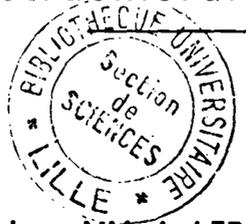


UNIVERSITÉ DE LILLE  
FACULTÉ DES SCIENCES

CENTRE DE 3<sup>e</sup> CYCLE D'ELECTRONIQUE  
**THÈSE DE 3<sup>e</sup> CYCLE**

Contribution à la Théorie de l'Absorption  
Dipolaire présentée par les Molécules  
Toupees Symétriques en Phase Liquide.

Application au cas du Chloroforme en solution  
dans le Tétrachlorure de Carbone.



Membres du Jury: MM. A. LEBRUN, Président  
R. FOURET, Examineur  
E. CONSTANT, Examineur  
L. GALATRY, Invité  
D. ROBERT, Invité

Présentée à Lille, le 24 Janvier 1969

par

**Pierre DESPLANQUES**

Ingénieur ISEN

INSTITUT RADIOTECHNIQUE  
BA. 36  
B.P. 36  
Lille-Distribution  
Année 1969

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES :

MM. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON,  
CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN,  
KAMPE DE FERIET, KOURCANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET  
MICHEL, NORMANT, PARISSELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU,  
ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

---

DOYEN :

M. DEFRETIN, Biologie et Physiologie Animales

ASSESEURS :

MM. HEUBEL, Professeur de Chimie Minérale  
LEBRUN, Professeur en Electronique

PROFESSEURS :

MM. BACCHUS	Mathématiques Appliquées
BEAUFILS	Chimie
BONNEMAN	Chimie
BECART	Physique
BLOCH	Biologie et Physiologie Animales
BONTE	Sciences de la terre
BOUGHON	Mathématiques Pures
BOUISSET	Biologie et Physiologie Animales
BOURIQUET	Biologie Végétale
CELET	Sciences de la Terre
CONSTANT	Electronique, Electrotechnique t et Automatique
CORSIN	Sciences de la terre

MM. DECUYPER	Mathématiques Pures
DEDECKER	Mathématiques Pures
DEHORS	Electronique, Electrotechnique et Automatique
DELATRE	Sciences de la terre
DELEAU	Sciences de la Terre
DELHAYE	Chimie
DESCOMBES	Mathématiques Pures
DURCHON	Biologie et Physiologie Animales
FOURET	Physiques
GABILLARD	Electronique, Electrotechnique et Automatique
GLACEY	Chimie
GONTIER	Mathématiques Appliquées
HEIM DE BALSAC	Biologie et Physiologie Animales
HOCQUETTE	Biologie végétale
LEBEGUE	Botanique
Mme LEBEGUE	Physique
Mlle LENOBLE	Physique
MM. LIEBAERT	Electronique, Electrotechnique et Automatique, génie Electrique
LINDER	Biologie Végétale
LUCQUIN	Chimie
MARION	Chimie
MARTINOT LAGARDE	Mathématiques Appliquées
Mlle MARQUET	Mathématiques Pures
MENNESSIER	Géologie
MONTARIOL	Chimie
MONTREUIL	Chimie
MORIAMEZ	Physique
MOUVIER	Chimie
PEREZ	Physique
PHAM MAU QUAN	Mathématiques Pures
POUZET	Mathématiques Appliquées
PROUVOST	Sciences de la Terre
SAVARD	Chimie
SCHILTZ	Physique

MM. SCHALLER	Biologie et Physiologie Animale
Mme SCHWARTZ	Mathématiques Pures
MM. TILLIEU	Physique
TRIBOT	Chimie
VAZART	Botanique
VIVIER	Biologie et Physiologie Animales
WATERLOT	Sciences de la Terre
WERTHEIMER	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

Mme BADIER	Physique
BASTIANT	Mathématiques
MM. BELLET	Physique
BENABOU	Mathématiques Pures
BILLARD	Physique
BOILLET	Physique
BUI TRONG LIEU	Mathématiques Pures
CHERRUAULT	Mathématiques Pures
CHEVALIER	Mathématiques
DERCOURT	Sciences de la Terre
DEVRAINNE	Chimie
Mme DIXMIER	Mathématiques
M. DOUCET	Chimie
Mme DRAN	Chimie
MM. DUQUESNOY	Chimie
GOUDMAND	Chimie
GUILBAULT	Biologie et Physiologie Animale
GUILLAUME	Biologie Végétale
HANGAN	Mathématiques
HENRY	Physique
HERZ	Mathématiques Appliquées
HEYMAN	Physique
HUARD DE LA MAPRE	Mathématiques Appliquées
JOLY	Biologie et Physiologie Animales

MM. LABLACHE COMBIER	Chimie
LACOSTE	Biologie Végétale
LAMBERT	Physique
LANDAIS	Chimie
LEHMANN	Mathématiques Pures
Mme LEHMANN	Mathématiques Pures
MM. LOUCHEUX	Chimie
MAES	Physique
METTETAL	Zoologie
MONTEL	Physique
NGUYEN PHONG CHAU	Mathématiques
PANET	Electronique, Electrotechnique et Automatique
PARSY	Mathématiques Pures
RACZY	Physique
ROBERT	Calcul Numérique
SAADA	Physique
SEGARD	Chimie
TUDO	Chimie Minérale Appliquées
VAILLANT	Mathématiques Pures
VIDAL	Electronique, Electrotechnique et Automatique
Mme ZINN-JUSTIN	Mathématiques Pures.

A MES PARENTS

Ce travail a été réalisé au Département Electronique - Electrotechnique et Automatique - Service de Radioélectricité et Electronique - Laboratoire de Spectrométrie des Milieux Condensés - de la Faculté des Sciences de LILLE.

Monsieur le Professeur LEBRUN me fait l'honneur de présider mon Jury de thèse. Il a suivi mon travail avec intérêt et sympathie. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Monsieur le Professeur CONSTANT m'a proposé le sujet de cette thèse . Il m'a guidé tout au long de sa réalisation. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude. M. C. ABBAR a dirigé mon travail. J'ai tiré grand profit de ses conseils et il m'a beaucoup aidé au cours de cette étude. Je lui en suis vivement reconnaissant.

Monsieur le Professeur FOURET, a contribué à ma formation scientifique et a bien voulu juger mon travail. Je l'en remercie vivement.

MM. les Professeurs GALATRY et ROBERT m'ont constamment encouragé dans la poursuite de ce travail. Au cours d'échanges fructueux, ils m'ont aidé à préciser bien des aspects des phénomènes étudiés. Leurs travaux personnels ont inspiré directement une partie de ma thèse. Je leur en suis très reconnaissant.

J'ai eu également de longues et intéressantes discussions avec MM. Y. LEROY et R. FAUQUEMBERGUE. Leur collaboration amicale m'a été très profitable. J'ai bénéficié aussi de l'aide sympathique des autres membres du laboratoire : Mme LOBRY, MM. F. BLIOT, B. CANTEGRIT, B. POURPRIX. Que tous en soient ici remerciés.

Enfin je remercie tout le personnel administratif et technique, en particulier Mmes DUPONT et HAQUETTE, MM. DEHOORTER, PLUQUET, PLAYEZ et STEENKESTE, pour leur collaboration compétente et efficace.

## I N T R O D U C T I O N

De nombreux expérimentateurs et théoriciens se sont penchés, depuis bien longtemps, sur le problème de l'absorption dipolaire en phase liquide. Dès 1929 DEBYE utilisant le concept de viscosité, puis par la suite VAN VLECK et WEISSKOPF la notion de choc intermoléculaire, ont obtenu la première expression du coefficient d'absorption dipolaire  $\alpha(\omega)$  et de la permittivité d'une substance (équations de Debye). Plus tard, FROHLICH à partir du modèle de potentiel d'orientation de la molécule à deux minima <sup>(\*)</sup> aboutit à la même expression de l'absorption dipolaire.

GLARUM, en 1960, reprend les travaux de KUBO sur le calcul de l'admittance d'un système linéaire à partir de sa fonction de relaxation, et montre que la permittivité  $\epsilon^{\#}$  d'une substance polaire est donnée par l'expression :

$$\frac{\epsilon^{\#} - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}} = - \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} \frac{d\phi(t)}{dt} dt$$

où  $\phi(t)$  est la fonction de relaxation macroscopique de la substance.

COLE, en 1965, reprenant la théorie statistique de la relaxation en résonance magnétique de KUBO, montre que la fonction  $\phi(t)$  s'obtient facilement à partir de la fonction d'autocorrélation du moment dipolaire  $\phi(t)$  permanent de la molécule :

$$\phi(t) = \frac{\langle \vec{\mu}(0) \vec{\mu}(t) \rangle}{\langle \vec{\mu}_0^2 \rangle}$$

LEROY remarque qu'en fait, pour les solutions peu polaires, les deux fonctions  $\phi(t)$  et  $\phi(t)$  sont identiques. Dès lors, le problème théorique fondamental se ramène à la détermination de  $\phi(t)$ .

Jusqu'en 1964, environ, de nombreux travaux ont été consacrés à la détermination de la fonction  $\phi(t)$ , l'expression la plus générale alors proposée est :

$$\phi(t) = \int_0^{\infty} y(\tau) e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau$$

et le problème essentiellement étudié par COLE, SCHRAMA, et d'autres, est la détermination de la fonction de distribution  $y(\tau)$ . La forme générale du spectre d'absorption qui s'en déduit résulte de la superposition de plusieurs domaines d'absorption de relaxation de type Debye.

LEROY montre, par des expériences systématiques, que de telles fonctions ne peuvent rendre compte des spectres observés aux fréquences élevées. Il constate que tous les liquides polaires retournent brutalement à la transparence en ondes submillimétriques et que certains présentent avant ce retour à la transparence une absorption qui peut être largement supérieure à celle prévue par Debye. Partant des travaux de Kubo, dans le cas de molécules linéaires, il ramène le problème de la détermination de  $\phi(t)$  à celui de la fonction d'autocorrélation  $\psi(t)$  de la vitesse angulaire de la molécule polaire. A partir d'une expression générale de  $\psi(t)$  :

$$\psi(t) = \int_0^{\infty} \rho(\omega) \cos \omega t d\omega e^{-t/\tau(\omega)} d\omega$$

il réussit à attribuer le retour à la transparence des liquides polaires au moment d'inertie de la molécule (effet inertiel) et décrit qualitativement dans quelques cas limites, certains des spectres expérimentaux qu'il a obtenus.

A peu près à la même époque, LE MEN considérant le potentiel auquel est soumise une molécule linéaire de la part du milieu environnant et se basant essentiellement sur l'hypothèse de libration du moment dipolaire dans ce potentiel, trouve pour le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  une somme de deux termes. Le premier identique à l'expression proposée par LEROY, décrit correctement l'effet inertiel. Le second terme, indépendant du précédent, correspond à une absorption lorentzienne à la fréquence de libration, mais malheureusement il ne présente pas le retour brusque à la transparence, observé pour tous les spectres par LEROY.

Parallèlement, ROBERT, partant des mêmes données sur le potentiel intermoléculaire que LE MEN, et se basant sur l'hypothèse de vestige de rotation moléculaire en phase liquide, émise par JOSIEN et SOURISSEAU dès 1955, puis par VU et VODAR en 1960, pour expliquer l'apparition de la branche Q dans le spectre de vibration de HCl liquide, traite le problème de l'absorption dipolaire de molécules linéaires par le formalisme quantique. Ses calculs rendent bien compte, à température ambiante, non seulement de l'absorption en infrarouge lointain, mais aussi de l'absorption de vibration rotation en infrarouge de la molécule de HCl dans CCl<sub>4</sub>.

Tenant largement compte de ces différents travaux, nous voulons aborder ici le problème, un peu plus général, de l'absorption dipolaire présentée en phase liquide par les molécules toupies symétriques et plus précisément, à titre d'exemple, par le chloroforme dans le tétrachlorure de carbone. A partir des travaux de GALATRY, ROBERT, LE MEN et autres, sur les potentiels intermoléculaires en milieu liquide, nous avons d'abord estimé le potentiel agissant sur la molécule CHCl<sub>3</sub>/CCl<sub>4</sub>. Nous nous sommes rendu compte d'une part que, pour des molécules aussi lourdes, le formalisme quantique ne s'imposait pas, et d'autre part que l'hypothèse de libration pure, s'ajoutant à l'effet inertiel, ne semblait pas décrire le spectre observé pour cette molécule.

Dans ces conditions nous avons repris le formalisme stochastique de LEROY en essayant de le préciser à la lumière des données sur le potentiel intermoléculaire. Envisageant dans l'espace réel à trois dimensions successivement le cas d'une rotation quasi libre, d'une rotation perturbée puis d'une libration quasi pure, nous nous proposons de calculer les expressions correspondantes de la fonction d'autocorrélation de la vitesse angulaire  $\psi(t)$ .

Enfin, nous comparons les résultats de nos travaux à ceux obtenus expérimentalement pour la solution CHCl<sub>3</sub>/CCl<sub>4</sub>.

---

(\*)

Actuellement cette hypothèse est reprise par l'équipe de Monsieur BROU.

C H A P I T R E    I

THEORIE MACROSCOPIQUE DE L'ABSORPTION DIPOLAIRE

Dans ce premier chapitre, nous étudions le comportement macroscopique d'un corps polaire homogène et isotrope soumis à un champ électrique  $\vec{E}$ . Nous montrons que la substance acquiert une polarisation  $\vec{P}$  qui peut être considérée comme la réponse linéaire au signal constitué par le champ  $\vec{E}$ .

La théorie des systèmes linéaires permet alors de relier l'absorption dipolaire à la fonction de relaxation macroscopique de la substance polaire.

### I.1. REPOSE D'UN SYSTEME LINEAIRE

Un système est dit linéaire lorsque sa réponse à une somme de signaux d'entrée indépendants est la somme de ses réponses à chacun de ces signaux. Son comportement est alors complètement défini par la fonction de réponse  $X(t)$  à une impulsion unité à  $t = 0$  (1 - 2).

La réponse  $M$  à un signal quelconque  $S$  est alors donnée par :

$$M(t) = \int_{-\infty}^t S(\tau) X(t - \tau) d\tau = \int_0^{\infty} S(t - \tau) X(\tau) d\tau \quad (1)$$

Si on appelle  $Y(t)$  la réponse d'un tel système au signal  $\Gamma(t)$  ainsi défini :

$$\Gamma(t) = 1 \text{ pour } t < 0$$

$$\Gamma(t) = 0 \text{ pour } t \geq 0$$

$Y(t)$  et  $X(t)$  sont reliés par l'équation :

$$Y(t) = \int_t^{\infty} X(\tau) d\tau \quad t \geq 0 \quad (2)$$

Pour  $t = 0$ ,  $Y(0) = 1$ . On déduit de (2) :

$$\frac{dY}{dt} = -X(t) \quad (3)$$

et par suite, (1) peut s'écrire :

$$M(t) = - \int_0^{\infty} S(t - \tau) \frac{dY}{d\tau} d\tau \quad (4)$$

Si on considère un signal périodique sinusoïdal :

$$S(\omega t) = S_0 \cos \omega t$$

qu'on peut définir en notation complexe par

$$\tilde{S}(\omega t) = S_0 e^{i \omega t}$$

avec  $S =$  partie réelle de  $\tilde{S}$ , l'équation (4) devient :

$$\hat{M}(\omega t) = - S_0 e^{i\omega t} \int_0^\infty e^{-i\omega\tau} \frac{dY}{d\tau} d\tau = \hat{S}(\omega t) \cdot \tilde{G}(\omega), \quad (5)$$

où 
$$\tilde{G}(\omega) = \int_0^\infty e^{-i\omega\tau} \frac{dY}{d\tau} d\tau \quad (6)$$

Pour  $\omega = 0$  (en régime statique) :

$$M_0 = - S_0 \int_0^\infty \frac{dY}{d\tau} d\tau = S_0 \quad (7)$$

## I.2. POLARISATION DES SUBSTANCES POLAIRES

Sous l'effet d'un champ électrique  $\vec{E}$ , les dipôles moléculaires permanents d'une substance polaire ont tendance à s'orienter suivant la direction du champ, et la substance acquiert une polarisation d'orientation  $\vec{P}_{or}$ , c'est à dire un moment dipolaire résultant non nul par unité de volume. A cette polarisation d'orientation (ou polarisation dipolaire) s'ajoute une polarisation induite  $\vec{P}_{ind}$  due aux déformations des orbites électroniques et des positions des noyaux.

L'expression de la polarisation globale est :

$$\vec{P} = \vec{P}_{or} + \vec{P}_{ind} = \epsilon_v (\epsilon - 1) \vec{E} \quad (8)$$

où  $\epsilon_v$  est la permittivité du vide et  $\epsilon$  le tenseur permittivité relative de la substance.

Les substances étudiées étant considérées comme homogènes et isotropes, le tenseur  $\epsilon$  se réduit à un scalaire : les vecteurs  $\vec{P}$  et  $\vec{E}$  sont alors colinéaires. Comme l'axe de référence est toujours celui de  $\vec{E}$ , on peut remplacer  $\vec{P}$  et  $\vec{E}$  dans (8) par leur valeur algébrique  $P$  et  $E$  :

$$P = \epsilon_v (\epsilon - 1) E \quad (9)$$

En particulier, si le champ appliqué est statique  $E_0$ , (9) s'écrit :

$$P_0 = \epsilon_v(\epsilon_0 - 1) E_0 \quad (10)$$

$\epsilon_0$  étant la permittivité relative statique.

Lorsque le champ appliqué est variable, les variations de  $P_{ind}$  suivent instantanément celles du champ. Au contraire, par suite de la "viscosité" du milieu, des interactions moléculaires et de l'inertie de la molécule polaire, les variations de  $P_{or}$  s'effectuent avec un certain retard par rapport à celles du champ. S'il s'agit en particulier d'un champ sinusoïdal  $E(\omega t)$ ,  $P$  s'écrit donc, en notation complexe.

$$\tilde{P} = \tilde{P}_{or} + \tilde{P}_{ind} = \epsilon_v(\epsilon^* - 1) \tilde{E} \quad (11)$$

où  $\epsilon^* = \epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i \epsilon''(\omega)$

est une grandeur complexe représentant la permittivité relative à la fréquence  $\omega$ .

Lorsque la fréquence du champ devient très élevée (en domaine infrarouge), le champ varie trop rapidement pour pouvoir agir sur l'orientation des dipôles. Dans ce cas,  $P_{or}$  est nulle, et  $P$  se réduit à  $P_{ind}$  :

$$\tilde{P} = \tilde{P}_{ind} = \epsilon_v(\epsilon_\infty - 1) \tilde{E} \quad (12)$$

où  $\epsilon_\infty$ , grandeur réelle, est la permittivité relative à "fréquence infinie" (domaine infrarouge).  $\epsilon_\infty$  est peu différent de  $n^2$ ,  $n$  étant l'indice réel de réfraction en domaine visible.

De (11) et (12) on déduit l'expression de  $P_{or}$ .

$$\tilde{P}_{or} = \epsilon_v(\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty) \tilde{E} \quad (13)$$

ainsi que les égalités suivantes :

$$\epsilon''(0) = \epsilon''(\infty) = 0$$

$$\epsilon'(0) = \epsilon_0$$

$$\epsilon'(\infty) = \epsilon_\infty$$

En régime statique,  $P_{or}$  défini en (13) devient  $P_{or_0}$ , polarisation d'orientation statique :

$$P_{or_0} = \epsilon_v (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) E_0 \quad (14)$$

### I.3. RELATION ENTRE PERMITTIVITE ET FONCTION DE RELAXATION MACROSCOPIQUE D'UN DIELECTRIQUE

La comparaison des équations (5)(7) et (13)(14) conduit à considérer une substance polaire comme un système linéaire dont la réponse au champ  $E(\omega t)$  est, à un facteur près, la polarisation d'orientation  $P_{or}(\omega t)$  :

$$\frac{\tilde{P}_{or}(\omega t)}{\epsilon_v (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)} = \tilde{G}(\omega) \tilde{E}(\omega t)$$

avec

$$\tilde{G}(\omega) = \frac{\epsilon^H(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}$$

Dans ce cas, la fonction  $Y(t)$  définie en (2) est appelée  $\phi(t)$  fonction de relation macroscopique du diélectrique. C'est la réponse à un champ électrique unité appliqué de  $t = -\infty$  à  $t = 0$ . L'équation (6) fournit la relation entre  $\epsilon^H(\omega)$  et  $\phi(t)$  :

$$\frac{\epsilon^H(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = - \int_0^\infty e^{-i\omega t} \frac{d\phi}{dt} dt = L \left[ - \frac{d\phi}{dt} \right] \quad (15)$$

Par intégration par parties, on obtient :

$$\frac{\epsilon^H - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = 1 - i\omega \int_0^\infty e^{-i\omega t} \phi(t) dt \quad (16)$$

On en déduit les expressions de  $\epsilon'(\omega)$  et  $\epsilon''(\omega)$

$$\frac{\epsilon_0 - \epsilon'(\omega)}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \omega \int_0^\infty \sin \omega t \phi(t) dt \quad (17)$$

$$\frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \omega \int_0^\infty \cos \omega t \phi(t) dt \quad (18)$$

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  de la substance est directement lié à  $\epsilon''$  par :

$$\alpha = \frac{\omega \epsilon''}{nc} = \frac{\omega^2 (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{nc} \int_0^\infty \cos \omega t \phi(t) dt \quad (19)$$

où  $n$  est l'indice de réfraction de la substance et  $c$  la vitesse de la lumière.

$\phi(t)$  s'obtient par transformation de Fourier des équations (17) et (18) :

$$\phi(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon_0 - \epsilon'(\omega)}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} \sin \omega t \frac{d\omega}{\omega} = 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon'(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} \sin \omega t \frac{d\omega}{\omega} \quad (20)$$

$$\phi(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} \cos \omega t \frac{d\omega}{\omega} \quad (21)$$

$\phi(t)$  peut ainsi s'exprimer de deux façons différentes, en fonction de  $\epsilon'(\omega)$  ou de  $\epsilon''(\omega)$ .

En combinant les relations (17) et (21) d'une part, (18) et (20) d'autre part, on obtient les relations dites de KRAMERS-KRONIG <sup>(3)</sup> liant directement  $\epsilon'(\omega)$  et  $\epsilon''(\omega)$  :

$$\epsilon'(\omega) - \epsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (22)$$

$$\epsilon''(\omega) = - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon'(\omega') - \epsilon_\infty}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (23)$$

La dispersion totale de la substance s'exprime en faisant tendre  $\omega$  vers zéro dans l'équation (22) :

$$\epsilon_0 - \epsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon''(\omega)}{\omega} d\omega \quad (24)$$

Si on représente  $\epsilon'' = f(\epsilon')$ , on obtient une courbe appelée diagramme de Cole et Cole, située dans le premier quadrant, dont les intersections avec  $O\epsilon'$  sont  $\epsilon_0$  et  $\epsilon_\infty$  (fig. 2,5).

Remarque :

La connaissance de  $\epsilon''(\omega)$  dans tout le domaine de fréquence permet de déterminer  $\phi(t)$  et  $\epsilon'(\omega)$  par l'intermédiaire de (21) et (22). Ce calcul qui s'effectue par intégration numérique sur ordinateur a été exposé dans un précédent travail <sup>(4)</sup>. L'intérêt de ce calcul est qu'il permet d'atteindre avec précision  $\epsilon'$ , grandeur dont les variations sont difficiles à mesurer en infrarouge lointain, et aussi  $\phi(t)$ , fonction de relaxation macroscopique non mesurable directement (fig. 3,6).

## CHAPITRE II

### ETUDE DE LA FONCTION D'AUTOCORRELATION $\phi(t)$

#### DU MOMENT DIPOLAIRE

Dans le premier chapitre, nous avons rappelé la théorie macroscopique de l'absorption dipolaire et abouti aux relations (20) (21) permettant de connaître la fonction de relaxation macroscopique  $\phi(t)$  à partir des grandeurs mesurables  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  (ou  $\alpha$ ).

Dans ce second chapitre, nous établissons les propriétés générales de la fonction d'autocorrélation  $\phi(t)$  du moment dipolaire  $\vec{\mu}$  de la molécule polaire, fonction qui rend compte du comportement dynamique microscopique de l'état liquide.

Pour un grand nombre de liquides ou solutions polaires, ces deux fonctions  $\phi(t)$  et  $\phi(t)$  sont identiques. L'intérêt de l'étude de  $\phi(t)$  est ainsi manifeste : elle permet d'atteindre les caractéristiques du mouvement moléculaire au sein du liquide à partir des données expérimentales de l'absorption dipolaire.

II.1. DEFINITION DE  $\phi(t)$  ET PROPRIETE FONDAMENTALE

La fonction d'autocorrélation  $\phi(t)$  du moment dipolaire  $\vec{\mu}$  de la molécule polaire est définie par :

$$\phi(t) = \frac{\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(t) \rangle}{\mu^2} \quad (25)$$

où le symbole  $\langle \rangle$  représente l'opérateur moyenne sur l'ensemble des molécules.

$\vec{\mu}(t)$  est une fonction aléatoire caractérisant l'orientation de la molécule polaire au sein du liquide à l'instant  $t$ . Les molécules considérées étant rigides,  $\vec{\mu}$  est orienté suivant un axe fixe de la molécule.  $\phi(t)$  caractérise donc de façon statistique le mouvement de rotation de la molécule.  $\vec{\mu}(t)$  est une fonction stationnaire, car elle est caractéristique d'un système à l'équilibre; dans ces conditions  $\phi(t)$  est une fonction paire.

Lorsque les solutions étudiées sont suffisamment diluées pour que les interactions entre molécules polaires soient négligeables, FAUQUEMBERGUE (5) a montré que  $\phi(t)$  est identique à  $\phi(t)$  définie en I.3. Par suite, l'ensemble des relations (15-21) reste valable en y remplaçant  $\phi(t)$  par  $\phi(t)$ .

Signalons que COLE (6), à la suite de travaux de KUBO (7) et GLARUM (8), a obtenu une relation directe entre  $\epsilon''(\omega)$  et  $\phi(t)$ , quelle que soit la polarité du liquide :

$$\frac{\epsilon'' - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + \frac{3 \epsilon_0}{2 \epsilon_0 + \epsilon_\infty} \left[ \frac{1}{-\int_0^\infty \exp(-i\omega t) \dot{\phi}(t) dt} - 1 \right]} \quad (26)$$

Le facteur  $\frac{3 \epsilon_0}{2 \epsilon_0 + \epsilon_\infty}$  est toujours compris entre 1 et  $3/2$ . Dans le cas de solutions diluées ou peu polaires, pour lesquelles :

$$\frac{3 \epsilon_0}{2 \epsilon_0 + \epsilon_\infty} \neq 1 \quad (27)$$

l'équation (26) se simplifie et devient :

$$\frac{\epsilon'' - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = - \int_0^\infty \exp(-i\omega t) \dot{\phi}(t) dt \quad (28)$$

analogue à l'équation (15). On retrouve ainsi l'identité des fonctions  $\phi(t)$  et  $\dot{\phi}(t)$ .

On constate donc, et ceci est une propriété fondamentale, que le spectre d'absorption et de dispersion d'une substance polaire ne dépend que de la fonction d'autocorrélation  $\phi(t)$  du moment dipolaire  $\vec{\mu}$ .

Une conséquence immédiate de cette propriété est que, sans la moindre hypothèse supplémentaire, il est possible de prévoir le comportement des termes spectraux aux fréquences élevées. En effet, par intégrations successives de (15) et (17), on obtient, lorsqu'ils existent, les développements de  $\epsilon'$  et de  $\alpha$  en série des puissances inverses de  $\omega$  :

$$\frac{\epsilon' - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{\ddot{\phi}(0)}{\omega^2} - \frac{\overset{\cdot\cdot\cdot}{\phi}(0)}{\omega^4} + \dots \quad (29)$$

$$\alpha = \frac{\epsilon''\omega}{nc} = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{nc} \left[ \dot{\phi}(0) + \frac{\ddot{\phi}(0)}{\omega^2} - \frac{\overset{\cdot\cdot\cdot}{\phi}(0)}{\omega^4} + \dots \right] \quad (30)$$

Si on appelle  $\beta(t)$  l'angle ( $\vec{\mu}(0), \vec{\mu}(t)$ ), l'expression (25) de  $\phi(t)$  peut s'écrire :

$$\phi(t) = \langle \cos \beta(t) \rangle \quad (31)$$

On peut alors calculer les dérivées successives de  $\phi(t)$  :

$$\dot{\phi}(t) = \langle -\dot{\beta}(t) \sin \beta(t) \rangle \quad (32)$$

$$\ddot{\phi}(t) = \langle -\dot{\beta}^2(t) \cos \beta(t) - \ddot{\beta}(t) \sin \beta(t) \rangle \quad (33)$$

Pour  $t = 0$ , on obtient :

$$\dot{\phi}(0) = 0 \quad (34)$$

$$\ddot{\phi}(0) = - \langle \dot{\beta}^2(0) \rangle \quad (35)$$

En reportant les résultats (34) et (35) dans les équations (29) et (30) on peut alors affirmer que, pour toute substance polaire, lorsque  $\omega \rightarrow \infty$  (9) :

- a) la partie réelle  $\epsilon'$  de la permittivité tend vers  $\epsilon_\infty$  par valeurs inférieures ( $\epsilon' < \epsilon_\infty$ )
- b) Le coefficient d'absorption  $\alpha$  tend vers zéro.

Ces deux propriétés sont des caractéristiques intrinsèques de toute absorption dipolaire. Elles sont valables quelle que soit la dynamique réelle de la molécule polaire, il suffit d'admettre les relations (25) et (28). C'est cette dynamique que nous allons préciser de façon à élaborer une théorie permettant d'obtenir une expression quantitative pour  $\epsilon''$  valable dans tout le domaine de fréquence.

## II.2. PREMIER ESSAI DE CALCUL DE $\phi(t)$ : THEORIE DE LA RELAXATION

Le moment dipolaire de la molécule est un vecteur dont l'orientation est déterminée par un processus aléatoire qui dépend à la fois de la molécule et de l'environnement.

