pour calculer l'expression théorique de ϕ (t) il faut connaître τ_1 et τ_2.

τ_1 est le temps de relaxation du domaine DEBYE. C'est l'inverse de la pulsation ω_1, du champ électromagnétique pour laquelle ε'' est maximal. On peut par exemple le déterminer facilement sur le diagramme COLE et COLE.

Pour déterminer τ_2 , on utilise la relation (IV.48). Dans cette expression intervient le moment d'inertie I de la molécule pris par rapport à un axe principal perpendiculaire au moment dipolaire dont la valeur nous a été fournie par la littérature (78) (121) (67) (139) (Appendice II).

Nous avons effectué cette comparaison, dans le cas d'une solution de trichloroéthane dans l'hexane (x = 0,14) à 25° C (figure IV.7). On constate que l'accord est très satisfaisant.

IV.3.1.2.2. Comparaison des profils spectraux ε'' fonction de ε'.

Connaissant τ_1, τ_2 et $(\varepsilon_o - \varepsilon_\infty)$* on peut calculer les expressions

---

* ε_o se détermine aux radiofréquences (1 MHz). Pour ε_∞ on prend généralement le carré de l'indice de réfraction dans le domaine du visible. La valeur correspondante de la dispersion totale ($\varepsilon o - \varepsilon_\infty$) est en bon accord avec celle que l'on peut obtenir par un traitement numérique à partir de l'expression (IV.52).

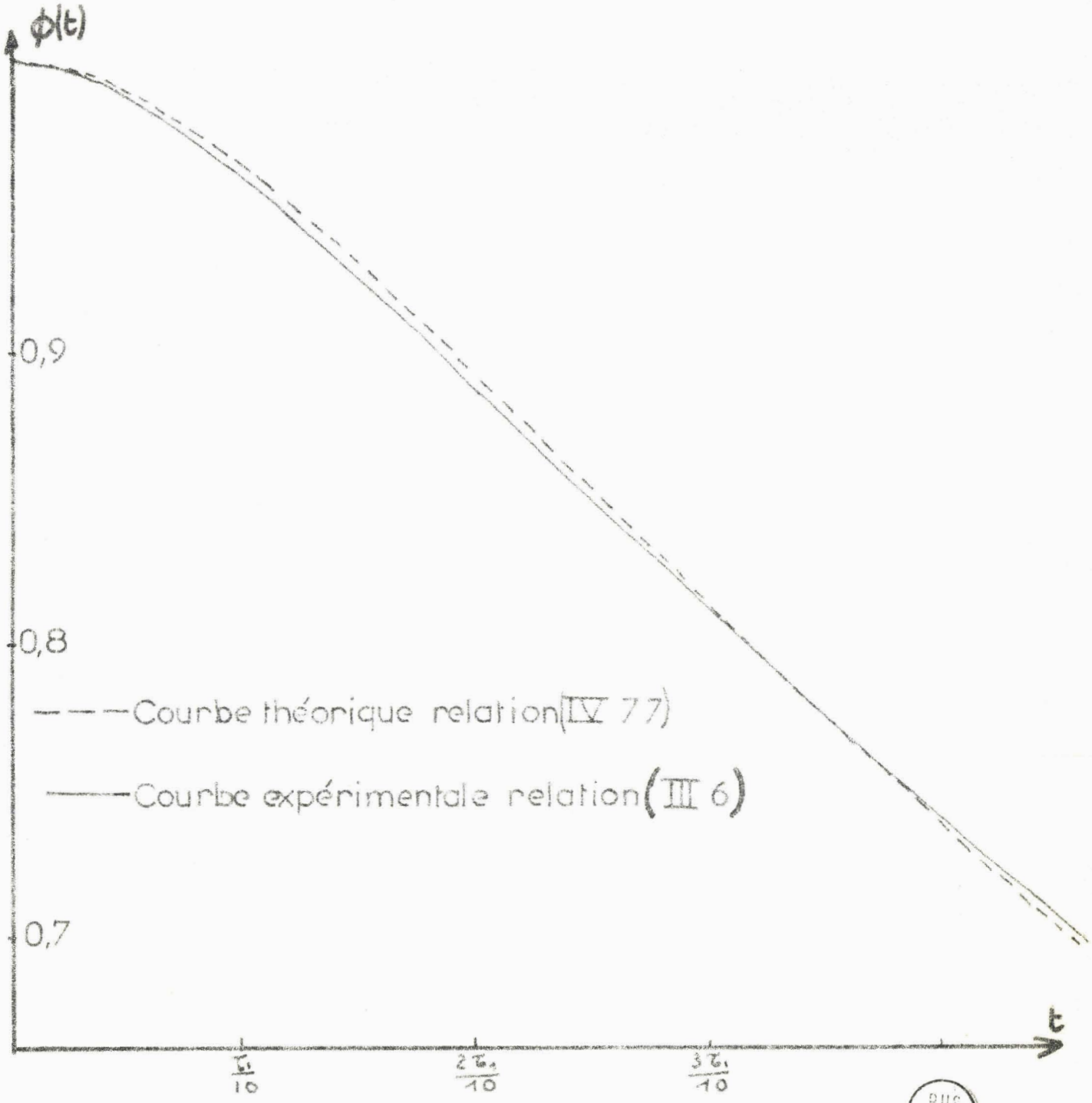


Figure IV 7 Représentation de Ø(t)

Solution Trichloroéthane-hexane x=0,14 T=25°C

BUS LILLE

théoriques de ε' et ε" par application des relations (IV.92) et (IV.93).

Nous présentons les diagrammes de COLE et COLE d'une solution trichloroéthane - hexane, (x = 0,14) (figure IV.8) et d'une solution chlorure de tertiobutyle - hexane (x = 0,10) (figure IV.9). L'accord obtenu est satisfaisant. Remarquons, aux hautes fréquences, la forme particulière de ces diagrammes qui font apparaître une augmentation de ε' avec la fréquence. L'expression théorique de ε' prévoit bien cette particularité qui n'avait pas encore reçu de support expérimental.

D'après la relation (IV.92) cette propriété caractéristique est d'autant plus nette que le rapport :

$$C = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{\tau_2}{\tau_1} \qquad \text{(IV.76)}$$

est positif et de valeur relativement élevée. Pour la plupart des liquides polaires que nous avons étudiés, C est négatif ou inférieur à 0,02. Il est voisin de+0,1 pour les solutions considérées ici. Le choix des conditions expérimentales semble ici particulièrement favorable et l'effet bien mis en évidence.

IV.3.1.2.3. Comparaison des profils d'absorption.

Les figures IV.10 et IV.11 permettent de comparer les spectres d'absorption théoriques et expérimentaux. Les données concernent le trichloroéthane et le chlorure de tertiobutyle purs et en solution dans l'hexane. On constate une diminution de α qui se produit effectivement dans la gamme des fréquences prévue par la théorie *.

* Remarquons ici que, même dans le cas d'une absorption excédentaire, la longueur d'onde $\lambda_2$définie théoriquement (relation IV.48) est peu différente de λ'_2 grandeur expérimentale définie au chapitre III, (voir tableau ci-dessous).

Liquide	Chloroforme	Bromoforme	Bromure de tertiobutyle	Bromobenzène	Chlorobenzène
λ_2 microns	95	83	150	144	126
λ'_2 microns	130	140	160	130	90

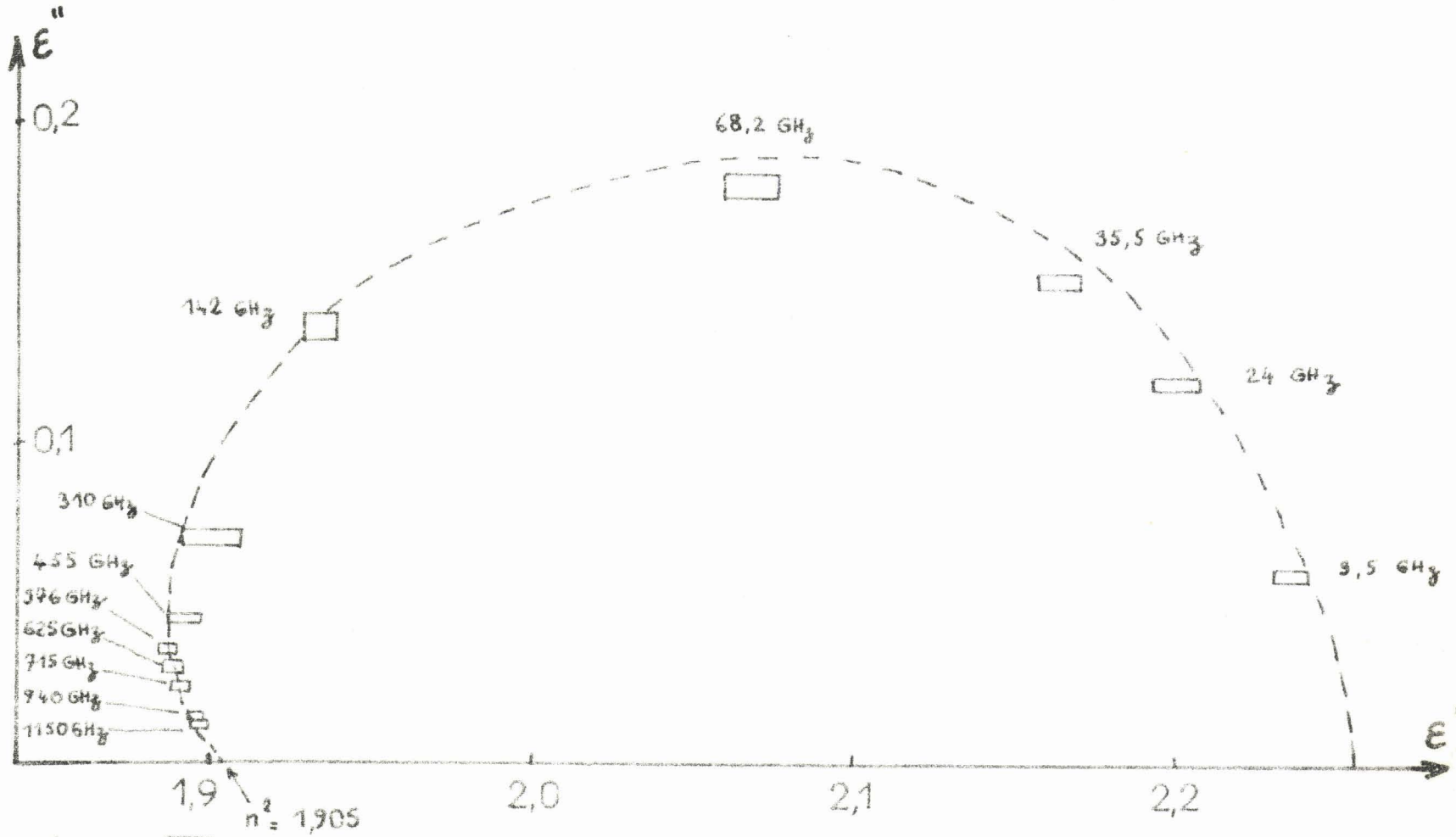


Figure IV 8

Diagramme de Cole Cole

Solution Trichloroéthane-Hexane x=0,14 T=25°C

□ Points experimentaux

--- Relations (IV 92 et 93)