Lorsqu'une fonction aléatoire est régie par un processus gaussien et markovien<sup>\*</sup>, sa fonction d'autocorrélation est une exponentielle décroissante (cf. Annexe 1).

---

\* Un processus Markovien est défini par l'équation de Chapman-Kolmogorov (10)

$$P_{jk}(t) = \sum_m P_{jm}(t - \tau) P_{mk}(\tau)$$

où  $P_{jk}(t)$  est la probabilité pour qu'un système se trouve à l'état  $k$  après un temps  $t$  quand il était à l'état  $j$  à  $t = 0$ .

Autrement dit, lorsqu'une fonction aléatoire est régie par un processus markovien, son évolution pour  $t > t_0$  ne dépend que de sa valeur à l'instant  $t = t_0$ .

Si on suppose qu'il en est ainsi pour le mouvement du moment dipolaire de la molécule, ce résultat s'applique pour sa projection sur un axe quelconque. Dans ce cas,  $\phi(t)$  défini en (25) s'écrit :

$$\phi(t) = e^{-t/\tau_1} \quad (36)$$

Cette relation, portée dans (15) et (16), permet d'obtenir des expressions de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  dites relations de DEBYE. Cet auteur a en effet obtenu ces relations dès 1929 <sup>(11)</sup> en présentant une théorie dite théorie de la relaxation utilisant le concept de viscosité.  $\tau_1$  est alors appelé temps de corrélation de DEBYE ou temps de relaxation.

Le diagramme de Cole et Cole ( $\epsilon''$  en fonction de  $\epsilon'$ ) correspondant est un demi-cercle qui fournit la valeur  $\epsilon_{\infty 1}$  pour la permittivité  $\epsilon'$  extrapolée aux "fréquences infinies". Compte tenu de ce résultat, on peut calculer à partir de (17) le coefficient d'absorption :

$$\alpha = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty 1}}{nc} \frac{\omega^2 \tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} \quad (37)$$

qui présente un palier à fréquence infinie

$$\alpha_{MD} = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty 1}}{nc \tau_1} \quad (38)$$

La relation (37) décrit de façon satisfaisante les profils d'absorption observés dans le domaine hertzien ( $\lambda > 4$  mm) ; mais il n'en va plus de même aux fréquences élevées où on constate toujours expérimentalement le retour à la transparence <sup>(12-13)</sup>. Cette imperfection de la théorie de la relaxation est d'ailleurs prévisible car à l'expression (36) de  $\phi(t)$  correspondent des dérivées  $\dot{\phi}(0)$  non nulle et  $\ddot{\phi}(0)$  positive, ce qui est en contradiction avec les résultats (34) et (35).

Ainsi l'expression (36) ne rend pas compte des propriétés intrinsèques en hautes fréquences de l'absorption dipolaire. Il est donc nécessaire de poser pour la dynamique de la molécule une hypothèse moins restrictive de façon à obtenir une expression générale de  $\phi(t)$  permettant de décrire le spectre dans tout le domaine de fréquence.

### II.3. RECHERCHE D'UNE EXPRESSION GENERALE DE $\phi(t)$

Nous avons exprimé en (31) la fonction d'autocorrélation du moment dipolaire sous la forme :

$$\phi(t) = \langle \cos \beta(t) \rangle$$

où  $\beta(t)$  est l'angle  $(\vec{\mu}(0), \vec{\mu}(t))$  qu'on peut écrire :

$$\beta(t) = \int_0^t \dot{\beta}(t) dt \quad (39)$$

D'où

$$\phi(t) = \text{Re} \langle \exp i \int_0^t \dot{\beta}(t) dt \rangle \quad (40)$$

$\dot{\beta}(t)$  est la composante du vecteur rotation instantanée  $\vec{\omega}(t)$  de la molécule sur un axe perpendiculaire au plan  $(\vec{\mu}(0), \vec{\mu}(t))$ .

Pour poursuivre le calcul de  $\phi(t)$ , il est nécessaire de connaître la nature stochastique de  $\dot{\beta}(t)$ . Lorsque le champ local agissant sur la molécule polaire résulte d'un grand nombre de contributions des molécules voisines (cas des liquides ou cristaux), on peut écrire :

$$\dot{\beta}(t) = \sum_{i=1}^n \Delta\dot{\beta}_i(t) \quad n \gg 1 \quad (41)$$

Si les  $\Delta\dot{\beta}_i$  sont faibles et indépendants, on peut considérer  $\dot{\beta}(t)$  comme une fonction aléatoire gaussienne (centrée sur zéro). Cela signifie que la distribution de probabilité des valeurs de  $\beta$  à différents temps,  $\beta(t_1)$ ,  $\beta(t_2), \dots, \beta(t_r)$ , est gaussienne. L'équation (40) devient alors (10)(14) :

$$\phi(t) = \text{Exp} \left[ - \int_0^t (t - t') \langle \dot{\beta}(0) \cdot \dot{\beta}(t') \rangle dt' \right] \quad (42)$$

Il est intéressant d'introduire la fonction d'autocorrélation de la vitesse angulaire  $\dot{\beta}(t)$  :

$$\psi(t) = \frac{\langle \dot{\beta}(0) \cdot \dot{\beta}(t) \rangle}{\langle \dot{\beta}(0)^2 \rangle} \quad (43)$$

ainsi que le temps de corrélation de cette vitesse :

$$\tau_2 = \int_0^{\infty} \psi(t) dt \quad (44)$$

On peut alors écrire (42) sous la forme :

$$\phi(t) = \text{Exp} \left[ - \langle \dot{\beta}(0)^2 \rangle \int_0^t (t - t') \psi(t') dt' \right] \quad (45)$$

expression générale de  $\phi(t)$ , valable avec l'hypothèse que  $\dot{\beta}(t)$  est une fonction aléatoire gaussienne.

A partir de l'expression (45) on peut calculer les dérivées successives de  $\phi(t)$ , et leur valeur pour  $t = 0$  :

$$\dot{\phi}(0) = 0 \quad (46)$$

$$\ddot{\phi}(0) = - \langle \dot{\beta}^2(0) \rangle \quad (47)$$

$$\ddot{\phi}(0) = - \langle \dot{\beta}^2(0) \rangle \dot{\psi}(0) \quad (48)$$

$$\dots \phi(0) = + 3 \left[ \langle \dot{\beta}^2(0) \rangle \right]^2 - \langle \dot{\beta}^2(0) \rangle \ddot{\psi}(0) \quad (49)$$

On constate que les équations (46) et (47) rendent compte des propriétés intrinsèques de l'absorption dipolaire aux fréquences élevées (cf. II.1).

Ces résultats sont à comparer avec le développement en moments de  $\phi(t)$  calculé par GORDON <sup>(15)</sup>, DUPUIS <sup>(16)</sup> en a donné l'expression dans l'approximation de la mécanique classique :

$$\dot{\phi}(0) = 0 \quad (50)$$

$$\ddot{\phi}(0) = \frac{2kT}{I} \quad (51)$$

$$\dddot{\phi}(0) = 0 \quad (52)$$

$$\phi^{(4)}(0) = 8 \left( \frac{kT}{I} \right)^2 + \frac{\langle (OV)^2 \rangle}{I^2} \quad (53)$$

où I est le moment d'inertie de la molécule selon son axe de symétrie et  $\langle (OV)^2 \rangle$  le couple moyen exercé sur une molécule par son environnement.

On obtient ainsi la valeur de  $\langle \dot{\beta}^2(0) \rangle$  :

$$\langle \dot{\beta}^2(0) \rangle = \frac{2kT}{I} \quad (54)$$

En reportant ce résultat dans (45),  $\phi(t)$  peut alors s'écrire :

$$\phi(t) = \text{Exp} \left[ - \frac{2kT}{I} \int_0^t (t-t') \psi(t') dt' \right] \quad (55)$$

Pour obtenir une expression asymptotique de  $\phi(t)$  aux temps longs, on fait tendre la borne t d'intégration vers l'infini :

$$\begin{aligned} \phi(t) &\neq \text{Exp} \left[ - \frac{2kT}{I} \int_0^\infty (t-t') \psi(t') dt' \right] \\ &\neq \text{Exp} \left[ - \frac{2kT}{I} t \int_0^\infty \psi(t') dt' + \frac{2kT}{I} \int_0^\infty t' \psi(t') dt' \right] \\ &\neq \text{Exp} \left[ - \frac{t}{\tau'_1} \right] \text{Exp C} \end{aligned} \quad (56)$$

en introduisant :

$$\tau'_1 = \frac{I}{2kT \tau_2} \quad (57)$$

et 
$$C = \frac{2kT}{I} \int_0^{\infty} t \psi(t) dt \quad (58)$$

L'expression (56) (valable pour les temps longs) est identique (au coefficient  $e^C$  près) à l'expression (36) de  $\phi(t)$  donné par la théorie de la relaxation ; nous montrerons en II.4 que  $\tau'_1$  est égal au temps de relaxation  $\tau_1$ . On obtient alors la relation importante :

$$\tau_1 \tau_2 = \frac{I}{2kT} \quad (59)$$

Le comportement du spectre aux fréquences élevées étant déterminé principalement par l'allure de  $\phi(t)$  à l'origine, inversement l'allure de  $\phi(t)$  aux temps longs détermine le comportement du spectre en basses fréquences. L'analogie de (36) et du développement asymptotique (56) de  $\phi(t)$  démontre pourquoi la théorie de la relaxation s'applique dans le domaine des basses fréquences.

Dans ce domaine de fréquence, l'absorption sera donc de la forme (37) :

$$\alpha = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{nc} \frac{\omega^2 \tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} e^C \quad (60)$$

En comparant les équations (37) et (60) on obtient la relation qui existe entre dispersion apparente ( $\epsilon_0 - \epsilon_{\infty 1}$ ) déterminée par les mesures en basses fréquences et dispersion réelle ( $\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}$ ) :

$$\epsilon_0 - \epsilon_{\infty 1} = (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) e^C \quad (61)$$

Le paramètre  $C$  a donc une signification physique précise :  $C$  traduit l'écart que présente la dispersion réelle par rapport à la dispersion apparente (fig. 2, 5). Cet écart est relativement minime et  $|C|$  est rarement supérieur à 0,1.

Le calcul numérique de  $\phi(t)$  à partir du spectre d'absorption expérimental permet la détermination de  $C$  :  $C$  est l'ordonnée à l'origine de la droite qui représente  $\text{Log } \phi(t)$  aux temps longs <sup>(17)</sup> (fig. 3,6).

II.4. DEUXIEME ESSAI DE CALCUL DE  $\phi(t)$ : THEORIE DE L'EFFET INERTIEL

Dans l'étude générale précédente, nous avons relié  $\phi(t)$  à  $\psi(t)$ , fonction d'autocorrélation de  $\dot{\beta}(t)$ , avec la seule hypothèse que  $\dot{\beta}(t)$  est une fonction aléatoire gaussienne. Pour développer davantage la connaissance de  $\phi(t)$  et par suite du spectre, il est nécessaire d'explicitier  $\psi(t)$  en précisant davantage la dynamique de la molécule polaire dans son milieu.

Une première possibilité consiste à compléter l'hypothèse sur  $\dot{\beta}(t)$  en supposant que c'est également une fonction aléatoire markovienne, comme on l'a fait en II.2. pour le mouvement du moment dipolaire. On connaît alors l'expression de  $\psi(t)$  :

$$\psi(t) = e^{-t/\tau_2} \quad (62)$$

qui, portée dans (55), en tenant compte de (57), fournit :

$$\phi(t) = \text{Exp} \left[ -\frac{t}{\tau'_1} + \frac{\tau_2}{\tau'_1} (1 - e^{-t/\tau_2}) \right] \quad (63)$$

Cette expression de  $\phi(t)$  a été obtenue de façon différente par divers auteurs (18-20). Portée dans (28), elle fournit un développement en série de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  dont on ne conserve que les premiers termes si  $(\frac{\tau_2}{\tau_1})^2 \ll 1$  :

$$\frac{\epsilon' - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1 - \omega^2 \tau_1 \tau_2}{(1 + \omega^2 \tau_1^2)(1 + \omega^2 \tau_2^2)} \quad (64)$$

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{\omega(\tau_1 + \tau_2)}{(1 + \omega^2 \tau_1^2)(1 + \omega^2 \tau_2^2)} \quad (65)$$

$\phi(t)$  vérifie les propriétés intrinsèques du spectre d'absorption aux fréquences élevées car :

$$\dot{\phi}(0) = 0 \quad (66)$$

$$\ddot{\phi}(0) = \frac{1}{\tau'_1 \tau_2} \quad (67)$$

Par suite  $\phi(t)$  rend compte du comportement des spectres d'absorption et de dispersion en hautes fréquences.

Cette supériorité par rapport à la théorie de la relaxation est due au fait qu'on a tenu compte de l'inertie de la molécule dans la description des phénomènes. En effet, d'une part, l'inertie de la molécule interdit à son mouvement d'être régi par un processus markovien en introduisant un temps de corrélation non nul pour  $\beta(t)$  (si  $I = 0$ , on se retrouve dans les conditions de II.2 et  $\tau_2 = 0$ ) ; d'autre part, l'équation (57) montre d'évidence que,  $\tau'_1$  étant fixe,  $\tau_2$  est proportionnel à  $I$  : si  $I = 0$ ,  $\tau_2$  l'est également, et en faisant  $\tau_2 = 0$  dans (63) on obtient :

$$\phi(t) = e^{-t/\tau'_1} \quad (68)$$

Voilà pourquoi nous avons coutume de dire que les propriétés intrinsèques de l'absorption dipolaire, c'est à dire la variation de  $\epsilon'$  vers  $\epsilon_\infty$  par valeurs inférieures et la transparence des substances aux fréquences élevées, sont dues à un "effet inertiel".

En outre, la relation (68) démontre que  $\tau'_1$  introduit en (57) est égal à  $\tau_1$ .

Divers auteurs (21-25) avaient souligné l'importance du moment d'inertie de la molécule dans l'étude de l'absorption dipolaire. Mais c'est LEROY qui a développé complètement la théorie de l'effet inertiel et mis en évidence expérimentalement dès 1965 ses propriétés pour un grand nombre de substances (9) (12) (13) (20) (26-28)

## II.5. APPARITION D'UN PHENOMENE NOUVEAU : ABSORPTION EXCEDENTAIRE

Pour certains liquides polaires, les relations (64) et (65) données par la théorie précédente décrivent de façon satisfaisante les spectres expérimentaux d'absorption et de dispersion dans toute la gamme de fréquences. On a coutume de dire que ces corps présentent un effet inertiel pur (fig.1, 2, 3).

Cependant, les travaux effectués dans notre laboratoire (5) (27-31) et ailleurs (32-33) ont montré que la plupart des corps polaires présentent aux "fréquences moyennes" ( $100 \mu < \lambda < 1 \text{ mm}$ ) une absorption excédentaire (fig. 4), plus ou moins importante selon les molécules étudiées, le solvant et la température. Cette absorption excédentaire est un phénomène nouveau qui ne peut être expliqué par la théorie de l'effet inertiel. Il faut en conclure que l'hypothèse selon laquelle  $\beta(t)$  est une fonction aléatoire markovienne est encore trop restrictive pour permettre d'interpréter l'ensemble des phénomènes observés.

Il était en fait prévisible que  $\phi(t)$  sous la forme (63) ne suffirait pas à rendre compte totalement de l'absorption dipolaire. En effet pour obtenir cette expression de  $\phi(t)$ , nous n'avons pas considéré le potentiel  $V$  d'interaction entre molécule polaire et milieu environnant qui détermine le mouvement de la molécule entre deux perturbations. Or  $V$  intervient dans  $\phi^{(4)}(0)$ , moment d'ordre 4 du développement de  $\phi(t)$  à l'origine (53). L'influence du terme  $\phi^{(4)}(0)$  sera surtout sensible aux "temps moyens" ( $\tau_2 < t < 10\tau_2$ ) pour  $\phi(t)$ , donc aux fréquences moyennes pour l'absorption (de façon analogue à l'influence de  $\phi(0)$  et  $\dot{\phi}(0)$  aux temps courts et en hautes fréquences). On peut donc affirmer que l'absorption excédentaire - qui apparaît en moyennes fréquences - est liée au potentiel  $V$ .

Il apparaît donc clairement que toute tentative d'explication de l'absorption dipolaire incluant l'absorption excédentaire doit nécessairement faire intervenir le potentiel  $V$ . Dans la suite de ce travail, nous ne conserverons que l'hypothèse concernant le caractère gaussien de  $\beta(t)$  (comme en II.3), et nous étudierons d'un point de vue microscopique la dynamique de la molécule polaire soumise au potentiel  $V$ . Le chapitre suivant est consacré au calcul de ce potentiel  $V$ .

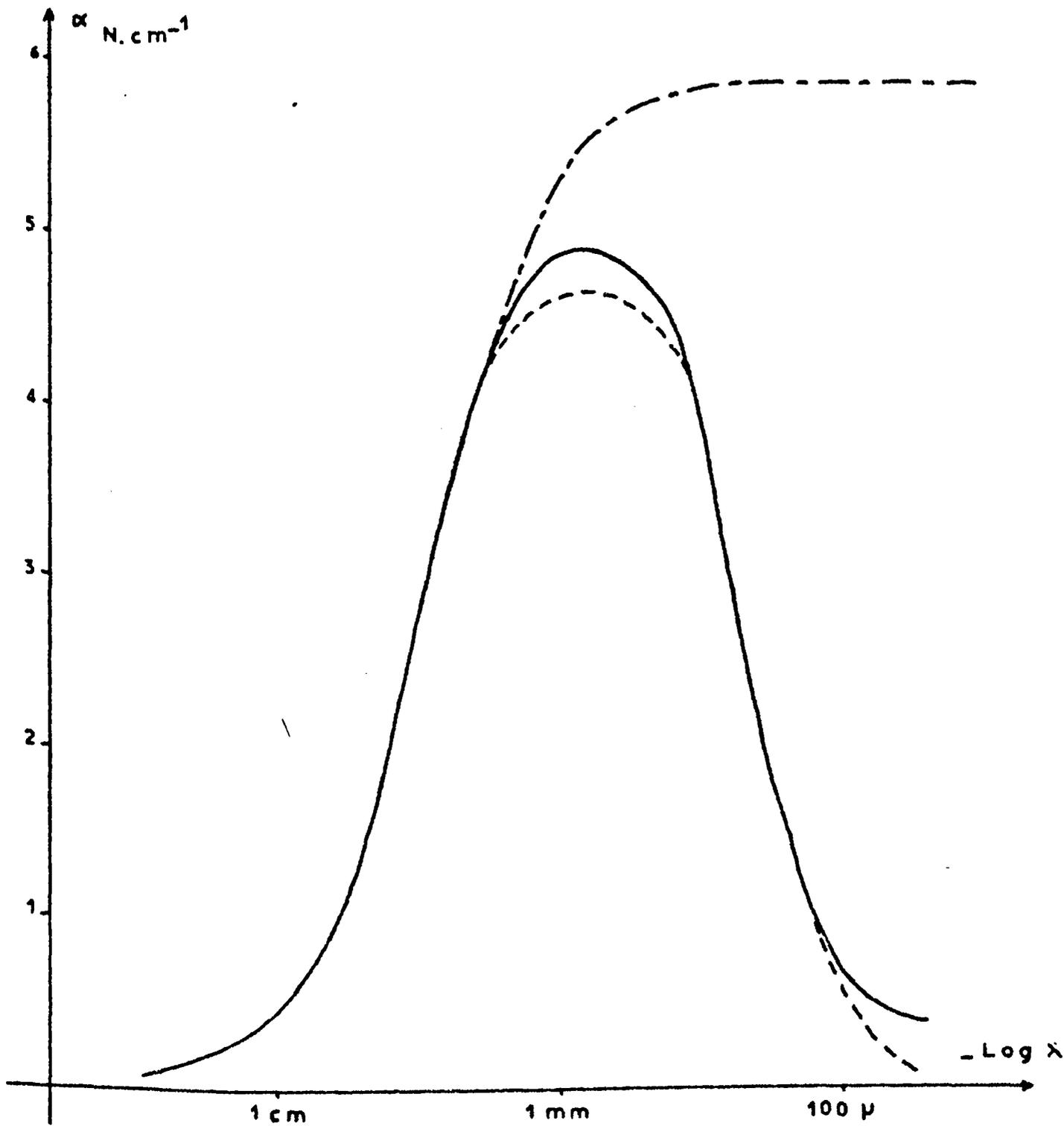


FIG 1. Chlorure de Tertiobutyle - Hexane

$x = 0,1$        $T = 25^{\circ}\text{C}$



- Absorption expérimentale
- Théorie de l'effet inertiel
- Théorie de la relaxation

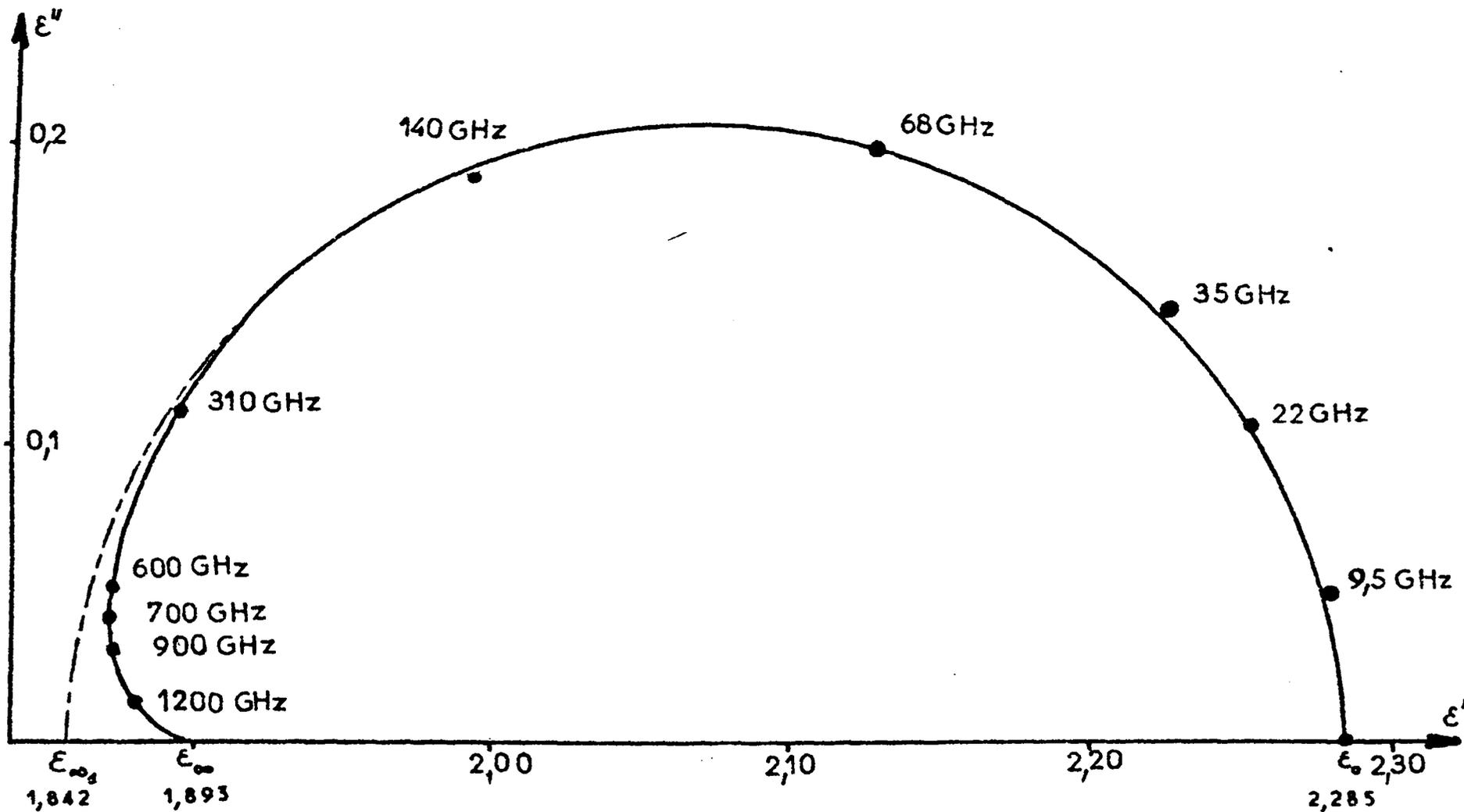
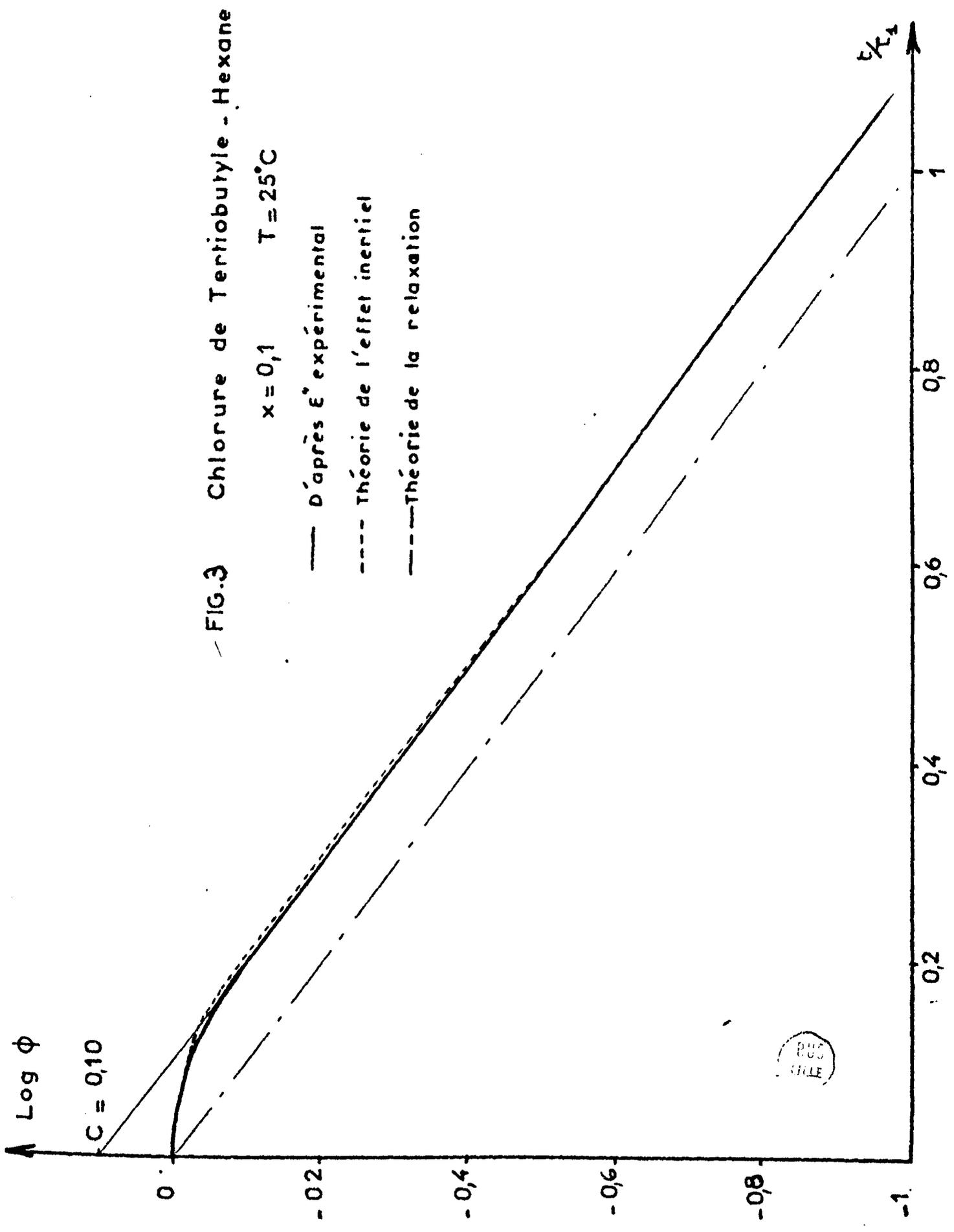