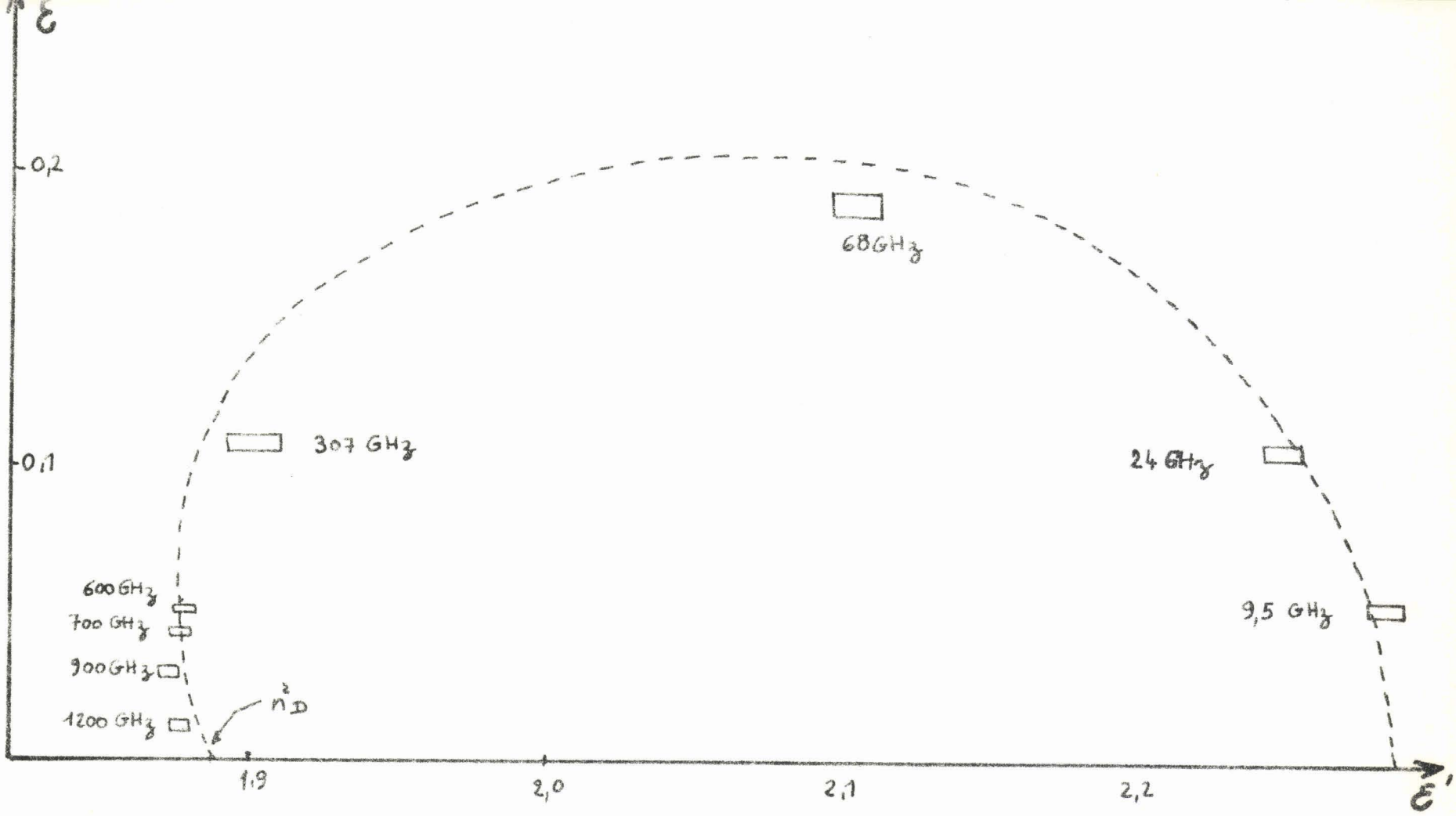


Figure IV 9 Diagramme de Cole-Cole

Solution Chlorure de tertiobutyle Hexane x = 0,10 T = 25°C

□ Points expérimentaux.

--- Relations (IV 92) et (IV 93).

BUS LILLE

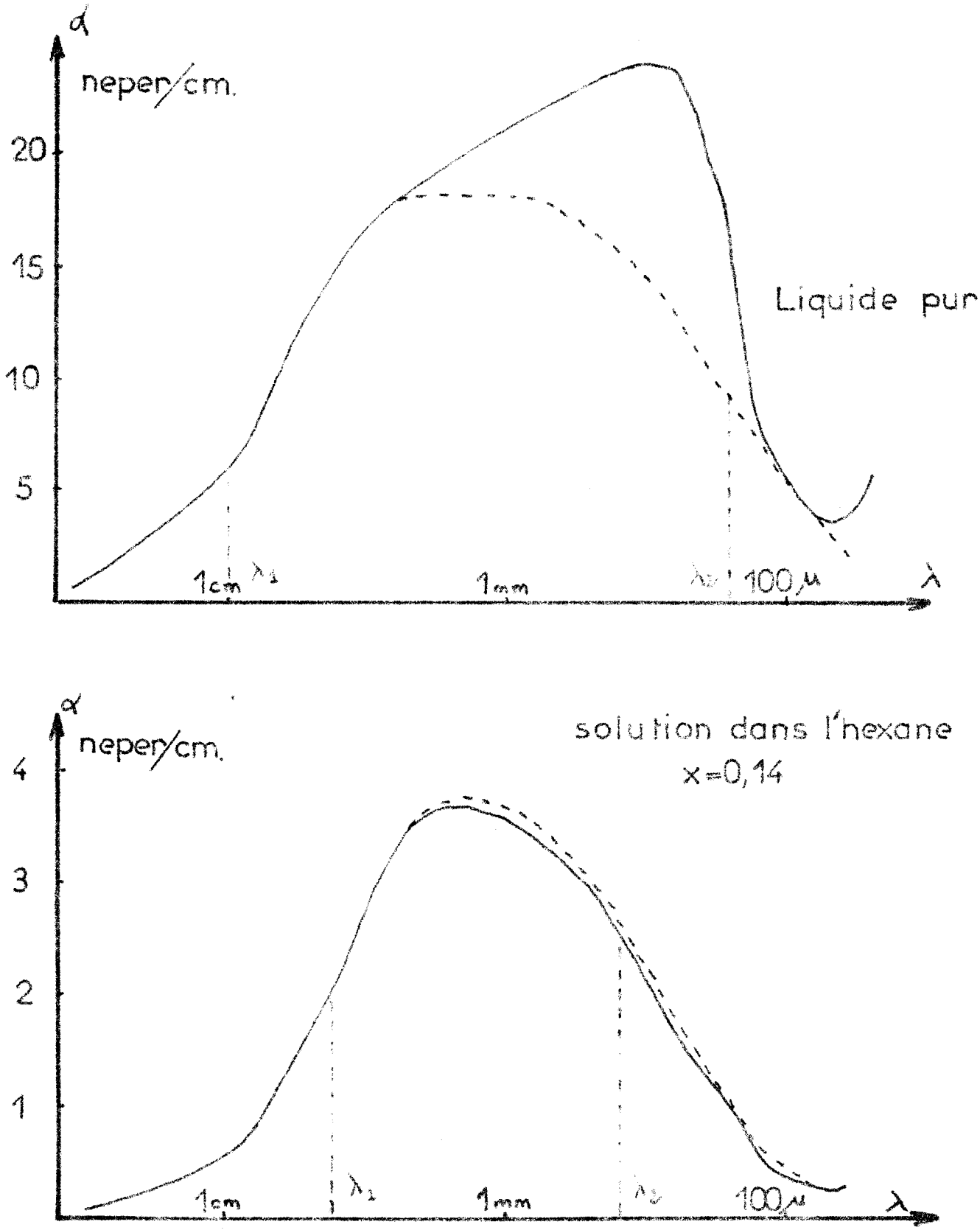
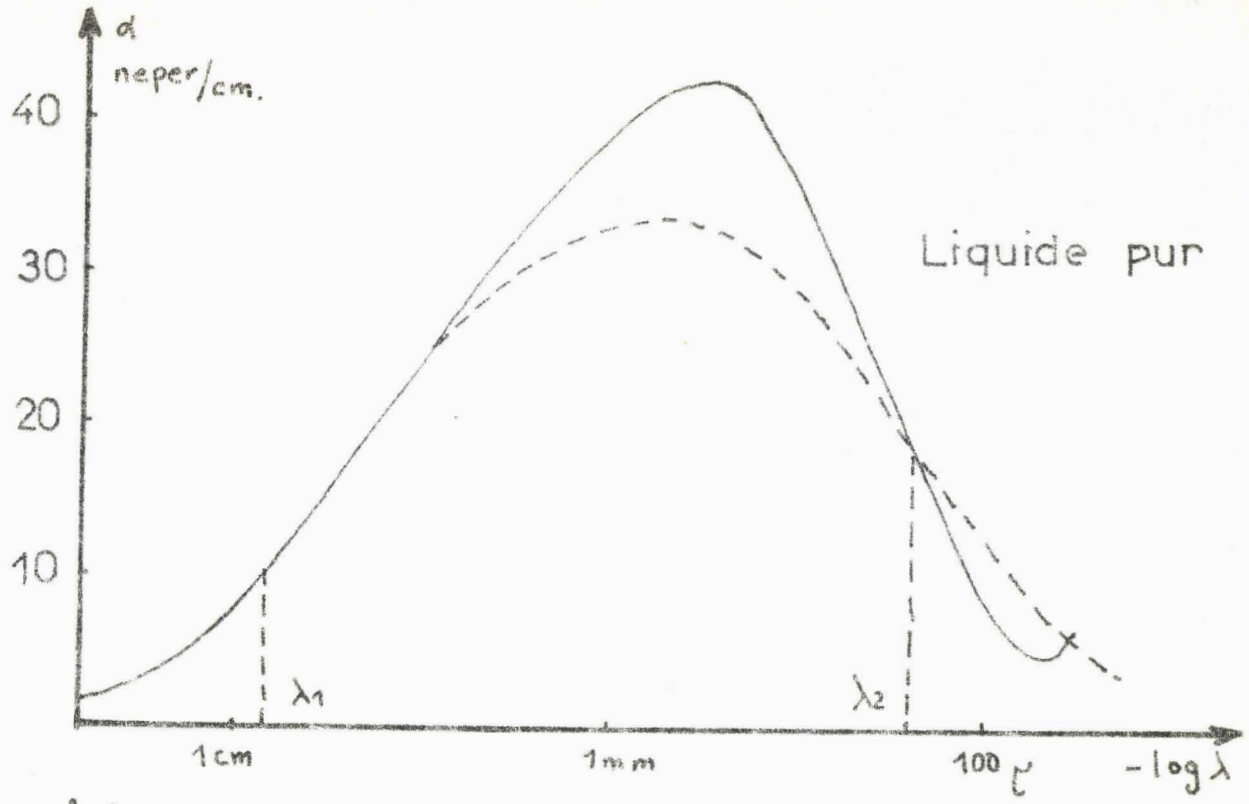


Figure IV 10 Profil d'absorption du trichloroethane (T= 25°C)

——— Spectre experimental – – – Relations (IV 92, 93)



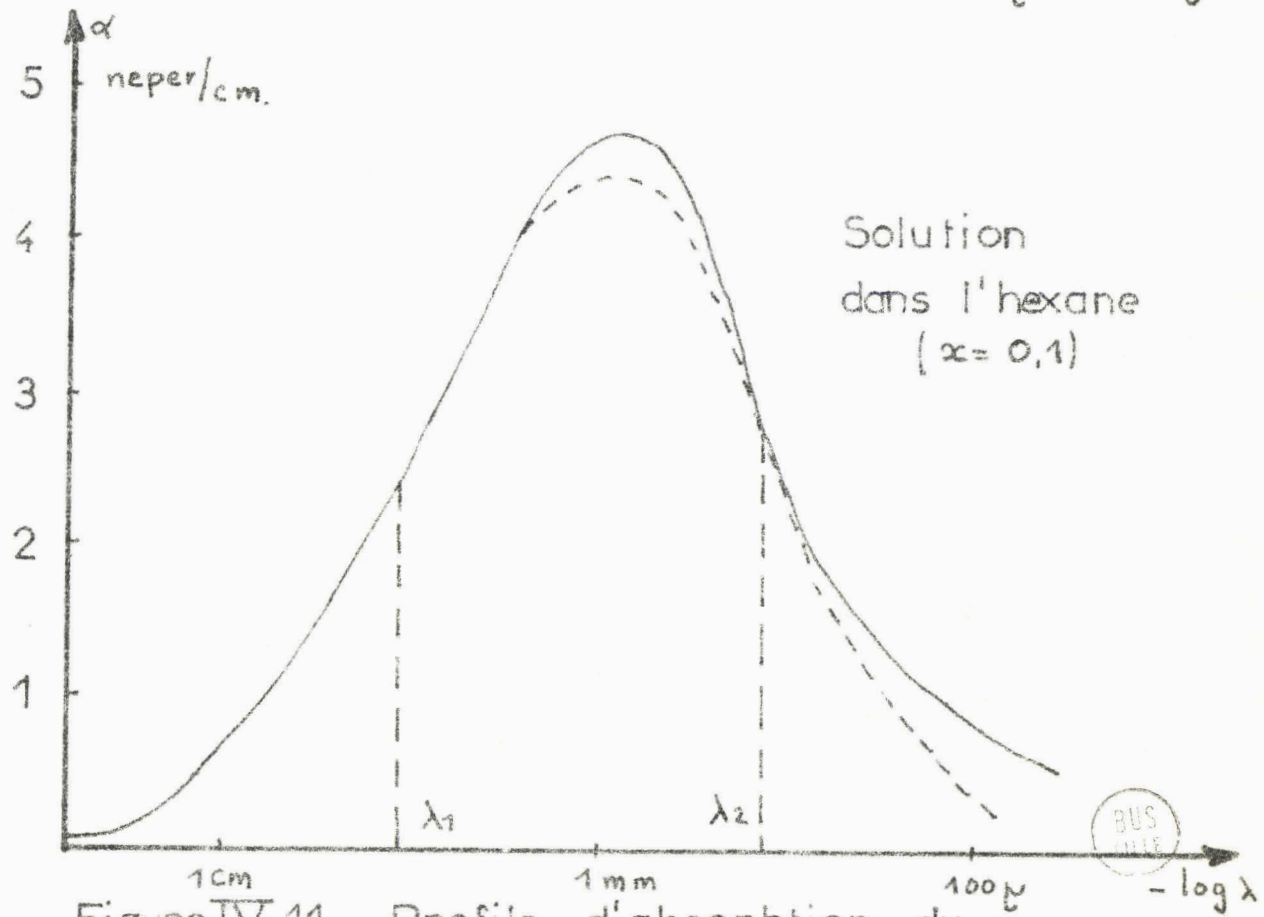


Figure IV 11 Profils d'absorbtion du Chlorure de tertiobutyle. (25° C)

_ Spectre expérimental _ _ _ Relations (IV 92), (IV 93)

La vérification quantitative des prévisions théoriques, est excellente pour les liquides caractérisés par une valeur importante de C, tels que les solutions dans l'hexane (C . ≠ 0,1).

IV.3.1.2.4. Influence de la nature du solvant sur l'"effet inertiel".

La relation (IV.48) indique que si l'on opère sur une même molécule polaire ($\dot{I}$ = cte) et à température constante, le produit $\lambda_1 \lambda_2$ doit demeurer constant.

Or, on sait que la mise en solution de la substance polaire dans divers solvants non polaires permet de modifier λ_1. La relation (IV.48) permet de prévoir le sens de variation de λ_2. On constate sur les figures (IV.10) et (IV.11) que ces prévisions correspondent à la réalité.

IV.3.1.2.5. Influence de la température sur l' "effet inertiel".

La relation (IV.48) prévoit, en outre, un accroissement de λ_2 pour une augmentation de la température du liquide.

En effet, on admet généralement (44) que :

$$\lambda_1 = K'' \exp E/kT \qquad \text{(IV.107)}$$

où E est l'énergie d'activation du mécanisme de relaxation et K" une constante. λ_1 diminue avec T et le terme λ_2 doit augmenter.

Après avoir déterminé les valeurs de λ_1 du trichloroéthane pur à trois températures, (relations (IV.48) et (IV.107)) on peut calculer λ_2 (tableau IV.1).

t° C	5°	20°	60°
λ_2 microns	140	155	195

Tableau IV.1. Valeurs théoriques de λ_2 pour le trichloroéthane.

Expérimentalement (figure IV.12) on vérifie que dans la gamme des températures considérées, λ_2 varie assez peu ; néanmoins, l'évolution des caractéristiques spectrales se produit dans le sens prévu par la théorie.

IV.3.1.2.6. Caractéristiques du mouvement de rotation moléculaire au sein du liquide.

A partir de l'image des chocs de VAN VLECK, on peut calculer le changement de la position angulaire par la méthode des collisions faibles et le changement de la vitesse en le considérant comme étant l'effet de chocs forts. Dans ces conditions, on peut interpréter τ_2 (temps de corrélation de la vitesse) comme étant égal à l'intervalle de temps moyen τ'_2 séparant deux chocs, et la relation (IV.73) que l'on peut encore écrire :

$$\tau_1 = \frac{\tau'_2}{1 - \langle \cos \alpha \rangle} = \frac{\tau_2}{1 - \langle \cos \alpha \rangle} \qquad \text{(IV.108)}$$

permet alors la détermination du cosinus moyen de l'angle de diffusion au cours d'une collision (à partir de τ_1 et de τ_2). Le tableau IV.2 donne quelques valeurs de l'angle de diffusion moyen $\langle \alpha \rangle$ ainsi obtenu. On constate que $\langle \alpha \rangle$ est généralement supérieur à quelques degrés.

Corps	$\tau_2 / \tau_1 \times 10^3$	$\langle \alpha \rangle$
Bromoforme	2,32	4°
Chloroforme	7,8	7°
Chlorobenzène	5,9	6°
Trichloroéthane	15,3	10°
Bromure de T.B.	12,5	9°
Chlorure de T.B.	17,7	11°
Chloroforme (en solution dans l'hexane)	35,5	15°
Trichloroéthane (en solut. dans l'hexane)	82,5	23°

Tableau IV.2 - Valeurs numériques de l'angle de diffusion moyen $\langle \alpha \rangle$

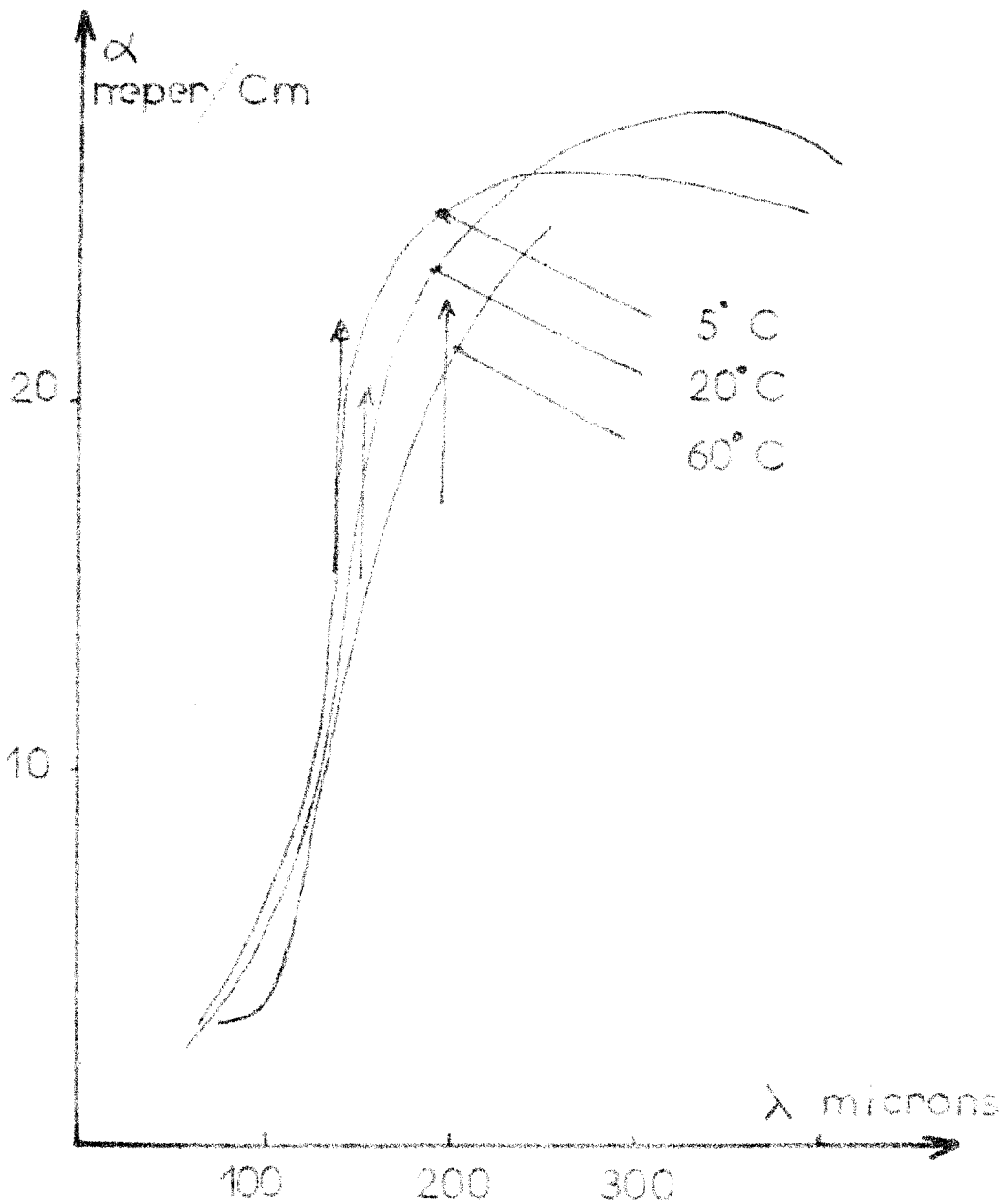


Figure IV 12

Spectres d'absorption du trichloroéthane I.R. lointain. Températures 5°C, 20°C, et 60°C. Les flèches indiquent λ_2 théoriques (IV 48)

IV.3.2. Hypothèse de l' "absorption excédentaire submillimétrique" importante

IV.3.2.1. Théorie.

Dans le cas d'une "absorption excédentaire submillimétrique" le paramètre C est négatif, et sa valeur absolue relativement élevée. En conséquence, la relation (IV.62) montre que la valeur moyenne du produit $\omega\tau$ (ω) est supérieure à 1. Nous envisagerons ici le cas limite où :

$$\omega\tau_o \gg 1 \qquad \text{(IV.109)}$$

Dans ces conditions, l'expression générale (IV.65) peut s'écrire :

$$\text{Log } \phi(t) = -\frac{t}{\tau_1} + C + \frac{\exp(-t/\tau_o)}{\tau_1 \tau_2}\int_o^\infty \frac{\rho(\omega)}{\omega^2}\cos \omega t \, d\omega + \frac{2\exp(-t/\tau_o)}{\tau_1 \tau_2 \tau_o}\int_o^\infty \frac{\rho(\omega)}{\omega^3}\sin \omega t \, d\omega \qquad \text{(IV.110)}$$

On peut passer à l'expression de la permittivité, et on trouve que ε'' est constitué par la somme de deux termes :

$$\varepsilon'' \# \varepsilon''_I + \varepsilon''_{II} \qquad \text{(IV.66)}$$

avec

$$\varepsilon''_I = \frac{(\varepsilon_o - \varepsilon_\infty)\,\omega\tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2}\exp C \qquad \text{(IV.111)}$$

$$\varepsilon''_I = -(\varepsilon o - \varepsilon_\infty) \cdot R' \cdot \exp |C| \qquad \text{(IV.112)}$$

où

$$R' = \frac{\omega\tau_o}{2\tau_1 \tau_2}\int_o^\infty \frac{\rho(u)}{u^2}\left\{\frac{1}{1 + (u+\omega)^2\tau_o^2} + \frac{1}{1 + (u-\omega)^2\tau_o^2}\right\} du + \frac{\omega\tau_o}{\tau_1 \tau_2}\int_o^\infty \frac{\rho(u)}{u^3}\left\{\frac{u+\omega}{1 + (u+\omega)^2\tau_o^2} + \frac{u-\omega}{1 + (u-\omega)^2\tau_o^2}\right\} du \qquad \text{(IV.113)}$$

Le premier terme de (IV.66) rend compte du domaine DEBYE observé en basse fréquence dont l'amplitude est :

$$(\varepsilon o - \varepsilon_\infty) \exp C$$

c'est-à-dire inférieure à $(\varepsilon o - \varepsilon_\infty)$.

Le deuxième terme de (IV.66) correspond à l'absorption excédentaire. Le maximum de ε''_{II} est déterminé par la fonction $\rho(\omega)$. Dans le cas où la distribution $\rho(\omega)$ n'est pas trop importante le maximum se produit pour des pulsations proches de celles donnant $\rho(\omega)$ maximal.

Par ailleurs, l'amplitude $(\varepsilon_{\infty 1} - \varepsilon_\infty)$ correspond à cette "absorption excédentaire" (c'est-à-dire la dispersion à laquelle elle donne lieu) est proportionnelle au module de C. En effet, on a :

$$(\varepsilon_{\infty 1} - \varepsilon_\infty) = (\varepsilon o - \varepsilon_\infty) - (\varepsilon o - \varepsilon_\infty) \exp C$$

$$\neq |C| (\varepsilon o - \varepsilon_\infty) \qquad \text{(IV.114)}$$

C peut se calculer à partir de l'expression simplifiée :

$$C = - \frac{\tau o}{\tau_1} \qquad \text{(IV.115)}$$

En effet, on a :

$$\tau_o \quad \tau_2 = \int_o^\infty \frac{\rho(\omega)}{\omega^2} \, d\omega \qquad \text{(IV.116)}$$

Posons :

$$\frac{1}{\omega_o^{\,2}} = \int_o^\infty \frac{\rho(\omega)}{\omega^2} \, d\omega \qquad \text{(IV.117)}$$

On obtient à partir des expressions (IV.115) (IV.116) (IV.117) et (IV.48) la relation suivante, que nous commenterons ultérieurement :

$$C = - \frac{1}{\tau_1 \tau_2 \overline{\omega_o^2}} = - \frac{2 k T}{I \overline{\omega_o^2}} \qquad \text{(IV.118)}$$

Cette expression est assez voisine de celle établie par HILL (78), par un procédé très différent*.

IV.3.2.2. Vérification expérimentale.

Nous avons vu que le paramètre C est une grandeur accessible expérimentalement, que l'on peut facilement mesurer à partir des spectres expérimentaux. Afin de vérifier la validité de la théorie que nous venons de donner, nous nous proposons de comparer la valeur de C, que l'on peut calculer à partir de (IV.118), aux grandeurs expérimentales.

La valeur absolue de C s'obtient en évaluant la contribution du domaine d'absorption excédentaire ($\varepsilon_{\infty 1} - \varepsilon_\infty$) par rapport à la dispersion totale ($\varepsilon_o - \varepsilon_\infty$).

Pour calculer C théoriquement, il faut connaître le produit $\lambda_1 \lambda_2$, (qui ne dépend que de I et de T) (relation IV.48) et la pulsation ω_o. Pour évaluer celle-ci, nous admettrons que ω_o est sensiblement égal à ω'_3, pulsation correspondant au maximum de ε'' dû à l'absorption excédentaire. Cette hypothèse très grossière n'est évidemment vérifiée en toute rigueur que dans la mesure où $\rho(\omega)$ est une fonction de distribution infiniment étroite. L'expression (IV.118) s'écrit alors :

$$C = \frac{- \lambda'^2_3}{\lambda_1 \lambda_2} \qquad \text{(IV.119)}$$

---

* Une remarque de POLEY (119) est à l'origine de ce traitement : cet auteur suggère, que l'importance, dans certains cas, de la dispersion ($\varepsilon_\infty - n^2_D$) peut indiquer l'existence d'un second domaine d'absorption dipolaire, situé en gamme submillimétrique. HILL (78) a reconsidéré le traitement de DEBYE en introduisant dans l'équation différentielle du mouvement de la molécule un terme oscillatoire amorti de pulsation ω_o susceptible d'exprimer une libration de la molécule autour de sa position d'équilibre instantanée.