FIG. 2

Chlorure de Tertibutyle - Hexane  $x = 0,1$   $T = 25^\circ\text{C}$

— Diagramme de COLE et COLE expérimental

--- Théorie de la relaxation



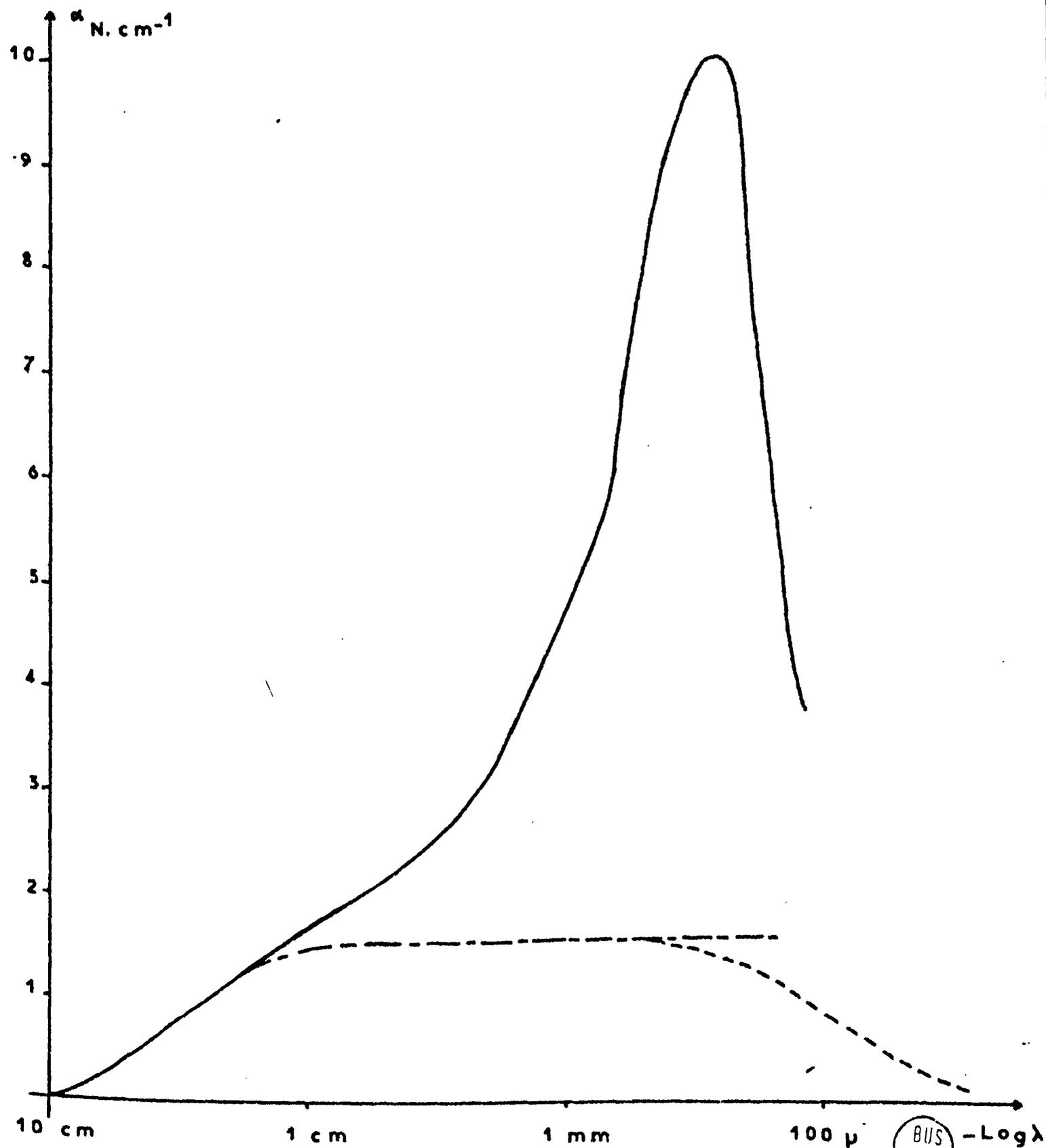


FIG 4 Bromoforme  $T=20^{\circ}\text{C}$

- Absorption expérimentale
- Théorie de l'effet inertiel
- Théorie de la relaxation

BUS  
VILLE

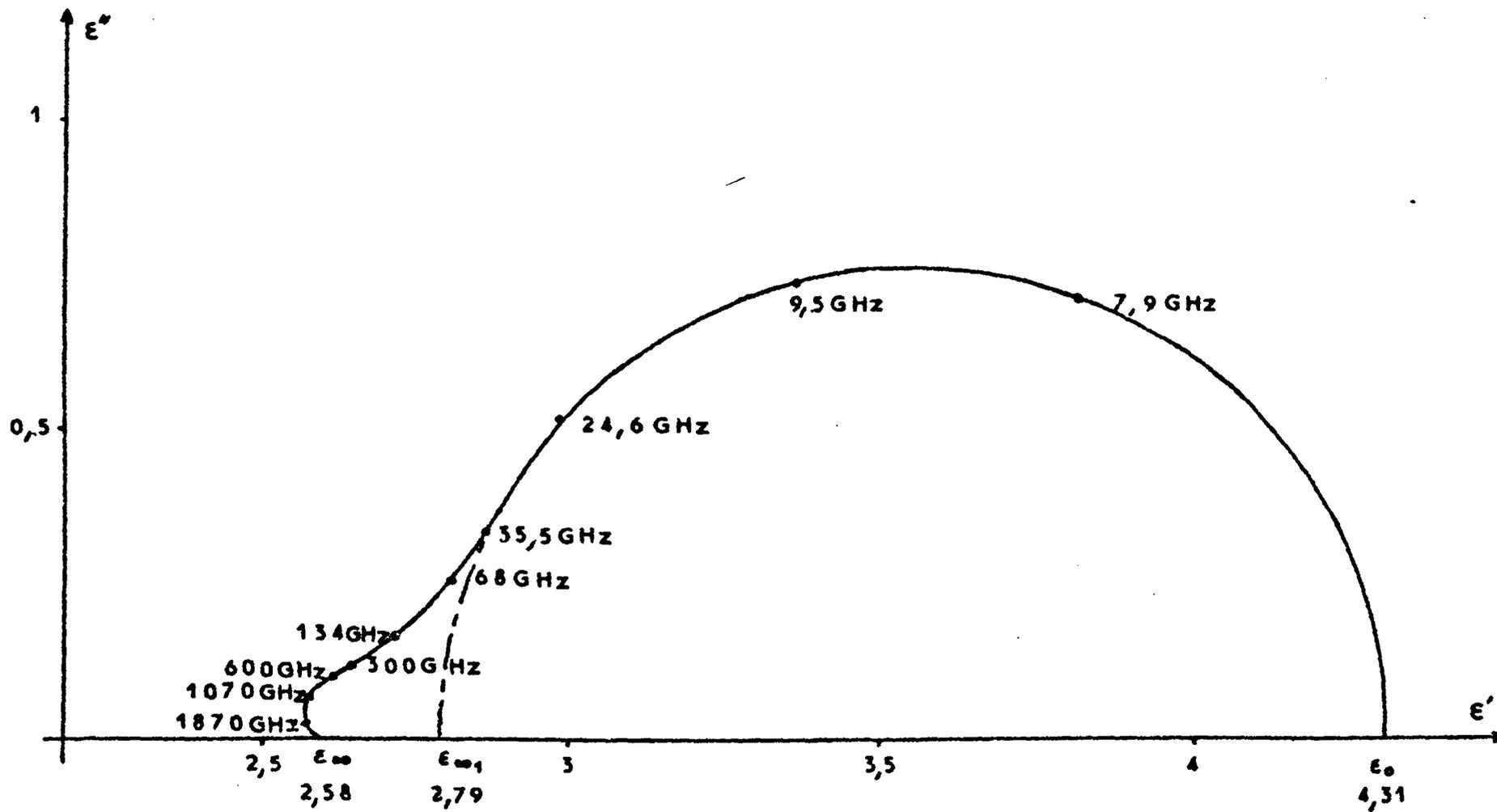


FIG 5 Bromoforme  $T = 20^\circ\text{C}$

— Diagramme de COLE et COLE expérimental

- - - Théorie de la Relaxation

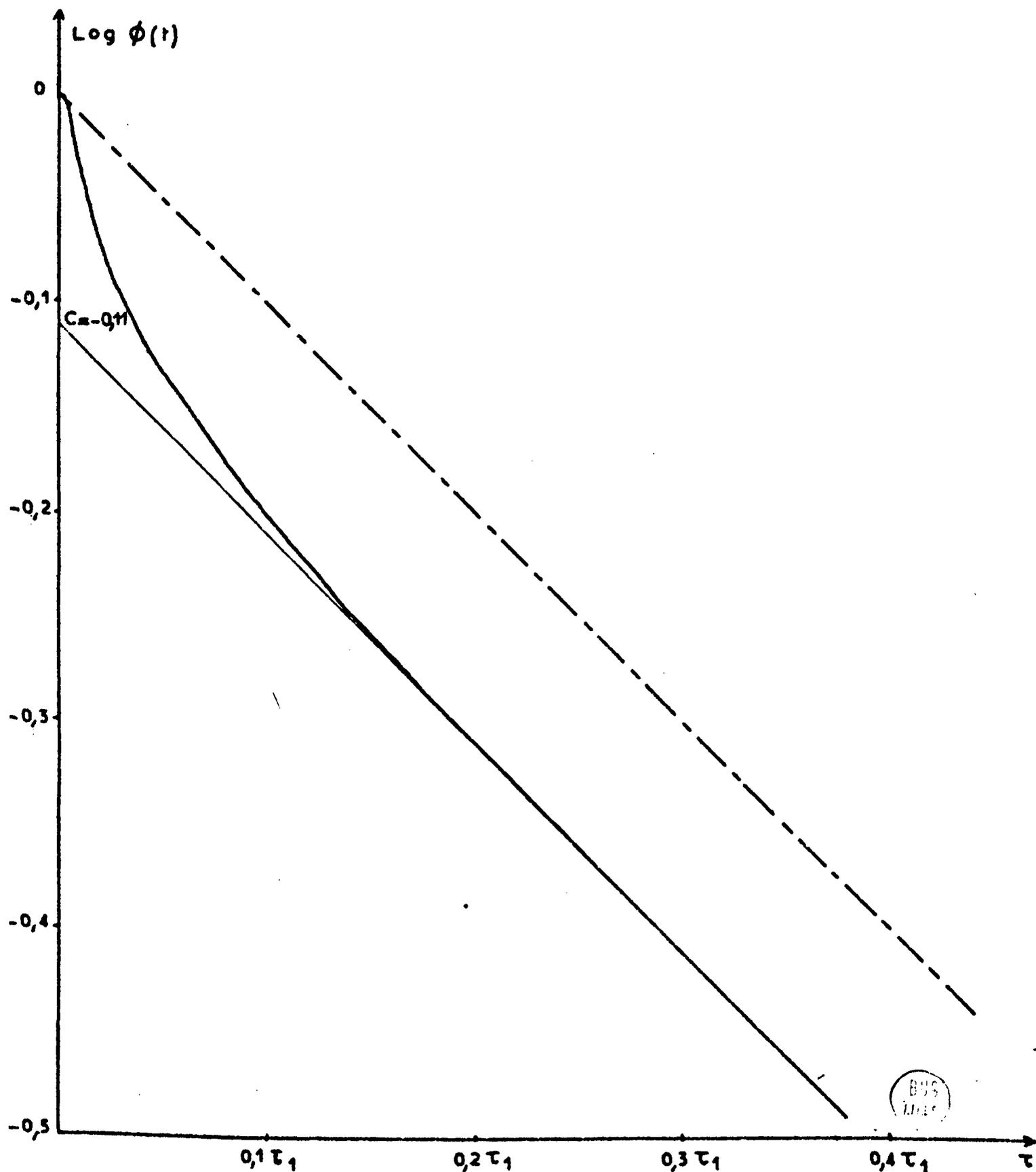


FIG 6 Bromoforme  $T = 20^\circ\text{C}$

—  $\text{Log } \phi(t)$  d'après  $\epsilon''$  expérimental

- - - Théorie de la relaxation

### CHAPITRE III

#### POTENTIEL AGISSANT SUR LA MOLECULE POLAIRE

Nous nous proposons dans ce chapitre d'établir l'expression du potentiel moyen auquel est soumise une molécule polaire dans un solvant non polaire. Nous précisons d'abord la forme du potentiel binaire d'interaction molécule polaire - molécule non polaire. Puis dans le cadre d'un modèle quasi-cristallin représentant la structure du liquide, nous évaluons le potentiel global en considérant les positions relatives de la molécule polaire et des molécules de solvant.

Les résultats obtenus sont appliqués à la solution Chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ) - Tétrachlorure de Carbone ( $\text{CCl}_4$ ).

### III.1. POTENTIEL BINAIRE

#### III.1.1. Expression générale

Le potentiel d'interaction binaire entre deux molécules comprend les potentiels électrostatique, d'induction et de dispersion qui forment le potentiel attractif, et le potentiel répulsif qui apparaît à courte distance. Nous allons chercher l'expression de ce potentiel pour un couple A (molécule polaire à symétrie axiale) - B (molécule non polaire tétraédrique assimilée à une sphère).

Dans ce cas le premier potentiel électrostatique non nul (dipole - octopole) est généralement très négligeable. Les potentiels d'induction et de dispersion s'écrivent (34) :

$$V_{\text{ind}} = - \frac{\mu_A^2 \alpha_B}{2 R'^6} (1 + 3 \cos^2 \phi') - 6 \mu_A Q_A \alpha_B R'^{-7} \cos^3 \phi' \quad (69)$$

$$V_{\text{disp}} = - \frac{3 U_A U_B \alpha_A \alpha_B}{2(U_A + U_B) R'^6} \left[ \left( 1 - \frac{\gamma_A}{2} + \frac{3 \gamma_A}{2} \cos^2 \phi \right) + \frac{1}{R'} \left( \frac{A_{\parallel}}{\alpha_A} \cos^3 \phi' + \frac{2}{3} \frac{A_{\perp}}{\alpha_A} (3 \cos \phi' - 2 \cos^3 \phi') \right) \right] \quad (70)$$

où  $\mu$  et  $Q$  sont les moments dipolaire et quadrupolaire respectivement,

$\alpha$  la polarisabilité,

$\gamma$  l'anisotropie de polarisabilité,

$A_{\parallel}$  et  $A_{\perp}$  les polarisabilités d'ordre 2 (34),

$U$  l'énergie d'excitation moyenne qui peut être assimilée au potentiel de première ionisation (34).

(Les différents paramètres sont indicés A ou B selon qu'ils se rapportent à la molécule polaire ou non polaire).

$R'$  est la distance qui sépare les centres N entre lesquels s'effectue l'attraction moléculaire (voir III.4),  $\phi'$  l'angle ( $R', \vec{\mu}$ ) (fig. 7).

Or dans les équations déterminant le mouvement des molécules, il est préférable de se référer aux centres de masse G (centres dynamiques des molécules). Dans la molécule B, G et N sont confondus, mais ce n'est pas le cas dans la molécule A, où G et N sont séparés d'une distance  $GN = \delta$ . Une transformation géométrique élémentaire permet de transposer  $R', \phi'$  en  $R, \phi$  où R est la distance entre centres de masses et  $\phi$  l'angle  $(R, \vec{\mu})$  (fig. 7). En développant jusqu'au premier ordre en  $\frac{\delta}{R}$ , on obtient :

$$\cos \phi' \approx \cos \phi - \frac{\delta}{R} \sin^2 \phi \quad (71)$$

$$R' \approx R \left(1 - \frac{\delta}{R} \cos \phi\right) \quad (72)$$

Dans le potentiel de dispersion, HIRSCHFELDER (35) identifie le

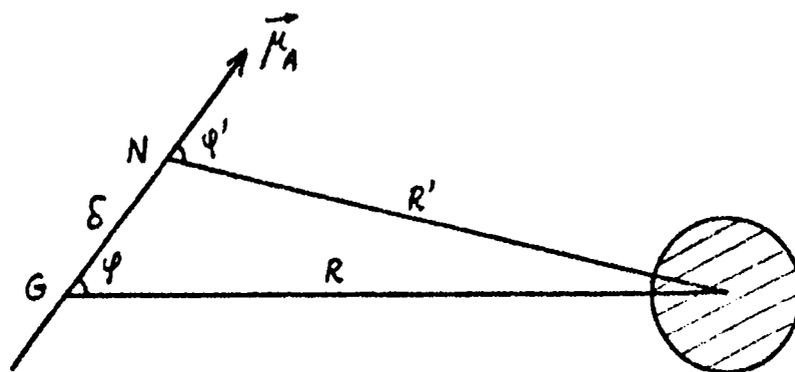
coefficient  $\frac{3 U_A U_B \alpha_A \alpha_B}{2(U_A + U_B)}$  au coefficient  $4\epsilon(R_0)^6$  de la partie attractive du potentiel de Lennard-Jones.

A courte distance, il faut également introduire un potentiel répulsif. Nous avons adopté, comme le fait notamment GALATRY (36), la partie répulsive  $4\epsilon \left(\frac{R_0}{R}\right)^{12}$  du potentiel de Lennard-Jones.

### III.1.2. Application au couple $CHCl_3 - CCl_4$

Nous nous attachons maintenant à ne conserver que les termes prépondérants du potentiel binaire dans le cas d'un couple bien précis : A chloroforme ( $CHCl_3$ ) - B Tétrachlorure de carbone ( $CCl_4$ ). Nous avons comparé les coefficients des divers termes de (69)(70) en considérant le fait que la distance R à l'état liquide sera toujours voisine de  $R_0$ .

Le tableau A donne l'ensemble des valeurs des constantes que nous avons utilisées. Les valeurs de  $\delta$  et Q pour  $CHCl_3$  ne sont pas connues : nous les avons évaluées par un calcul approché exposé en III.4.



Molécule A polaire

Molécule B non polaire

Fig. 7 - REPERAGE DE A PAR RAPPORT A B

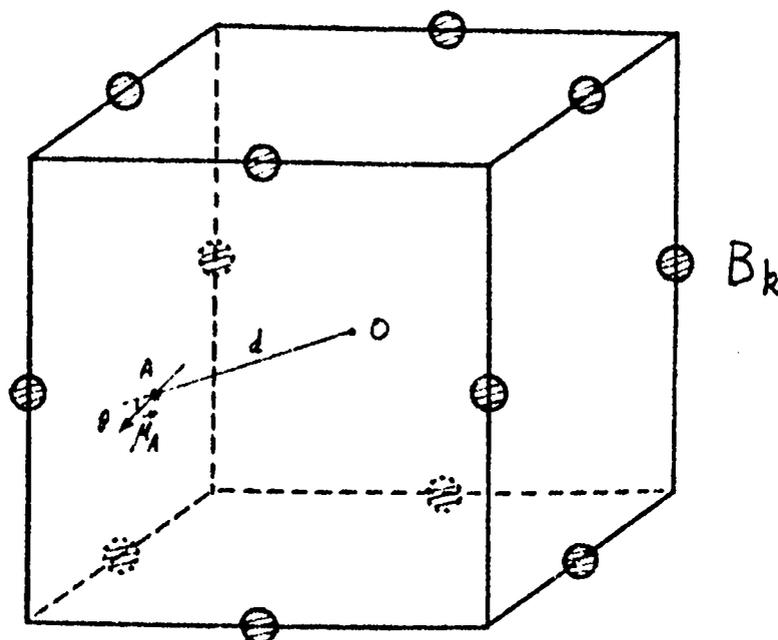


Fig. 8 - MODELE DE CAGE ET REPERAGE DE A PAR RAPPORT AU CENTRE DE LA CAGE

BUS  
VILLE

VALEUR NUMERIQUE DES CONSTANTES UTILISEES

	CHCl <sub>3</sub> (A)	CCl <sub>4</sub> (B)	CHCl <sub>3</sub> /CCl <sub>4</sub>
Moment dipolaire $ \vec{\mu} $	1,2 10 <sup>-18</sup> ues (a)		
Moment quadripolaire Q	-0,5 10 <sup>-26</sup> ues (b)		
Polarisabilité $\alpha$		105.10 <sup>-25</sup> ues (c)	
Anisotropie de Polarisabilité $\gamma$		-0,094 (c)	
Distance G - N $\delta$	0,07 Å (b)		
Paramètre de cage $\underline{a}$ (Modèle à 12 voisins)		6,10 Å (d)	
Distance minimum d'approche de L.J. $R_0$	5,43 Å (c)	5,38 Å (c)	5,65 Å (e)
Energie moyenne de L.J. $\epsilon$ (1 cm <sup>-1</sup> = 2 10 <sup>-16</sup> erg)	227 cm <sup>-1</sup> (c)	227 cm <sup>-1</sup> (c)	227 cm <sup>-1</sup> (e)
Densité (à 20°C) D	1,595 g/cm <sup>3</sup> (f)		

(a) TOWNES et SCHAWLOW, "Microwave Spectroscopy", Mc Graw-Hill Book Cy. (1965)

(b) Calculé en III.4

(c) Référence (35)

(d) Calculé en III.2 (74)

(e)  $R_0 = (R_{0A} + R_{0B})/2$  ;  $\epsilon = (\epsilon_A \epsilon_B)^{1/2}$

(f) "Handbook of Chemistry and Physics", The Chem. Rub. Publ. Cy. ,Cleveland (1961)

TABLEAU A

Dans ces conditions les potentiels dipole - dipole induit et quadrupole - dipole induit sont faibles comparés au terme en  $R^{-6}$  du potentiel de dispersion. L'évaluation du terme en  $R^{-7}$  de ce potentiel est plus délicate car les valeurs  $A_{||}$  et  $A_{\perp}$  n'ont encore été mesurées pour aucune molécule dénuée de centre de symétrie <sup>(34)</sup>. Il semble cependant que  $V_{disp}(R^{-7})$  est généralement du même ordre que  $V_{ind}(R^{-7})$  <sup>(34)</sup>, en conséquence nous le négligerons. Le terme prépondérant du potentiel attractif est donc  $V_{disp}(R^{-6})$ .

Dans le cas du couple  $CHCl_3 - CCl_4$ , le potentiel d'interaction binaire peut donc s'écrire :

$$V_{AB} \approx -4 \left(\frac{R_0}{R}\right)^6 \left[ \left(1 - \frac{\gamma_A}{2}\right) \left(1 + \frac{6\delta}{R} \cos \phi\right) + \frac{3}{2} \gamma_A \cos^2 \phi \right] + 4\epsilon \left(\frac{R_0}{R}\right)^{12} \quad (73)$$

On voit que  $V_{AB}$  se compose de quatre termes :

- un potentiel isotrope attractif :  $V_{1a_{AB}} = -4\epsilon \left(\frac{R_0}{R}\right)^6 \left(1 - \frac{\gamma_A}{2}\right)$
- un potentiel isotrope répulsif :  $V_{1r_{AB}} = 4\epsilon \left(\frac{R_0}{R}\right)^{12}$
- un potentiel anisotrope en  $\cos \phi$  :  $V_{2_{AB}} = -24\epsilon \left(\frac{R_0}{R}\right)^6 \left(1 - \frac{\gamma_A}{2}\right) \frac{\delta}{R} \cos \phi$
- un potentiel anisotrope en  $\cos^2 \phi$  :  $V_{3_{AB}} = -6\epsilon \left(\frac{R_0}{R}\right)^6 \gamma_A \cos^2 \phi$

Notons que l'expression (73) reste valable pour beaucoup d'autres couples A - B pour lesquels on peut négliger les mêmes termes de V attractif (cf. (37)).

### III.2. REPRESENTATION DE LA STRUCTURE DE LA SOLUTION

Il s'agit à présent, connaissant le potentiel binaire  $V'_{AB}$ , de calculer le potentiel total qui agit sur la molécule A. Pour cela il est nécessaire d'adopter un modèle qui donne une représentation même très approximative de la structure de l'état liquide.

Dans un article classique (38), LENNARD-JONES et DEVONSHIRE écrivent "qu'un atome dans un gaz sous pression peut être considéré comme piégé dans un puits (confined to a cell), et que son environnement moyen est quelque chose comme celui d'un atome (ou d'une molécule) se déplaçant dans un puits de potentiel créé par les atomes (ou molécules) environnants. Etant donné que le potentiel binaire décroît très rapidement avec la distance, L.J. et DEV. considèrent uniquement avec juste raison l'action des n plus proches voisins, répartis sur la surface d'une sphère centrée au centre du puits et de rayon a (a : distance moyenne entre deux plus proches voisins).

Poursuivant dans cette voie, GALATRY et son équipe ont considérablement développé l'étude des interactions soluté polaire - solvant non polaire (31)(36) (37) (39-46). Ils supposent que les positions moyennes des molécules forment un réseau cubique à faces centrées (n = 12)<sup>\*</sup>. On peut alors aisément calculer a (a est aussi appelé paramètre de cage) :

$$a = \left( \frac{M\sqrt{2}}{4D} \right)^{1/3} \quad (74)$$

où N est le nombre d'Avogadro, M la masse moléculaire du liquide et D sa densité. Pour le liquide CCl<sub>4</sub>, à 20°C, on obtient a = 6,10 Å.

Dans le cas d'une solution A - B, on remplace de loin en loin une molécule de solvant B par une molécule de soluté A. Ainsi chaque molécule A se trouve située dans une cage cubique dont le milieu de chaque arête est la position moyenne d'une des 12 molécules B les plus proches. Pour conserver la validité de ce modèle, il est préférable que la concentration de la solution ainsi représentée soit inférieure à 1/12<sup>e</sup>, sinon la présence probable d'une

---

(\*) SOCIE a également utilisé comme modèle un réseau cubique centré (n = 8) (42). pour le calcul du potentiel intermoléculaire dans les solutions liquides. Dans ce cas le paramètre de cage a a pour expression

$$a = \left( \frac{3\sqrt{3} M}{4ND} \right)^{1/3} \quad (75)$$

et dans le cas particulier ci-dessus, on obtient a = 5,93 Å.

molécule A parmi les plus proches voisines ferait intervenir le potentiel d'interaction dipole-dipola et romprait la symétrie de la cage.

LE MEN (37) a précisé les différentes approximations de ce modèle représentant la solution :

a) On suppose que chaque cage est occupée par une seule molécule A ou B. On ne tient pas compte, par exemple, d'inhomogénéités au sein du liquide se traduisant par la non-occupation de certaines cages. De même, on exclut l'occupation multiple des cages.

b) On suppose que les positions d'équilibre sont fixées aux noeuds d'un réseau, c'est à dire forment un assemblage régulier bien défini quelle que soit la densité du liquide.

c) On considère que les mouvements de chaque molécule de solvant sont indépendants les uns des autres.

d) On suppose que le remplacement d'une molécule B par une molécule A ne modifie pas la structure moyenne du liquide, et en particulier le paramètre de cage  $a$ . Ceci est d'autant mieux réalisé que les molécules A et B sont d'encombrement stérique voisin (cas notamment de  $\text{CHCl}_3 - \text{CCl}_4$ ).

e) On utilise l'approximation des 12 plus proches voisines en négligeant l'action des molécules B plus éloignées. Un calcul effectué pour la solution  $\text{HCl} - \text{CCl}_4$  a montré que le potentiel global obtenu avec cette approximation ne diffère que de 15 % de celui obtenu en considérant les 86 plus proches voisines (40).

Enfin ce modèle convient surtout lorsque les fréquences d'oscillation de translation des molécules A et B, dans leurs potentiels isotropes respectifs sont très différentes. La molécule A "voit" alors au cours de son mouvement de translation les molécules B pratiquement immobiles. La notion de cage conserve dans ce cas une signification précise.

Quoi qu'il en soit, nous nous intéresserons essentiellement par la suite au mouvement de rotation de la molécule A et nous ferons l'hypothèse que A est piégée dans un site de la cage. Ce site constitue pendant sa durée de vie, une position d'équilibre temporaire pour A. C'est si on tenait compte de l'influence du mouvement de translation sur le mouvement de rotation qu'interviendrait la considération précédente.

### III.3. CALCUL DU POTENTIEL GLOBAL D'INTERACTION MOLECULE POLAIRE - SOLVANT

#### III.3.1. Méthode de calcul

Dans le cadre du modèle que nous avons adopté pour représenter la solution, le potentiel global V qui agit sur la molécule polaire A est du aux interactions de A avec les n plus proches molécules de solvant B.

La propriété d'additivité du potentiel de dispersion <sup>(49)</sup> est supposée valable également pour le potentiel répulsif de L.J. On obtient donc le potentiel total V en effectuant la somme des potentiels binaires  $V_{AB_k}$ , l'indice k repérant les n plus proches voisins :

$$V = \sum_{k=1}^n V_{AB_k} \quad (76)$$

Ce potentiel V dépend en principe de l'ensemble des coordonnées repérant la position de A, l'orientation de  $\vec{\mu}$ , et la position de chacune des  $B_k$ , soit au total  $5 + 3n$  paramètres.

Pour pouvoir développer le calcul de V, il est nécessaire de réduire ce nombre de paramètres, ce qu'on réalise en considérant la symétrie d'ordre élevé du modèle.

On peut par exemple, supposant les  $B_k$  fixes, calculer V sur chacun des trois axes de symétrie de la cage et ensuite effectuer une moyenne pondérée de ces valeurs <sup>(40)(41)</sup>.

On peut aussi supposer que toute la cage se meut autour de son centre O de façon que l'ensemble des  $n$   $B_k$  prennent toutes les positions avec une égale probabilité sur la surface de la sphère  $S(O, a)$ . Cette "sphéricalisation" de l'entourage de A transpose la répartition discontinue des  $B_k$  en une répartition continue. L'équation (76) devient alors :

$$V = n \int_S V_{AB} \quad (77)$$

C'est cette façon de procéder que nous utiliserons au paragraphe suivant pour le calcul de V. Avec cette approximation, nous verrons que V ne dépend plus que de deux coordonnées (fig. 8) :

- une coordonnée de position :  $d$ , distance du centre de masse G de A au centre O de la cage,
- et une coordonnée d'orientation :  $\theta$ , l'angle ( $\vec{\mu}$ ,  $d$ ).

L'opération de "sphéricalisation" a pour avantage d'éliminer les inhomogénéités du modèle qui pourraient influencer sur l'expression de V, inhomogénéités dues à la localisation régulière des  $B_k$  qui n'est pas en fait réalisée dans le liquide. Par contre, ce procédé néglige les mouvements des  $B_k$  dans leur propre cage. Dans un travail récent <sup>(48)</sup>, LE MEN a tenu compte de ces mouvements qui font apparaître des termes correctifs additifs dans l'expression de V. Les résultats mettent en évidence que l'influence de la mobilité des  $B_k$  est d'autant plus importante que A se trouve près des bords de la cage. En ce qui concerne le terme anisotrope (en  $\cos \theta$ ) de V qui seul nous intéressera par la suite, le terme correctif n'excède jamais 2 % du terme principal (pour  $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ ) et peut donc être négligé.

### III.3.2. Développement et résultats du calcul de V

Pour obtenir l'expression de V défini par l'équation (77), nous avons simplement à effectuer un calcul d'intégration de  $V_{AB}$  pour toutes les positions de B sur la sphère S. Pour ce faire, il convient de repérer A et B dans un système d'axes fixes et de coordonnées que l'on choisira naturellement sphériques. On peut, sans dégénérer le résultat du calcul, choisir Oz selon  $d$  et  $oxz$  contenant  $\vec{\mu}$  (fig. 9).