Ce raisonnement diffère de celui que nous proposons puisque son auteur utilise le concept de viscosité.

Nous examinons ici le cas du bromoforme pour lequel l'absorption excédentaire est la plus marquée (figure III.2). En effet, | C| est élevé et l'hypothèse simplificatrice :

$$\omega\tau_o \gg 1 \qquad \text{(IV.120)}$$

semble applicable.

Si l'on s'intéresse aux spectres d'absorption du corps pur, on a :

$$\lambda_1 \lambda_2 = 3{,}1 \text{ mm}^2 \qquad \text{(IV.120)}$$

$$\lambda'_3 = 0{,}6 \text{ mm} \qquad \text{(IV.121)}$$

et la relation (IV.119) donne C = 0,116, valeur peu différente de 0,140 obtenu expérimentalement.

Si l'on opère sur des solutions, le produit $\lambda_1 \lambda_2$ demeure constant et C doit varier comme λ'^2_3 . C'est bien ce que l'on trouve pour les solutions de bromoforme dans divers solvants non polaires. On remarque (figure IV.13) que le diagramme représentant $|C|$ expérimental en fonction de λ'^2_3 est sensiblement une droite.

En résumé, l'expression (IV.119) donnant la valeur théorique de C semble dans certains cas, vérifiée expérimentalement. Néanmoins, pour effectuer une comparaison plus complète, il serait indispensable de connaître l'expression exacte de la distribution $\rho(\omega)$.

IV.3.3. Etude du cas intermédiaire (théorie simplifiée).

IV.3.3.1. Théorie.

Dans les cas intermédiaires, les approximations $\omega_o \tau_o \gg 1$ et $\omega_o \tau_o \ll 1$

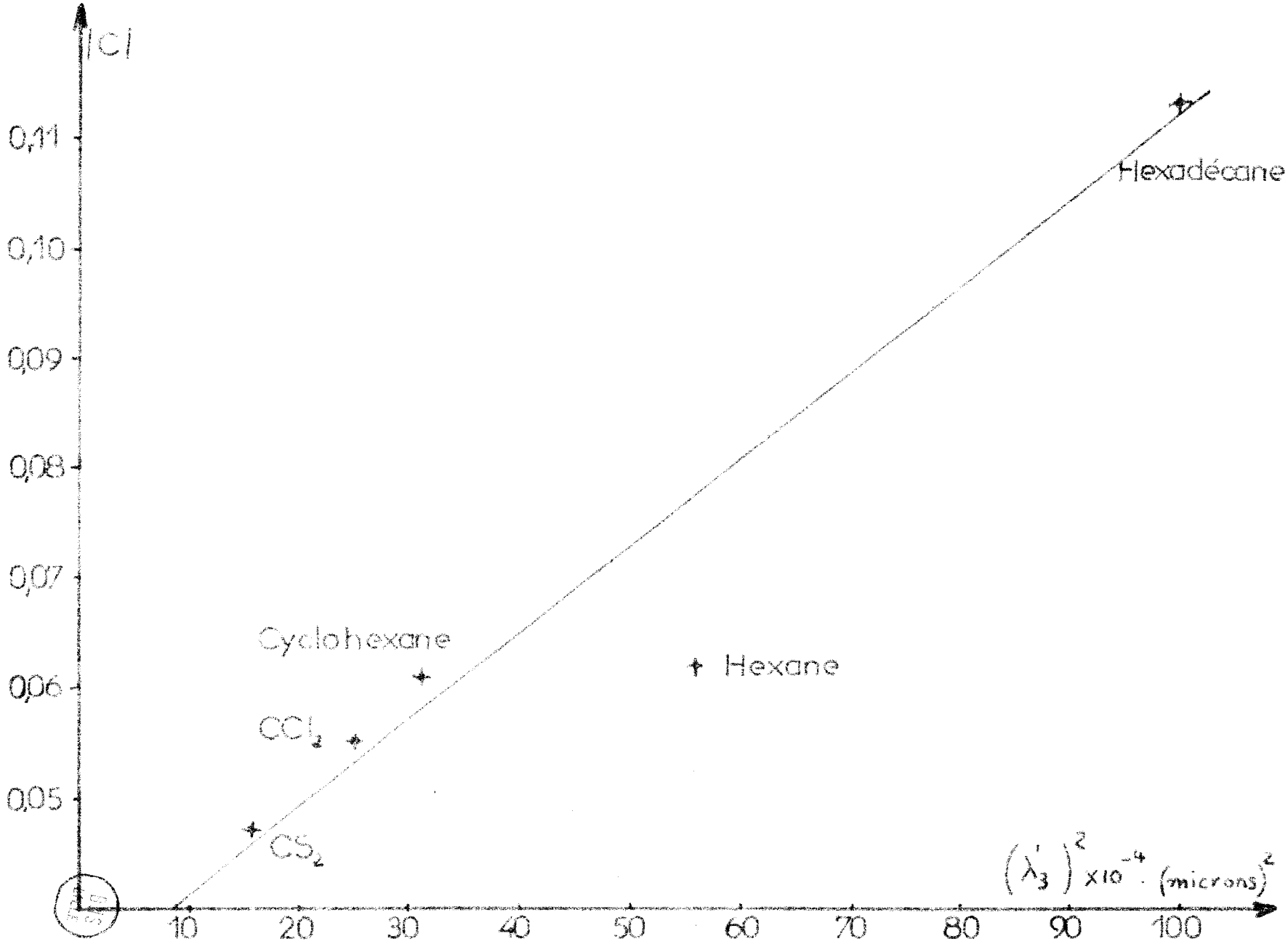


Figure IV 13 Vérification experimentale de l'expression (IV 119)
Cas du bromoforme dans divers solvants . (x = 0,2)

effectuées aux paragraphes (IV.31) et (IV.32) ne sont certainement plus valables, et il faut utiliser les formules générales.

Nous envisageons ici le cas où la fonction de distribution $\rho(\omega)$ est infiniment étroite et égale à $\delta(\omega - \omega_o)$. Ce cas ne correspond évidemment pas en toute rigueur à la réalité expérimentale dans un liquide. Néanmoins, les formules que nous allons obtenir vont permettre une interprétation semi-quantitative de certaines caractéristiques présentées par les résultats expérimentaux et, en particulier, on peut ainsi mettre en évidence la relation existant entre l' "effet inertiel" et l' "absorption excédentaire".

En posant :

$$\rho(\omega) = \delta(\omega - \omega o) \qquad \text{(IV.122)}$$

d'après les expressions générales (IV.58) (IV.61) (IV.62) et (IV.65) on a :

$$\Psi(t) = \quad (\cos \omega o t \,.\, \exp(-t/\tau_o) \qquad \text{(IV.123)}$$

$$\tau_2 = \frac{\tau_o}{1 + \omega_o^2 \tau_o^2} \qquad \text{(IV.124)}$$

$$C = \frac{\tau 2}{\tau_1}(1 - \omega_o^2 \tau_o^2) \qquad \text{(IV.125)}$$

et :

$$\text{Log } \phi(t) = \left(- \frac{t}{\tau_1} + C \right) + \exp\left(- \frac{t}{\tau_o}\right)\left(2\frac{\tau_2}{\tau_1} \omega_o \tau_o \sin \omega_o t - C \cos \omega_o t\right) \qquad \text{(IV.126)}$$

Cette expression de $\phi(t)$ montre encore la superposition de deux processus d'absorption.

. Un domaine DEBYE d'amplitude :

$$(\varepsilon o - \varepsilon_\infty) \exp C$$

caractérisé par le temps de relaxation τ_1.

. Un mécanisme de type résonant centré sur ω_o pour lequel λ_o est la longueur d'onde correspondant à la valeur maximale de ε'' (excédentaire) (dans le cas où C est petit et le développement de log ϕ (t) en série possible).

Afin de permettre l'étude des variations de C et de ω_o , on peut écrire l'expression (IV.125) sous une forme différente.

Posons :

$$x = \frac{\omega_o}{\omega_2} \qquad \text{(IV.127)}$$

On obtient immédiatement :

$$x = \frac{\omega_o \ \tau_o}{1 \ +\omega_o^2 \ \tau_o^2} \qquad \text{(IV.128)}$$

Remarquons que $|x|$ est toujours plus petit que 0,5 (IV.129)

En outre :

$$C = \frac{\tau_2}{\tau_1} - \frac{2\,k\,T}{I\omega_o^2} \left(\frac{1 + \varepsilon \sqrt{1 - 4x^2}}{2} \right)^2 \qquad \text{(IV.130)}$$

avec $\varepsilon = \pm 1$.

Cette expression admet deux solutions. Pour $\varepsilon = +1$, C est négatif et inversement . Pour x = 0,05, C est égal à zéro.

Nous nous intéressons ici à la solution où l'on prend le signe positif car, de cette façon, on obtient des valeurs négatives de C comme c'est très souvent le cas en pratique.

Dans ces conditions, en développant en série le radical de (IV.130) ($x < 0,5$) on obtient :

$$C \# 3 \frac{\tau_2}{\tau_1} - \frac{2 k T}{I \omega_o^2} \qquad \text{(IV.131)}$$

IV.3.3.2. Vérification expérimentale.

IV.3.3.2.1. Valeurs théoriques et expérimentales de $\phi(t)$

Nous savons comment déterminer τ_1 et C à partir des spectres. S'il en est ainsi, d'après la théorie exposée, on peut calculer τ_2 (IV.48) puis $\omega_o \tau_o$ (IV.125) puis τ_o (IV.124) et par conséquent ω_o. On obtient ainsi tous les éléments permettant le calcul de $\phi(t)$ (relation IV.126). On peut alors comparer les valeurs ainsi obtenues pour $\phi(t)$ aux valeurs expérimentales. Cette comparaison est effectuée pour le bromoforme (figure IV.14) . On voit que l'accord n'est qu'approximatif. Ceci s'explique car l'hypothèse (IV.122) est très approchée .

IV.3.3.2.2. Etude de la position relative de l'absorption excédentaire par rapport à la diminution d'absorption caractéristique de l'effet inertiel.

La relation (IV.131) conduit à une constatation importante. En effet, on peut assimiler, comme au paragraphe (IV.3.2.), ω_o à ω'_3 . On voit que le rapport :

$$x = \frac{\omega'_3}{\omega_2}$$

doit toujours être inférieur à 0,5. C'est ce que l'on observe expérimentalement. Le maximum de l'absorption excédentaire est toujours situé aux longueurs d'onde supérieures à λ_2 . On peut même dire que λ'_3 est toujours assez proche de λ_2 . En effet, pour les spectres étudiés, on a presque toujours :

$$|C| < 0,14 \qquad \text{(IV.132)}$$

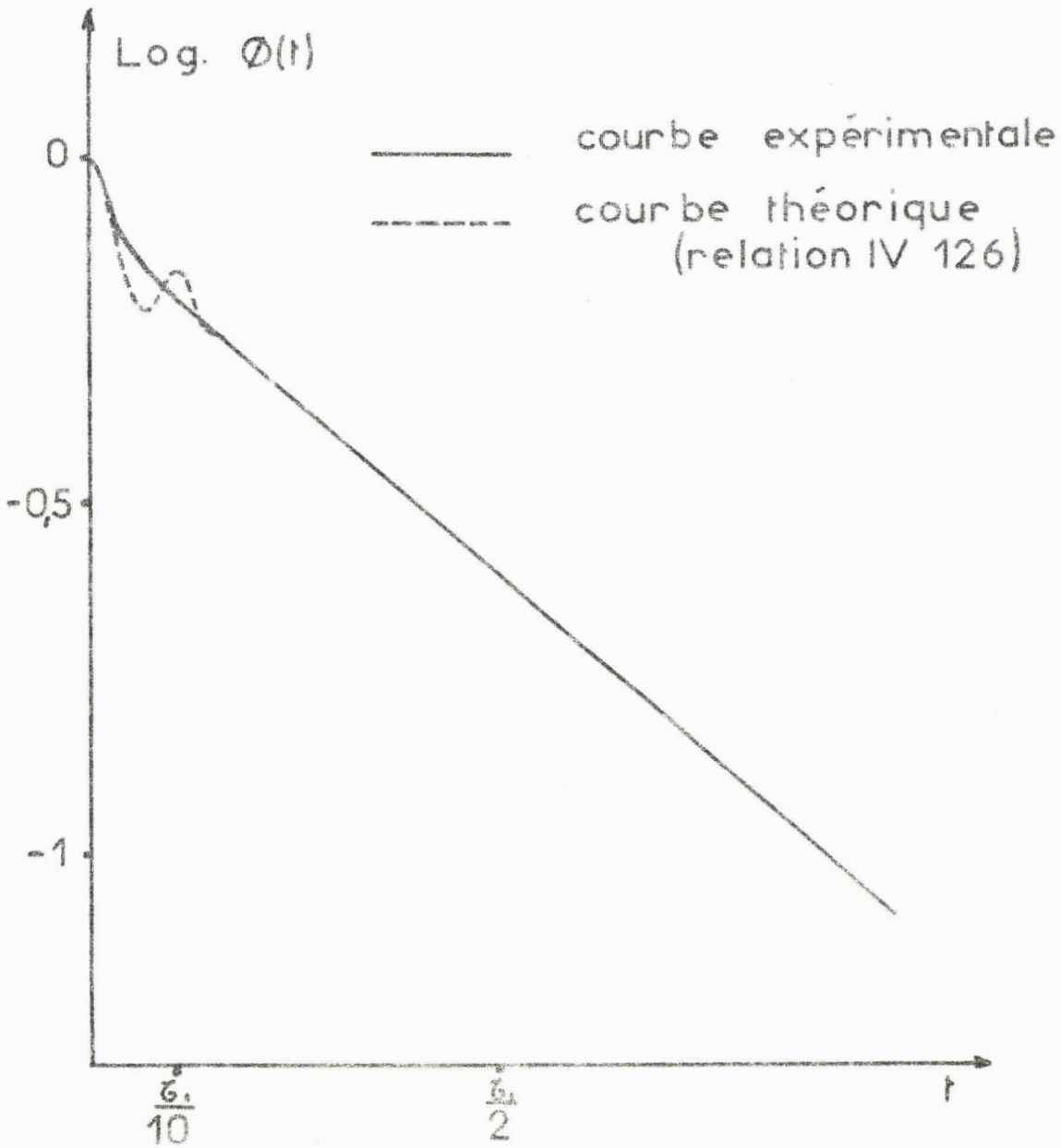


Fig. IV 14 Cas du Bromoforme

ceci entraîne :

$$\omega_o \tau_o < 7 \qquad \text{(IV.133)}$$

et

$$0,5 > x > 0,13 \qquad \text{(IV.134)}$$

La plupart de nos résultats expérimentaux sont conformes à cette prévision (tableau IV.3)

Liquides	λ_2/λ'_3
Chloroforme	0,12
Bromoforme	0,14
Bromure de tertiobutyle	$\neq$ 0,1
Bromobenzène	0,18
Chlorobenzène	0,14

Tableau IV.3

IV.3.3.2.3. Etude du paramètre C

Cette grandeur C se détermine expérimentalement et on peut comparer ses valeurs à celles données par la relation :

$$|C| \neq \frac{2kT}{I\omega_o^2} - 3\frac{\tau_2}{\tau_1} \qquad \text{(IV.135)}$$

(C est négatif).

Si l'on s'intéresse à un corps polaire dilué dans divers solvants, le rapport $\frac{2kT}{I}$ reste constant. Dans la mesure où ω_o ne dépend pas trop du solvant utilisé, $|C|$ doit diminuer quand τ_2/τ_1 augmente. C'est bien ce que l'on constate pour le chloroforme (figure IV.15).

Dans le cas de molécules différentes, le produit $\frac{2kT}{I}$ n'est plus constant, mais l'on constate un effet analogue (figure (IV.16).

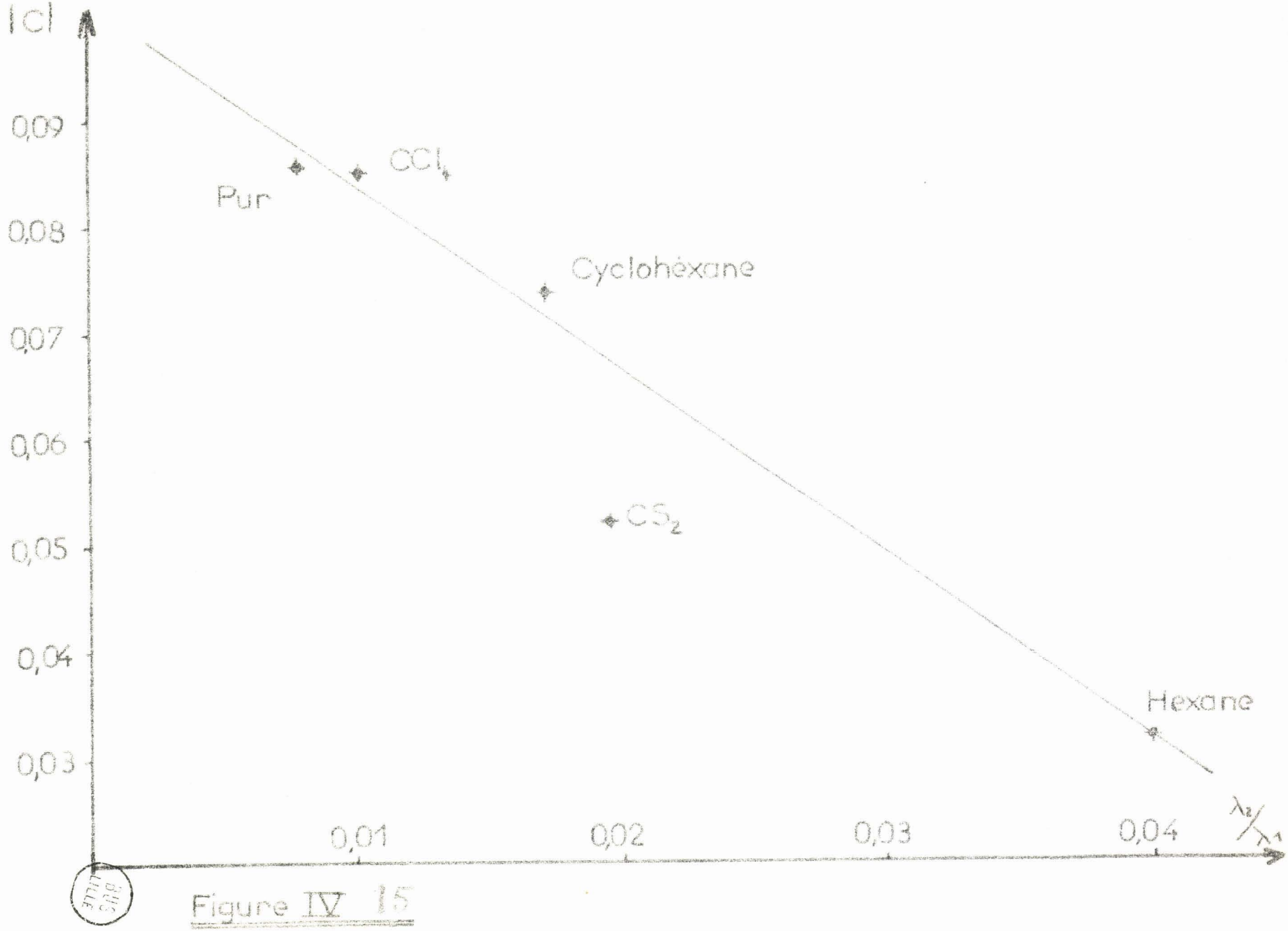


Figure IV 15

Vérification de l'expression (IV 135) - Cas du chloroforme (pur et en solution)

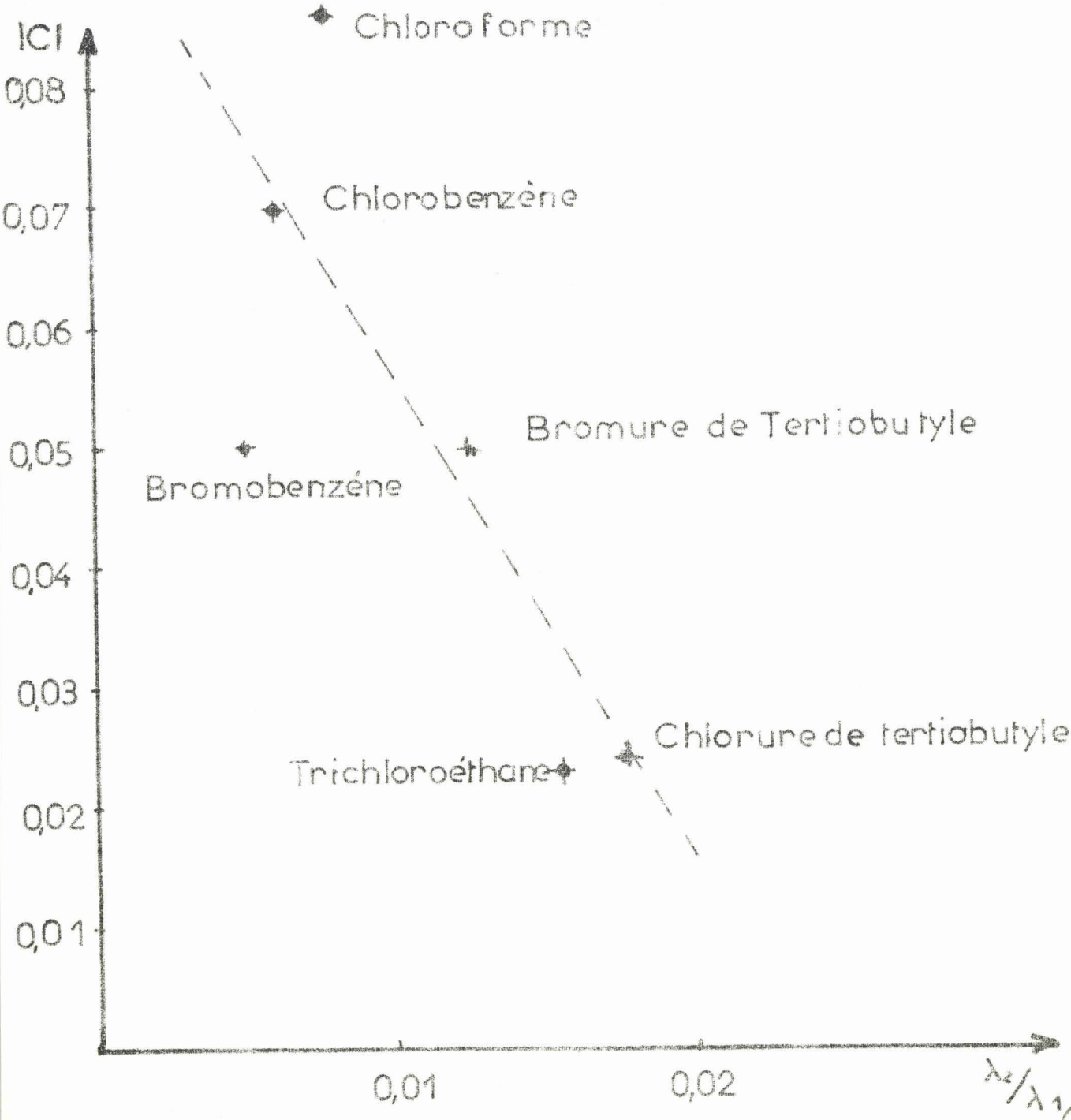


Figure IV 16

Vérification approchée de IV 135 pour des liquides purs

BUS LILLE

Il est intéressant de faire intervenir dans l'expression (IV.135), l'énergie d'activation correspondant à la réorientation moléculaire. On a (122) :

$$\lambda_1 = A \exp (H/kT) \qquad \text{(IV.136)}$$

On peut donc écrire :

$$|C| \neq \frac{2kT}{I \omega_o^2} - 3 \frac{\lambda_2}{A} \exp (-H/kT) \qquad \text{(IV.137)}$$

Dans cette expression ω_o varie relativement peu avec H : on admet généralement que ω_o est proportionnel à $\sqrt{H}$ (14) dans le cas d'un oscillateur harmonique. Dans ces conditions, on voit que H et $|C|$ doivent croître simultanément car l'effet de la variation de ω_o est souvent négligeable. C'est bien ce que l'on observe en pratique : les résultats correspondants sont présentés tableau IV.4.

Liquide T = 25° C	H Kcal/mole	$\|C\|$
Trichloroéthane	1,12 (44)	0,023
Chloroforme	1,80	0,086
Chlorobenzène	1,98 (145)	0,070

Tableau IV.4

IV.4 REMARQUE SUR L'ABSORPTION DE LIQUIDES NON POLAIRES.

Nous avons été amenés à déterminer les spectres de liquides non polaires*. Il s'avère que ces substances deviennent relativement opaques dès que l'on opère au-delà des fréquences hertziennes. Nous donnons, figures IV.17 et IV.18, les spectres du tétrachlorure de carbone et du sulfure de carbone.

Ces profils ressemblent dans une certaine mesure à ceux observés pour les liquides polaires. On retrouve ici une large bande d'absorption située en gamme submillimétrique : le retour à la transparence s'observe vers λ = 100 microns et l'absorption maximale vers 200 à 300 microns.

Une explication de ces caractéristiques, à partir de l'hypothèse d'un moment induit, a été proposée par CHANTRY (25). Cette interprétation semble confirmée par la remarque suivante **.

Les profils d'absorption de deux molécules voisines d'un point de vue structural (le tétrachlorure de carbone, et le chloroforme), représentés conjointement (figure IV.17), sont très voisins. S'ils ne se superposent pas, c'est parce qu'au tétrachlorure de carbone, il manque essentiellement la partie basse fréquence du spectre. Si les parties hautes fréquences présentent des caractéristiques voisines, on peut dire qu' aux temps courts, la fonction de corrélation du moment dipolaire du chloroforme est voisine de celle du moment induit relatif au tétrachlorure de carbone.