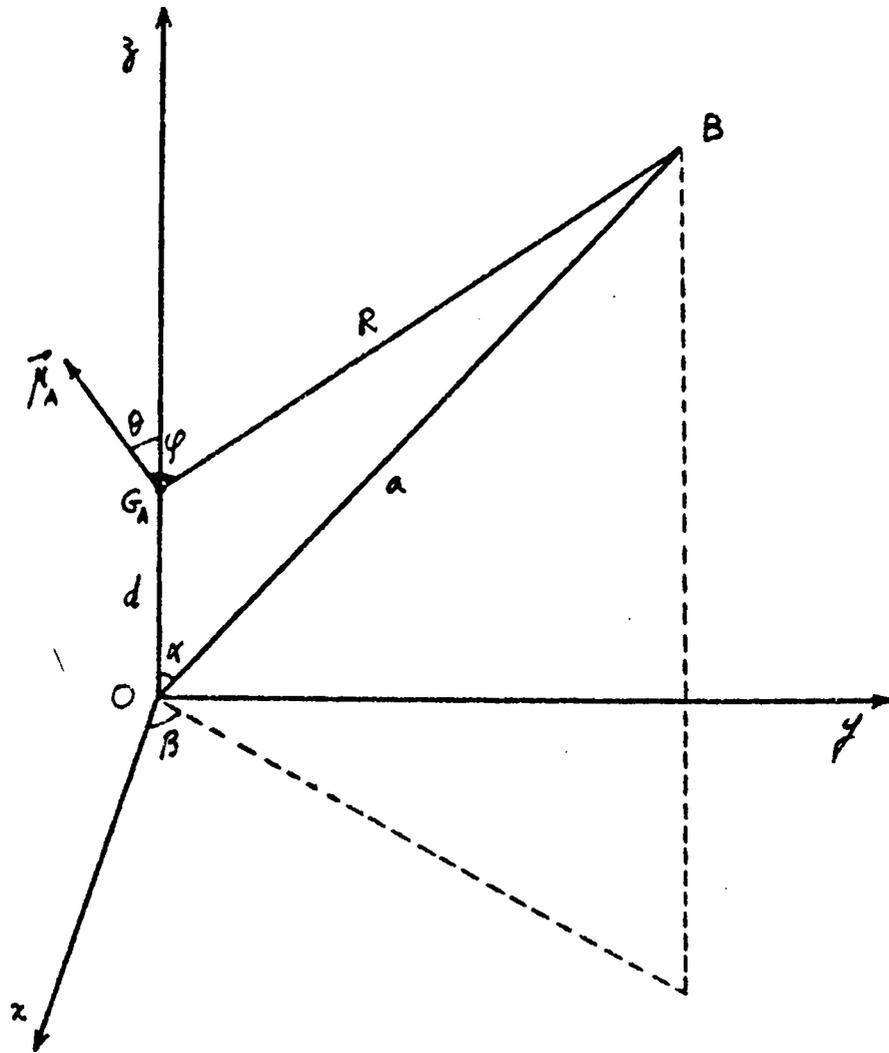


Fig. 9 - REPERAGE DE A DANS LE CALCUL DU  
POTENTIEL "SPHERICALISE"

Le calcul de (77) s'effectue alors simplement :

$$V = n \int_S V_{AB} = \frac{n \int_S V_{AB} dS}{S} = \frac{n}{4 \pi a^2} \int_S V_{AB} (R, \phi) a^2 \sin \alpha d\alpha d\beta \quad (78)$$

avec  $0 < \alpha < \pi$  et  $0 < \beta < 2\pi$

$V_{AB}$  dépend de  $R$  et  $\phi$ . On peut exprimer ces variables en fonction de  $a, d, \theta, \alpha$  et  $\beta$ .  $a$  est une constante caractéristique du solvant,  $\alpha$  et  $\beta$  deux variables d'intégration qui disparaîtront dans le résultat final.  $V$  ne dépendra donc également que de deux variables,  $d$  et  $\theta$ , comme nous l'avions annoncé au paragraphe précédent.

Les relations de changement de variations sont les suivantes :

$$a) R^2 = a^2 + d^2 - 2ad \cos \alpha \quad (79)$$

$$\text{soit en posant } \tau = \frac{d}{a} \text{ (distance réduite),} \quad (80)$$

$$R^2 = a^2 (1 + \tau^2 - 2\tau \cos \alpha) \quad (81)$$

$$b) \cos \phi = \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{R}}{\mu R} = \frac{\vec{\mu}(\vec{a} - \vec{d})}{\mu R} \quad (82)$$

$$\text{Or } \vec{\mu} = \mu \sin \theta \vec{x} + \mu \cos \theta \vec{z}$$

$$\vec{a} = a \sin \alpha \cos \beta \vec{x} + a \sin \alpha \sin \beta \vec{y} + a \cos \alpha \vec{z}$$

$$\vec{d} = d \vec{z}$$

On obtient :

$$\cos \phi = \frac{1}{R} \left[ a \sin \theta \sin \alpha \cos \beta + a \cos \theta \cos \alpha - d \cos \theta \right] \quad (83)$$

Compte tenu des relations (73) (81) (83), on peut alors calculer l'intégrale (78). Le détail et les résultats de ce calcul sont exposés dans le travail de SOCIE (43).

Nous donnons dans le tableau B l'expression finale de V en séparant les divers types de potentiel issus des différents termes de  $V_{AB}$ . Nous donnons également le développement limité par rapport à  $\tau$  de ces potentiels.

Nous avons donc obtenu l'expression V du potentiel agissant sur la molécule A située à la distance d du centre de la cage, lorsque  $\vec{\mu}$  fait un angle  $\theta$  avec d.

Dans la suite nous supposerons la molécule piégée temporairement à sa distance réduite moyenne  $\bar{\tau}$ . L'évaluation de  $\bar{\tau}$  est pratiquement fournie par le potentiel isotrope  $V_1 = V_{1a} + V_{1r}$  qui est prépondérant pour le mouvement de translation :

$$\bar{\tau} = \frac{\int_0^{\infty} e^{-\frac{V_1}{kT}} \tau^3 d\tau}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{V_1}{kT}} \tau^2 d\tau} \quad (88)$$

Pour  $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$  on obtient  $\bar{\tau} = 0,067$  (pour  $n = 12$ )

Le potentiel anisotrope  $V_2$  (86) intervient dans le mouvement de rotation de la molécule. Nous définissons  $h'$  comme le coefficient de  $V_2$  :

$$V_2 = h' \cos \theta \quad (89)$$

En ne conservant que le premier terme de son développement en  $\tau$ ,  $h'$  a pour expression :

$$h' = -40 n\epsilon \left(\frac{R_0}{a}\right)^6 \frac{\delta}{a} \tau \quad (90)$$

Nous utiliserons par la suite  $h = -h' > 0$ .

On peut alors calculer  $h(\bar{\tau}) = 53 \text{ cm}^{-1}$  (pour  $n = 12$ ).

POTENTIEL "SPHERICALISE"

<u>Divers types</u>	<u>Expression calculée</u>	<u>Développement limité</u>	
$V_{1a}$	$- 4n\epsilon \left(\frac{R_0}{a}\right)^6 \left(1 - \frac{\gamma_A}{2}\right) \frac{1 + \tau^2}{(1 - \tau^2)^4}$	$- 4n\epsilon \left(\frac{R_0}{a}\right)^6 \left(1 - \frac{\gamma_A}{2}\right) (1 + 5\tau^2 + 14\tau^4 + 30\tau^6 + \dots)$	(84)
$V_{1r}$	$4n\epsilon \left(\frac{R_0}{a}\right)^{12} \frac{1}{20\tau} \left[ \frac{1}{(1 - \tau)^{10}} - \frac{1}{(1 + \tau)^{10}} \right]$	$- 4n\epsilon \left(\frac{R_0}{a}\right)^{12} (1 + 22\tau^2 + 200,2\tau^4 + 1144\tau^6 + \dots)$	(85)
$V_2$	$- 40 n\epsilon \left(\frac{R_0}{a}\right)^6 \frac{\delta}{a} \frac{\tau + 0,6\tau^3}{(1 - \tau^2)^5} \cos \theta$	$- 40 n\epsilon \left(\frac{R_0}{a}\right)^6 \frac{\delta}{a} \cos \theta (\tau + 5,6\tau^3 + 18\tau^5 + \dots)$	(86)
$V_3$	$- 2 n\epsilon\gamma \left(\frac{R_0}{a}\right)^6 \frac{1}{(1 - \tau^2)^4} (1 + 3\tau^2 \cos^2 \theta)$	$- 2n\epsilon\gamma \left(\frac{R_0}{a}\right)^6 (1 + 3\tau^2 \cos^2 \theta) (1 + 4\tau^2 + 10\tau^4 + 20\tau^6 + \dots)$	(87)

BUS  
SILE

Tableau B

### III.4. METHODE DE CALCUL APPROCHE DE $\delta$ ET Q

#### III.4.1. Principe de Calcul

Pour pouvoir estimer les différents termes des potentiels binaires (69) (70), il faut connaître la valeur de  $\delta$ , distance entre centre de masse et centre des forces attractives de A, et Q moment quadrupolaire de la molécule polaire. Le calcul de  $\delta$  et Q nécessite en principe la connaissance des orbitales moléculaires. Cependant HERMAN<sup>(50)</sup>, pour la molécule HCl, a proposé un calcul de  $\delta$  en utilisant une méthode variationnelle ne nécessitant en première approximation que la connaissance de l'état fondamental électronique à l'exclusion des états excités.

Les travaux de HERMAN nous ont suggéré une autre méthode, plus simpliste, pour calculer  $\delta$  et Q. HERMAN admet que le centre de charge des électrons polarisables est confondu avec le centre N des forces de dispersion. Le rôle des électrons dans la polarisabilité de la molécule est d'importance variable: par exemple les électrons des couches internes ont une influence moindre que ceux des couches externes. On peut donc dans le calcul de la position de N négliger certains électrons, ou au contraire accorder à tous la même importance. Nous appellerons électrons "actifs" - auxquels correspond un nombre égal de protons "actifs" - les électrons participant à la polarisation.

Nous supposons dans la suite que les électrons "actifs" sont constitués par :

- Cas A - Un doublet électronique par liaison interatomique
- Cas B - Les électrons de la couche périphérique des atomes
- Cas C - Tous les électrons

et nous calculons  $\delta$  et Q dans chacun de ces cas pour les molécules HCl et  $\text{CHCl}_3$ .

### III.4.2. Méthode de calcul

#### a) Calcul de $\delta$

Le calcul de  $\delta$  s'effectue en trois temps :

- Calcul de la position de G, centre de gravité des masses de la molécule.
- Calcul de la position de P, centre de gravité des protons "actifs"
- Calcul de la position de N, centre de gravité des électrons "actifs", par la relation :

$$\vec{\mu} = k e N\vec{P} \quad (91)$$

où  $\vec{\mu}$  est le moment dipolaire de la molécule, k le nombre d'électrons ou de protons "actifs", et e la charge d'un proton ( $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$  u.e.s.). On en déduit NP distance entre N et P.

La distance NG est alors égale à  $\delta$ .

#### b) Calcul de Q

Dans le cas de molécules toupies symétriques, le moment quadrupolaire est généralement défini par (51-54)

$$Q = \frac{1}{2} \sum_i (3 z_i^2 - r_i^2) q_i \quad (92)$$

où  $q_i$  est la charge en u.e.s. de la  $i^{\text{ème}}$  particule de la molécule,  $r_i$  sa distance au centre de masse  $G^{(*)}$ ,  $z_i$  son abscisse par rapport à G sur l'axe de symétrie Oz. Si on appelle  $\rho_i$  la distance de  $q_i$  à Oz, (92) peut s'écrire :

---

(\*) Le premier moment multipolaire non nul pour une molécule donnée est indépendant du choix de l'origine du système de coordonnées, mais tous les moments d'ordre plus élevé dépendent du choix de l'origine. Pour le calcul de ceux-ci, on a coutume de prendre pour origine du repère le centre de masse G de la molécule (53).

$$Q = \frac{1}{2} \sum_i (2 z_i^2 - \rho_i^2) q_i \quad (93)$$

Dans le cas de molécules linéaires,  $\rho_i \equiv 0$ , on obtient :

$$Q = \sum_i z_i^2 q_i \quad (94)$$

Les sommations s'effectuent sur l'ensemble des électrons et protons de la molécule. Nous considérons que les coordonnées moyennes des électrons "non actifs" se confondent avec les coordonnées des protons "non actifs" au noyau des atomes. De ce fait, les contributions à Q des électrons et protons "non actifs" s'annulent.

Pour une molécule diatomique (par exemple HCl), les  $q_i$  intervenant dans le calcul de (94) sont donc les protons "actifs" au noyau des atomes et les électrons "actifs" en N.

Pour une molécule symétrique (par exemple  $\text{CHCl}_3$ ) il convient dans un premier stade de traiter séparément chacune des 4 liaisons intératomiques (une liaison C - H et trois liaisons identiques C - Cl). On calcule pour chaque liaison la position de P puis de N (en considérant un quart de l'atome de carbone par liaison) en utilisant les moments dipolaires partiels des liaisons. Les  $q_i$  intervenant dans le calcul de (93) sont alors les protons "actifs" au noyau des atomes et les électrons "actifs" en  $N_1, N_2, N_3, N_4$  sur les 4 liaisons intératomiques.

### III.4.3. Application au calcul de $\delta$ et Q pour HCl et $\text{CHCl}_3$

Afin de tester la validité de la méthode proposée nous avons calculé  $\delta$  et Q pour la molécule HCl pour laquelle des valeurs de  $\delta$  et Q ont été mesurées ou calculées (50)(55-57). On obtient :

cas A :	$\delta = 0,49 \overset{\circ}{\text{A}}$	$Q = 5,1 \cdot 10^{-26}$ ues
cas B :	$\delta = 0,096 \overset{\circ}{\text{A}}$	$Q = 7,1 \cdot 10^{-26}$ ues
cas C :	$\delta = 0,023 \overset{\circ}{\text{A}}$	$Q = 7,4 \cdot 10^{-26}$ ues

Les valeurs de  $\delta$  obtenues en A et C peuvent être considérées comme les bornes largement supérieure et inférieure de  $\delta$ . Le cas B, qui semble correspondre davantage à la réalité physique, doit fournir une valeur de  $\delta$  approchant la vérité. Effectivement la valeur de  $\delta$  trouvée dans ce cas ( $0,096 \text{ \AA}$ ) est voisine de celle calculée par HERMAN <sup>(50)</sup> ( $0,11 \text{ \AA}$ ) et de celle obtenue expérimentalement par FRIEDMANN et KIMMEL <sup>(55)</sup> ( $0,098 \text{ \AA}$ ).

En ce qui concerne Q, les trois cas donnent des résultats voisins, qui sont en bon accord avec les valeurs  $Q = 7,5 \cdot 10^{-26}$  ues proposée par BENEDICT et HERMAN <sup>(56)</sup> et  $Q = 5,8 \cdot 10^{-26}$  ues proposée par WEISS et COLE <sup>(57)</sup>.

Pour la molécule  $\text{CHCl}_3$ , nous avons utilisé les moments dipolaires de liaison  $\mu_{\text{C-H}} = 0,4 \cdot 10^{-18}$  ues et  $\mu_{\text{C-Cl}} = 1,5 \cdot 10^{-18}$  ues <sup>(58)</sup> et négligé dans le cas C la contribution des deux électrons de la couche K du carbone. Nous avons obtenu :

Cas A :	$\delta = 0,31 \text{ \AA}$	$Q = 3,36 \cdot 10^{-26}$ ues
Cas B :	$\delta = 0,07 \text{ \AA}$	$Q = - 0,05 \cdot 10^{-26}$ ues
Cas C :	$\delta = -0,007 \text{ \AA}$	$Q = - 1,03 \cdot 10^{-26}$ ues

Nous avons choisi pour le calcul de V les valeurs  $\delta = 0,07 \text{ \AA}$  et  $Q = - 0,5 \cdot 10^{-26}$  ues les plus probables.

Il n'existe pas à notre connaissance de procédé simple pour estimer  $\delta$  et Q. La méthode que nous proposons ici fournit des résultats très satisfaisants pour HCl, et pour  $\text{CHCl}_3$  une approximation raisonnable et compatible avec les valeurs des moments quadripolaires moléculaires connus à ce jour. Nous nous proposons à l'avenir de tester cette méthode sur d'autres molécules afin d'obtenir des informations plus précises sur sa validité.

## CHAPITRE IV

### ETUDE DYNAMIQUE DU MOUVEMENT DE LA MOLECULE

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'étudier le comportement dynamique rotationnel de la molécule polaire entre deux perturbations dues au voisinage des molécules les plus proches. Nous appellerons  $\tau_0$  l'intervalle de temps moyen séparant deux perturbations. Pendant ce temps  $\tau_0$ , nous supposons la molécule piégée dans un site de la cage où règne un potentiel d'interaction stationnaire  $-h \cos \theta$ .

Après avoir montré que les équations de la mécanique classique suffiraient pour décrire le mouvement, nous considérons successivement le cas d'une rotation quasi-libre ( $h \ll kT$ ), d'une rotation faiblement perturbée ( $h < kT$ ), et d'une rotation fortement perturbée ( $h \gtrsim kT$ ). Dans chaque cas nous calculons la fonction  $\psi(t)$  et la distribution  $\rho(\omega)$  des fréquences de rotation ou de libration de la molécule.

#### IV.1. JUSTIFICATION DE L'APPROXIMATION DE LA MECANIQUE CLASSIQUE

Entre deux perturbations séparées en moyenne par  $\tau_0$ , nous supposons la molécule polaire piégée dans un site, c'est à dire dans un puits de potentiel isotrope temporaire à la distance réduite moyenne  $\bar{r}$  du centre de la cage. Nous négligeons de cette façon les fluctuations du potentiel  $-h \cos \theta$  qui résultent du mouvement d'oscillation de translation de la molécule polaire et de ses plus proches voisines dans leur potentiel isotrope restectif. Nous supposons aussi d'une part qu'il n'y a pas d'échange énergétique entre mouvement de translation et mouvement de rotation, et d'autre part que l'échange avec le thermostat se fait seulement aux instants des perturbations.

Remarquons également qu'il n'est pas nécessaire, pour la validité de cette étude, que l'encombrement stérique du milieu permette plusieurs cycles d'évolution de la molécule pendant  $\tau_0$ . Il suffit que pendant la fraction de la période d'évolution correspondant à  $\tau_0$ , le mouvement obéisse à l'Hamiltonien adopté.

Nous admettrons en outre que le potentiel d'interaction moyen  $h$  agissant sur la molécule polaire est suffisamment important pour lever la dégénérescence de tous les niveaux d'énergie de rotation, et que la décomposition de ces différents niveaux est suffisante pour qu'il y ait recouvrement entre niveaux provenant de  $J$  différents.

On peut d'ailleurs vérifier la validité de cette hypothèse en comparant l'intervalle maximal entre niveaux de rotation non perturbés correspondant à deux  $J$  successifs, à la perturbation maximale de ces niveaux, résultant de la présence de  $h$ . Le premier intervalle est fourni par :

$$W_{(J+1, K=J+1)} - W_{(J, K=J)} = 2(J + 1) hB + (2J + 1) h(C - B) \quad (95)$$

La perturbation maximale résultant de  $h$  (en admettant que les résultats de la théorie des petites perturbations de l'effet Stark, au premier ordre, donnent ici encore en bon ordre de grandeur) s'obtient par :

$$D W_h = h \frac{MK}{J(J + 1)} \quad (96)$$

où on fait  $M = K = J$ . Soit pour  $J$  grand :

$$D W_h = h \quad (97)$$

Il suffit donc que l'on ait :

$$h > 2(J + 1)hB + (2J + 1)h(C - B) \quad (98)$$

soit à plus forte raison pour  $C - B < 0$  (cas du chloroforme) :

$$h > 2(J + 1) B h \quad (99)$$

Si on considère le niveau d'ordre  $J_m$  d'énergie égale à l'énergie moyenne de rotation  $\frac{3}{2} kT$ , on a :

$$h B J_m (J_m + 1) = \frac{3}{2} kT \quad (100)$$

En portant (100) dans (99), la condition devient :

$$h > \frac{3kT}{J_m} \quad (101)$$

D'après (100), si  $J_m \gg 1$ ,  $J_m = \sqrt{\frac{3kT}{2Bh}}$ , soit pour le chloroforme  $J_m \approx 55$ .

Pour qu'il y ait recouvrement, il suffit donc que  $h > \frac{3kT}{55}$ . Or nous avons vu en III que  $h$  est voisin de  $\frac{kT}{4}$ . Dans ces conditions, on peut considérer que les différents niveaux de rotation se recouvrent complètement. Comme  $h$  est en réalité une fonction aléatoire du temps et de l'espace, on conçoit facilement que le caractère discret de l'énergie de rotation disparaît pratiquement totalement.

Ceci est d'autant plus vrai que la durée de vie  $\tau_0$  de l'état de rotation est généralement très courte, certainement inférieure à la durée moyenne d'une rotation moléculaire  $T = 2\pi \sqrt{\frac{I}{2KT}}$ , et que dans ces conditions les niveaux d'énergie de rotation sont définis avec une incertitude :

$$\Delta E = \frac{h}{\Delta T}$$

soit 
$$\Delta E > \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{2kT}{I}} = \sqrt{4 h B kT}$$

soit encore 
$$\Delta E > \frac{kT}{J_m} \sqrt{6} \quad (102)$$

On voit que  $\Delta E$  est supérieur à la différence d'énergie entre les niveaux  $J_m$  et  $J_m \pm 1$ .

Ces considérations nous permettent de négliger le caractère quantique de la rotation moléculaire et par la suite, nous étudierons ce mouvement à partir des équations de la mécanique classique.

#### IV. 2. ETUDE CLASSIQUE DU MOUVEMENT DE LA MOLECULE CONSIDEREE COMME LIBRE DURANT $\tau_0$

Les calculs effectués en III montrent que le potentiel moyen agissant sur la molécule polaire est relativement faible par rapport à l'énergie moyenne totale de rotation  $\frac{3}{2} kT$  de la molécule (on a  $h \neq \frac{kT}{4}$ ). Ce résultat nous incite à étudier d'abord, dans une première approximation, le mouvement de rotation de la molécule considérée comme libre durant l'intervalle de temps moyen  $\tau_0$  séparant deux interactions.

Nous nous proposons ici de déterminer  $\psi(t)$ , qu'on a défini en (43) par

$$\psi(t) = \frac{\langle \dot{\beta}(0) \cdot \dot{\beta}(t) \rangle}{\langle \dot{\beta}(0) \rangle}$$

où  $\beta(t)$  est l'angle ( $\vec{u}(0), \vec{u}(t)$ ).  $\psi(t)$  est la fonction d'autocorrélation de  $\dot{\beta}(t)$ , qui sera obtenue de la façon suivante :

a) Nous déterminerons tout d'abord le produit  $\dot{\beta}_m(0) \cdot \dot{\beta}_m(t)$  pour une "molécule moyenne", c'est à dire pour une molécule d'énergie de rotation totale égale à  $\frac{3kT}{2}$ , l'énergie de la rotation suivant chaque axe d'inertie étant égale à  $\frac{kT}{2}$  (dans la suite l'indice  $m$  désignera la "molécule moyenne").

b) Tenant compte ensuite de la distribution des différentes énergies de rotation, nous essaierons d'en déduire la distribution correspondante des  $\beta(o) \cdot \beta(t)$ .

c) L'expression de  $\psi(t)$  sera finalement obtenue à partir de cette distribution en la multipliant par  $e^{-\frac{t}{\tau_0}}$ .  $\tau_0$  étant la durée de vie moyenne des états de rotation, ce facteur  $e^{-t/\tau_0}$  permet de tenir compte de façon simple de la perte de cohérence qui intervient en moyenne tous les  $\tau_0$ .

#### IV.2.1. Etude du mouvement de la "molécule moyenne"

Dans un repère principal d'inertie Oxyz lié à la molécule toupie symétrique (Oz selon  $\vec{\mu}$ ),  $\vec{M}$  étant le moment cinétique, on peut écrire pour une "molécule moyenne" :

$$\frac{M_x^2}{2I} = \frac{M_y^2}{2I} = \frac{M_z^2}{2I'} = \frac{kT}{2} \quad (103)$$

et

$$M^2 = I \cdot (2kT + kT \frac{I'}{I}) \quad (104)$$

Il est commode d'introduire l'angle  $\psi = (\vec{M}, Oz)$  et l'axe  $Ox_1$  perpendiculaire à Oz dans le plan instantané  $(\vec{M}, Oz)$  (fig. 10). Avec ces notations, on a :

$$\vec{M} = M_z \cos \psi \vec{z} + M_{x_1} \sin \psi \vec{x}_1 \quad (105)$$

D'après (103) et (104) :

$$M_z = \sqrt{k T I'} \quad (106)$$

$$M_{x_1} = \sqrt{2 k T I} \quad (107)$$

$$\text{d'où} \quad \text{tg} \psi = \frac{M_{x_1}}{M_z} = \sqrt{\frac{2 I}{I'}} \quad (108)$$

Pour la molécule de chloroforme, on a  $I' \neq 2 I$  et  $\psi = 45^\circ$ . Dans le cas d'une molécule diatomique ou linéaire,  $I' = 0$  et on a évidemment  $\psi = 90^\circ$ .

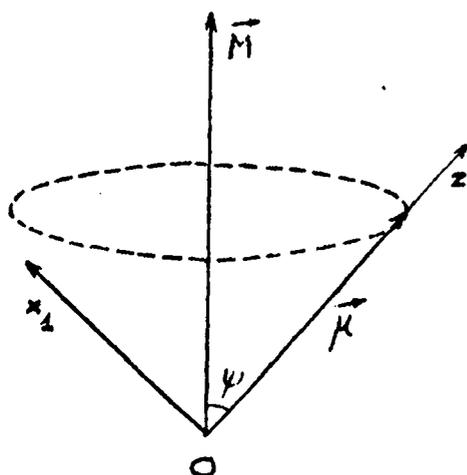


Fig. 10

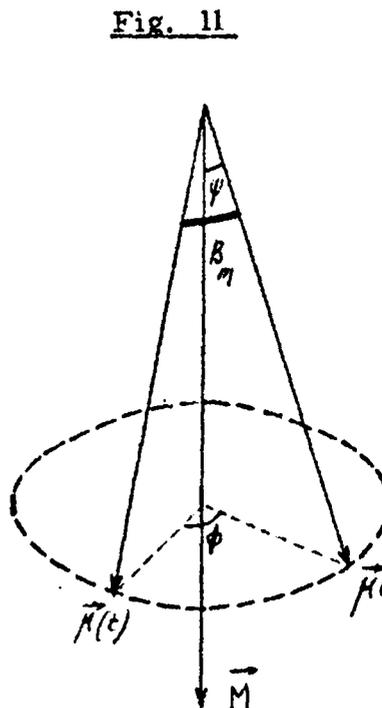


Fig. 11

Le mouvement de la molécule est alors parfaitement connu. On sait (cf. par ex. (59)) que  $\vec{\mu}$  va tourner autour de  $\vec{M}$  avec une vitesse angulaire :

$$\Omega^2 = M^2/I^2 \tag{109}$$

$$\text{soit } \Omega^2 = \frac{kT}{I} \left( 2 + \frac{I'}{I} \right) \tag{110}$$

Dans le cas du chloroforme nous avons  $\Omega^2 = \frac{4kT}{I}$

On peut alors calculer aisément l'expression  $\frac{\dot{\beta}_m(o) \cdot \dot{\beta}_m(t)}{\dot{\beta}_m^2(o)}$

On a (fig. 11) :

$$\cos \beta_m = \cos \phi \sin^2 \psi + \cos^2 \psi \tag{111}$$

$$-\dot{\beta}_m \sin \beta_m = -\dot{\phi} \sin \phi \sin^2 \psi \tag{112}$$

En tenant compte de  $\phi = \Omega t$ ,  $\dot{\beta}_m$  s'écrit :

$$\dot{\beta}_m(t) = \frac{\Omega \sin \Omega t \sin^2 \psi}{\left[ 1 - \cos^4 \psi - \sin^4 \psi \cos^2 \Omega t - 2 \cos \Omega t \sin^2 \psi \cos^2 \psi \right]^{1/2}} \tag{113}$$

d'où  $\dot{\beta}_m(o) = \Omega \sin \psi$  (114)

$$\dot{\beta}_m^2(o) = \Omega^2 \sin^2 \psi = \frac{M_{x1}^2}{I^2} = \frac{2kT}{I} \quad (115)$$

résultat identique à celui de (54).

On peut envisager différents cas particuliers intéressants :

a) Dans le cas du chloroforme,  $\psi = 45^\circ$ , (113) et (114) deviennent :

$$\dot{\beta}_m(t) = \frac{\Omega \sin \Omega t}{\sqrt{2 + \sin^2 \Omega t - 2 \cos \Omega t}}, \quad \dot{\beta}_m(o) = \frac{\Omega}{\sqrt{2}} \quad (116)$$

ce qui donne :

$$\dot{\beta}_m(o) \cdot \dot{\beta}_m(t) = \frac{\Omega^2 \sin \Omega t}{\sqrt{2} \sqrt{2 + \sin^2 \Omega t - 2 \cos \Omega t}} \quad (117)$$

b) Dans le cas d'une molécule linéaire,  $\psi = \frac{\pi}{2}$ , on a :

$$\dot{\beta}_m(t) = \Omega \quad (118)$$

et

$$\dot{\beta}_m(o) \cdot \dot{\beta}_m(t) = \frac{2kT}{I} \quad (119)$$

qui est constant et indépendant de t. On obtient alors immédiatement :

$$\langle \dot{\beta}_m^2(o) \rangle \psi(t) = \langle \dot{\beta}_m(o) \cdot \dot{\beta}_m(t) \rangle = \frac{2kT}{I} e^{-\frac{t}{\tau_0}} \quad (120)$$

$\dot{\beta}(t)$  étant la vitesse angulaire de rotation dans le plan instantané  $(\vec{u}(o), \vec{u}(t))$ , la relation (120) correspond à une rotation d'axe toujours perpendiculaire à  $\vec{u}(t)$  de vitesse uniforme  $\frac{2kT}{I}$ , rotation interrompue de façon aléatoire tous les  $\tau_0$  en moyenne.

On peut remarquer que  $\tau_2$  défini en (44) est égal à  $\tau_0$ , donc (120) est identique à (62). Ces résultats sont intéressants car ils mettent en lumière les conditions physiques de validité de la théorie de l'effet inertiel (abordée en II.4 d'un point de vue purement stochastique) :

- molécule polaire linéaire
- mouvement de la molécule libre durant  $\tau_0$  ( $h = 0$ )

La seconde condition est une condition limite, c'est pourquoi la théorie de l'effet inertiel constitue une approximation, d'autant plus valable que les rapports  $\frac{I'}{I}$  et  $\frac{h}{kT}$  sont petits. On retrouve également le fait que la théorie de l'effet inertiel ne tient pas compte du potentiel intermoléculaire.

c) Dans le cas d'une "molécule plate" ( $I' \gg I$ ),  $\psi$  tend vers zéro et l'on retrouve :

$$\dot{\beta}_m(t) = \Omega \psi \cos \frac{\Omega t}{2} \quad (121)$$

$$\dot{\beta}_m(0) \dot{\beta}_m(t) = \frac{2kT}{I} \cos \frac{\Omega t}{2} \quad (122)$$

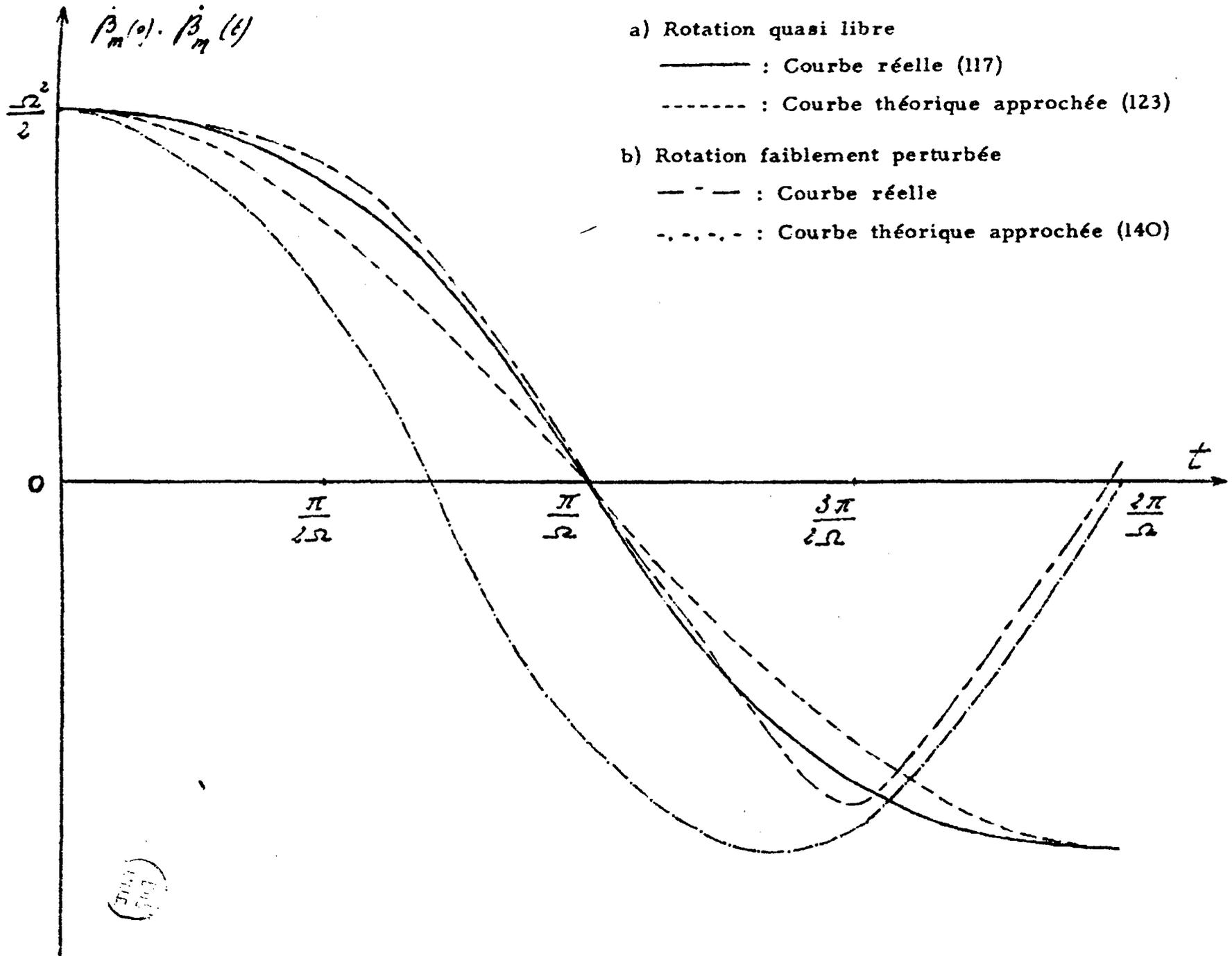
Nous nous intéressons plus particulièrement au cas de la molécule de chloroforme. Nous avons tracé (fig. 12) les fonctions  $\dot{\beta}_m(0) \cdot \dot{\beta}_m(t)$  (117) et (122).

On voit que pour  $t < \frac{2\pi}{\Omega}$  les deux fonctions sont pratiquement identiques et nous poserons donc pour le chloroforme :

$$\dot{\beta}_m(0) \cdot \dot{\beta}_m(t) \neq \frac{2kT}{I} \cos \frac{\Omega t}{2} = \frac{\Omega^2}{2} \cos \frac{\Omega t}{2} \quad (123)$$

Cependant que pour  $t = \frac{2\pi}{\Omega}$ ,  $\dot{\beta}_m(0) \cdot \dot{\beta}_m(t)$  (117) subit une discontinuité qui ne se retrouve pas dans l'expression (123). Mais cette différence est pratiquement sans importance car l'expression de  $\dot{\beta}_m(0) \cdot \dot{\beta}_m(t)$  n'interviendra que pour des temps  $t < \tau_0$ ; or  $\tau_0$  est généralement plus petit que  $\frac{2\pi}{\Omega}$ . Cette discontinuité cependant introduira des harmoniques multiples de  $\Omega$  ( $\dot{\beta}_m(0) \cdot \dot{\beta}_m(t)$  est une fonction périodique de  $\Omega$ ) dont on pourrait éventuellement tenir compte par une décomposition en série de Fourier.

Fig. 12 - Graphes  $\dot{\beta}_m(0)$ ,  $\dot{\beta}_m(t)$  pour le chloroforme



IV.2.2. Calcul de  $\langle \dot{\beta}(0) \cdot \dot{\beta}(t) \rangle$

Nous venons de calculer  $\dot{\beta}_m(t)$  pour une molécule moyenne. Nous cherchons à présent à obtenir  $\dot{\beta}(t)$ .

La pulsation  $\Omega$  intervenant dans l'expression de  $\dot{\beta}_m$  est égale à  $\frac{|\dot{\vec{M}}|}{I}$ . Or  $\vec{M}$  est une grandeur aléatoire qui varie largement en direction et en module d'une molécule à l'autre. Dans une première approximation, nous négligerons l'influence sur  $\dot{\beta}(t)$  des variations de direction de  $\vec{M}$  (variations de  $\psi$ ) et nous ne tiendrons compte que des variations du module de  $\vec{M}$ , et partant de  $\Omega$ .

Si  $p(\Omega) d\Omega$  est la densité de probabilité de  $\Omega$ , on peut écrire d'après (123) :

$$\langle \dot{\beta}(0) \cdot \dot{\beta}(t) \rangle = e^{-t/\tau_0} \int_0^\infty p(\Omega) \frac{\Omega^2}{2} \cos \frac{\Omega t}{2} d\Omega \quad (124)$$

En posant  $\omega = \frac{\Omega}{2}$ ,  $q(\omega)d\omega$  la densité de probabilité de  $\omega$  ( $q(\omega)d\omega = p(\Omega) d\Omega$ ), et  $\rho(\omega) = 2 \omega^2 q(\omega)$ , on obtient :

$$\langle \dot{\beta}(0) \cdot \dot{\beta}(t) \rangle = e^{-t/\tau_0} \int_0^\infty \rho(\omega) \cos \omega t d\omega \quad (125)$$

Pour obtenir  $\rho(\omega) d\omega$ , nous calculons d'abord  $h(M^2) dM^2$ . Posons  $M^2 = m$ ,  $M_z^2 = z$ ,  $M_x^2 + M_y^2 = y$ . Les densités de probabilité de  $y$  et  $z$  sont données par la distribution de Maxwell (60) :

$$g(z) dz = A e^{-\frac{z}{4 kT I}} z^{-1/2} dz \quad (126)$$

$$f(y) dy = B e^{-\frac{y}{2 kT I}} dy \quad (127)$$

On a :

$$m = y + z$$

et on cherche à calculer sa densité de probabilité  $h(m) dm$ . On commence par fixer  $z$  à une valeur donnée. Dans ce cas :

$$h(m) dm = g(z) f(y) dy$$

Si  $z$  est fixe,  $dy = dm$  et  $y = m - z$ , d'où :

$$h(m) = g(z) f(m - z)$$

En fait  $z$  est variable, et l'expression exacte de  $h(m)$  est :

$$h(m) = \int_0^m g(z) f(m - z) dz \quad (128)$$

$$\text{soit : } h(m) = AB e^{-\frac{m}{2kT I}} \int_0^m e^{-\frac{z}{4kT I}} z^{-1/2} dz \quad (129)$$

$$\text{soit : } h(m)dm = AB e^{-\frac{m}{2kT I}} \sqrt{m} \left( 2 + \frac{m}{6 kT I} + \frac{m^2}{80 k^2 T^2 I^2} + \dots \right) dm \quad (130)$$

$$\text{Or } m = 4 I^2 \omega^2, \quad dm = 8 I^2 \omega d\omega, \quad h(m) dm = q(\omega) d\omega,$$

on obtient :

$$q(\omega) d\omega = AB e^{-\frac{4 I^2 \omega^2}{2kT I}} 2 I \omega \left( 2 + \frac{4 I^2 \omega^2}{6 kT I} + \frac{16 I^4 \omega^4}{80 k^2 T^2 I^2} + \dots \right) 8 I^2 \omega d\omega \quad (131)$$

$$\rho(\omega) = 64 AB I^3 \omega^4 e^{-\frac{2 I \omega^2}{kT}} \left( 1 + \frac{I \omega^2}{3kT} + \frac{I^2 \omega^4}{10 k^2 T^2} + \dots \right) \quad (132)$$

ou en fonction de  $\frac{\omega}{\omega_m}$  (avec  $\omega_m = \sqrt{\frac{2kT}{I}}$ )

$$\rho(\omega) = 64 AB \omega_m^4 I^3 \left( \frac{\omega}{\omega_m} \right)^4 e^{-4 \left( \frac{\omega}{\omega_m} \right)^2} \left( 1 + \frac{2}{3} \left( \frac{\omega}{\omega_m} \right)^2 + \frac{2}{5} \left( \frac{\omega}{\omega_m} \right)^4 + \dots \right) \quad (133)$$

Nous avons tracé (fig. 13) la fonction  $\rho(\omega)$  (133), et nous voyons que  $\rho(\omega)$  passe par un maximum pour une valeur de  $\omega$  voisine de  $\omega_m$ .

Remarquons que dans l'expression de  $\rho(\omega)$  (133) donc de  $\psi(t)$  (125) et par suite dans  $\phi(t)$  et  $\alpha(\omega)$ , la pulsation  $\omega$  ne dépend que du moment cinétique

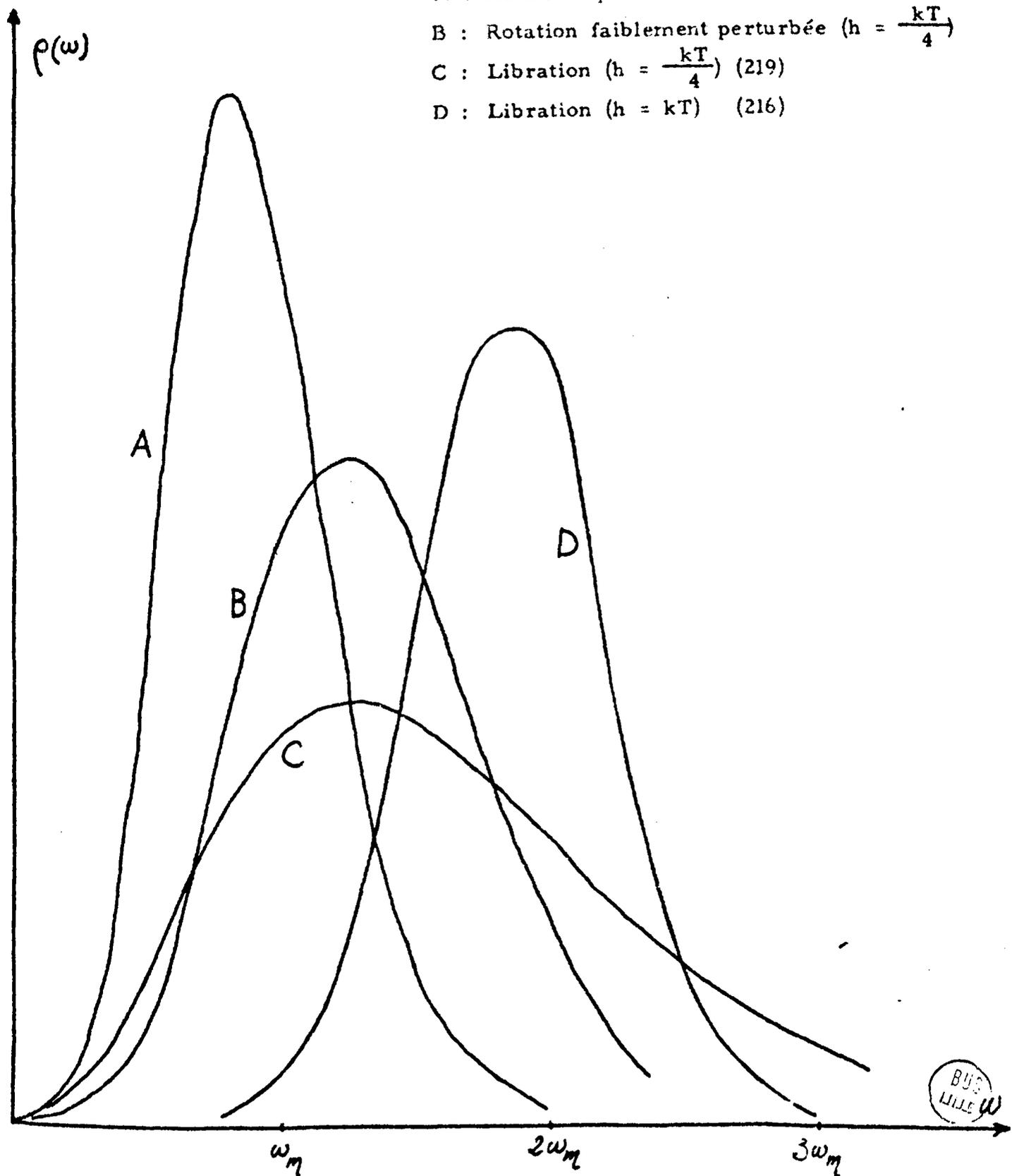
Fig. 13 - Fonctions de distribution  $\rho(\omega)$  normalisées

A : Rotation quasi libre (133)

B : Rotation faiblement perturbée ( $h = \frac{kT}{4}$ )

C : Libration ( $h = \frac{kT}{4}$ ) (219)

D : Libration ( $h = kT$ ) (216)



total  $M$ ,  $\omega^2 = \frac{1}{4I} \left( \frac{M^2}{I} \right)$ , et ne dépend pas, en particulier, de la composante

$M_z$  suivant le moment dipolaire de la molécule. Si nous désignons ces moments par leur expression quantique  $M^2 = J(J + 1) \hbar^2$  et  $M_z = K$ , cela signifie que  $\omega$  n'est fonction que de  $J$  et est indépendant de  $K$ . On peut conclure que la théorie de l'absorption dipolaire développée ci-dessus à partir de la fonction d'autocorrélation  $\psi(t)$  respecte la règle de sélection classique  $\Delta K = 0$  en l'absence de champ fort.

Il serait également intéressant d'examiner dans cette approximation d'un champ très faible ou même nul le comportement de  $\rho(\omega)$ ,  $\psi(t)$ ,  $\phi(t)$  et  $\alpha(\omega)$  lorsqu'on fait tendre  $\tau_0$  vers des valeurs importantes devant la période de rotation de façon à retrouver la quantification de  $M$ .

La fonction  $\dot{\beta}(0) \cdot \dot{\beta}(t)$  correspondant au chloroforme (117) est représentée fig.12 Elle est périodique et de pulsation  $\Omega$ . Elle peut être développée en série de Fourier suivant les pulsations  $\Omega$ ,  $2\Omega$ ,  $3\Omega$ , avec les amplitudes  $C_1, C_2, C_3 \dots$ . On a

$$\Omega = \frac{M}{I} = \frac{\hbar \sqrt{J(J+1)}}{I}$$

$$\neq \frac{\hbar J}{I} = \omega_J \quad \text{si } J \gg 1 \quad (134)$$

On peut écrire, en négligeant les facteurs de phase :

$$\left( \frac{\dot{\beta}(0) \cdot \dot{\beta}(t)}{\dot{\beta}(0)} \right)_J = C_{1J} \cos \omega_J t + C_{2J} \cos 2 \omega_J t + \dots$$

soit en passant à la moyenne :

$$\psi(t) = \frac{\langle \dot{\beta}(0) \cdot \dot{\beta}(t) \rangle}{\langle \dot{\beta}^2(0) \rangle} = e^{-t/\tau_0} \sum_J C_{1J} \cos \omega_J t + C_{2J} \cos 2 \omega_J t + \dots \quad (135)$$

Si on désigne par  $\omega_0 = 2\pi F_0$  la quantité  $2\pi(2B)$ ,  $\psi(t)$  peut s'exprimer sous la forme :

$$\psi(t) = \sum_n C'_n \cos n \omega_0 t e^{-t/\tau_0} \quad (136)$$

La fonction de distribution  $\rho(\omega)$  définie en (125) est alors :

$$\rho(\omega) = \sum_n C'_n \delta(n \omega_0) \quad (137)$$

où  $C'_1$  résulte de la somme des coefficients  $C_J$  des termes ayant même pulsation  $n \omega_0$ .

Nous trouvons pour  $\rho(\omega)$  une suite discrète de "pics" distants de  $\omega_0$ . Les calculs numériques que nous avons effectués ont montré qu'à chaque "pic" de  $\rho(\omega)$ , correspond un maximum d'absorption à la fréquence du "pic".

Dans ces conditions, si  $\tau_0$  est suffisamment grand, il est probable que le profil d'absorption  $\alpha(\omega)$ , qui résulte de l'expression (137) présente les mêmes discontinuités que  $\rho(\omega)$ . Donc sur ce point aussi nous rejoignons, au moins qualitativement, les résultats bien connus de l'absorption dipolaire de rotation pure présentée par les molécules toupies symétriques.

#### IV.3. ETUDE DU MOUVEMENT DE LA MOLECULE EN PRESENCE D'UN POTENTIEL D'INTERACTION $h \cos \theta$ FAIBLE ( $h < kT$ )

##### IV.3.1. Etude du mouvement de la "molécule moyenne"

En présence d'un potentiel d'interaction non nul, le moment cinétique total  $\vec{M}$  ne va plus rester constant et seules les composantes  $M_z$  et  $M_{\vec{\mu}}$  suivant Oz (axe portant  $\vec{\mu}$ ) et OZ (axe portant le champ directeur) restent fixes. Dans ces conditions on peut montrer que  $\vec{M}$  va être animé d'un mouvement de précession autour de OZ (59). Par ailleurs  $\psi$  ne va plus rester constant et va varier lorsque  $\vec{\mu}$  va précessionner autour de  $\vec{M}$ .

On peut étudier ces deux mouvements pour une molécule moyenne de chloroforme dont le moment cinétique  $\vec{M}$  fera avec le champ directeur un angle de  $90^\circ$  (direction la plus probable de  $\vec{M}$  par rapport à OZ). La rotation de  $\vec{M}$  autour de OZ s'effectue avec une vitesse angulaire moyenne :

$$\Omega' = \frac{h \cos \bar{\psi}}{M} \quad (138)$$

Pour le chloroforme,  $M^2 = 4 kT I (104)$ ,  $h = \frac{kT}{4}$ ,  $\psi = 45^\circ$ , on obtient :

$$\Omega'^2 = \frac{kT}{128 I} \quad (139)$$

Ce mouvement de precession de  $\vec{M}$  va modifier la forme de la fonction  $\dot{\beta}_m(t)$  et faire disparaître la discontinuité de  $\dot{\beta}_m$  pour  $t = \frac{2\pi}{\Omega}$  (le moment  $\vec{\mu}(t)$  ne retrouvant plus tous les  $\frac{2\pi}{\Omega}$  la direction de  $\vec{\mu}(0)$ ). Nous avons tracé (fig.12) la fonction  $\dot{\beta}_m$  calculée en tenant compte de la precession  $\Omega'$  et en choisissant la position  $\vec{\mu}(0)$  telle que  $\dot{\mu}(0)$  soit perpendiculaire au plan  $(\vec{\mu}(0), OZ)$ .

On voit que la modification de  $\dot{\beta}_m(t)$  due au mouvement de precession autour de OZ est finalement assez minime (sauf pour  $t \neq \frac{2\pi}{\Omega}$ ) étant donné la différence d'ordre de grandeur entre  $\Omega$  et  $\Omega'$ . Néanmoins, l'approximation utilisée en (123) :

$$\dot{\beta}_m(0) \cdot \dot{\beta}_m(t) = \frac{\Omega^2}{2} \cos \frac{\Omega t}{2}$$

n'est plus très satisfaisante, et il semble meilleur de choisir :

$$\dot{\beta}_m(0) \cdot \dot{\beta}_m(t) = \frac{\Omega^2}{2} \cos \frac{3 \Omega t}{4} \quad (140)$$

fonction que nous avons représentée (fig. 13).

L'expression (140) constitue évidemment une approximation très grossière de la fonction réelle  $\dot{\beta}_m(t)$ , mais elle nous permet d'estimer l'essentiel du mouvement de la molécule.

Remarque :

Si la vitesse de precession de  $\vec{M}$  autour de OZ est suffisante ( $h$  assez voisin de  $kT$ ), ou si l'on étudie  $\dot{\beta}(0) \cdot \dot{\beta}(t)$  pour des temps assez longs, l'angle  $(\vec{\mu}(0), \vec{M})$  devient beaucoup plus grand que  $\psi_0$  et la période d'évolution de  $\dot{\beta}$  est

alors non plus  $\Omega/2$  mais  $\Omega$ . L'approximation  $\dot{\beta}(t) = \frac{\Omega}{\sqrt{2}} \cos \frac{3 \Omega t}{4}$  correspond donc au cas intermédiaire  $h < kT$  et  $t$  pas trop court ( $t > \frac{1}{4} \frac{2\pi}{\Omega}$ ).

IV.3.2. Variations de l'angle  $\psi = (\vec{\mu}(t), \vec{M})$

Au cours du temps, la projection  $M_z$  de  $\vec{M}$  sur  $\vec{\mu}$  et l'énergie cinétique  $E$  sont invariantes :

$$M_z = M \cos \psi \quad (141)$$

$$E = \frac{M^2}{2} \left( \frac{\cos^2 \psi}{I'} + \frac{\sin^2 \psi}{I} \right) - h \cos \theta \quad (142)$$

soit

$$E = \frac{M_z^2}{2 I'} \left( 1 + \frac{I'}{I} \operatorname{tg}^2 \psi \right) - h \cos \theta \quad (143)$$

ou encore en utilisant les notations de la figure 14 :

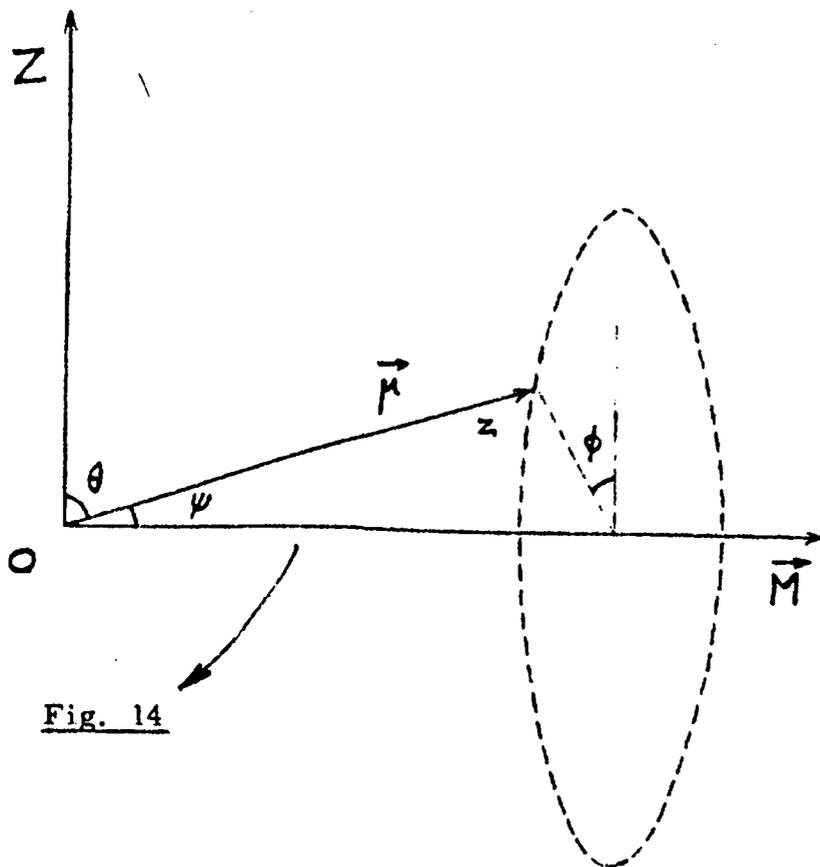


Fig. 14

BUS  
LILLE

$$E = \frac{M_z^2}{2 I'} \left( 1 + \frac{I'}{I} \operatorname{tg}^2 \psi \right) - \sin \psi \cos \phi h \quad (144)$$

Pour une "molécule moyenne", on a :

$$\frac{M_z^2}{2 I'} = \frac{kT}{2} \quad (145)$$

$$E = \frac{kT}{2} \left( 1 + \frac{I'}{I} \operatorname{tg}^2 \psi \right) - h \sin \psi \cos \phi \quad (146)$$

Posons  $\psi = \psi_0 + \xi(t)$ . E étant invariant, on doit avoir :

$$d \left( \frac{I'}{I} \operatorname{tg}^2 \psi - \frac{2h}{kT} \sin \psi \cos \phi \right) = 0 \quad (147)$$

soit, si  $h' < kT$  :

$$2 \operatorname{tg} \psi_0 (1 + \operatorname{tg}^2 \psi_0) \frac{I'}{I} \xi = \frac{2h}{kT} \sin \psi_0 \cos \phi \quad (148)$$

$$\xi = \frac{h}{kT} \frac{I}{I'} \cos^3 \psi_0 \cos \phi \quad (149)$$

$\xi$  est donc proportionnel à  $\cos \phi$ . Ceci montre que (dans l'hypothèse  $\vec{M} \perp OZ$ ) pour  $\theta < \frac{\pi}{2}$  on a  $\xi > 0$ , et pour  $\theta > \frac{\pi}{2}$  on a  $\xi < 0$ .

En prenant les paramètres relatifs au chloroforme, on obtient :

$$\xi = \frac{h \sqrt{2}}{8kT} \cos \phi = \xi_1 \cos \phi \quad (150)$$

en définissant  $\xi_1 = \frac{h \sqrt{2}}{8 kT}$  comme le maximum de  $\xi$ .

On voit ainsi qu'il y a orientation moyenne très faible de  $\vec{\mu}$  dans la direction de OZ. Le cosinus moyen (sur une période d'évolution) de l'angle de  $\theta = (\vec{\mu}, OZ)$  se calcule d'ailleurs facilement. On a

$$\overline{\cos \theta} = \frac{\Omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\Omega} \sin(\psi_0 + \xi_1 \cos \Omega t) \cos \Omega t dt \quad (151)$$

$$= \frac{1}{2} \cos \psi_0 \xi_1 = \frac{\sqrt{2}}{4} \xi_1 = \frac{h}{16 kT} \quad (152)$$

$\cos \theta$  est proportionnel à  $h$ .

IV.3.3. Influence des variations de  $\dot{\phi}$  et  $\dot{\psi}$  sur  $\dot{\beta}(t)$ .