Cette coïncidence ne peut avoir lieu que pour les temps courts, c'est-à-dire pour $t < \tau_4$ (nous appelons τ_4 la durée de vie moyenne du moment induit). Ces considérations permettent une évaluation de la durée de vie τ_4 du tétrachlorure de carbone qui serait inférieure à 10^{-12} sec.

---

* Ces corps sont énumérés au chapitre III (tableau III.1). Nos spectres concernant le tétrachlorure de carbone, le benzène et le sulfure de carbone sont en accord avec ceux publiés récemment par l'équipe du Professeur A. HADNI (22), ainsi que par CHANTRY et COLL (25).

** Signalons également que des travaux, effectués en gamme hertzienne par WHIFFEN (147) et MEURY (111), conduisent à la même hypothèse.

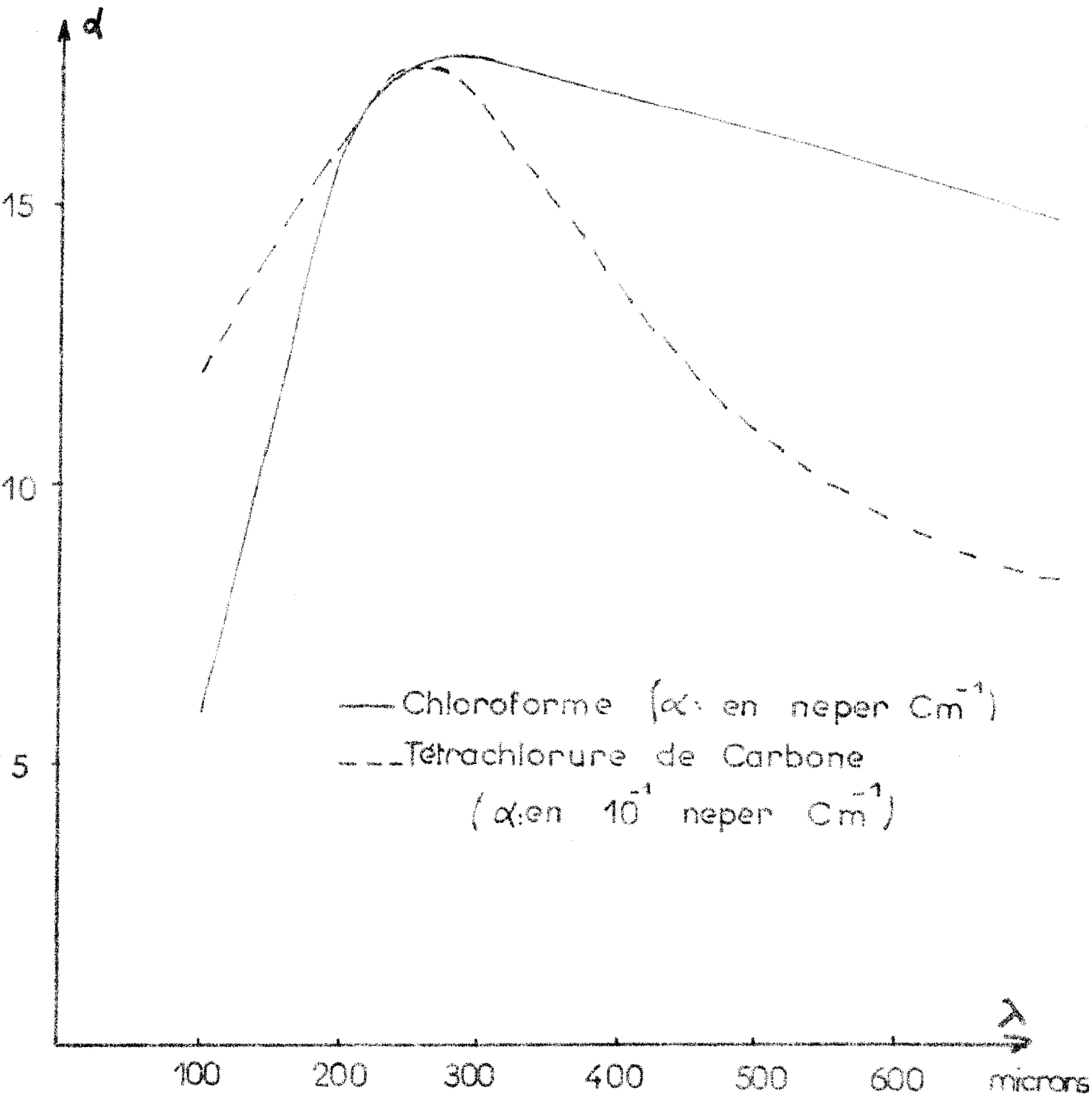
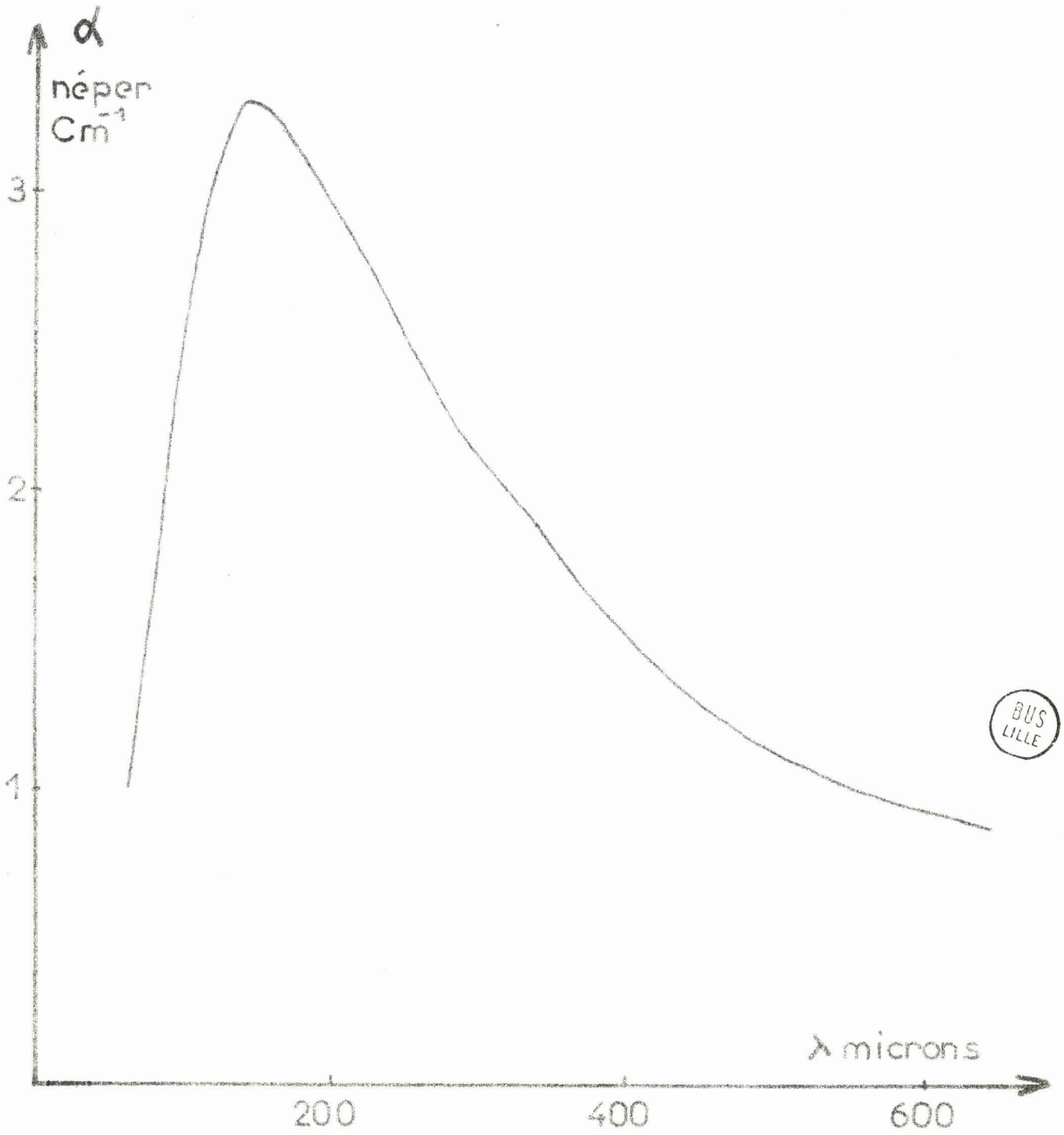


Figure IV 17 Comparaison des spectres infrarouge lointain du Chloroforme et du Tétrachlorure de Carbone.

BUS LILLE



BUS
LILLE

Figure IV 18

Spectre I.R. lointain du Sulfure de Carbone

C O N C L U S I O N

En résumé, la théorie statistique classique, élaborée dans ce chapitre, permet d'expliquer l'essentiel des caractéristiques présentées par nos résultats expérimentaux. Une interprétation plus complète, tenant compte des effets quantiques, et faisant intervenir les intéractions intermoléculaires sans introduire de paramètres phénoménologiques tels que τ_1 et τ_2, serait plus satisfaisante. Des traitements de ce type ont été récemment développés par ROBERT (127) et LE MEN (101). En raisonnant d'une façon extrêmement simplifiée, un tel calcul nécessite la connaissance de quatre paramètres. L'un deux est la constante de rotation B qui est une fonction du moment d'inertie $\dot{I}$ de la molécule. Les trois autres paramètres sont liés aux caractéristiques du potentiel intermoléculaire anisotrope H (t) au sein du liquide :

- sa valeur moyenne $\overline{H}$
- sa variance $\overline{\Delta H^2}$
- son temps de corrélation τ_c.

Si l'on compare ce traitement à celui que nous venons de développer, on peut considérer que toutes les grandeurs spectrales seront accessibles si l'on connaît initialement :

- le produit $\tau_1 \tau_2$ lié également à $\dot{I}$.
- le temps τ_o, temps de corrélation de la libration de la molécule, analogue au temps τ_c.
- le temps τ_1 qui est directement lié à H, énergie d'activation de la relaxation.

A ces trois données, que nous faisons intervenir dans nos calculs et raisonnements, il faudrait logiquement en ajouter une quatrième, par exemple, la largeur à mi-hauteur de la fonction de distribution $\rho(\omega)$, effectivement reliée à l'amplitude des fluctuations du potentiel intermoléculaire, c'est-à-dire à $\overline{\Delta H^2}$.

En conclusion, la théorie élémentaire que nous venons de donner, ne représente qu'une première approche du problème ; elle permet cependant de caractériser les profils spectraux des liquides polaires simples à partir de trois paramètres fondamentaux liés directement aux propriétés du potentiel anisotrope intermoléculaire au sein du liquide. Deux façons de procéder sont alors possibles :

- soit calculer, comme l'a fait LE MEN (101), dans quelques cas simples, les caractéristiques du potentiel intermoléculaire et en déduire les propriétés spectrales ;

- soit, inversement, déduire directement du spectre les caractéristiques du potentiel intermoléculaire.

CONCLUSION GENERALE

La détermination expérimentale des spectres de liquides polaires simples aux fréquences hertziennes, ultrahertziennes et en infrarouge lointain, nous a permis de mettre en évidence et d'étudier, deux phénomènes nouveaux que les théories classiques de la relaxation ne peuvent expliquer. Nous avons pu interpréter ces deux phénomènes qualitativement, et dans certains cas, quantitativement. En particulier, nous avons pu expliquer par un "effet inertiel" la transparence dans l'infrarouge lointain de la plupart des liquides polaires.

Il est certain qu'une interprétation plus précise, qui tiendrait compte des potentiels intermoléculaires sans introduire de paramètres phénoménologiques, serait plus satisfaisante. Un tel calcul, difficile dans le cas de molécules de type toupie symétrique, s'avère possible pour des corps plus simples, tels que les molécules diatomiques polaires dont nous comptons entreprendre l'étude prochainement.

A P P E N D I C E I.

Nous cherchons à montrer que C et K (t) sont du même ordre de grandeur,

$$C = \frac{I}{\tau_1 \tau_2} \int_0^\infty \frac{\rho(\omega)\, \tau^2(\omega)\, (1 - \omega^2 \tau^2)}{(1 + \omega^2 \tau^2)^2}\, d\omega \qquad \text{(IV.62)}$$

$$K(t) = \frac{I}{\tau_1 \tau_2} \int_0^\infty \rho(\omega)\, \frac{\tau^2 \exp(-\frac{t}{\tau})}{(1 + \omega^2 \tau^2)^2} (2\omega\tau \sin \omega t - (1 - \omega^2 \tau^2) \cos \omega t)\, d\omega \qquad \text{(IV.64)}$$

En posant $\omega\tau = \operatorname{tg} \frac{\phi}{2}$, on peut écrire K (t)

$$K(t) = -\frac{I}{\tau_1 \tau_2} \int_0^\infty \rho(\omega)\, \frac{\tau^2 \exp(-\frac{t}{\tau})}{(1 + \omega^2 \tau^2)} \cos \left\{ \omega t + \phi(\omega) \right\} d\omega$$

Si on calcule les dérivées premières à l'origine, on trouve :

$$K(o) = -C$$
$$K'(o) = o$$
$$K''(o) = \frac{1}{\tau_1 \tau_2}$$

En outre, le terme $\exp(-\frac{t}{\tau})$ dans l'intégrale est le garant d'une décroissance de K (t) vers o aux temps longs.