Etudions d'abord les variations de  $\dot{\phi}$ .  $\dot{\phi}$  est égal à la fréquence de rotation instantanée  $\Omega$  autour de  $\vec{M}$ . Or :

$$M_z = I \Omega_0 \cos \psi_0 = I \Omega \cos (\psi_0 + \xi) \quad (153)$$

Avec  $\psi_0 = 45^\circ$ ,  $\xi \ll \psi_0$ , on obtient :

$$\Omega = \frac{\Omega_0}{1 - \xi - \frac{\xi^2}{2}} = \Omega_0 \left( 1 + \xi + \frac{3 \xi^2}{2} \right) \quad (154)$$

Pour calculer  $\dot{\beta}$ , on dérive la relation :

$$\cos \beta = \cos \phi \sin^2 \psi + \cos^2 \psi$$

comme en IV.2.1 (mais cette fois  $\psi$  varie). On obtient :

$$-\dot{\beta} \sin \beta = -\dot{\phi} \sin \phi \sin^2 \psi + 2 \dot{\psi} \cos \phi \sin \psi \cos \psi - \dot{\psi} \cos \psi \sin \psi \quad (155)$$

$$\dot{\beta} = \frac{\dot{\phi} \left[ 1 + 2 \frac{(1 - \cos \phi)}{\sin \phi} \frac{\dot{\psi}}{\dot{\phi}} \cotg \psi \right]}{\left[ 1 + 2 \frac{(1 - \cos \phi)}{\sin^2 \phi} \cotg^2 \psi \right]^{1/2}} \quad (156)$$

soit en tenant compte des relations  $\psi = \psi_0 + \xi$  et (154), et en considérant le fait que

$$\frac{1 - \cos \phi}{\sin^2 \phi + 2(1 - \cos \phi)}$$

varie relativement peu autour de la valeur  $\frac{1}{4}$

$$\dot{\beta} = \frac{\Omega_0 \left( 1 + \xi + \frac{3\xi^2}{2} \right) \left[ 1 + \frac{2(1 - \cos \phi)}{\sin \phi} (1 - 2\xi + 2\xi^2) \frac{\dot{\xi}}{\Omega} \right]}{\left[ 1 + 2 \frac{(1 - \cos \phi)}{\sin^2 \phi} \right]^{1/2} \left( 1 - \xi + \frac{3\xi^2}{2} \right)} \quad (157)$$

Posons :

$$\dot{\beta}_0 = \frac{\Omega_0}{\left[1 + 2 \frac{(1 - \cos \phi)}{\sin^2 \phi}\right]^{1/2}} \neq \frac{\Omega_0}{\sqrt{2}} \cos \frac{\Omega_0 t}{2} \quad (158)$$

Expression identique à (123), et

$$\xi = \xi_m \cos (\Omega t + \chi) \quad (159)$$

où  $\chi$  est un angle de phase distribué avec une égale probabilité dans l'intervalle  $(0, 2\pi)$ , et qui dépend de l'instant  $t$  choisi comme origine, c'est à dire de la position du moment dipolaire initial  $\vec{\mu}(0)$ .

On trouve alors (en notant  $\overline{A^{\chi}}$  la valeur moyenne de  $A$  sur l'ensemble des valeurs possibles de  $\chi$ ) :

$$\overline{\dot{\beta}(0) \cdot \dot{\beta}(t)}^{\chi} = \frac{\Omega_0^2}{2} \left[ (1 + 2 \xi_m^2) \cos \frac{\Omega_0 t}{2} + 2 \xi_m^2 \cos \frac{3 \Omega_0 t}{2} \right] \quad (160)$$

$$\overline{\dot{\beta}(0)^2}^{\chi} = \frac{\Omega_0^2}{2} (1 + 4 \xi_m^2)$$

D'où

$$\frac{\overline{\dot{\beta}(0) \cdot \dot{\beta}(t)}^{\chi}}{\overline{\dot{\beta}(0)^2}^{\chi}} = (1 - 2 \xi_m^2) \cos \frac{\Omega_0 t}{2} + 2 \xi_m^2 \cos \frac{3 \Omega_0 t}{2} \quad (161)$$

$$\overline{\omega} = (1 - 2 \xi_m^2) \frac{\Omega_0}{2} + 6 \xi_m^2 \frac{\Omega_0}{2} = \frac{\Omega_0}{2} (1 + 4 \xi_m^2) \quad (162)$$

$$\overline{\omega^2} \neq \overline{\omega}^2 = \frac{\Omega_0^2}{4} (1 + 8 \xi_m^2)$$

On a :  $\Omega_0 = \frac{4kT}{I}$  et  $\xi_m = \frac{h \sqrt{2}}{8kT}$

d'où 
$$\overline{\omega^2} = \frac{kT}{I} + 0,25 \frac{h^2}{kT I} \quad (163)$$

En prenant pour  $\beta_0$  l'expression approchée  $\frac{\Omega_0}{\sqrt{2}} \cos \frac{3 \Omega_0 t}{4}$ , au lieu de  $\frac{\Omega_0}{\sqrt{2}} \cos \frac{\Omega_0 t}{2}$ , on obtient :

$$\overline{\omega^2} = \frac{9 \Omega_0^2}{16} (1 + 8 \xi_m^2)$$

$$\overline{\omega^2} = 2,25 \frac{kT}{I} + 9 \frac{h}{I} \overline{\cos \theta} \quad (164)$$

avec  $\overline{\cos \theta} = \frac{h}{16 kT}$

L'expression (164) est de la forme :

$$\overline{\omega^2} = A \frac{kT}{I} + Bh \overline{\cos \theta} \quad (165)$$

Le premier terme de (165) correspond à une rotation pure, et le second terme est induit par le potentiel anisotrope. Nous verrons en IV.4 que ce second terme traduit l'apparition d'une "libration" de  $\vec{\mu}$  sous l'influence du champ directeur, c'est à dire d'une oscillation angulaire de  $\theta$  autour de sa position d'équilibre  $\theta_0$ .

Dans le cas du chloroforme, avec  $h = \frac{kT}{4}$ , on obtient d'après (164) :

$$\overline{\omega^2} = \frac{2,29 kT}{I}$$

Nous avons tracé (fig. 12 B) la distribution  $\rho(\omega)$  des fréquences de rotation en effectuant sur  $\rho(\omega)$  de la rotation libre une affinité orthogonale

d'axe  $O\omega$  et de rapport  $\sqrt{\frac{\overline{\omega^2}}{\overline{\omega_{rot}^2}}}$  avec  $\overline{\omega_{rot}^2} = \frac{kT}{I} = \frac{\Omega^2}{4}$

IV.4. ETUDE DU MOUVEMENT DE LA MOLECULE EN PRESENCE D'UN POTENTIEL D'INTERACTION

$h \cos \theta$  QUELCONQUE ( $h \lambda kT$ )

IV.4.1. Hamiltonien du mouvement de la molécule polaire

L'Hamiltonien  $H$  d'un système mécanique est la somme de l'énergie cinétique  $T$  et de l'énergie potentielle  $V$  du système :

$$H = T + V$$

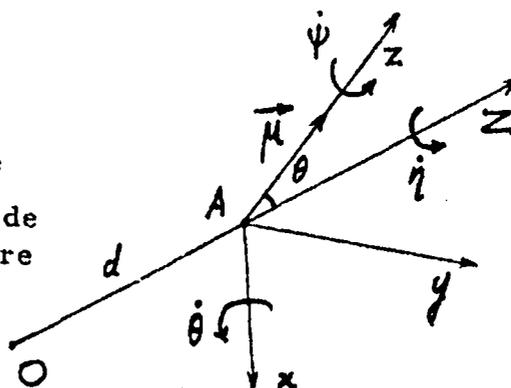
Si le système considéré est la molécule polaire, nous avons montré que :

$$V = - h \cos \theta$$

La molécule étant repérée dans un référentiel fixe OXYZ par ses angles d'Euler, le calcul de  $T$  s'effectue sans difficulté dans un repère principal Axyz de la molécule (fig. 15) (Az selon  $\vec{\mu}$  et Ax perpendiculaire au plan Oz, OZ).

Fig. 15

- O : centre de la cage
- A : centre de masse de la molécule polaire



Le vecteur rotation instantané s'écrit :

$$\begin{aligned}\vec{\omega} &= \dot{\psi} \vec{z} + \dot{\eta} \vec{Z} + \dot{\theta} \vec{x} \\ &= \dot{\theta} \vec{x} + \dot{\eta} \sin \theta \vec{y} + (\dot{\psi} + \dot{\eta} \cos \theta) \vec{z}\end{aligned}\quad (166)$$

On en déduit le moment cinétique de la molécule :

$$\vec{M} = [\mathbf{J}] \vec{\omega} \quad (167)$$

où  $[\mathbf{J}]$  est la matrice représentant le tenseur d'inertie de la molécule. Comme on effectue le calcul dans un repère principal,  $[\mathbf{J}]$  est une matrice diagonale, et on obtient :

$$\vec{M} = I \dot{\theta} \vec{x} + I \dot{\eta} \sin \theta \vec{y} + I' (\dot{\psi} + \dot{\eta} \cos \theta) \vec{z} \quad (168)$$

L'énergie cinétique a pour expression :

$$\begin{aligned}T &= \frac{1}{2} \vec{M} \cdot \vec{\omega} \\ T &= \frac{1}{2} I \dot{\theta}^2 + \frac{1}{2} I \dot{\eta}^2 \sin^2 \theta + \frac{1}{2} I' (\dot{\psi} + \dot{\eta} \cos \theta)^2\end{aligned}\quad (169)$$

$$= \frac{M_x^2}{2I} + \frac{M_y^2}{2I} + \frac{M_z^2}{2I'} \quad (170)$$

où  $M_x, M_y, M_z$  sont les composantes de  $\vec{M}$ .

D'après le théorème du moment cinétique, les projections  $M_z$  et  $M_z$  de  $\vec{M}$  sur  $Oz$  et  $OZ$  sont des constantes du mouvement (durant l'intervalle  $\tau_0$ ). Il est donc intéressant de faire apparaître  $M_z$  dans l'expression de  $T$ . Pour cela on a la relation :

$$\begin{aligned}M_z &= M_z \cos \theta + M_y \sin \theta \\ \text{d'où} \quad M_y &= \frac{M_z - M_z \cos \theta}{\sin \theta}\end{aligned}\quad (172)$$

qui, portée dans  $T$ , donne :

$$T = \frac{I \dot{\theta}^2}{2} + \frac{(M_Z - M_Z \cos \theta)^2}{2 I \sin^2 \theta} + \frac{M_Z^2}{2I'} \quad (173)$$

On en déduit l'Hamiltonien de la molécule :

$$H = \frac{I \dot{\theta}^2}{2} + \frac{M_Z^2}{2I'} + \frac{(M_Z - M_Z \cos \theta)^2}{2 I \sin^2 \theta} - h \cos \theta \quad (174)$$

On posera  $U(\theta)$  la somme des termes de  $H$  dépendant de  $\theta$  :

$$U(\theta) = \frac{(M_Z - M_Z \cos \theta)^2}{2 I \sin^2 \theta} - h \cos \theta \quad (175)$$

$H$  s'écrit alors :

$$H = \frac{1}{2} I \dot{\theta}^2 + \frac{M_Z^2}{2 I'} + U(\theta) \quad (176)$$

#### IV.4.2. Etude générale du mouvement entre deux perturbations (durant $\tau_0$ )

Nous allons maintenant admettre l'hypothèse (valable si  $h$  est suffisamment grand) selon laquelle, au cours du mouvement de la molécule,  $\theta$  ne varie pas trop autour de sa position d'équilibre  $\theta_0$ , correspondant au minimum de  $U(\theta)$ , défini par la relation :

$$U'(\theta_0) = 0 = \frac{1}{I \sin^3 \theta_0} \left[ I h \sin^4 \theta_0 + M_Z M_Z (1 + \cos^2 \theta_0) - (M_Z^2 + M_Z^2) \cos \theta_0 \right] \quad (177)$$

Dans ces conditions on peut écrire :

$$\theta = \theta_0 + \alpha(t), \quad \dot{\theta} = \dot{\alpha}$$

et 
$$U(\theta) = U(\theta_0) + \frac{\alpha^2}{2} U''(\theta_0) \quad (178)$$

Durant l'intervalle de temps  $\tau_0$ , l'Hamiltonien (176) reste constant, et dans ces conditions on a :

$$\frac{\alpha^2}{2} U''(\theta_0) + \frac{1}{2} I \dot{\alpha}^2 = \text{Cste} \quad (179)$$

C'est l'équation différentielle d'un mouvement oscillatoire :

$$\alpha = \alpha_1 \cos \omega_0 t \quad \text{avec} \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{U''(\theta_0)}{I}} \quad (180)$$

On voit que la molécule effectuera un mouvement de libration de fréquence  $\omega_0$  autour de sa position d'équilibre  $\theta_0$  (\*). En calculant  $U''(\theta_0)$ , on obtient :

$$\omega_0^2 = \frac{4 h \cos \theta_0}{I} + \frac{(M_z - M_z \cos \theta_0)^2}{I^2 \sin^2 \theta_0} + \frac{M_z^2}{I^2} \quad (183)$$

Etant donné que  $\theta_0$  est une fonction de  $M_x$  et  $M_z$  (177),  $\omega_0$  n'est en réalité fonction que des deux constantes du mouvement  $M_x$  et  $M_z$  qui dépendent essentiellement des conditions initiales.

Ainsi, on voit que le mouvement de la molécule (c'est dire la fonction  $\alpha(t)$ ) est parfaitement connu si l'on se donne  $M_x$ ,  $M_z$  et la valeur de l'Hamiltonien  $H$  (permettant le calcul de  $\alpha_1$ ).

Il est intéressant de transformer l'expression (183) de  $\omega_0^2$ . On peut écrire :

$$\omega_0^2 = \frac{4 h \cos \theta_0}{I} + \frac{M_y^2(\theta_0)}{I^2} + \frac{M_z^2}{I^2} \quad (184)$$

Introduisons les énergies :

$$E_x = \frac{M_x^2}{2I}, \quad E_y = \frac{M_y^2}{2I}, \quad E_z = \frac{M_z^2}{2I}$$

On a :

---

(\*) Le développement (178) n'est valable que si  $\alpha$  est suffisamment petit. Nous calculerons ultérieurement l'expression de  $\alpha$  maximum ( $\alpha_1$ ). Remarquons simplement ici que dans le cas où  $\alpha$  est trop grand, on peut toujours utiliser un développement d'ordre plus élevé de  $U(\theta)$  :

$$U(\theta) = U(\theta_0) + \frac{\alpha^2}{2} U''(\theta_0) + \frac{\alpha^3}{6} U'''(\theta_0) \quad (181)$$

La solution  $\alpha(t)$  étant alors donnée (59) par la relation :

$$\alpha = \alpha'_1 \cos \omega_0 t - \frac{U'''(\theta_0)}{4 U''(\theta_0)} \alpha'_1{}^2 + \alpha'_1{}^2 \frac{U'''(\theta_0)}{12 U''(\theta_0)} \cos 2 \omega_0 t \quad (182)$$

Nous supposons pour l'instant que les harmoniques sont négligeables.

$$\omega_0^2 = \frac{4 h \cos \theta_0}{I} + \frac{2 E_y(\theta_0)}{I} + 2 E_z \frac{I'}{I^2} \quad (185)$$

Contrairement à  $E_z$ ,  $E_x$ ,  $E_y$  et  $V$  varient avec  $\theta$  et ne sont pas des constantes du mouvement. Nous allons donc essayer d'exprimer  $\omega_0^2$  en fonction des valeurs moyennes  $\overline{E_x}$ ,  $\overline{E_y}$ ,  $\overline{V}$  de  $E_x$ ,  $E_y$ ,  $V$  sur un cycle d'évolution de la molécule.

On a :

$$E_z + E_y + E_x + V = H$$

$$E_z + \overline{E_y} + \overline{E_x} + \overline{V} = H \quad (186)$$

$$E_z + E_y(\theta_0) + E_x(\theta_0) + V(\theta_0) = H \quad (187)$$

Or 
$$E_x = \frac{1}{2} I \alpha^2 = \frac{1}{2} I \alpha_1^2 \omega_0^2 \sin^2 \omega_0 t \quad (188)$$

$E_x(\theta_0)$  est maximum et égal à  $2 \overline{E_x}$ . On en déduit :

$$E_y(\theta_0) = \overline{E_y} - \overline{E_x} + \overline{V} - V(\theta_0) \quad (189)$$

En décomposant :

$$V(\theta) = V(\theta_0) + \alpha V'(\theta_0) + \frac{\alpha^2}{2} V''(\theta_0)$$

On montre aisément que

$$\overline{V} = V(\theta_0) \left(1 - \frac{\alpha_1^2}{4}\right)$$

et l'on obtient finalement pour  $E_y(\theta_0)$  la relation :

$$E_y(\theta_0) = \overline{E_y} - \overline{E_x} - V(\theta_0) \frac{\alpha_1^2}{4} \quad (190)$$

En reportant dans (185) :

$$\omega_0^2 = \frac{4 h \cos \theta_0}{I} + \frac{h \cos \theta_0 \alpha_1^2}{2I} + 2 E_z \frac{I'}{I^2} + \frac{2}{I} (\overline{E_y} - \overline{E_x}) \quad (191)$$

et  $\alpha_1$  est déterminé à partir de (188) par :

$$\overline{E_x} = \frac{1}{4} I \omega_0^2 \alpha_1^2 \quad (192)$$

Nous allons maintenant expliciter ces deux relations pour une "molécule moyenne".

#### IV.4.3. Etude de l'expression du mouvement pour une "molécule moyenne"

Rappelons tout d'abord ce que nous entendons ici par "molécule moyenne". C'est une molécule telle que :

$$\overline{E_x} = \overline{E_y} = E_z = \frac{kT}{2}$$

Dans ces conditions on obtient immédiatement à partir de (192) :

$$\alpha_{1m}^2 = \frac{2kT}{I \omega_{om}^2} = \frac{\omega_m^2}{\omega_{om}^2} \quad (*) \quad (193)$$

et l'expression de  $\omega_{om}^2$  devient :

$$\omega_{om}^2 = \frac{4 h \cos \theta_{om}}{I} + \frac{h \cos \theta_{om} \omega_m^2}{2 I \omega_{om}^2} + kT \frac{I'}{I^2} \quad (194)$$

Pour obtenir l'expression finale de  $\omega_{om}$ , il suffit maintenant de calculer  $\cos \theta_{om}$ . Pour ce faire, on peut utiliser la relation  $U'(\theta_o) = 0$  (177), en partant dans cette équation les valeurs de  $M_z$  et  $M_z$  correspondant à la molécule moyenne. On a :

$$\frac{M_z^2}{2I'} = E_z = \frac{kT}{2}$$

et d'après (190) et (172):

$$E_y(\theta_{om}) = h \cos \theta_{om} \frac{\omega_m^2}{4 \omega_{om}^2} = \frac{(M_z - M_z \cos \theta_{om})^2}{2 I \sin^2 \theta_{om}} \quad (195)$$

On voit que le calcul de  $M_z$  nécessite en toute rigueur la connaissance de  $\omega_{om}^2$ . Comme  $\omega_{om}$  dépend de  $\cos \theta_{om}$ , il faut opérer par approximations successives.

(\*) Cette expression est intéressante car elle permet une première estimation expérimentale de  $\alpha_1$ . En effet, si on admet que le mouvement de libration de la molécule est responsable de l'absorption excédentaire signalée en II, on peut en première approximation assimiler  $\omega_o$  à la fréquence correspondant au maximum de l'absorption et déterminer ainsi  $\alpha_1$ . Pour le chloroforme, le rapport expérimental  $\omega_o/\omega_m = 3,6$  et la valeur des  $\alpha_1$  serait donc de l'ordre de 0,28 radian.

Dans le cas où  $h$  est voisin de  $kT$ , on peut en première approximation assimiler  $\omega_{om}^2$  à  $\frac{4 h \cos \theta_{om}}{I}$ . On obtient ainsi pour  $E_y(\theta_{om})$  l'expression :

$$E_y(\theta_{om}) = \frac{kT}{8} = \frac{(M_Z - M_Z \cos \theta_{om})^2}{2 I \sin^2 \theta_{om}} \quad (196)$$

d'où 
$$\frac{2 (M_Z - M_Z \cos \theta_{om})}{\sin \theta_{om}} = \delta \sqrt{kTI} \quad (\delta = \pm 1) \quad (197)$$

D'autre part :

$$M_Z = \delta' \sqrt{kTI'} \quad (\delta' = \pm 1) \quad (198)$$

Dans ces conditions :

a) si  $\delta\delta' > 0$  on obtient à partir de (177) :

$$- I h \sin^2 \theta_{om} + \frac{kT}{4} I \cos \theta_{om} - \frac{kT}{2} \sqrt{II'} \sin \theta_{om} = 0 \quad (199)$$

ce qui entraîne une valeur  $\cos \theta_{o1}$  positive pour  $\cos \theta_{om}$ .

b) si  $\delta\delta' < 0$ , on obtient :

$$- I h \sin^2 \theta_{om} + \frac{kT}{4} I \cos \theta_{om} + \frac{kT}{2} \sqrt{II'} \sin \theta_{om} = 0 \quad (200)$$

ce qui entraîne une valeur  $\cos \theta_{o2}$  négative pour  $\cos \theta_{om}$ .

Le cas a) correspond au cas où la projection de  $\vec{\mu}$  sur OZ est orientée dans le sens du champ directeur ; dans le cas b) la projection de  $\vec{\mu}$  sur OZ est orientée dans le sens contraire. L'énergie potentielle dans le cas a) est donc plus faible que dans le cas b) : la différence d'énergie correspondant à ces 2 cas est égale à  $h (\cos \theta_{o1} + |\cos \theta_{o2}|)$ . Si l'on considère l'ensemble des molécules, l'état a) sera donc plus probable que l'état b). La différence de

population entre ces deux états est égale à  $\exp \left[ \frac{h (\cos \theta_{o1} + |\cos \theta_{o2}|)}{kT} \right]$ .

Dans le cas où la température n'est pas trop forte et  $h$  suffisamment élevé, on pourra généralement négliger les molécules se trouvant dans l'état b) et ne retenir que le cas a).

Si l'on admet ces hypothèses remplies, il suffit de considérer dans le cas de la molécule moyenne la solution  $\cos \theta_{01}$  correspondant au cas a). Nous avons ainsi tous les éléments pour calculer la fréquence de libration. On a d'après (194) et (196) :

$$\omega_{om}^2 = \frac{4 h \cos \theta_{01}}{I} + \frac{kT}{4I} + kT \frac{I'}{I^2} \quad (201)$$

dans lequel  $\cos \theta_{01}$  est donné par (199). Remarquons que pour les valeurs usuelles de  $h$  ( $\gg kT$ ) et de  $I'$  ( $\gg I$ )  $\cos \theta_{01}$  est voisin de 1.

L'expression de  $\omega_{om}^2$  est intéressante car elle est la somme de trois termes : le premier correspond à la libration induite par le champ directeur, les deux seconds traduisant la rotation plus ou moins perturbée de la molécule. On peut d'ailleurs remarquer que l'expression obtenue est assez proche de celle calculée dans le cas de la rotation faiblement perturbée (164).

On peut maintenant effectuer quelques applications numériques. Prenons le cas du chloroforme où  $I' = 2I$ . On peut envisager à titre d'exemple deux valeurs possibles de  $h$ , soit  $h = kT$  et  $h = kT/4$ .

Dans le premier cas,  $\theta_{01}$  est de l'ordre de  $25^\circ$ ,  $\cos \theta_{01}$  est voisin de 0,9 et l'on a :

$$\omega_o^2 = \frac{6 kT}{I}$$

Dans le second cas,  $h$  est relativement faible et il faut donc tenir compte des cas a) et b) et de leurs populations respectives. On obtient la moyenne de  $\cos \theta_{om}$  sur les cas a) et b) soit 0,163. Alors :

$$\omega_o^2 = \frac{2,9 kT}{I}$$

(ce résultat est voisin de celui obtenu en rotation faiblement perturbée pour  $h = kT/4$ ).

Dans les deux cas, l'amplitude maximale  $\alpha_m$  de la libration est de l'ordre de  $\theta_0$  et dans une seconde approximation on pourrait tenir compte des harmoniques à partir de la relation (188). Une estimation assez grossière de  $U'''(\theta_0)$  montre que le taux d'harmonique 2 est de l'ordre de 30 %.

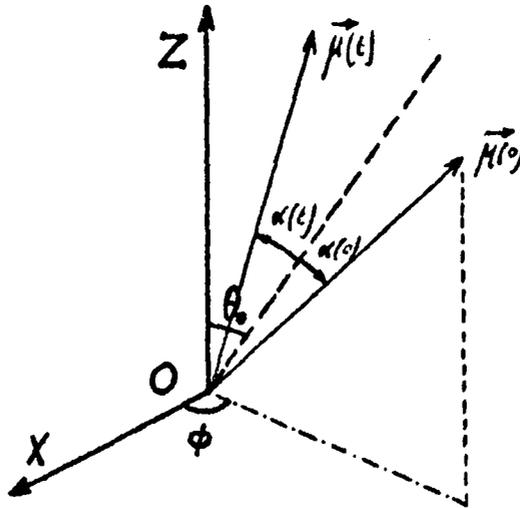
IV.4.4. Calcul approché de la fonction d'autocorrélation  $\psi(t)$  de  $\dot{\beta}(t)$

Pour calculer  $\psi(t)$ , nous ferons une hypothèse simplificatrice qui ne constituera évidemment qu'une première approximation. Nous supposons que :

$$\beta_m(t) = \alpha_m(t) - \alpha_m(0)$$

Ceci revient à supposer que la libration se fait dans un plan constant  $(\vec{\mu}(0), O_2)$  où encore que  $\phi$  est négligeable devant  $\alpha$  (fig. 16).

Fig. 16



Dans ces conditions :

$$\alpha_m = \alpha_{1m} \cos(\omega_{om} t + \chi)$$

$$\dot{\beta}_m = \dot{\alpha}_m = -\alpha_{1m} \omega_{om} \sin(\omega_{om} t + \chi) \quad (202)$$

Le déphasage  $\chi$  traduit le fait que l'instant initial ne correspond pas toujours à la position d'équilibre ( $\theta = \theta_0$ ,  $\alpha = 0$ ).  $\chi$  est distribué avec une égale probabilité dans l'intervalle  $(0, 2\pi)$ . Dans ces conditions, on obtient (\*) :

$$\overline{\dot{\beta}_m(0) \dot{\beta}_m(t)}^\chi = \alpha_{1m}^2 \omega_{om}^2 \frac{\overline{\sin \chi \sin(\omega_{om} t + \chi)}^\chi}{2} = \frac{\alpha_{1m}^2 \omega_{om}^2}{2} \cos \omega_{om} t \quad (203)$$

Pour obtenir maintenant la fonction  $\psi(t)$ , il ne faut plus considérer la molécule moyenne, mais leur ensemble et déterminer la fonction de distribution  $\rho(\omega_0)$  de  $\omega_0$ . On aura alors :

$$\psi(t) = A \int_0^\infty \rho_\omega(\omega_0) \frac{\alpha_1^2}{2} \omega_0^2 \cos \omega_0 t d\omega_0 = \int_0^\infty \rho(\omega) \cos \omega t d\omega \quad (204)$$

où A est une constante de normalisation telle que  $\psi(t) = 1$  et où

$$\rho(\omega) = A \rho_\omega(\omega) \omega^2 \frac{\alpha_1^2}{2} \quad (205)$$

On voit que  $\rho(\omega)$  est proportionnelle à  $\omega^2 \rho_\omega(\omega)$  (si  $\alpha_1$  ne dépend pas de  $\omega$ ). Le calcul de  $\rho(\omega)$  revient donc à la détermination de  $\rho_\omega(\omega)$ .

Pour ce faire, partons de l'expression de  $\omega_0$  (191):

$$\omega_0^2 = \frac{4 h \cos \theta_0}{I} \left(1 + \frac{\alpha_1^2}{8}\right) + 2 E_z \frac{I'}{I^2} + \frac{2}{I} (\overline{E_y} - \overline{E_x}) \quad (206)$$

Dans cette expression,  $h$ ,  $\theta_0$ ,  $E_z$ ,  $\overline{E_y}$  et  $\overline{E_x}$  sont des fonctions aléatoires variant d'une molécule à l'autre et le calcul exact de la distribution de  $\omega_0$  est difficile. Dans certains cas cependant, des simplifications sont possibles. Remarquons tout d'abord que l'on peut presque toujours négliger  $\alpha_m^2/8$  (devant 1) et le terme  $\overline{E_y} - \overline{E_x}$  (les moyennes de  $\overline{E_y}$  et  $\overline{E_x}$  sur un ensemble de molécules

---

(\*) La relation obtenue entraîne  $\dot{\beta}_m^2(0) = kT/I$  et non  $2kT/I$ . Cette différence est due à l'hypothèse adoptée ici (libration plane et non tridimensionnelle) (61 - 62).

sont du même ordre). On a donc :

$$\omega_0^2 = \frac{4 h \cos \theta_0}{I} + 2 E_z \frac{I'}{I^2} \quad (207)$$

On peut par ailleurs, si  $h \gg kT$ , négliger dans cette expression le caractère aléatoire de  $\cos \theta_0$ . En effet, s'il en est ainsi, il suffit de considérer les molécules caractérisées par un  $\cos \theta_0$  positif et nous savons alors que  $\cos \theta_{01}$  est toujours voisin de 1 et ne varie pas énormément avec  $h$  ( $\cos \theta_{01} = 0,9$  pour  $h = kT$ ,  $\cos \theta_{01} \rightarrow 1$  pour  $h \rightarrow \infty$ ). On peut donc écrire :

$$\omega_0^2 = \frac{1}{I} (4 h \langle \cos \theta_{01} \rangle + 2 E_z \frac{I'}{I}) \quad (208)$$

On voit que la distribution de  $\omega_0^2$  est essentiellement déterminée par la distribution de  $E_z$  et par celle de  $h$ . Or ces deux distributions se calculent facilement. On a :

$$\rho_{E_z} = B e^{-\frac{E_z}{kT}} E_z^{-\frac{1}{2}} d E_z \quad (209)$$

$B$  étant une constante de normalisation

Par ailleurs (90) :

$$h = K \tau$$

où  $\tau$  est la distance réduite de la molécule polaire au centre de la cage. La densité de probabilité de  $\tau$ ,  $\rho_\tau$  est donnée en III (88).

$$\rho_\tau(\tau) = C e^{-\frac{V_1}{kT} \tau^2} = C e^{-\frac{K' \tau^2}{kT} \tau^2} \quad (210)$$

et la densité de probabilité de  $h'$  par :

$$\rho_h(h) = \frac{C}{K^3} e^{-\frac{K' h^2}{K^2 kT} h^2} \quad (211)$$

Nous avons ainsi tous les éléments pour calculer la fonction de distribution  $\rho(\omega)$ . Ce calcul complet sera effectué dans une étude ultérieure. Nous nous proposons ici simplement d'envisager deux cas particuliers :

a)  $h \gg kT$

On peut écrire l'expression (207) de  $\omega_0^2$  sous la forme :

$$\omega_0^2 \approx \frac{4 h \cos \theta_0}{I} \left( 1 + \frac{E_z I'}{2 h \cos \theta_0 I} \right) \quad (212)$$

D'une part,  $h$  étant  $\lambda kT$ , nous négligeons le caractère aléatoire de  $\cos \theta_0$  et nous considérons le cas  $\cos \theta_0 > 0$ . D'autre part le second terme de (212) peut être considérée comme une quantité petite par rapport au premier, en conséquence nous négligeons ses fluctuations. L'équation (212) s'écrit alors :

$$\omega_0^2 \approx \frac{4h}{I} \langle \cos \theta_{01} \rangle \left( 1 + \frac{E_z I'}{2 \langle h \rangle \langle \cos \theta_{01} \rangle I} \right) = \frac{4h}{I} D \quad (213)$$

en posant  $D = \langle \cos \theta_{01} \rangle \left( 1 + \frac{E_z I'}{2 \langle h \rangle \langle \cos \theta_{01} \rangle I} \right) = \frac{4h}{I} D \quad (214)$

La distribution de  $\omega_0^2$  ne dépend donc plus que de celle de  $h$ . On obtient :

$$\begin{aligned} \rho_\omega(\omega) d\omega &= \rho_h(h) dh \\ \text{d'où } \rho_\omega(\omega_0) &= \frac{2 I^3 C}{D^3 K^3} \omega_0^5 e^{-\frac{K' I^2 \omega^4}{D^2 K^2 kT}} \\ \text{et } \rho(\omega) &\sim \omega^2 \rho_\omega(\omega) \sim \omega^7 e^{-\frac{K' I^2 \omega^4}{D^2 K^2 kT}} \end{aligned} \quad (215)$$

Dans le cas du chloroforme ou  $D \neq 6$ ,  $K' = 59500 \text{ cm}^{-1}$ ,  $K = \frac{h}{\tau}$ , avec par exemple  $h = kT$ , on obtient :

$$\rho(\omega) \sim \left( \frac{\omega}{\omega_m} \right)^7 e^{-\frac{1}{7} \left( \frac{\omega}{\omega_m} \right)^4} \quad (216)$$

Nous avons tracé (fig. 13) la courbe obtenue. Elle est relativement étroite, mais en réalité sa largeur est plus élevée car il faut tenir compte de la distribution supplémentaire due au terme en  $\frac{E_z I'}{2 h \cos \theta_0 I}$ .

b)  $h \ll kT$

On peut se demander alors si l'hypothèse de libration peut rester valable. Nous allons cependant essayer de traiter ici le cas  $h = \frac{kT}{4}$  ; ce cas a déjà été traité en rotation faiblement perturbée et il est intéressant de comparer le résultat obtenu à celui donné par l'hypothèse de libration.

Dans le cas  $h \ll kT$ , le terme  $4h \cos \theta$  peut être considéré comme petit devant le terme  $2 E_z \frac{I'}{I}$ . On peut donc écrire en suivant un raisonnement identique au cas a) :

$$\omega_{o1}^2 = 2 E_z \frac{I'}{I^2} \left( 1 + \frac{2 \langle h \rangle \langle \cos \theta_{o1} \rangle I}{\langle E_z \rangle I'} \right) = \frac{D_1}{I} E_z \quad (\text{cas 1}) \quad (217)$$

Il faut ici considérer le cas des molécules caractérisées par un cosinus de valeur négative dont la fréquence de libration sera :

$$\omega_{o2}^2 = 2 E_z \frac{I'}{I^2} \left( 1 - \frac{2 \langle h \rangle \langle \cos \theta_{o2} \rangle I}{\langle E_z \rangle I'} \right) = \frac{D_2}{I} E_z \quad (\text{cas 2}) \quad (218)$$

Dans l'hypothèse  $h \ll kT$ , l'orientation de  $\vec{\mu}$  dans la direction du champ directeur est très faible et l'on peut considérer que le nombre de molécules dans le cas 1 est égal à celui dans le cas 2. Il suffit donc de calculer les deux distributions des fréquences correspondant aux cas 1 et 2 et de faire la somme. On aura :

$$\rho = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2} \quad (219)$$

Nous avons fait le calcul pour le chloroforme, on obtient :

$$D_1 = 5, 6 \quad D_2 = 2, 4$$

$$\rho_1(\omega) \sim e^{-\frac{2}{D_1} \left(\frac{\omega}{\omega_m}\right)^2} \cdot \left(\frac{\omega}{\omega_m}\right)^2 \quad (220)$$

$$\rho_2(\omega) \sim e^{-\frac{2}{D_2} \left(\frac{\omega}{\omega_m}\right)^2} \cdot \left(\frac{\omega}{\omega_m}\right)^2 \quad (221)$$

Nous donnons (fig. 13) la distribution  $\rho$  obtenue .

CHAPITRE V

COMPARAISON ENTRE RESULTATS THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX

Dans ce dernier chapitre, nous utilisons une expression de  $\psi(t)$  tenant compte du mouvement de libration-rotation moléculaire précédemment décrit. Cette expression permet de développer la théorie générale de l'absorption présentée en II.3, d'abord sous une forme simplifiée, puis sous une forme plus complète aboutissant au calcul théorique de la courbe d'absorption  $\alpha(\omega)$ . Les imperfections des résultats obtenus nous conduisent à critiquer les hypothèses adoptées et à envisager les moyens de les améliorer.

V.1. CHOIX D'UNE EXPRESSION DE  $\psi(t)$

L'étude dynamique de la molécule effectuée au chapitre précédent a permis de mettre en évidence qu'elle était animée d'un mouvement de libration-rotation de fréquence  $\omega$ . Les fluctuations du potentiel intermoléculaire par suite des déplacements des molécules voisines perturbent le mouvement et modifient sa fréquence  $\omega$ . Nous avons calculé la fonction de distribution  $\rho(\omega)$  des fréquences de libration - rotation, et nous avons montré que  $\psi(t)$  pouvait s'écrire :

$$\psi(t) = \int_0^{\infty} \rho(\omega) \cos \omega t e^{-t/\tau(\omega)} d\omega \quad (222)$$

Dans cette expression,  $\tau(\omega)$  est la durée de vie moyenne du mouvement entre deux perturbations, qui en toute rigueur dépend de  $\omega$ .

Cette forme de  $\psi(t)$ , utilisée par SCHOFFIELD (63) dans un autre domaine, a été introduite par LEROY (27-29) dans l'étude de l'absorption dipolaire. Cette expression de  $\psi(t)$  est fondamentale car elle établit un lien entre la réalité moléculaire et les informations macroscopiques données par l'expérience.

On peut alors développer l'étude générale de l'absorption dipolaire présentée en II.3. en reportant (222) dans les équations (44) (58) (55):

$$\tau_2 = \int_0^{\infty} \frac{\rho(\omega) \tau(\omega)}{1 + \omega^2 \tau^2(\omega)} d\omega \quad (223)$$

$$C = \frac{1}{\tau_1 \tau_2} \int_0^{\infty} \rho(\omega) \frac{\tau^2(\omega) (1 - \omega^2 \tau^2(\omega))}{(1 + \omega^2 \tau^2(\omega))^2} d\omega \quad (224)$$

$$\psi(t) = \text{Exp} \left[ -\frac{t}{\tau_1} + C + K(t) \right] \quad (225)$$

avec

$$K(t) = \frac{1}{\tau_1 \tau_2} \int_0^{\infty} \rho(\omega) \exp\left(-\frac{t}{\tau(\omega)}\right) \frac{\tau^2(\omega)}{(1 + \omega^2 \tau^2(\omega))^2} \left[ 2\omega\tau(\omega) \sin \omega t - (1 - \omega^2 \tau^2(\omega)) \cos \omega t \right] d\omega \quad (226)$$

Si on calcule les premières dérivées à l'origine de  $K(t)$ , on obtient :

$$K(0) = - C$$

$$\dot{K}(0) = \frac{1}{\tau_1}$$

$$\ddot{K}(0) = \frac{1}{\tau_1 \tau_2}$$

tandis que  $K(t)$  devient nul pour  $t$  infini. On retrouve bien pour  $\phi(t)$  les développements prévus aux temps courts (66) (67) et longs (56) qui rendent compte de l'absorption en hautes et basses fréquences.

L'influence de  $K(t)$  dans  $\phi(t)$  se fait donc sentir aux temps moyens, qui correspondent à la zone de fréquences où se situe l'absorption excédentaire. Cela laisse apparaître une relation de cause à effet entre le mouvement de libration rotation de la molécule et l'absorption excédentaire, comme nous l'avions laissé prévoir en II.5.

## V.2. ETUDE SIMPLIFIEE DU FORMALISME GENERAL

L'expression (225) de  $\phi(t)$  résulte de deux hypothèses principales :

- $\dot{\beta}(t)$  est une fonction aléatoire gaussienne.
- $\psi(t)$  est donnée par la relation (222).

Si ces hypothèses sont une juste image de la réalité moléculaire, le formalisme qu'elles impliquent doit décrire correctement l'ensemble des phénomènes observés. En particulier, nous avons cherché à vérifier, sans trop de calculs, l'aptitude du formalisme à rendre compte de l'absorption excédentaire et des principaux aspects des spectres expérimentaux.

Pour cela, nous adoptons pour  $\rho(\omega)$  une fonction infiniment étroite représentée par une fonction de Dirac  $\delta(\omega - \omega_0)$ , centrée sur la fréquence de libration moyenne  $\omega_0$ . La durée de vie moyenne de la libration est alors  $\tau(\omega_0) = \tau_0$  constante. LEROY (27-28) puis FAUQUEMBERGUE (5) ont étudié en détail

les conséquences de cette hypothèse simplificatrice. Nous en rappelons l'essentiel.

La fonction de corrélation  $\phi(t)$  (225) s'écrit dans ce cas :

$$\phi(t) = \text{Exp} \left[ -\frac{t}{\tau_1} + C + \frac{\tau_0^2}{\tau_1 \tau_2} \frac{\exp(-\frac{t}{\tau_0})}{(1 + \omega_0^2 \tau_0^2)^2} (2\omega_0 \tau_0 \sin \omega_0 \tau_0 - (1 - \omega_0^2 \tau_0^2) \cos \omega_0 t) \right] \quad (227)$$

Elle dépend de cinq paramètres :  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $C$ ,  $\omega_0$ ,  $\tau_0$ , liés par

$$\tau_1 \tau_2 = \frac{I}{2kT} \quad (228)$$

et deux relations déduites de (223) et (224) :

$$\tau_2 = \frac{\tau_0}{1 + \omega_0^2 \tau_0^2} \quad (229)$$

$$C = \frac{\tau_2}{\tau_1} (1 - \omega_0^2 \tau_0^2) \quad (230)$$

L'interprétation physique des paramètres  $\tau_1$  et  $\tau_0$  fournit une quatrième relation. Supposons en effet que la molécule polaire soit soumise à deux types de perturbations : perturbations "fortes" modifiant l'orientation du moment dipolaire, et perturbations "faibles" modifiant la fréquence du mouvement de rotation - libration. L'intervalle de temps moyen est donc  $\tau_1$  entre deux perturbations "fortes",  $\tau_0$  entre deux perturbations "faibles" pour la même molécule. Si nous admettons qu'une perturbation "faible" résulte d'un déplacement de l'une des  $n$  plus proches voisines, il y aura en moyenne  $n$  perturbations "faibles" pour une perturbation "forte", et par conséquent :

$$\tau_0 = \frac{\tau_1}{n} \quad (231)$$

Une hypothèse analogue à été utilisée également dans un travail récent (64).

Nous avons défini en IV.  $\omega_m = \sqrt{\frac{2kT}{I}}$ , fréquence naturelle du domaine d'absorption, constante caractéristique de la molécule polaire considérée à

à température donnée. Posons  $\tau_m = \frac{1}{\omega_m}$ . En adoptant la relation (231), nous pouvons obtenir des réseaux de courbes universelles  $\phi(\frac{t}{\tau_m})$  et  $\alpha(\frac{\omega}{\omega_m})$  dépendant d'un seul paramètre au choix, par exemple  $a = \frac{\tau_2}{\tau_1}$ . Les autres paramètres dépendent alors également de  $a$  et en particulier :

$$\frac{\omega_0}{\omega_m} = \sqrt{n - n^2 a} \quad (232)$$

$$C = 2a - \frac{1}{n} \quad (233)$$

Après transformation de (227), on obtient :

$$\begin{aligned} \text{Log } \phi(t) = & -\frac{t}{\tau_m} \sqrt{a} + 2a - \frac{1}{n} + \exp\left(-n \sqrt{a} \frac{t}{\tau_m}\right) \left[ 2\sqrt{a} \sqrt{\frac{1}{n} - a} \sin\left(n \frac{t}{\tau_m} \sqrt{\frac{1}{n} - a}\right) \right. \\ & \left. - (2a - \frac{1}{n}) \cos\left(n \frac{t}{\tau_m} \sqrt{\frac{1}{n} - a}\right) \right] \quad (234) \end{aligned}$$

En reportant (234) dans (19), et en intégrant numériquement, nous avons tracé (fig. 17) les courbes  $\alpha(\frac{\omega}{\omega_m})$  pour différentes valeurs de  $a$ . Nous avons aussi tracé (fig. 18) les profils expérimentaux d'absorption de solutions présentant des valeurs de  $a$  semblables aux précédentes.

L'hypothèse simplificatrice que nous avons adoptée pour  $\rho(\omega)$  ne permet pas d'accorder un crédit excessif aux résultats quantitatifs obtenus. Mais qualitativement ils rendent bien compte de l'évolution de  $\alpha(\omega)$  et des paramètres lorsque l'un d'eux varie.

D'après (232)  $a$  est compris entre 0 et  $\frac{1}{n}$ . Dans le cas limite  $a = \frac{1}{n}$  la fréquence de libration  $\omega_0$  est nulle,  $C = \frac{\tau_2}{\tau_1}$ , et on retrouve pour  $\phi(t)$  (227) l'expression (63) obtenue dans le cas d'un effet inertiel pur. C'est donc la preuve qu'en l'absence de libration, il n'y a pas d'absorption excédentaire.

Pour  $a < \frac{1}{n}$ ,  $\omega_0$  est différent de zéro, et on observe une absorption excédentaire, dont la fréquence du maximum est égale à  $\omega_0$ . Pour  $a$  petit

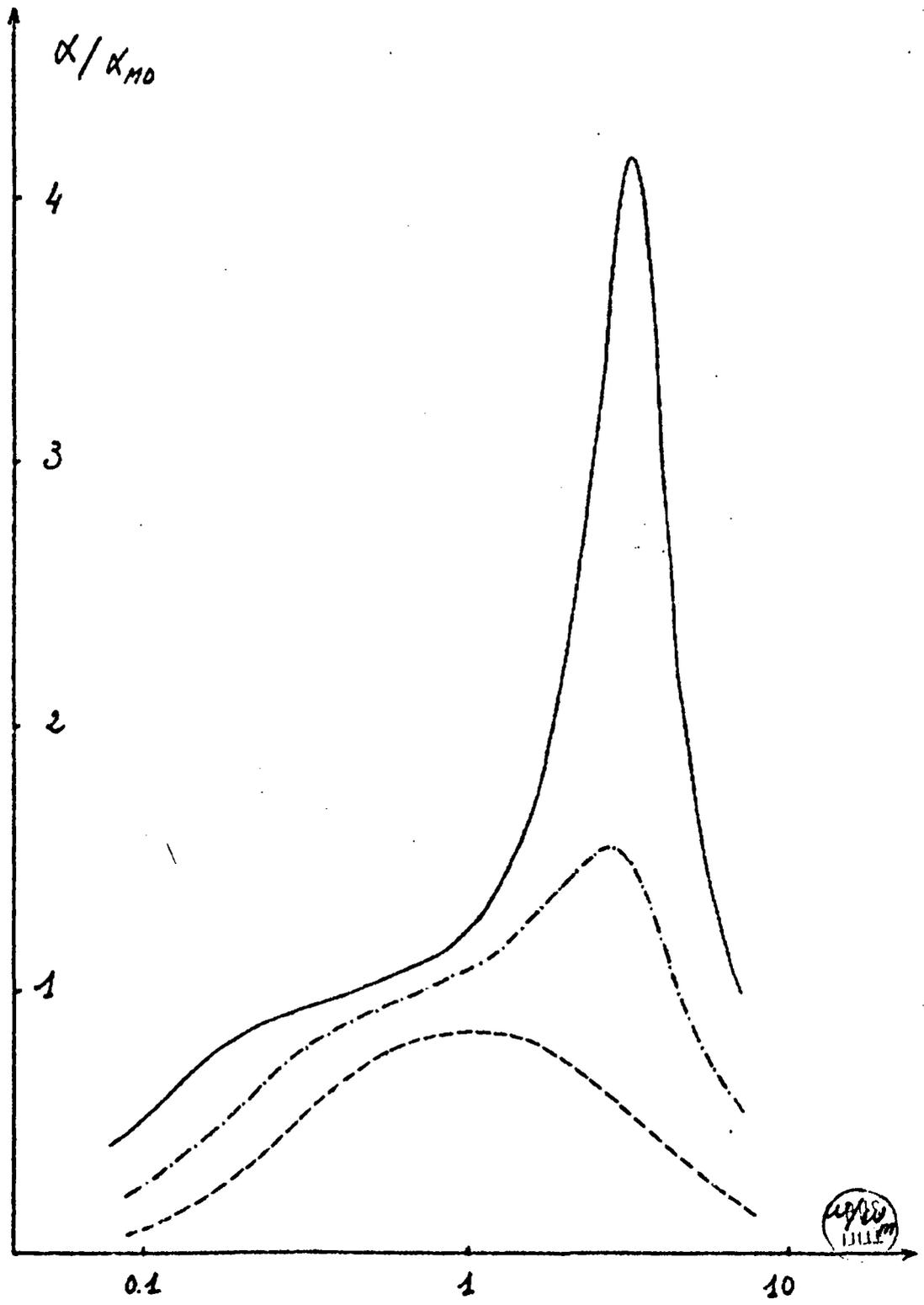
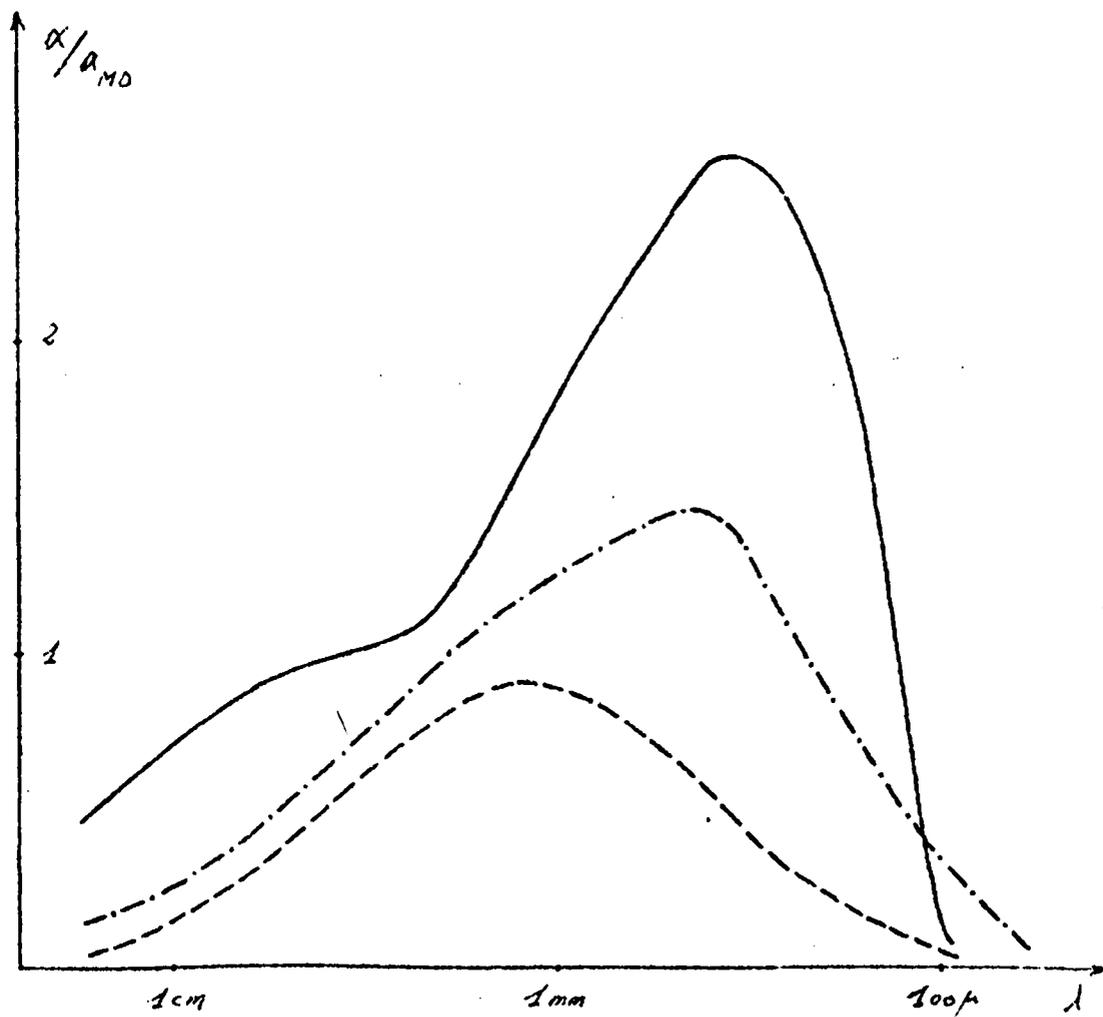


Fig. 17 - Absorption théorique  $\alpha(\omega/\omega_m)$  avec  $\alpha(\omega) = \delta(\omega - \omega_0)$  pour différentes valeurs de  $\tau_2/\tau_1$ .

----- :  $\tau_2/\tau_1 = 0,08$

-.-.- :  $\tau_2/\tau_1 = 0,03$

— :  $\tau_2/\tau_1 = 0,01$



**Fig. 18** - Profil expérimental d'absorption  $\alpha(\lambda)$  .

----- : trichlorethane dissous dans l'hexane  
 $(x = 0,14, T = 25^{\circ}\text{C}) \tau_2/\tau_1 = 0,095$

-.-.- : Chloroforme/Hexane  $(x = 0,20, T = 20^{\circ}\text{C}) \tau_2/\tau_1 = 0,032$

————— : Bromoforme/ $\text{CCl}_4$   $(x = 0,20, T = 20^{\circ}\text{C}) \tau_2/\tau_1 = 0,0106$

$(\alpha_{MD} (38)$  est l'absorption maximum prévue par la théorie de la relaxation)

( $a < \frac{1}{2n}$ ), ce qui est le cas pour la plupart des corps,  $C$  est négatif, l'absorption excédentaire est prépondérante. Elle est d'autant plus importante que  $a$  est petit,  $-C$  et  $\omega_0$  plus grands. Cependant  $|C| < \frac{1}{n}$  reste petit devant 1, et  $\omega_0$  borné supérieurement par  $\omega_m \sqrt{n}$  donne lieu à une absorption excédentaire toujours située en moyennes fréquences.

Les résultats de cette étude semi-quantitative sont résumés Tableau C, où nous donnons une vue d'ensemble des principales caractéristiques du spectre d'absorption en fonction du rapport  $\frac{\omega_0}{\omega_m}$  (fréquence de libration - rotation par rapport à la fréquence naturelle). En effet, ce rapport s'exprime facilement à partir de (207) :

$$\omega_0^2 = \frac{4 h \cos \theta_0}{I} + 2 E_z \frac{I'}{I^2}$$

soit 
$$\frac{\omega_0^2}{\omega_m^2} = \frac{2 h \cos \theta_0}{I k T} + \frac{I'}{2 I}$$

$\omega_0^2$  dépend ainsi à la fois des rapports  $\frac{I'}{I^2}$  et  $\frac{h}{kT}$  et l'allure du spectre est déterminée par ces deux grandeurs.

Ces conclusions montrent que l'on peut rendre compte de l'absorption excédentaire par l'intermédiaire de  $\psi(t)$  qui est liée au mouvement de libration de la molécule.

### V.3. APPLICATION DU FORMALISME AU CALCUL DES SPECTRES D'ABSORPTION

L'idéal serait de pouvoir utiliser les fonction  $\rho(\omega)$  réelles calculées en IV. et d'en déduire les spectres d'absorption correspondants. Connaissant  $\rho(\omega)$ , on peut calculer  $\phi(t)$  puis  $\alpha(\omega)$  par intégration numérique de (225) et (19). Il est d'ailleurs plus avantageux de calculer  $\phi(t)$  par l'intermédiaire de  $\psi(t)$  (222), car cette intégration s'effectue numériquement par récurrence. Néanmoins le calcul est long par suite de la présence des  $\cos \omega t$  dans les expressions. Le calculateur Bull M 40 dont nous disposons à Lille nous limite sur deux plans : rapidité et capacité mémoires. Le calcul numérique complet sans approximation de  $\alpha(\omega)$  est donc un travail important que nous n'avons pas encore abordé.

TABLEAU C

CARACTERISTIQUES COMPAREES DES SPECTRES D'ABSORPTION

$\frac{\omega_0}{\omega_m}$	0	1	$\sqrt{\frac{n}{2}}$	$> \sqrt{\frac{n}{2}}$
$a = \frac{\tau_2}{\tau_1}$	$\frac{1}{n}$	$\frac{1}{n} - \frac{1}{n^2}$	$\frac{1}{2n}$	$\approx 0,01$
C	$\frac{1}{n}$	$> 0$	0	$< 0$
Type de spectre	Effet inertiel pur	Effet inertiel prépondérant	A la fois absorption excédentaire et effet inertiel important ( $\epsilon_{\infty 1} = \epsilon_{\infty}$ )	Absorption excédentaire importante
Conditions requises (cf. IV.)	$I'/I \approx 0$ et $h/kT \approx 0$	$h \lesssim \frac{kT}{4}$ $I'/I = 1$	$h \gtrsim \frac{kT}{4}$	$h \gtrsim kT$
Dynamique moléculaire (durant $\tau_0$ )	rotation plane quasi libre	rotation-libration	libration-rotation	libration quasi-pure
variation de $\omega_0$ lorsque T ↗	 $\omega_0 \nearrow$	$\omega_0 \nearrow$ ou $\searrow$ suivant la prépondérance de la rotation ou de la libration	$\omega_0 \searrow$	$\omega_0 \searrow$

Dans un premier stade, nous avons donc cherché à aplanir ces difficultés en adoptant pour  $\rho(\omega)$  une forme simplifiée mais plus proche de la réalité qu'une fonction de Dirac. Nous avons choisi pour représenter  $\rho(\omega)$  une fonction rectangulaire centrée sur  $\omega_0$ , de largeur totale  $2 \Delta\omega$ .

Nous supposons que  $\tau(\omega)$  varie peu en fonction de  $\omega$ , c'est à dire qu'il est toujours proche de sa valeur moyenne  $\tau_0$ .  $\psi(t)$  se présente alors sous une forme analytique :

$$\psi(t) = e^{-\frac{t}{\tau_0}} \cos \omega_0 t \frac{\sin t \Delta\omega}{t \Delta\omega} \quad (235)$$

et le calcul de  $\alpha(\omega)$  est alors relativement aisé.

Notre but reste cependant, d'obtenir à partir des phénomènes expérimentaux des renseignements sur la validité des modèles envisagés en IV. Nous avons donc cherché d'abord la fonction  $\rho(\omega)$  rectangulaire qui reproduit le mieux le profil d'absorption dans le cas  $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ . Nous comparons ensuite cette fonction aux fonctions  $\rho(\omega)$  calculées à partir de l'étude dynamique de la molécule.

Nous avons représenté (fig.19) d'une part le profil d'absorption expérimental de  $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ , d'autre part deux profils d'absorption calculés (pour  $n=8$  et  $n=12$ ) à partir de fonctions  $\rho(\omega)$  rectangulaires tracées sur la même figure 19 (65). On constate qu'il est possible de décrire de façon très satisfaisante le profil d'absorption expérimental avec une fonction de distribution rectangulaire  $\rho(\omega)$  présentant une largeur convenable.

Nous allons maintenant comparer (également fig. 19) les fonctions rectangulaires  $\rho(\omega)$  utilisées aux différentes courbes  $\rho(\omega)$  calculées en IV.