En toute rigueur, on peut majorer $|C|$ et $|K(t)|$ par la même borne B

$$B = \frac{I}{\tau_1 \tau_2} \int_0^\infty \rho(\omega)\, \frac{\tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}\, d\omega$$

En faisant l'approximation courante $\tau(\omega) = \tau_o$ (§ IV.3) et en considérant (IV.61), on peut écrire :

$$B \neq \frac{\tau_o}{\tau_1} \ll 1$$

A P P E N D I C E II.

Dans le cas de molécules de type toupie symétrique, la constante I s'obtient à partir du spectre des raies de rotation. En effet, la résolution de l'équation de SCHRODINGER permet de déterminer les énergies de rotation E_{jk} relatives aux nombres quantiques J et K déjà définis au paragraphe IV.2.1.1. On a alors (92) :

$$E_{jK} = h \left\{ BJ\,(J+1) + (A-B)\,K^2 \right\}$$

où figurent les constantes de rotation

$$A = h/8\Pi^2\ Ia \qquad \text{et } B = h/8\Pi^2\ Ib$$

où Ia et Ib sont les moments d'inertie principaux.

En l'absence de champ continu, et lorsqu'on néglige l'influence de la distorsion centrifuge, les règles de sélection :

$\Delta J = \pm 1$ $K = 0$	Si K = 0
$\Delta J = 0, \pm 1$ $\Delta K = 0$	Si K ≠ 0

montrent que le spectre de rotation est constitué par un ensemble de raies correspondant aux fréquences f = 2 B(J + 1).

Les moments d'inertie Ib sont ainsi obtenus avec une grande précision. Toutefois, la présence d'isotopes dans les produits courants est telle que les ellipsoïdes d'inertie peuvent différer d'une molécule à l'autre. Cet effet isotopique n'excède pas quelques pour cent et n'atténue en rien la validité de nos résultats.

BIBLIOGRAPHIE

B I B L I O G R A P H I E

(1) BACHET G., Thèse 3ème Cycle, MARSEILLE (1966)

(2) BARCHEVITZ, PARODI, J. Phys. Fr., 10, p. 143, (1939)

(3) BAROIS J.L., Thèse Doct-Ing. LILLE, (Octobre 1967)

(4) BELL E.E., J. Phys.fr., Coll. sur les méthodes nouvelles de spectroscopie instrumentale, C-2, 18, (1967)

(5) BESSON J., Onde Electrique fr., n° 454, (1965)

(6) BIRNBAUM G., J. Chem. Phys. U.S.A., 27, 360, (1957)

(7) BIRNBAUM G., Phys. Rev. U.S.A., 150, 101, (1966)

(8) BLED J., BESSON A., PAPOULAR H., WEGROVE j.C., Onde Electrique fr., 26, (1964)

(9) BLIOT F., LIEBAERT R., CONSTANT E., RACZY L., C.R. Acad. Sci. fr., (ser.C), 263, 969 (1966)

(10) BONAMY L. Thèse 3ème Cycle, RENNES, (1966)

(11) BORST L.B., BUSWELL A.M., RODEBUSCH W.H., J. Chem. Phys. U.S.A., 6, 61, (1938)

(12) BRENEMAN E.J., WILLIAMS D., Phys. Rev. U.S.A. 91, 465, (1953)

(13) BROT C. Thèse Doctorat d'Etat, PARIS (1956)

(14) BROT C., Colloque de LANNION (Mai 1967)

(15) BULANIN M.O., ORLOVA N.D. Optics and Spectrosc., 15, 208, (1963)

(16) BULANIN M.O. ORLAVA N.D., SHCHEPKIN D.N. Optics and Spectrosc., 731, (1964)

(17) BUSWELL A.M., MAYCOCK R.L., RODEBUSH W.H., J. Chem. Phys. U.S.A., 8 362, (1940)

(18) BUTTERWORTH I., MARSHALL W., Proc. Meetg on Use of slow neutrons, Stockholm, (1957)

(19) CANNON C.G., Spectrochimica Acta, 10, 425, (1957)

(20) CHAMBERLAIN J.E., GIBBS J.E., GEBBIE M.A., Nature G.B. 4883, 874, (1963)

(21) CHAMBERLAIN J.E., CHANTRY G.W., GEBBIE M.A., STONE N.W.B., TAYLOR T.B., WYLLIE G., Nature G.B., 210, 790, (1966)

(22) CHANAL D., DECAMPS E., HADNI A., WENDLING H., J. Chim. Phys. fr. (sous presse)

(23) CHANTRY G.W., GEBBIE M.A., Nature G.B., 208, 378, (1965)

(24) CHANTRY G.W., EUCHEM Far infrared Conference, CULHAM, (Sept.1966)

(25) CHANTRY G.W., GEBBIE M.A., LASSIER B., WILLIE G., Nature G.B., 214, 163, (1967)

(26) COLE R.H., J. Chem. Phys. U.S.A., 42, 637, (1965)

(27) COLE K.S., COLE R.H., J. Chem. Phys. U.S.A., 9, 341, (1941)

(28) CONNES P., Thèse Doctorat d'Etat, PARIS, (1959)

(29) CONNES J., Thèse Doctorat d'Etat, PARIS, (1959)

(30) CONSTANT E., GALATRY L., LEROY Y., ROBERT D., J. Chim. Phys. fr. (à paraître)

(31) CONSTANT E., Thèse Doctorat d'Etat, LILLE (1962)

(32) CONSTANT E., LEROY Y., RACZY L., C.R. Acad. Sci. fr., 261, 4687, (1965)

(33) CONSTANT E., LEROY Y., BAROIS J.L., DESPLANQUES P., C.R. Acad. Sci.fr., (ser.B), 264, 228, (1967)

(34) E. CONSTANT, LEROY Y., DESPLANQUES P., J. Chim. Phys. fr. (à paraître)

(35) CONSTANT E., LEROY Y., DESPLANQUES P., C. R. Acad. Sci. fr., (à paraître)

(36) CONSTANT E., GABILLARD R., THERIOT J.M., ALLAMANDO E., C. R. Acad. Sci. fr., (ser. B), 262, 664, (1966)

(37) C.S.F. NOTICE 6601 - D2 (1966)

(38) CULSHAW W., Proc. Phys. Soc., B-63, 939, (1950)

(39) CURCIO J.A., PETTY C.C., J. Opt. Soc. Am. U.S.A., 41, 302, (1951)

(40) DAMBLIN J.J., Thèse 3ème Cycle, LILLE (1965)

(41) DATTA P., BARROW G.M., J. Chem. Phys. U.S.A. 43, 2137, (1965)

(42) DAUGUET A., La détection des radiations infrarouge, DUNOD, (1964)

(43) DAVIDSON D.W., COLE R.H., J. Chem. Phys. U.S.A., 19, 1484, (1951)

(44) DAVIS M., Chemical Society Symposium, ABERYSTWYTH (1965)

(45) DEBYE P., POLAR MOLECULES, Chemical Catalog. N.Y., (1929)

(46) DECAMP E., HADNI A., MUNIER J.M., Spectrochimica Acta, 20, 373, (1964)

(47) DESPLANQUES P., CONSTANT E., Coll. LANNION (Mai 1967)

(48) DESPLANQUES P., Rapport D. E. A., LILLE (1967)

(49) FATUZZO E., MASON P.R., Proc. Phys. Soc. G.B., 90, 729, (1967)

(50) FATUZZO E., MASON P.R., Proc. Phys. Soc. G.B., 90, 741, (1967)

(51) FAUQUEMBERGUE R., CONSTANT E., RACZY L., C.R. Acad. Sci. fr., 264, 1325, (1967)

(52) FAUQUEMBERGUE R., RACZY L., CONSTANT E., C. R. Acad. Sci. fr. 264, 1213, (1967)

(53) FOX J.J., MARTIN A.E., Proc. Roy. Soc. G.B., 174A, 234, (1940)

(54) FROLICH H., Theory of Dielectrics, OXFORD, (1949)

(55) GEBBIE M.A., STONE N.W.B., FINDLAY F.D., ROBB J.A., Nature G.B., 4928, 169, (1964)

(56) GEBBIE M.A., EUCHEM, Far Infrared Conference, CULHAM, (1966)

(57) GEBBIE M.A., STONE N.W.B., FINDLAY F.D., PYATT E.C., Nature G.B., 205, 377, (1965)

(58) GENZEL L., Jap. J. Appl. Phys., 4, 353, (1965)

(59) GERSCHEL, BROT C., Rev. Phys. appl., 1, 113, (1966)

(60) GLARUM S.H., J. Chem. Phys. U.S.A., 33, 1371, (1960)

(61) GLARUM S.H., J. Chem. Phys. U.S.A., 33, 639, (1960)

(62) GOLAY L.J.E., Rev. Sci. Instr. 18, 137, (1947)

(63) GORDON R.G., J. Chem. Phys. U.S.A. , 45, 1635, (1966)

(64) GORDON R.G., J. Chem. Phys. U.S.A., 45, 3165, (1966)

(65) GORDON R.G., J. Chem. Phys. U.S.A., 43, 1307, (1965)

(66) GORDON R.G., J. Chem. Phys. U.S.A., 42, 3658, (1965)

(67) GORDY W., SMITH W.V., Microwave Spectroscopy, John Wiley NEW-YORK, (1953)

(68) GREINACHER E., LUTTCKE N., MECKE R., Z. fur Elektrotech., 59, 23, (1955)

(69) HADNI A., Ann. Phys. fr., 9, 9, (1964)

(70) HADNI A., EUCHEM Far Infrared Conference, CULHAM, (Sept. 1966)

(71) HADNI A., Thèse de Doctorat d'Etat - Paris (1956)

(72) HALLAM H., E., RAY T.C., Trans. Faraday Soc., 54, 1983, (1963)

(73) HENNELLY E.J., HESTON W.M., SMYTH C.P., J. Amer Chem. Soc., 70, 4102, (1948)

(74) HERZBERG G., I.R. and RAMAN Spectra of Polyatomic Molecules, VAN NOSTRAND, N.Y., (1945)

(75) HERZFELD K.F., J. Amer. Chem. Soc., 86, 3268, (1964)

(76) HESTON W.M., HENNELLY E.J., SMYTH C.P., J. Amer. Chem. Soc. 70, 4093, (1948)

(77) HIGASI K., BERGMANN, SMYTH C.P., J. Phys. Chem., 64, 880, (1960)

(78) HILL N.E., Proc. Phys. Soc., 82, 723, (1963)

(79) HUBER D.L., VAN VLECK J., Rev. Mod. Phys., 38, 187, (1966)

(80) HURTREZ R., D.E.S. LILLE (1967)

(81) HURTREZ R., Mesures effectuées au Laboratoire de Radioélectricité et Electronique de la Faculté des Sciences de LILLE de 1953 à 1966 2ème sujet de D.E.S. (1967)

(82) JONES W.J., SHEPPARD N., Trans. Faraday Soc., 56, 22, (1960)

(83) JOSIEN M.L., GRANGE P., LASCOMBE J., C.R. Acad. Sci. fr., 246, 3339, (1958)

(84) JOSIEN M.L., SOURICEAU G., CASTINEL C., Bull. Soc. Chim. fr. 1539, (1955)

(85) JOSIEN M.L., SOURICEAU G., Bull. Soc. Chim. fr., 178, (1955)

(86) JOSIEN M.L., SAUMAGNE P., Bull. Soc. Chim. fr., 837, (1956)

(87) KAUZMANN W., Rev. Mod. Phys., 14, 12, (1942)

(88) KINSEY E.L., ELLIS J.W., Phys. Rev., 51, 1074, (1937)

(89) KIRKWOOD J.G., FUOSS R.M., J. Chem. Phys. U.S.A., 9, 329, (1941)

(90) KIRKWOOD J.G., J. Chem. Phys. U.S.A., 14-3, 180, (1946)

(91) KNEUBUHL F.K., EUCHEM Far Infrared Conference, CULHAM, (Sept. 1966)

(92) KRONIG R. de, RABI I.I., Phys. Rev., 29, 262, (1927)

(93) KUBO R., Lectures in theorical Physics, INTERSCIENCE Pub., LONDON, (1959)

(94) KUBO R., Fluctuation, Relaxation and Resonance in magnetic systems, OLIVER and BOYD, LONDON, (1961)

(95) KUBO R., Nuovo Cimento, 1036, (1957)

(96) LAQUER H.L., SMYTH C.P., J. amer. Chem. Soc. 70, 4097, (1948)

(97) LASCOMBE J., HUONG P.V., MORISSON H., DEVORE J., JOSIEN M.L., J. Chim. phys. fr. 1414,(1964)

(98) LEBRUN A., Thèse Doctorat d'Etat, LILLE (1953)