#### V.4. COMPARAISON DES FONCTIONS $\rho(\omega)$ ET DISCUSSION DES RESULTATS OBTENUS

Pour effectuer cette comparaison, nous n'avons retenu que les deux courbes C et D (cf. fig. 13) correspondant à l'hypothèse libration-rotation (IV.4) : en effet l'hypothèse de la rotation libre est exclue, ainsi que

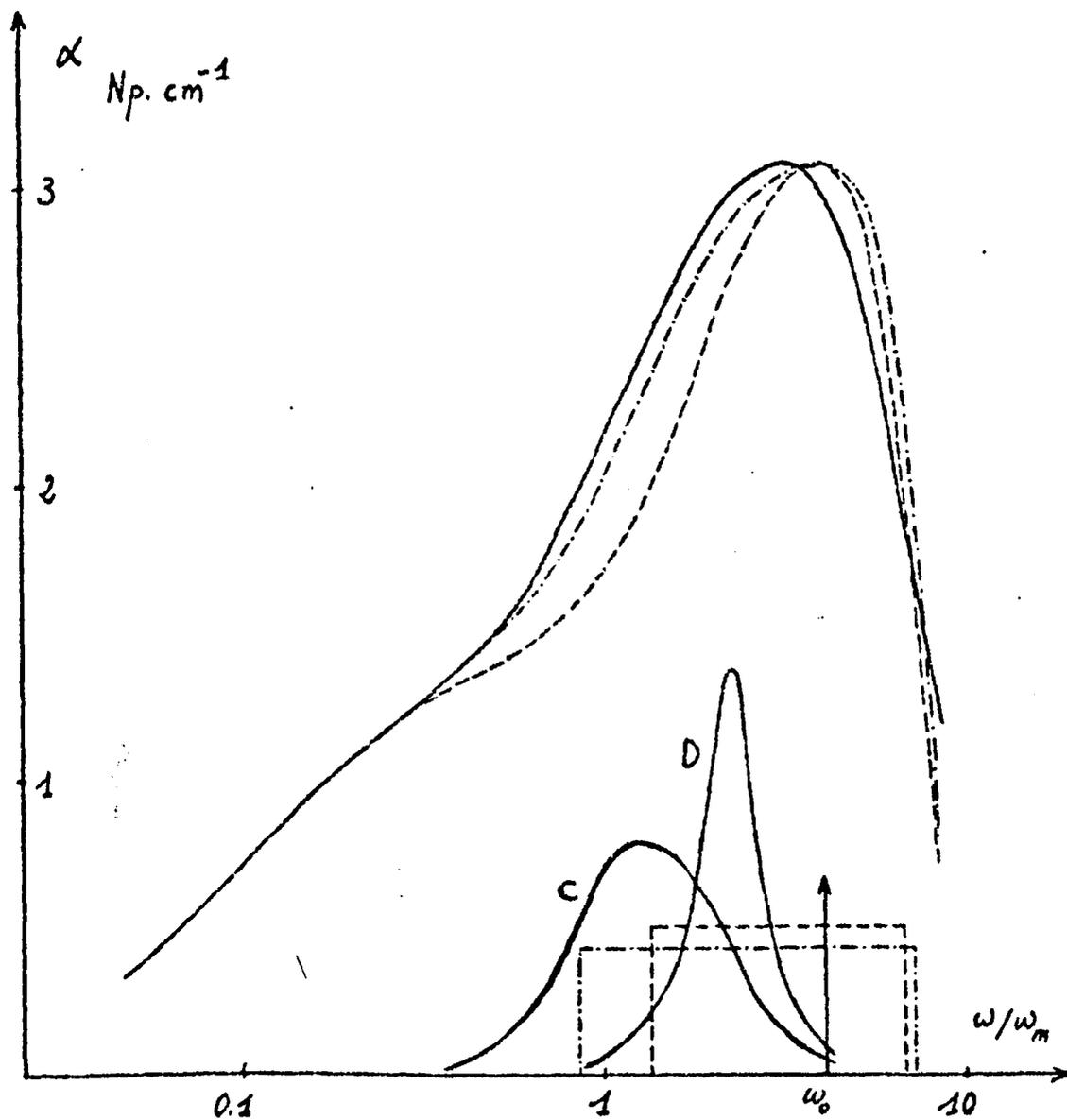


Fig. 19

Comparaison entre absorption expérimentale et absorption théorique obtenue avec une distribution rectangulaire  $\rho(\omega)$

BUS

— : Profil expérimental d'absorption de  $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$   
 ( $x=0,20$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ),  $\tau_2/\tau_1=0,0103$ ,  $\omega_m = 1,81 \cdot 10^{12}$  R/s

- - - - - : Profil théorique d'absorption ( $n = 12$ ) et  $\rho(\omega)$  correspondant.  
 ( $\omega_0 = 7,4 \cdot 10^{12}$  R/s,  $\Delta\omega = 5 \cdot 10^{12}$  R/s)

- . - . - . : Profil théorique d'absorption ( $n = 8$ ) et  $\rho(\omega)$  correspondant  
 ( $\omega_0 = 7,4 \cdot 10^{12}$  R/s,  $\Delta\omega = 5,9 \cdot 10^{12}$  R/s)

C et D sont les courbes  $\rho(\omega)$ , fonctions de distribution des fréquences de libration (voir fig. 13).

probablement l'hypothèse de la rotation faiblement perturbée. D'une part on constate que les courbes C et D présentent une largeur trop faible par rapport aux fonctions  $\rho(\omega)$  rectangulaires reproduisant le spectre expérimental. D'autre part, les fréquences du maximum de C et D sont trop basses ; cependant, la courbe D ( $h = kT$ ) semble mieux convenir que la courbe C ( $h = kT/4$ ) ce qui laisse supposer que  $h$  calculé en III est trop faible. Les différences observées peuvent s'expliquer de la façon suivante :

En ce qui concerne la largeur de  $\rho(\omega)$ , nous avons négligé dans le calcul de C et D (IV.4.4.) soit les fluctuations liées à  $h$ , soit celles liées au terme de rotation (proportionnel à  $E_2$ ). Les courbes réelles doivent donc être plus larges que les courbes obtenues. Nous avons négligé également l'influence des harmoniques, ainsi que l'influence de la rotation autour du champ directeur en supposant la libration plane. Enfin remarquons que l'approximation d'une forme rectangulaire de  $\rho(\omega)$  nécessite probablement une largeur  $\Delta\omega$  plus importante qu'elle n'est en réalité.

En ce qui concerne  $h$ , le potentiel binaire utilisé (73) conduit certainement à une valeur de  $h$  trop faible. En effet :

a) Nous avons considéré comme négligeable dans (69) (70) le potentiel quadrupole-dipole induit et les potentiels de dispersion comprenant les polarisabilités du second ordre. Leur importance réelle est en fait très mal connue, et ils peuvent contribuer à augmenter peu ou prou la valeur de  $h$ .

b)  $h$  est proportionnel à  $\delta$ . Or la valeur de  $\delta$  utilisée résulte d'un calcul approché et peut être source d'erreur sur  $h$ , dans un sens ou dans l'autre.

c) Enfin, et ceci nous semble essentiel, le potentiel répulsif de Lennard-Jones que nous avons utilisé est généralement considéré par les cristallographes et aussi par d'autres comme incorrect, et ceci pour deux raisons.

- Il ne tient pas compte de l'anisotropie des forces répulsives. Pour exprimer cette anisotropie, il faudrait appliquer le potentiel répulsif de Lennard-Jones entre atomes, ce qui ferait apparaître une dépendance angulaire.

- La puissance 12 employée dans ce potentiel est contestable. Certains auteurs utilisent des potentiels en puissance différente ou en exponentielle (35) (66) (67).

En conséquence nous pensons qu'un potentiel binaire mieux adapté et un calcul mieux approché de  $\rho(\omega)$  où on tiendrait compte des fluctuations de  $h$  et des termes de rotation contenus dans l'expression (38) de  $\omega_0^2$ , ainsi que de l'influence des harmoniques et de la rotation du moment dipolaire autour du champ directeur (libration en fait non plane) conduirait à un accord très satisfaisant.

Ce calcul est possible et nous pensons l'entreprendre dans un travail ultérieur. Mais en définitive, aussi paradoxal que cela paraisse lorsqu'on voit la complexité du problème, ce sera peut être notre ignorance du potentiel binaire qui nous limitera finalement.

#### V.5. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

L'expression de  $\langle \omega_0^2 \rangle$  (207)

$$\langle \omega_0^2 \rangle = kT \frac{I'}{I^2} + \frac{4 \langle h \rangle \langle \cos \theta_0 \rangle}{I} \quad (236)$$

permettant de situer le maximum  $\omega_0$  de la distribution  $\rho(\omega)$  fournit une explication du comportement apparemment contradictoire de l'absorption de diverses substances en fonction de la température\*. La plupart des auteurs signalent un déplacement du maximum de l'absorption vers les hautes fréquences lorsque  $T$  croît. Nous avons récemment mis en évidence l'effet inverse pour  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CCl}_4$  (65) (fig. 20) (voir également (68)). Dans (236),  $\langle \omega_0^2 \rangle$  est la somme de deux termes : le premier de type rotationnel (proportionnel à  $kT$ ) augmente avec la température, le second de type librationnel est proportionnel à  $h$  qui est une fonction

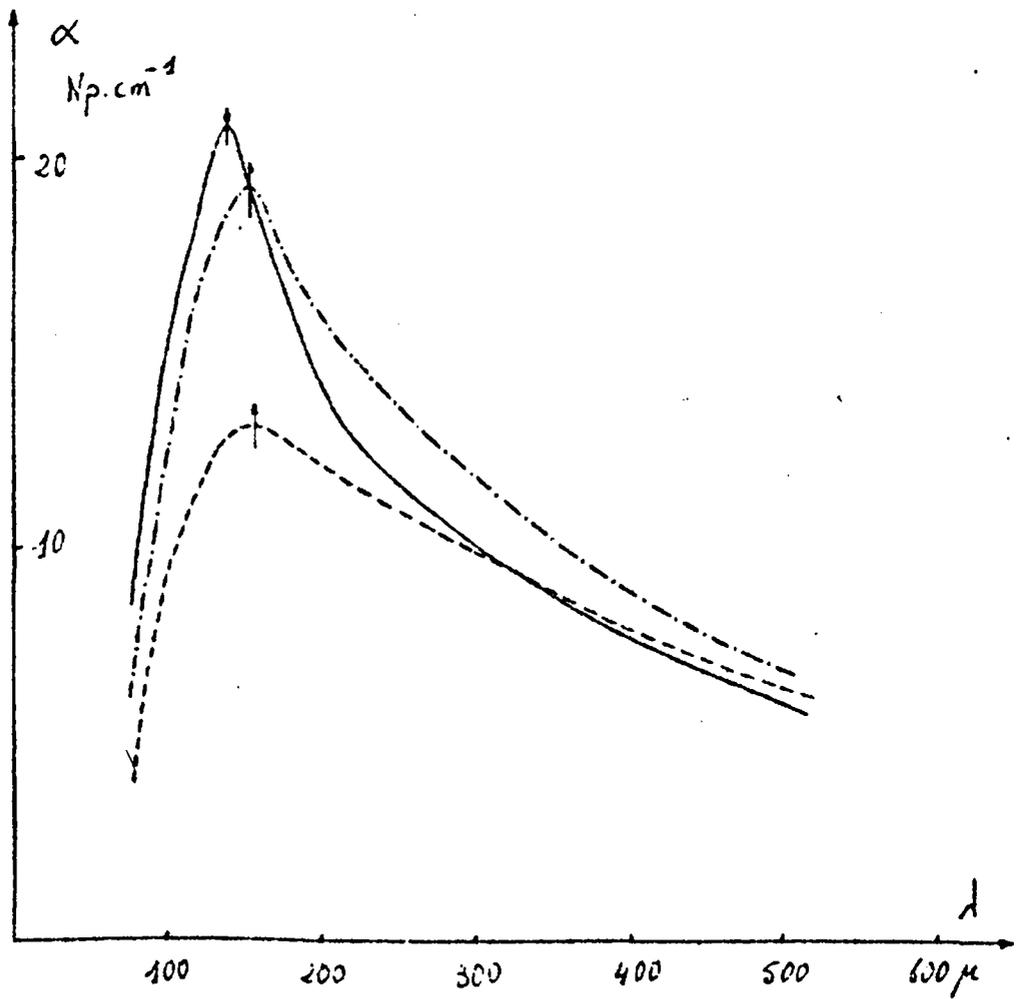
---

(\*) Dans le formalisme quantique, si  $T$  augmente, la population des niveaux de rotation de  $J$  élevé augmente, et l'intensité des raies de fréquences élevées augmente.

décroissante de T. Suivant que l'un ou l'autre terme est prépondérant, on obtient une variation de  $\langle \omega_0^2 \rangle$  croissante ou décroissante. Si on considère  $\omega_0$  comme correspondant à la fréquence du maximum de l'absorption excédentaire, cette fréquence peut se déplacer dans un sens ou dans l'autre suivant les cas. On pourra même observer pour certains corps un domaine de température où les deux effets se compensent (par exemple domaine 25°C - 65°C pour  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CCl}_4$  à 20 % cf. Fig. 20).

Remarquons également que l'on constate expérimentalement une diminution très nette de la largeur de l'absorption excédentaire quand la température diminue. Ceci peut s'interpréter facilement à partir des différentes expressions que nous avons obtenues pour  $\rho(\omega)$  en fonction de kT.

Notons enfin que l'expression (236) de  $\langle \omega_0^2 \rangle$  met en évidence l'influence de la structure géométrique de la molécule par l'intermédiaire des termes I et I'. Ces termes peuvent expliquer le comportement parfois fort différent de substances ayant des moments dipolaires similaires.



**Fig. 20** - Profil expérimental d'absorption de  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CCl}_4$  ( $x = 0,05$ ) pour diverses températures.

- : T = 63°C
- .-.- : T = 25°C
- : T = - 15°C

BUS  
ALLE

## C O N C L U S I O N

Le travail présenté ici ne constitue qu'une étape d'une étude que nous espérons aussi complète que possible de l'absorption dipolaire présentée par des molécules toupies symétriques en milieu condensé. Nous avons néanmoins abouti à quelques résultats et conclusions intéressants.

Ainsi nous avons montré l'intérêt du formalisme développé par LEROY qui permet de ramener le calcul théorique des spectres d'absorption à la détermination de la fonction de corrélation de la vitesse angulaire. Cette fonction ne nécessite l'étude du mouvement moléculaire que durant un temps très court  $\tau_0$  et l'on peut ainsi, avec quelques chances de succès, effectuer des hypothèses même très simplificatrices.

Par ailleurs, contrairement à la plupart des études théoriques effectuées par ailleurs, cette étude a été menée dans l'espace à trois dimensions et nous avons pu ainsi étudier l'influence (souvent importante) du moment d'inertie transversal  $I'$  de la molécule.

Nous pensons également avoir fait ressortir les mécanismes physiques essentiels responsables de l'absorption excédentaire submillimétrique et par conséquent des spectres hertziens présentés par les liquides polaires. En particulier nous avons montré que les phénomènes mis en jeu étaient de deux types, soit rotationnel, soit librationnel, et nous avons dégagé les critères basés sur l'étude du potentiel intermoléculaire au sein du liquide permettant de distinguer lequel de ces deux mécanismes était prépondérant.

L'accord entre la théorie et l'expérience n'est pas encore atteint. Il semble indispensable avant d'arriver à ce but d'aboutir à une meilleure connaissance du potentiel intermoléculaire agissant sur la molécule au sein du liquide ce qui nécessitera au préalable une étude plus approfondie du potentiel binaire. Ce potentiel devra être déterminé non seulement par sa densité de probabilité, mais également par sa fonction de corrélation temporelle qui permettra le calcul de  $\tau_0$ .

Nous avons, au cours de ce travail, utilisé de nombreuses hypothèses très simplificatrices et les principaux calculs n'ont pas toujours été menés à leur terme et exploités numériquement de façon suffisamment générale. Il est certain qu'il reste beaucoup à faire avant d'aboutir à une théorie générale de l'absorption dipolaire en milieu condensé. Nous nous proposons dans une étude ultérieure de poursuivre et d'approfondir ce travail.

## A N N E X E

Il s'agit de démontrer que si une fonction aléatoire centrée  $Y(t)$  est régie à la fois par un processus gaussien et markovien, sa fonction d'autocorrélation est une exponentielle décroissante pour  $t \geq 0$ .

Nous utiliserons largement dans ce calcul les définitions de "Théorie des fonctions aléatoires" de BLANC-LAPIERRE et FORTET.

Une fonction aléatoire  $Y(t)$  est dite gaussienne lorsque sa densité de probabilité est de la forme :

$$P_1(y) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}}$$

où  $\sigma = \sqrt{\overline{y^2}}$  (pour une fonction centrée) est l'écart moyen quadratique de la fonction.  $P_1(y)$  est la probabilité pour que  $y \leq Y \leq y + dy$ .

Soient deux fonctions aléatoires centrées  $X(t)$  et  $Y(t)$  de même  $\sigma$  ; on dit que l'ensemble des deux fonctions aléatoires est gaussien si la densité de probabilité bidimensionnelle est :

$$P_2(x, y) = \frac{1}{2\pi \sigma^2 \sqrt{1-c^2}} e^{-\frac{x^2 + y^2 - 2cxy}{2\sigma^2(1-c^2)}}$$

où  $c = \frac{\overline{xy}}{\sigma^2}$  est le coefficient de corrélation entre  $x$  et  $y$  ( $0 < c < 1$ )

Si on considère une même fonction gaussienne à deux instants différents  $t_1$  et  $t_2$  ( $t_2 > t_1$ ), on peut écrire :

$$P_2(y_1, y_2) = \frac{1}{2\pi \sigma^2 \sqrt{1-c_{12}^2}} e^{-\frac{y_1^2 + y_2^2 - 2c_{12}y_1y_2}{2\sigma^2(1-c_{12}^2)}}$$

probabilité pour qu'à l'instant  $t_1$ ,  $y_1 \leq Y \leq y_1 + dy_1$ , et qu'à l'instant  $t_2$ ,  $y_2 \leq Y \leq y_2 + dy_2$ . Alors

$c_{12} = \frac{\overline{y_1 y_2}}{\sigma^2} = c(t_1, t_2)$  est appelé fonction d'autocorrélation de  $y$ . Si le processus aléatoire est stationnaire,  $c(t_1, t_2) = c(t_2 - t_1) = c(\tau)$ .

On définit alors

$$K_j (y_1 y_2 \dots y_{j-1} / y_j) \quad t_1 < t_2 < t_3 \dots < t_j$$

comme étant la probabilité pour que  $y_j \leq Y \leq y_j + dy_j$  à  $t_j$ , sachant que on a eu  $y_1 \leq Y \leq y_1 + dy_1$  à  $t_1$ , ...,  $y_{j-1} \leq Y \leq y_{j-1} + dy_{j-1}$  à  $t_{j-1}$ .

D'après la loi de probabilité composée :

$$P_j(y_1 y_2 \dots y_j) = P_1(y_1) K_2(y_1/y_2) K_3(y_1 y_2/y_3) \dots K_j(y_1 y_2 \dots y_{j-1}/y_j)$$

On a donc :

$$K_2(y_1/y_2) = \frac{P_2(y_1 y_2)}{P_1(y_1)}$$

soit pour une fonction aléatoire gaussienne,

$$K_2(y_1/y_2) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi} \sqrt{1 - c_{12}^2}} \exp \left( - \frac{(y_2 - c_{12} y_1)^2}{2 \sigma^2 (1 - c_{12}^2)} \right)$$

On connaît l'expression de  $P_3$  d'une fonction gaussienne :

$$P_3(y_1 y_2 y_3) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \sigma^3 \sqrt{\delta}} \exp \left( - \frac{1}{2\delta \sigma^2} \sum_{i,j=1}^3 R_{ij} y_i y_j \right)$$

où  $\delta$  est le déterminant des  $c_{ij}$  et  $R_{ij}$  le coefficient de  $c_{ij}$  dans le développement de  $\delta$  (on a  $c_{ii} = 1$  et  $c_{ij} = c_{ji}$ ).

Lorsqu'un processus est markovien, cela implique

$$K_j (y_1 y_2 \dots y_{j-1} / y_j) = K_2 (y_{j-1} / y_j)$$

Dans ce cas

$$P_3 (y_1 y_2 y_3) = P_1(y_1) K_2 (y_1/y_2) K_2 (y_2/y_3)$$

On identifie les deux termes de cette équation ce qui donne une relation entre  $c_{12}$ ,  $c_{13}$ , et  $c_{23}$ . On obtient

$$c_{13} = c_{12} c_{23}$$

soit  $c(t_3 - t_1) = c(t_3 - t_2) \cdot c(t_2 - t_1)$

Cette equation est caractéristique d'une fonction  $c(t)$  exponentielle.

## B I B L I O G R A P H I E

- (1) R. KUBO, dans "Lectures in Theoretical Physics", Inter science Publishers (1959)
- (2) G.A.P. WILLIE, dans "Fluctuation, Relaxation and Resonance in Magnetic systems", Oliver and Boyd (1961)
- (3) H. FROHLICH, "Theory of Dielectrics", Oxford University Press (1949)
- (4) P. DESPLANQUES, D.E.A. Electronique, Lille (1967)
- (5) R. FAUQUEMBERGUE, Thèse de 3ème cycle, Lille (1968)
- (6) R.H. COLE, J. Chem. Phys., 42 (1965) 637
- (7) R. KUBO, J. Phys. Soc. Japan, 12 (1957) 570
- (8) S.H. GLARUM, J. Chem. Phys., 33 (1960) 1371
- (9) E. CONSTANT, Y. LEROY, J.L. BAROIS, P. DESPLANQUES, C.R. Acad. Sciences, 264 (1967) 228
- (10) W. FELLER, "An introduction to Probability theory and its applications", Vol.1 John Wiley and Sons
- (11) P. DEBYE, "Polar Molecules", Chem. Catal. Company (1929)
- (12) E. CONSTANT, Y. LEROY, L. RACZY, C.R. Acad. Sciences, 261 (1965) 4687
- (13) Y. LEROY, E. CONSTANT, C.R. Acad. Sciences, 262 (1966) 1391
- (14) R. KUBO, Suppl. Nuovo Cimento, 3 (1957) 1066
- (15) R.G. GORDON, J. Chem. Phys., 41 (1964) 1819
- (16) M. DUPUIS, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1968)
- (17) Y. LEROY, P. DESPLANQUES, C.R. Acad. Sciences, 265 (1967) 1111
- (18) R. KUBO, K. TOMITA, J. Phys. Soc. Jap., 9 (1954) 888
- (19) W.A. STEELE, J. Chem. Phys., 38 (1963) 2404
- (20) Y. LEROY, E. CONSTANT, P. DESPLANQUES, J. Chim. Phys., 64 (1967) 1499

- (21) Y. ROCARD, J. Phys. Rad., 7 (1933) 241
- (22) G. HETTNER, Physik Z, 38 (1937) 767
- (23) J.G. POWLES, Trans. Far. Soc., 310 (1948) 802
- (24) R.A. SACK, Proc. Phys. Soc., 70 B (1957) 402
- (25) K.F. HERZFELD, J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964) 3268
- (26) Y. LEROY, J.L. BAROIS, E.CONSTANT, C.R. Acad. Sciences, 262 (1966) 1660
- (27) Y. LEROY, Thèse de Doctorat d'Etat, Lille (1967)
- (28) Y. LEROY, E. CONSTANT, C. ABBAR, P. DESPLANQUES, Adv. in Mol. ReL. Proc.,  
1 (1967-68) 273
- (29) Y. LEROY, E. CONSTANT, C.R. Acad. Sciences, 264, (1967) 533
- (30) R. HURTREZ, D.E.S., Lille (1967)
- (31) E. CONSTANT, L.GALATRY, Y. LEROY. D. ROBERT, J. Chim. Phys., 65 (1968) 1022
- (32) A. HADNI, J. Phys. Rad., 28 (1967) 978 (mise au point bibliographique)
- (33) MANSEL DAVIES, G. PARDOE, J. CHAMBERLAIN, H. GEBBIE, Trans. Far. Soc.,  
544 (1968) 847
- (34) A.D. BUCKINGHAM, J. Chem. Phys., 48 (1968) 3827
- (35) HIRSCHFELDER, CURTISS, BIRD, "Molecular Theory of Gases and Liquids",  
John Wiley, New York
- (36) L. BONAMY, D. ROBERT, L. GALATRY, J. Mol. Struct., 1 (1967) 91
- (37) J.F. LE MEN, Thèse de Doctorat d'Etat, Besançon (1967)
- (38) J. LENNARD - JONES, A. DEVONSHIRE, Proc. Roy. Soc., A 163 (1937) 53
- (39) L. BONAMY, Thèse de 3<sup>e</sup> cycle, Rennes (1966)
- (40) D. PIERRE, Thèse de 3<sup>e</sup> cycle, Rennes (1966)
- (41) D. PIERRE, L. GALATRY, J.F. LE MEN, J. Phys. Rad., 27 (1966) 269
- (42) J. HUMBERT, J.F. LE MEN, C.R. Acad. Sci., 264 (1967) 607
- (43) R. SOCIE, D.E.S., Besançon (1967)
- (44) L. BONAMY, D. ROBERT, L. GALATRY, J. Mol. Struct., 1 (1967-68) 139

- (45) D. ROBERT, Thèse de Doctorat d'Etat, Besançon (1967)
- (46) D. ROBERT, L. GALATRY, Chem. Phys. Let., 1 (1967) 399
- (47) D. ROBERT, L. GALATRY, Chem. Phys. Let., 1 (1968) 526
- (48) J.F. LE MEN, Publication interne, Besançon (1968)
- (49) F. LONDON, Trans. Far. Soc., 33 (1937) 8
- (50) R.M. HERMAN, J. Chem. Phys., 44 (1966) 1346
- (51) A.D. BUCKINGHAM, Quart. Rev., 13 (1959) 183
- (52) KRISHNAJI, VINOD PRAKASH ., Rev. Mod. Phys., 38 (1966) 690
- (53) D.E. STOGRYN, A.P. STOGRYN, Mol. Phys., 11 (1966) 371
- (54) B.T. BERENDTS, A. DYNAMUS, 48 (1968) 1361
- (55) H. FRIEDMANN, S. KIMEL, J. Chem. Phys., 41 (1964) 2552
- (56) W.S. BENEDICT, R. HERMAN, J. Quant. Spectr. Rad. Trans er., 3 (1963) 265
- (57) S. WEISS, R.H. COLE, J. Chem. Phys., 46 (1967) 644
- (58) W.J. ORVILLE THOMAS, "The structure of small molecules", Elsevier  
Publ. Cy., Amsterdam (1966)
- (59) L. LANDAU, E. LIFCHITZ, "Mecanique", Ed. Mir, Moscou (1966)
- (60) L. LANDAU, E. LIFCHITZ, "Physique statistique", Ed. Mir, Moscou (1966)
- (61) C. BROT, J. Phys., 28 (1967) 789
- (62) C. BROT, C.R. Acad. Sc., 266 (1968)
- (63) P. SCHOFFIELD, dans "Fluctuation, Relaxation and Resonance in Magnetic  
Systems", Oliver and Boyd (1961)
- (64) B. LASSIER, C. BROT, Chem. Phys. Let., 1 (1968) 581
- (65) C. ABBAR, P. DESPLANQUES, E. CONSTANT, Chem. Phys. Let., à paraître
- (66) M. MACKINLEY, T. REED, J. Chem. Phys. 42, (1965) 3891
- (67) A. MARTEN, M. DANFORD, H. LEVY, J. Chem. Phys., 46 (1967) 4875
- (68) S.G. KROON, J. VANDER ELSKEN, Chem. Phys. Let., 1 (1967) 285

## TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	
<u>CHAPITRE I</u>	1
THEORIE MACROSCOPIQUE DE L'ABSORPTION DIPOLAIRE	
I.1. Réponse d'un système linéaire	2
I.2. Polarisation des substances polaires	3
I.3. Relation entre permittivité et fonction de relaxation macroscopique d'un diélectrique	5
<u>CHAPITRE II</u>	8
ETUDE DE LA FONCTION D'AUTOCORRELATION $\phi(t)$ DU MOMENT DIPOLAIRE	
II.1. Définition de $\phi(t)$ et propriété fondamentale	9
II.2. Premier essai de calcul de $\phi(t)$ : Théorie de la relaxation	11
II.3. Recherche d'une expression générale de $\phi(t)$	13
II.4. Deuxième essai de calcul de $\phi(t)$ ; Théorie de l'effet inertiel	17
II.5. Apparition d'un phénomène nouveau : Absorption excédentaire	18
<u>CHAPITRE III</u>	20
POTENTIEL AGISSANT SUR LA MOLECULE POLAIRE	
III.1. Potentiel binaire	21
III.1.1. Expression générale	21
III.1.2. Application au couple $\text{CHCl}_3 - \text{CCl}_4$	22

III.2. Représentation de la structure de la solution	25
III.3. Calcul du potentiel global d'interaction molécule polaire solvant	27
III.3.1. Méthode de calcul	27
III.3.2. Développement et résultats du calcul de V	28
III.4. Méthode de calcul approché de $\delta$ et Q	32
III.4.1. Principe de calcul	32
III.4.2. Méthode de calcul	33
a) calcul de $\delta$	33
b) calcul de Q	33
III.4.3. Application au calcul de $\delta$ et Q pour HCl et CHCl <sub>3</sub>	34
 <u>CHAPITRE IV</u>	 36
ETUDE DYNAMIQUE DU MOUVEMENT DE LA MOLECULE	
IV.1. Justification de l'approximation de la mécanique classique	37
IV.2. Etude classique du mouvement de la molécule considérée comme libre durant $\tau_0$	39
IV.2.1. Etude du mouvement de la "molécule moyenne"	40
IV.2.2. Calcul de $\langle \dot{\beta}(0) \cdot \dot{\beta}(t) \rangle$	44
IV.3. Etude du mouvement de la molécule en présence d'un potentiel d'interaction $h \cos \theta$ faible ( $h < kT$ )	47
IV.3.1. Etude du mouvement de la "molécule moyenne"	47
IV.3.2. Variations de l'angle $\psi = (\vec{\mu}(t), \vec{M})$	49
IV.3.3. Influence des variations de $\dot{\phi}$ et $\psi$ sur $\dot{\beta}(t)$	51
IV.4. Etude du mouvement de la molécule en présence d'un potentiel d'interaction $h \cos \theta$ quelconque ( $h \sim kT$ )	54
IV.4.1. Hamiltonien du mouvement de la molécule polaire	54
IV.4.2. Etude générale du mouvement entre deux perturbations (durant $\tau_0$ )	56

IV.4.3. Etude de l'expression du mouvement pour une "molé- cule moyenne".	59
IV.4.4. Calcul approché de la fonction d'autocorrélation $\psi(t)$ de $\dot{\beta}(t)$	62
a) $h \gg kT$	65
b) $h \ll kT$	66
 <u>CHAPITRE V.</u>	67
COMPARAISON ENTRE RESULTATS THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX	
V.1. Choix d'une expression de $\psi(t)$	68
V.2. Etude simplifiée du formalisme général	69
V.3. Application du formalisme au calcul des spectres d'absorption	72
V.4. Comparaison des fonctions $\rho(\omega)$ et discussion des résultats obtenus	74
V.5. Influence de la température	76
 <u>CONCLUSION</u>	
 <u>ANNEXE</u>	
 <u>BIBLIOGRAPHIE</u>	