(99) LEBRUN A., Cours D.E.A. Electronique, LILLE

(100) LEEGE N., PULLIN A.D.E., Proc. Chem. Soc., 342, (1961)

(101) LE MEN, Thèse Doctorat d'Etat, BESANCON, Septembre (1967)

(102) LEROY Y., CONSTANT E., Coll. Lannion (Mai 1967)

(103) LEROY Y. Thèse 3ème Cycle LILLE (1964)

(104) LEROY Y. CONSTANT E., C. R. Acad. Sci. fr., (Ser.B.), 262, 1391, (1966)

(105) LEROY Y., CONSTANT E., C.R. Acad. Sci. fr. (Ser. B), 264, 533, (1967)

(106) LEROY Y., CONSTANT E., EUCHEM Far Infrared Conference, CULHAM, (Sept.1966)

(107) LEROY Y., BAROIS J.L., CONSTANT E., C. R. Acad. Sci. fr (Ser.B.), 262, 1660, (1966)

(108) LIEBAERT R., Thèse Doctorat d'Etat, LILLE (1962)

(109) MACDONALD J.R., J. Chem. Phys. U.S.A., 36, 345, (1962)

(110) MEREDITH R., WARNER F.L., I.E.E. Trans. Microwave Theory and Tech., (Sept. 1963)

(111) MEURY J.L., LE BOT J., C. R. Acad. Sci. fr. (Ser.B), 263, 73, (1966)

(112) MORIAMEZ M., Thèse Doctorat d'Etat, LILLE, (1959)

(113) MORIAMEZ-BOULET C., Thèse Doctorat d'Etat, LILLE (1960)

(114) PALIK E.D., J. Opt. Soc. Amer., 30-12, 1329, (1960)

(115) PAPOULAR R., J. Phys. (Phys. appl.), 23, 165A, (1962)

(116) PHAM VAN HUONS, LASCOMBE J., C. R. Acad. Sci. fr. 260, 6572, (1965)

(117) PLYLER E.K., BENEDICT W.S., J. Res. Nat. Bur. Stand., 47-3, 202, (1951)

(118) PLYLER E.K., Disc. Farad. Soc., 9, 100, (1950)

(119) POLEY J.P., J. appl. Sci. Res. B, 4, 337, (1955)

(120) POURCIN J., BACHET G., COULON J., C. R. Acad. Sci. fr., 264-13, 975,(1967)

(121) POWLES J.G., Trans. Faraday Soc., 310, XLIV, 802, (1948)

(122) POWLES J.G., MOLECULAR RELAXATION PROCESSES, Chemical Society Symposium, ABERYSTWYTH, (Juillet 1965)

(123) RAHMAN A., SINGWI K.S., SJÖLANDER A., Theory of slow neutron scattering in liquide (à paraître)

(124) RACZY L., Thèse Doctorat d'Etat, LILLE (1966)

(125) REDLICH O., STRICKS W., Monatshelfe für Chem. 67, 328, (1936)

(126) RISBOURG A., LIEBAERT R., C. R. Acad. Sci. fr. (Ser. C.) 264, 237, (1967)

(127) ROBERT D., Thèse Doctorat d'Etat, BESANCON, (Oct. 1967)

(128) ROCARD Y., J. Phys. fr., 4, 247, (1933)

(129) RODRIGUEZ-LARA J., Thèse 3ème Cycle, LILLE, (1966)

(130) ROUAULT G., Les ondes centimétriques, MASSON, (1958)

(131) SAUMAGNE P., JOSIEN M.L., Bull. Soc. Chim. 813, (1953)

(132) SCHOFFIELD P., Fluctuations, Relaxation and resonance in magnetic systems, OLIVER and BOYD, LONDON, (1961)

(133) SCHOFFIELD P., Proc. Symp. on slow neutron scattening I.A.E.A., TS/P/20

(134) SCHRAMA, THESE, LEIDEN, (1959)

(135) SHIMIZU H., J. Chem. Phys. U.S.A., 43, 2453, (1965)

(136) SHIRLEY J.H., J. Chem. Phys. U.S.A., 38, 2411, (1963)

(137) STEELE W., J. Chem. Phys. U.S.A., 38, 2411, (1963)

(138) SULLIVAN S., J. Opt. Soc. amer., 53, 962, (1963)

(139) TOWNES C.H., SCHALOW A.L., MICROWAVE SPECTROSCOPY, McGRAW-HILL, (1955)

(140) VAN VLECK J., WEISSKOPF V.F., Rev. Mod. Phys., 17, 227, (1945)

(141) VINCENT-GEISSE J., LECOMTE J., Appl. Optics, 1, 575, (1962)

(142) VINCENT-GEISSE J., LECOMTE J., J. Phys. fr., 20, 11, 58, (1959)

(143) VINEYARD G.H., Phys. Rev., 110-5, 999, (1958)

(144) WAGNER K.W., Ann. Physik, 4-40, 817, (1913)

(145) WAVRECHIN P. de . Thèse 3ème Cycle, LILLE, (1963)

(146) WEST W. EDWARDS R., J. Chem. Phys. U.S.A., 5, 14, (1937)

(147) WHIFFEN D.H., Trans. Faraday Soc., 46, 124, (1950)

(148) WOOD, RANK, Phys., Rev., 48, 63, (1935)

(149) WYSS H.R., VERDER, R.D., GUNTHARD H.H. Spectrochimica Acta, 20, 573, (1964)

(150) YAGER W.A. Physics, 7, 434, (1936)

TABLE DES MATIERES

C H A P I T R E I.

TECHNIQUES ET APPAREILLAGES

INTRODUCTION. pp. 4

I.1. TECHNIQUES CLASSIQUES AUX RADIOFREQUENCES ET EN GAMME HERTZIENNE (de 1 MHz à 35 GHz) 5

I.1.1. Capacimètre basse fréquence (1 MHz) 5

I.1.2. Mesureurs de T.O.S. (de 500 MHz à 9,5 GHz) 6

I.1.3. Réflectomètres (24 et 35 GHz) 7

I.2. TECHNIQUES INTERFEROMETRIQUES EN GUIDES SURDIMENTIONNES EN GAMMES MILLIMETRIQUE, SUBMILLIMETRIQUE ET EN INFRAROUGE LOINTAIN. (de 70 à 1200 GHz) 8

I.2.1. Choix d'un mode de propagation 8

I.2.2. Principe de fonctionnement 9

I.2.3. Description technologique I0

I.2.3.1. Les sources I0

I.2.3.2. Les séparatrices II

I.2.3.3. Les détecteurs I3

I.2.4. Méthodes de calcul pour la détermination de n^* et ε^*. I4

I.2.4.1. L'onde incidente est monochromatique (70, 100, 140 et 300 GHz) I4

I.2.4.2. L'onde incidente est polychromatique (de 900 à 150 microns) I6

I.2.4.2.1. Détermination du massif d'émission I6

I.2.4.2.2. Mesure de ε^{*} I7

-α et n sensiblement constants I7

-α et n variables I9

I.3. APPAREILS COMMERCIAUX EN INFRAROUGE LOINTAIN ET EN INFRAROUGE. 20

I.3.1. Spectromètre CAMECA - (620 - 45 microns) 20

I.3.2. Spectromètre Perkin Elmer 21 (40 microns - 15 microns) 2I

I.3.3. Réfractomètre O.P.L. 2I

CONCLUSION 22

CHAPITRE II.

RAPPEL DES THEORIES DE L'ABSORPTION DIPOLAIRE HERTZIENNE ET ULTRA HERTZIENNE

INTRODUCTION. 23

II.1. THEORIES DE LA RELAXATION 24

II.1.1. Théorie fondée sur le concept de viscosité 24

II.1.2. Théories basées sur la notion de chocs intermoléculaires 26

II.I.2.1. Démonstration directe (chocs forts) 27

II.1.2.2. Cas particuliers d'un processus lorentzien modifié 28

II.1.2.3. Cas des chocs arbitraires 29

II.1.3. Théorie comportant essentiellement un modèle avec puits de potentiel. 30

II.1.4. Distribution des temps de relaxation. 31

II.2. FONCTIONS DE CORRELATION ET DE RELAXATION. 33

II.2.1. Définitions 33

II.2.2. Sur l'utilisation en spectroscopie de la notion de fonction de corrélation 34

II.2.3. Cas de l'absorption dipolaire des liquides. 35

C H A P I T R E III

RESULTATS EXPERIMENTAUX - PREMIERS ESSAIS D'INTERPRETATION

INTRODUCTION 38

III.1. MOLECULES UTILISEES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES 38

III.2. ANALYSE QUALITATIVE SOMMAIRE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX 40

III.2.1. Première confrontation entre théorie et expérience. "Effet inertiel". "Absorption excédentaire". 40

III.2.1.1. Transparence aux fréquences infinies ("effet inertiel") 42

Remarques 43

III.2.1.2. Existence d'un domaine d'"absorption supplémentaire" en onde submillimétrique. 44

III.2.2. Corrélation entre les diverses grandeurs spectrales. 47

III.2.2.1. "Effet inertiel" prépondérant 47

III.2.2.2. "Absorption excédentaire" prédominante 47

CONCLUSION 49

C H A P I T R E IV

INTERPRETATION D'ENSEMBLE DE NOS RESULTATS EXPERIMENTAUX

INTRODUCTION 50

IV.1. COMPORTEMENT ASYMPTOTIQUE DES SUBSTANCES POLAIRES AUX TEMPS TRES COURTS (infrarouge et domaine du visible). 5I

IV.1.1. Expression de la fonction d'autocorrélation du moment dipolaire Φ (t). 5I

IV.1.2. Expression de ε^{*} et α aux temps courts. Remarque relative à l'émission induite. 54

IV.2. THEORIE GENERALE ET VERIFICATION EXPERIMENTALE QUALITATIVE 58

IV.2.1. Calcul quantique. 58

IV.2.1.1. Rappel concernant l'absorption dipolaire de molécules toupies symétriques en phase gazeuse. 58

IV.2.1.2. Cas de la phase liquide. 59

IV.2.1.3. Remarque sur le calcul quantique précédent et sur ses conséquences. 63

IV.2.2. Traitement statistique classique. 64

IV.2.2.1. Obtention d'une expression générale de la fonction de corrélation ϕ (t). Fonction de corrélation de la vitesse angulaire. Définition du paramètre C. 64

IV.2.2.2. Choix de l'expression de ψ (t). 71

IV.2.2.3. Comparaison qualitative de ces données aux résultats expérimentaux. 73

IV.2.2.3.1. Allure générale du profil spectral 73

IV.2.2.3.2. Expressions théorique et expérimentale de la fonction de corrélation. 75

IV.3. THEORIE APPROCHEE ET VERIFICATION EXPERIMENTALE. 77

IV.3.1. Hypothèse d'un "effet inertiel", justification de cet effet. 77

IV.3.1.1. Théorie. 77

IV.3.1.1.1. Calcul de ϕ (t). Mise en évidence d'un "effet inertiel". 77

IV.3.1.1.2. Etude du spectre théorique. 80

IV.3.1.1.3. Remarques 82

IV.3.1.1.3.1. Distribution des temps de relaxation 82

IV.3.1.1.3.2. Limites d'application de la théorie de l'effet inertiel" 83

IV.3.1.1.3.3. Rappels sur des essais antérieurs tenant compte d'un facteur d'inertie 84

IV.3.1.2. Vérification expérimentale 86

IV.3.1.2.1. Vérification expérimentale de l'expression théorique de $\phi(t)$ 86

IV.3.1.2.2. Comparaison des profils spectraux ε'' fonction de ε'. 86

IV.3.1.2.3. Comparaison des profils d'absorption 87

IV.3.1.2.4. Influence de la nature du solvant sur l'effet inertiel 88

IV.3.1.2.5. Influence de la température sur "l'effet inertiel" 89

IV.3.1.2.6. Caractéristiques du mouvement de rotation moléculaire au sein du liquide 89

IV.3.2. Hypothèse de l' "absorption excédentaire submillimétrique" importante. 90

IV.3.2.1. Théorie 90

IV.3.2.2. Vérification expérimentale 92

IV.3.3. Etude d'un cas intermédiaire (théorie simplifiée) 93

IV.3.3.1. Théorie 93

IV.3.3.2. Vérification expérimentale 96

IV.3.3.2.1. Valeurs théoriques et expérimentales 96

IV.3.3.2.2. Etude de la position relative de l'absorption excédentaire par rapport à la diminution d'absorption caractéristique de "l'effet inertiel" 96

IV.3.3.2.3. Etude du paramètre C. 97

IV.4. REMARQUE SUR L'ABSORPTION DE LIQUIDES NON POLAIRES 99

CONCLUSION 100

CONCLUSION GENERALE 102

APPENDICES 103

BIBLIOGRAPHIE

TABLE DES MATIERES

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

SPECTRE "NON RESONANT"

DES MOLECULES TOUPIES SYMETRIQUES

EN PHASE GAZEUSE

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE
Section de SCIENCES
LILLE

Vu et permis d'imprimer
le Recteur de l'Académie de LILLE

Vu et approuvé
le 1967
Le Doyen de la FACULTE
DES SCIENCES DE LILLE

G. DEBEYRE